



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

249454

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 15 01 85
(21) PV 275-85

(51) Int. Cl.⁴
C 01 G 25/00
C 03 C 8/12

(40) Zveřejněno 14 08 86

(45) Vydáno 15 12 87

(75)
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE, PEČÁROVÁ KVĚTOSLAVA ing.,
VELKÉ PAVLOVICE

(54) Způsob přípravy hnědého zirkonového pigmentu
s obsahem iontů teluru

Příprave hnědého keramického pigmentu, jehož základem je křemičitan zirkoničitý se zirkonovou strukturou zbarvený substitučními nabitými poruchami iontů teluru. Jejich vznik a existenci umožňují dále přítomné nebarevné substituční poruchy iontů molybdenu nebo wolframu.

Výchozí směs, vedle základních oxidů zirkoničitého a křemičitého, obsahuje mineralizátory, hexafluorokřemičitan disodný a hydroxid lithný a dále oxidy, amonné či alkalické soli šestimocného molybdenu nebo wolframu a alkalické sloučeniny či kyseliny šestimocného nebo čtyřmocného teluru. Kalcinací směsí připravený bezbarvý křemičitan zirkoničitý se po promytí přežihá na teplotu nad 1250 °C, kdy přejde na intenzivně hnědý zbarvený pigment, vhodný k vybarvování všech druhů keramických glazur.

Vynález může mít použití v keramickém průmyslu.

Vynález se týká přípravy hnědého pigmentu zirkonového typu s obsahem iontů teluru. Umožňuje syntézu pigmentu intenzivního barevného odstínu k vybarvování keramických glazur.

K chemicky, tepelně i barevně nejstabilnější keramickým pigmentům patří pigmenty zirkonového typu. Jejich základem je syntetický křemičitan zirkoničitý se zirkonovou strukturou. Čistý křemičitan je bezbarvý. Do jeho struktury však lze zabudovat příměsi některých iontů jako barevné poruchy. Nebo lze některé tepelně stabilní barevné částice, např. oxidů, nechat zarůst, jako tzv. vměstky, do syntetizovaných zirkonových mikrokryсталů. První skupina zirkonových pigmentů barevná strukturními poruchami, představuje nejintenzivněji zbarvené pigmenty. Pigment tohoto typu však v hnědém barevném odstínu není dosud znám. Známý jsou pouze pigmenty hnědých odstínů druhého typu, barevné vměstky částic některých spinelů. Vzhledem k malé barevné sytosti těchto vměstkových pigmentů je však po jejich aplikaci vybarvení glazur jen světle hnědé.

Pigment připravený podle vynálezu tento nedostatek odstraňuje a představuje křemičitan zirkoničitý se zirkonovou strukturou intenzivně zbarvený do hnědého odstínu pomocí iontů teluru jako barevných strukturních poruch. Podstata jeho přípravy podle vynálezu spočívá v tom, že se promísí za sucha 40 až 56 % s výhodou 47 až 49 % hmotnosti oxidu zirkoničitého, 20 až 28 % s výhodou 23 až 25 % hmotnosti oxidu křemičitého, 3 až 10 % s výhodou 5 až 7 % hmotnosti hexafluorokřemičitanu disodného, 1,5 až 7 % s výhodou 2,5 až 5 % hmotnosti hydroxidu lithného, 0,5 až 20 % s výhodou 3 až 8 % hmotnosti oxidu nebo amoné soli, nebo alkalické soli, nebo soli alkalických zemin šestimocného molybdenu nebo šestimocného wolframu a 3 až 25 % s výhodou 7 až 14 % hmotnosti alkalické soli, nebo soli alkalických zemin, nebo kyseliny šestimocného nebo čtyřmocného teluru.

Směs se vypaluje rychlostí 3 až 30 °C/min na teplotu v rozmezí 650 až 900 °C s výhodou v rozmezí 700 až 800 °C, s výdrží na této teplotě po dobu 0,5 až 5 h (podle druhu použitého oxidu zirkoničitého a podle použité teploty výpalu v uvedeném rozmezí). Výpalem dochází k syntéze křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou, který je základem pigmentu. Použité složení výchozí směsi (výrazné mineralizační účinky hexafluorokřemičitanu disodného a hydroxidu lithného) umožňuje syntézu při relativně nízké teplotě výpalu a zároveň umožňuje účinný vznik poruch ve struktuře zirkonových mikrokryсталků. Tyto poruchy jsou způsobené ionty teluru a molybdenu či wolframu ve čtyřmocném stavu, do kterého při výpalu směsi a vzniku křemičitanu přisloušely ionty přešly.

