



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248 541

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 07 85
(21) PV 5939-85

(51) Int. Cl.⁷

C 01 G 25/00,
C 01 B 33/20,
C 03 C 8/12

(40) Zveřejněno 12 06 86
(45) Vydáno 01 07 88

(75)
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE,
PECÁŘOVÁ KVĚTOSLAVA ing., VELKÉ PAVLOVICE,
TAUFER IVAN doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Šedočerný zirkonový pigment

Keramický pigment jehož základem je křemičitan zirkoničitý se zirkonovou strukturou, obsahující vměstky černých částic oxidu rutheničitého, které mu dodávají šedý až černý odstín, je připravitelný ze směsi obsahující oxid zirkoničitý a křemičitý, mineralizátory - hexafluorokřemičitan disodný, hydroxid lithný, chlorid sodný a oxidy, nebo amonné či alkalické soli šestimocného molybdenu či wolframu a dále oxid rutheničitý, nebo práškovité ruthenium či sloučeninu ruthenia kalcinací na oxid přecházející jejím výpalem při teplotách 580 až 900 °C. Vynález je vhodný pro použití v keramickém průmyslu. Umožňuje poměrně jednoduchou přípravu kvalitního pigmentu k tónování glazur.

Vynález se týká šedočerného zirkonového pigmentu vměstkového typu s obsahem oxidu rutheničitého.

Zirkonové pigmenty, jež mají použití v keramice, jsou chemicky, tepelně i barevně velmi stabilní prostředky k vybarvování glazur. Jejich základem je křemičitan zirkoničitý s tetragonální prostorově centrovanou strukturou odpovídající minerálu zirkonu, který vzniká v procesu přípravy těchto pigmentů. V čisté podobě je tento křemičitan nebarevný, ale při jeho syntéze do něho lze zachytit některé příměsi, jež pak způsobují jeho zabarvení. Jsou to jednak ionty některých přechodných kovů zabudovaných do jeho struktury jako barvicí poruchy; počet těchto poruchovo-iontově zbarvených zirkonových pigmentů je omezený a v šedočerném či černém odstínu nejsou dosud známy. Dále existuje druhý typ příměsí - částecek intenzívně zbarvených sloučenin, vrostlých jako tzv. vměstky do syntetizovaných zirkonových mikrokrystalků. Tyto sloučeniny by většinou samy o sobě při aplikaci neodolaly agresivnímu působení roztavených keramických glazur. Zreagovaly by se složkami v glazuře, a tím by došlo k výrazné či úplné ztrátě barevnosti. Nelze je proto k přímému vybarvení glazur použít, ale je třeba dosáhnout vrůstání těchto částecek do zirkonových mikrokrystalků v průběhu syntézy pigmentu. Částičky barevných sloučenin jsou pak bezbarvým křemičitanem zirkoničitým obaleny a chráněny tak před agresivitou roztavené glazury. Výsledné částice tohoto zirkonového pigmentu jsou barevné a lze je použít k účinnému vybarvování keramických glazur, včetně vysokoteplotních (teploty glazování okolo 1300 °C). Počet známých sloučenin, které lze takovýmto způsobem použít k přípravě zirkonových vměstkových pigmentů je ale omezený a pigment tohoto typu, který by byl intenzívně šedočerný až černý není dosud znám. Známé jsou pouze zirko-

nové pigmenty s obsahem vměstků tvořených některými spinely, které jsou však jen světle šedé. Intenzivně černou látkou je oxid rutheničitý, označený někdy také jako rutheniová čern. Její přímé použití do keramických glazur k docílení šedočerného až černého odstínu však není možné. Jde sice o chemicky a tepelně stabilní sloučeninu, ale přesto působení glazur vysokoteplotních v průběhu glazování neodolává a se složkami glazury částečně reaguje za výrazné ztráty černého odstínu. Vybarvení glazury je pak nepravidelné a nerovnoměrné, nehledě k tomu, že spotřeba poměrně drahého oxidu rutheničitého by tímto způsobem byla příliš vysoká. Glazurám nízkoteplotním a středněteplotním sice oxid rutheničitý při svém přímém použití odolává lépe, ale jeho spotřeba by byla opět neúměrně vysoká; navíc tento oxid nemá dobré pigmentové vlastnosti z hlediska dispergovatelnosti jeho částíček v glazuře. Nelze tedy při jeho přímém použití ani u nízkoteplotních a středněteplotních glazur dosáhnout jejich pravidelného a rovnoměrného vybarvení.

