



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

249372

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 G 25/00
C 03 C 8/12

(22) Přihlášeno 15 01 85
(21) PV 276-85

(40) Zveřejněno 14 08 86

(45) Vydáno 15 01 88

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Způsob přípravy šedohnědého zirkonového pigmentu s obsahem iontů bizmutu

Způsob přípravy šedohnědého keramického pigmentu typu křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou zbarveného substitučními poruchami způsobovanými ionty bizmutu na místě zirkonia. Jejich vznik a existence je umožněna přítomností dalších poruch - nebarvených substitučních poruch v podobě iontů molybdenu či wolframu.

Výchozí směs obsahuje vedle základních oxidů zirkoničitého a křemičitého, ještě hexafluorokřemičitan disodný a hydroxid lithný jako mineralizátory a dále oxidy, nebo amonné či alkalické soli šestimocného molybdenu či wolframu a oxid bizmutitý nebo bizmutitou sůl oxidické kyseliny. Kalcinací směsi vzniklý světle žlutý produkt se po promytí přežívá na teplotu nad 1 250 °C, kdy přenosem náboje mezi poruchami ve struktuře křemičitanu, přejde na intenzivně šedohnědý zbarvený pigment vhodný k vybarvování všech druhů keramických glazur s libovolnou teplotou glazování.

Vynález umožňuje jednoduchou přípravu kvalitního šedohnědého keramického pigmentu.

Vynález se týká přípravy šedohnědého pigmentu zirkonového typu s obsahem iontů bizmutu. Umožňuje syntézu intenzivně barevného pigmentu pro keramické glazury.

Zirkonové pigmenty patří k nejkvalitnějším keramickým pigmentům. Vynikají vysokou tepelnou, barevnou a chemickou stabilitou. Jejich základem je syntetický křemičitan zirkoničitý se strukturou odpovídající minerálu zirkonu. V čisté podobě je nebarvený, ale při jeho syntéze lze do něj zachytit příměsi, způsobující jeho vybarvení. Mohou to být jednak některé ionty v podobě barevných poruch ve struktuře křemičitanu.

Zirkonové pigmenty založené na tomto principu jsou nejintenzivněji zbarvené. Dále může být vybarvení zirkonových mikrokrystallů docíleno částčkami některých stabilních barevných sloučenin, které se do nich při jejich syntéze zachycují jako tzv. vměstky. Tato skupina "vměstkových" zirkonových pigmentů však patří svojí barevností k méně intenzivním. Zirkonový pigment prvního typu, intenzivně zbarvený do šedohnědého barevného odstínu dosud není znám. Znamé jsou pouze zirkonové pigmenty druhé skupiny, kde je šedohnědého odstínu docíleno "vměstky" částic některých spinelů. Intenzita zbarvení těchto pigmentů je však nízká a po jejich aplikaci do keramických glazur se zpravidla ještě snižuje.

Příprava pigmentu podle vynálezu tento nedostatek odstraňuje a poskytuje zirkonový pigment intenzivně zbarvený do šedohnědého odstínu pomocí iontů bizmutu jako barevných strukturálních poruch.

Podstata jeho přípravy podle vynálezu se vyznačuje tím, že se za sucha promísí 38 až 48 % s výhodou 41 až 45 % hmotnosti oxidu zirkoničitého, 19 až 24 % s výhodou 21 až 22 % hmotnosti oxidu křemičitého, 3 až 10 % s výhodou 4 až 6 % hmotnosti hexafluorokřemičitanu disodného, 1,5 až 7 % s výhodou 2 až 5 % hmotnosti hydroxidu lithného, 5 až 20 % s výhodou 8 až 13 % hmotnosti oxidu nebo amonné soli, nebo alkalické soli, nebo soli alkalických zemin šestimocného molybdenu nebo šestimocného wolframu a 5 až 30 % s výhodou 17 až 23 % hmotnosti oxidu bizmutitého nebo bizmutité soli oxidické kyseliny.

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 a 5 h (podle druhu použitého výchozího oxidu zirkoničitého a podle použité teploty výpalu v uvedeném rozmezí). Vzniká křemičitan zirkoničitý se zirkonovou strukturou, jako základ pigmentu. Při syntéze se do jeho struktury zachytily také ionty bizmutu a molybdenu nebo wolframu.

Syntézu při relativně nízkých teplotách výpalu a účinné zachycení uvedených iontů, umožňují výrazné mineralizační účinky hexafluorokřemičitanu disodného a hydroxidu lithného přítomných ve směsi. Přítomnost iontů bizmutu ani iontů molybdenu či wolframu se však na barevnosti pigmentu v této fázi jeho přípravy téměř neprojevují. Při výpalu směsi přešly ionty molybdenu či wolframu do čtyřmocného stavu, ve kterém se zabudovaly do struktury vznikajících zirkonových mikrokrystallů jako nebarvené substituční nenabitě poruchy na místě zirkonia (Mo_{Zr}^x , W_{Zr}^x). Pouze přítomnost iontů bizmutu dává výpalku světle žluté či béžové zbarvení. Intenzivního zbarvení se docílí teprve přežíháním zirkonových mikrokrystallů z výpalku na teploty nad 1 250 °C.