Jedná se o nenabitě substituční poruchy na místě zirkonia Te_{Zr}^x , Mo_{Zr}^x či W_{Zr}^x . Jsou to poruchy nebarvící a tak jsou v této fázi přípravy pigmentu mikrokryсталky křemičitanu nebarevné (bílé). Vybarvení se docílí teprve jejich samostatným přežháním na teploty nad 1250 °C. Výpalek se proto dále podle vynálezu promyje vodou za horka, nebo s výhodou zředěnou minerální kyselinou za horka. Odstraní se tak alkalické zbytky z hydroxidu lithného, z hexafluorokřemičitanu disodného a ze soli teluru, molybdenu či wolframu z výchozí směsi, které by při dalším záhřevu na vyšší teploty, způsobovaly rozklad syntetizovaných zirkonových mikrokryсталků.

Promytý výpalek se pak podle vynálezu přežhání při teplotě 1250 až 1500 °C, s výhodou 1350 až 1450 °C s výdrží alespoň 5 min při této teplotě. (Teplota přežahu nad 1500 °C by již vedla k termickému rozkladu křemičitanu.) Při přežahu dochází k vybarvení zirkonových mikrokryсталků v důsledku změny náboje nenabitých poruch Te_{Zr}^x . Tato změna je umožněna přenosem náboje s přítomnými poruchami Mo_{Zr}^x či W_{Zr}^x . Změna je nevratná a nabitě substituční poruchy způsobené ionty teluru na místě zirkonia dodávají mikrokryсталkům křemičitanu intenzivně hnědé zbarvení. Přenosem náboje přecházejí do nabitého stavu i poruchy způsobené ionty molybdenu či wolframu; takto vzniklé nabitě substituční poruchy jsou však opět nebarvené a tak konečný barevný odstín neruší.

Výsledkem je tedy stabilní intenzivně hnědý zirkonový pigment vhodný k vybarvování všech typů keramických glazur.

Výhody přípravy hnědého zirkonového pigmentu podle vynálezu spočívají především v kvalitě získaného produktu:

- stupeň zreagování připraveného pigmentu na křemičitan zirkoničitý je vysoký (až 92%)
- stabilita pigmentu je velká a lze ho proto použít k vybarvování glazur s vysokou teplotou glazování (okolo 1300 °C)
- hnědý barvený odstín pigmentu je velmi intenzivní a umožňuje tak po aplikaci dostatečné vybarvení glazur i při použití v relativně malých množstvích

Příklad 1

160 g oxidu zirkoničitého (čištěný minerál baddeleyit), 80 g oxidu křemičitého, 20 g hexafluorokřemičitanu disodného, 15 g monohydrátu hydroxidu lithného, 20 g oxidu molybdenového a 40 g teluranu draselného bylo smícháno za sucha a vypalováno v peci, s náběhem 10 °C/min, při teplotě 750 °C po dobu 1 h. Výpalek byl za horka vyloužen zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a po oddělení filtrací byl produkt obsahující 90,5 % křemičitanu zirkoničitého, přežíhán na teplotu 1400 °C po dobu 20 min. Získaný intenzivně hnědý pigment je vhodný k vybarvování všech druhů keramických glazur s libovolnou teplotou glazování, do hnědých barevných odstínů.

Příklad 2

48 g syntetického oxidu zirkoničitého, 23 g oxidu křemičitého, 7 g hexafluorokřemičitanu disodného, 3,5 g hydroxidu lithného (bezvodého), 8 g dodekawolframanu dekaamonného a 10 g kyseliny telurové bylo smícháno za sucha a vypalováno v peci s náběhem 20 °C/min při teplotě 800 °C po dobu 1 h. Výpalek byl za horka vyloužen vodou a po oddělení dekantací byl produkt, obsahující 88 % křemičitanu zirkoničitého, přežíhán na teplotu 1450 °C po dobu 10 min. Získaný intenzivně hnědý pigment je vhodný k použití jako v příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy hnědého zirkonového pigmentu s obsahem iontů teluru vyznačený tím, že se suchá směs 40 až 56 % s výhodou 47 až 49 % hmotnostních oxidu zirkoničitého, 20 až 28 % s výhodou 23 až 25 % hmotnostních oxidu křemičitého, 3 až 10 % s výhodou 5 až 7 % hmotnostních hexafluorokřemičitanu disodného, 1,5 až 7 % s výhodou 2,5 až 5 % hmotnostních hydroxidu lithného, 0,5 až 20 % s výhodou 3 až 8 % hmotnostních oxidu, nebo amonné soli, nebo alkalické soli, nebo soli alkalických zemin šestimocného molybdenu nebo šestimocného wolframu a 3 až 25 % s výhodou 7 až 14 % hmotnostních alkalické soli, nebo soli alkalických zemin, nebo kyseliny šestimocného nebo čtyřmocného teluru vypaluje rychlostí 3 až 30 °C/min na teplotu 650 až 900 °C s výhodou 700 až 800 °C s výdrží 0,5 až 5 h na této teplotě, výpalek se promyje vodou za horka, nebo s výhodou zředěnou minerální kyselinou za horka a poté se přežíhá při 1250 až 1500 °C s výhodou 1350 až 1450 °C po dobu alespoň 5 min při této teplotě.