Uvedené nedostatky odstraňuje šedočerný zirkonový pigment podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že pigment je tvořený mikrokrystalky křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou, obsahujícími vměstky černých částic oxidu rutheničitého. Připraví se ze směsi obsahující 44 až 60 % s výhodou 50 až 54 % hmotnosti oxidu zirkoničitého, 20 až 28 % s výhodou 23 až 25 % hmotnosti oxidu křemičitého, 2 až 12 % s výhodou 5 až 6 % hmotnosti hexafluorokřemičitanu disodného, 1,5 až 7 % s výhodou 2,5 až 4 % hmotnosti hydroxidu lithného, 0 až 6 % s výhodou 1 až 2 % hmotnosti chloridu sodného, 2 až 20 % s výhodou 4 až 7 % hmotnosti oxidu, nebo amonné soli, nebo soli alkalického kovu, nebo soli alkalických zemin šestimocného molybdenu nebo šestimocného wolframu a 0,1 až 20 % s výhodou 2 až 8 % hmotnosti oxidu rutheničitého, nebo práškovitého ruthenia, nebo sloučeniny ruthenia kalcinací oxid rutheničitý poskytující. Směs se zahřívá rychlostí 0,5 až 40 °C/min s výhodou rychlostí 5 až 15 °C/min na teplotu 580 až 900 °C s vý-

hodou na teplotu 600 až 750 °C, po dobu s výhodou 0,5 až 2 h na této teplotě. Použití teploty v uvedeném rozmezí se řídí druhem výchozího oxidu zirkoničitého a množstvím mineralizátorů - hexafluorokřemičitanu disodného, hydroxidu lithného, chloridu sodného - v pro ně uvedených rozmezích. Výpalem směsi vznikají mikrokrystalky křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou jako základ pigmentu. Jejich syntézu při relativně nízkých teplotách výpalu umožňují výrazné mineralizační účinky hexafluorokřemičitanu disodného v kombinaci s hydroxidem lithným ev. chloridem sodným. Navíc také sloučeniny šestimocného molybdenu nebo wolframu přispívají svými mineralizačními účinky k docílení dostatečných výtěžků křemičitanu za relativně nízkých teplot výpalu směsi. Při syntéze zirkonových mikrokrystalků do nich vrůstají intenzívně černé částice oxidu rutheničitého, jako tzv. vměstky a dodávají jim šedočerný až černý barevný odstín, podle množství použité rutheničité sloučeniny v uvedeném rozmezí. Přitom se do struktury křemičitanu zabudovávají také ionty molybdenu nebo wolframu, jež v okamžiku tvorby pigmentu zčásti přecházejí do čtyřmocného stavu (za uvolňování aktivního kyslíku) a zachycují se jako substituční nenabitě poruchy na místě zirkonia (Mo_{Zr}^x , W_{Zr}^x); na vlastní barevnosti zirkonových mikrokrystalků se však neprojevují. Při použití práškovitého ruthenia, vzniká oxid rutheničitý jeho oxidací v průběhu výpalu. Aktivní kyslík uvolňovaný ze sloučenin molybdenu a wolframu k tomu přispívá. Podobně, je-li použito jiné sloučeniny ruthenia, vznikají z ní částice černého oxidu rutheničitého, buď jejím termickým rozkladem, nebo rovněž s přispěním zmíněného kyslíku. Produkt představuje šedočerný až černý zirkonový pigment, jež při aplikaci do keramické glazury jí dodává šedočerný až černý odstín. Výpalek pigmentu lze případně promýt vodou nebo zředěnou minerální kyselinou za horka, k odstranění alkalických zbytků z mineralizátorů ev. z alkalických solí molybdenu a wolframu.

