



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239 870

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 01 84
(21) PV 612-84

(51) Int. Cl.³
C 04 B 33/14

(40) Zveřejněno 13 06 85
(45) Vydáno 01 07 87

(75)
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy modrého keramického pigmentu zirkonového typu

Vynález se týká přípravy modrého keramického pigmentu zirkonového typu s příměsí vanadu, za teplot 580 až 600 °C, tj. o 150 až 300 °C nižších než jsou teploty doposud používané při přípravě tohoto pigmentu jinými způsoby. Umožňuje to složení výchozí směsi, která vedle základních výchozích oxidů zirkoničitého a křemičitého a barvicího oxidu vanadičného nebo vanadičnanu amonného, obsahuje hydroxid lithný, hexafluorokřemičitan sodný, molybdenan amonný nebo oxid molybdenový a chlorid sodný, které snižují teplotu tvorby pigmentu pod 600 °C. Pigment je vhodný k vybarvování keramických glazur s teplotou glazování do 1100 °C do modrého barevného odstínu. Vynález je použitelný v keramickém průmyslu; umožňuje přípravu kvalitního pigmentu za energeticky výhodných podmínek.

Vynález se týká způsobu přípravy modrého keramického pigmentu zirkonového typu, umožňujícího syntézu pigmentu při teplotách nižších, než jakých se používá při dosavadních způsobech.

Základem modrého keramického pigmentu zirkonového typu je syntetický křemičitan zirkoničitý. V jeho struktuře, odpovídající minerálu zirkonu, jsou zachyceny ionty čtyřmocného vanadu, jako substituční nenabitě poruchy na místě zirkonia - V_{Zr}^X , které dodávají syntetizovaným mikrokrystallům křemičitanu výrazné modré zbarvení. Připravují se výpalem směsí obsahujících zpravidla v téměř stechiometrickém poměru oxid zirkoničitý a křemičitý a dále sloučeniny s mineralizačními účinky (nejčastěji halogenidy sodné, ev. draselné), spolu se sloučeninami poskytujícími barvicí ionty vanadu - nejčastěji oxid vanadičný či vanadičnan amonný. Výpal těchto směsí je třeba provádět na teploty minimálně 700 °C, zpravidla pak na teploty v rozmezí 750 až 900 °C, s dobou výpalu 2 až 6 hodin. Za těchto teplot však již dochází k výraznějšímu tékání složek mineralizátoru ze směsi, což má za následek nižší stupně zreagování pigmentu. Zplodiny navíc mají při dlouhodobějším působení nepříznivý vliv na vyzdívku pecí. Doposud používané teploty výpalu také vedou k nežádoucí aglomeraci vznikajících částic pigmentu. S tím pak souvisí i nutnost loužení za horka či mokrého mletí pigmentů, před jejich aplikací do glazury.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob přípravy modrého keramického pigmentu zirkonového typu podle vynálezu, jehož

podstata spočívá v tom, že se smísí 53,5 až 58,5 %, s výhodou 55 až 57 %, hmotnosti oxidu zirkoničitého, 24,5 až 26,5 %, s výhodou 25 až 26 %, hmotnosti oxidu křemičitého, 6 až 7 %, s výhodou 6,3 až 6,7 %, hmotnosti hexafluorokřemičitanu disodného, 2,8 až 3,4 %, s výhodou 3 až 3,2 %, hmotnosti monohydrátu hydroxidu lithného, 2 až 2,4 %, s výhodou 2,1 až 2,3 %, hmotnosti chloridu sodného, 3 až 4 %, s výhodou 3,3 až 3,7 %, hmotnosti tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného, nebo 2,5 až 3,3 %, s výhodou 2,8 až 3,1 %, hmotnosti oxidu molybdenového a 3 až 4 %, s výhodou 3,3 až 3,7 %, hmotnosti oxidu vanadičného, nebo 3,8 až 5,2 %, s výhodou 4,2 až 4,8 %, hmotnosti vanadičnanu amonného. Získaná směs se zahřívá rychlostí 5 až 10 °C za min. na teplotu 580 až 600 °C s výdrží po dobu 1 až 3 h na této teplotě. Při kalcinaci směsi se projevuje kombinace silných mineralizačních účinků hydroxidu lithného a hexafluorokřemičitanu disodného ve směsi s chloridem sodným. Uvolňuje se tetrahalogenid křemičitý a alkalický křemičitan, které zajišťují transport křemičité složky ve vypalované směsi k zrnům oxidu zirkoničitého, již při teplotách okolo 500 °C. Heptamolybdenan hexaamonný (nebo oxid molybdenový) uvolňuje při těchto teplotách aktivní kyslík, který má rovněž velmi silné mineralizační účinky. To pak umožňuje reakci tvorby křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou již při relativně nízkých teplotách výpalu. Vanadičný ion z výchozího oxidu vanadičného (nebo vanadičnanu amonného, který v průběhu kalcinace na oxid vanadičný rovněž přechází) se zachycuje ve struktuře vznikajícího křemičitanu jako substituční nenabitá porucha a dodává mu intenzivní modré zabarvení. Stejně tak molybdenový ion přechází při uvolňování aktivního kyslíku na molybdeničitý a ten se rovněž zachycuje do struktury křemičitanu, jako substituční nenabitá porucha na místě zirkonia. Tato porucha však nezpůsobuje žádné zabarvení pigmentu, takže výsledný barevný odstín neruší. Nebrání také vstupu barvicích iontů vanadu do struktury křemičitanu. Výpalek je možné po zchladnutí ještě vyloužit vodou za horka, k odstranění vodorozpustných podílů. Těch však jsou poměrně malá množství, takže operaci loužení není nutné provádět. Pigment se použije k vybarvování keramických glazur, s teplotou