Výpalek se proto dále podle vynálezu promyje vodou za horka, nebo s výhodou zředěnou minerální kyselinou za horka. Docílí se tak odstranění alkalických zbytků z hexafluorokřemičitanu disodného, z hydroxidu lithného, ze solí molybdenu či wolframu a ev. přítomných zbytků aniontů bizmutité soli z výchozí směsi. Ty by totiž, při dalším záhřevu na vyšší teploty způsobovaly rozklad vzniklého křemičitanu zirkoničitého.

Podle vynálezu se potom promytý výpalek přežíhá při teplotě 1 250 až 1 500 °C (teplota přezahu vyšší než 1 500 °C již vede k termickému rozkladu křemičitanu) s výhodou 1 350 až 1 450 °C, s výdrží alespoň 5 min při této teplotě. Tímto přezahem dojde k vybarvení pigmentu v důsledku změny náboje poruch tvořených ionty bizmutu. Změna je nevratná a je umožněna pří-

tomností poruch $\text{Mo}_{\text{Zr}}^{\text{x}}$ či $\text{W}_{\text{Zr}}^{\text{x}}$, které iontům bizmutu poskytují potřebný náboj. Tyto nenabitě poruchy tím sice také přejdou do nabitěho stavu, ale ani v této podobě barevnost pigmentu neovlivňují. Pouze substituční poruchy tvořené ionty bizmutu se změněným nábojem, jež jsou na místě zirkonia, způsobují intenzivní šedohnědé zbarvení mikrokrystallů křemičitanu zirkoničitého. Výsledkem je stabilní šedohnědý zirkonový pigment vhodný k vybarvování všech druhů keramických glazur.

V dalším jsou uvedeny výhody přípravy šedohnědého pigmentu podle vynálezu. Připravený pigment se vyznačuje:

- vysokým obsahem křemičitanu zirkoničitého (až 90 %),
- velkou stabilitou, která dovoluje jeho aplikaci do všech druhů keramických glazur, včetně glazur s vysokou teplotou glazování (okolo 1 300 °C),
- velkou intenzitou šedohnědého barevného odstínu, jež po aplikaci umožňuje kvalitní vybarvení keramických glazur při použití pigmentu i v relativně menších množstvích.

P ř í k l a d 1

160 g oxidu zirkoničitého (čištěný minerál baddeleyit), 80 g oxidu křemičitého, 22 g hexafluorokřemičitanu disodného, 16 g monohydrátu hydroxidu lithného, 40 g wolframu vápenatého a 93 g oxidu bizmutitého bylo smícháno za sucha a vypalováno v peci s náběhem 10 °C/min při teplotě 780 °C po dobu 1,5 h. Výpalek byl za horka vyloužen zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a po oddělení filtrací byl produkt, obsahující 89 % křemičitanu zirkoničitého, přežíhán na teplotu 1 400 °C po dobu 15 min. Získaný intenzivně šedohnědý pigment je vhodný pro vybarvování všech druhů keramických glazur s libovolnou teplotou glazování do šedohnědých barevných odstínů.

P ř í k l a d 2

42 g syntetického oxidu zirkoničitého, 21 g oxidu křemičitého, 6 g hexafluorokřemičitanu disodného, 3 g hydroxidu lithného (bezvodý), 11 g tetrahydrátu heptamolyndenanu hexaamonného a 17 g oxidu bizmutitého bylo smícháno za sucha a vypalováno v peci s náběhem 20 °C/min při teplotě 800 °C po dobu 1,5 h. Výpalek byl za horka vyloužen vodou a po oddělení dekantací byl produkt, obsahující 85 % křemičitanu zirkoničitého, přežíhán na teplotu 1 420 °C po dobu 10 min. Získaný intenzivně šedohnědý pigment je vhodný k použití jako v příkladu 1.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy šedohnědého zirkonového pigmentu s obsahem iontů bizmutu vyznačený tím, že se suchá směs 38 až 48 % s výhodou 41 až 45 % hmotnostních oxidu zirkoničitého, 19 až 24 % s výhodou 21 až 22 % hmotnostních oxidu křemičitého, 3 až 10 % s výhodou 4 až 6 % hmotnostních hexafluorokřemičitanu disodného, 1,5 až 7 % s výhodou 2 až 5 % hmotnostních hydroxidu lithného, 5 až 20 % s výhodou 8 až 13 % hmotnostních oxidu nebo amonné soli, nebo alkalické soli, nebo soli alkalických zemin šestimocného molybedenu nebo šestimocného wolframu a 5 až 30 % s výhodou 17 až 23 % hmotnostních oxidu bizmutitého nebo bizmutité soli oxidické kyseliny 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 na 1 250 až 1 500 °C s výhodou 1 350 až 1 450 °C po dobu alespoň 5 min při této teplotě.