Pigment podle vynálezu je vysoce stabilním zirkonovým pigmentem s intenzívním šedočerným až černým odstínem. Je

vhodný pro všechny druhy keramických glazur, včetně glazur vysokoteplotních s teplotou glazování okolo 1300 °C. Velká intenzita odstínu pigmentu je docílena již při relativně nízkém obsahu oxidu rutheničitého; pigment umožňuje dosažení intenzivního šedočerného až černého odstínu glazury i při použití v relativně malých množstvích. Výpalek pigmentu je zreagovaný na křemičitan zirkoničitý se zirkonovou strukturou do vysokého stupně (více než 80 %). Energetické podmínky přípravy pigmentu jsou velmi výhodné, neboť v důsledku složení mineralizátoru probíhá syntéza již při poměrně nízkých teplotách výpalu. Technologické podmínky přípravy pigmentu jsou rovněž nenáročné.

Příklad 1

100 g oxidu zirkoničitého minerálního původu (čistěný baddeleyit), 46 g oxidu křemičitého, 11 g hexafluorokřemičitanu disodného, 6 g monohydrátu hydroxidu lithného, 3 g chloridu sodného, 10 g oxidu molybdenového a 10 g oxidu rutheničitého bylo smícháno za sucha a vypáleno v peci s rychlostí náběhu 10 °C/min při teplotě 600 °C po dobu 1,5 h. Výpalek po vyloužení zředěnou kyselinou chlorovodíkovou za horka, obsahoval 83 % křemičitanu zirkoničitého a byl intenzivně černý. Je vhodný k vybarvování keramických glazur s libovolnou teplotou glazování do černého odstínu.

Příklad 2

53 g syntetického oxidu zirkoničitého, 25 g oxidu křemičitého, 6 g hexafluorokřemičitanu disodného, 3 g hydroxidu lithného, 2 g chloridu sodného, 10 g dodekawolframanu dekaamonného a 1 g práškovitého ruthenia bylo smícháno za sucha a vypáleno v peci s rychlostí náběhu 5 °C/min, při teplotě 650 °C po dobu 1 h. Výpalek obsahoval 81 % křemičitanu zirkoničitého a byl intenzivně šedý. Je vhodný k vybarvování keramických glazur s libovolnou teplotou glazování do šedého odstínu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

248 541

Šedočerný zirkonový pigment tvořený mikrokrystálky křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou, obsahujícími vměstky černých částic oxidu rutheničitého a připravitelný zahříváním rychlostí 0,5 až 40 °C/min s výhodou rychlostí 5 až 15 °C/min na teplotu 580 až 900 °C, s výhodou na teplotu 600 až 750 °C s výdrží 0,5 až 2 h na této teplotě směsi obsahující hmotnostně 44 až 60 %, s výhodou 50 až 54 % oxidu zirkoničitého, 20 až 28 %, s výhodou 23 až 25 % oxidu křemičitého, 2 až 12 %, s výhodou 5 až 6 % hexafluorokřemičitanu disodného, 1,5 až 7 %, s výhodou 2,5 až 4 % hydroxidu lithného, 0 až 6 %, s výhodou 1 až 2 % chloridu sodného, 2 až 20 %, s výhodou 4 až 7 % oxidu, nebo amonné soli, nebo soli alkalického kovu, nebo soli alkalických zemin šestimocného molybdenu nebo šestimocného wolframu a 0,1 až 20 %, s výhodou 2 až 8 % oxidu rutheničitého, nebo práškovitého ruthenia, nebo sloučeniny ruthenia poskytující kalcinací oxid rutheničitý.