glazování do 1100 °C, do modrých barevných odstínů.

Výhody způsobu podle vynálezu spočívají v tom, že k přípravě modrého keramického pigmentu zirkonového typu se použijí nízké, z energetického hlediska výhodné teploty výpalu - o 150 až 300 °C nižší než jsou teploty u způsobů doposud používaných. Kvalita pigmentu (barevnost, stupeň zreagování na křemičitan zirkoničitý) je přitom minimálně odpovídající pigmentům připravovaným dosavadními způsoby.

Příklad 1

11,2 g oxidu zirkoničitého (čištěný minerál baddelyit), 5 g oxidu křemičitého, 1,3 g hexafluorokřemičitanu disodného, 0,6 g monohydrátu hydroxidu lithného, 0,4 g chloridu sodného, 0,6 g oxidu molybdenového a 0,9 g vanadičnanu amonného bylo smícháno za sucha a zahříváno rychlostí 5 °C/min na teplotu 580 °C, která byla udržována po 2 h. Po zchladnutí byl získán modrý pigment obsahující 84 % křemičitanu zirkoničitého, vhodný pro vybarvení keramických glazur s teplotou glazování do 1100 °C.

Příklad 2

11 g syntetického oxidu zirkoničitého, 5 g oxidu křemičitého, 1,4 g hexafluorokřemičitanu disodného, 0,65 g monohydrátu hydroxidu lithného, 0,45 g chloridu sodného, 0,7 g tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného a 0,8 g oxidu vanadičného bylo promícháno za sucha a zahříváno rychlostí 10 °C/min na teplotu 600 °C, která byla udržována po dobu 2 h. Po vyloužení zchladlého výpalku vodou za horka, byl získán modrý keramický pigment s obsahem 82 % křemičitanu zirkoničitého, vhodný pro vybarvování keramických glazur jako v příkladě 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

239 870

Způsob přípravy modrého keramického pigmentu zirkonového typu, vyznačující se tím, že se smísí 53,5 až 58,5 %, s výhodou 55 až 57 %, hmotnosti oxidu zirkoničitého, 24,5 až 26,5 %, s výhodou 25 až 26 %, hmotnosti oxidu křemičitého, 6 až 7 %, s výhodou 6,3 až 6,7 %, hmotnosti hexafluorokřemičitanu disodného, 2,8 až 3,4 %, s výhodou 3 až 3,2 %, hmotnosti monohydrátu hydroxidu lithného, 2 až 2,4 %, s výhodou 2,1 až 2,3 %, hmotnosti chloridu sodného, 3 až 4 %, s výhodou 3,3 až 3,7 %, hmotnosti tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného, nebo 2,5 až 3,3 %, s výhodou 2,8 až 3,1 %, hmotnosti oxidu molybdenového a 3 až 4 %, s výhodou 3,3 až 3,7 %, hmotnosti oxidu vanadičného, nebo 3,8 až 5,2 %, s výhodou 4,2 až 4,8 %, hmotnosti vanadičnanu amonného a získaná směs se zahřívá rychlostí 5 až 10 °C za min na teplotu 580 až 600 °C s výdrží po dobu 1 až 3 h na této teplotě.