



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243657

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 G 25/00
C 01 B 33/20

(22) Přihlášeno 28 03 84
(21) PV 2224-84

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 07 87

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE; SVOBODOVÁ IVANA ing., NYMBURK

- (54) Způsob přípravy modrofialového keramického pigmentu zirkonového typu s obsahem kondenzovaných fosforečnanů kobaltu

Řešení se týká přípravy zirkonového keramického pigmentu s obsahem kondenzovaných fosforečnanů kobaltu, které mu dávají intenzivní modrofialové zabarvení. Využívá složení výchozí směsi, v níž dochází při výpalu k tvorbě částic cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého modrofialově zbarvených, které pozvolna a velmi pravidelně vzrůstají do současně vznikajících zirkonových mikrokrystallků. Výchozí směs obsahuje, vedle oxidu zirkoničitého a křemičitého, hexafluorokřemičitan sodný, hydroxid lithný a hexafluorohlinitan sodný, který přispívá k tvorbě mikrokrystallků křemičitanu při nízké teplotě a zároveň umožňuje jejich pozvolný růst v širokém teplotním intervalu. Ve směsi je dále dihydrogenfosforečnan kobaltnatý nebo pasta připravená z kyseliny fosforečné a některých sloučenin kobaltu, s molárním poměrem $P_2O_5/CoO = 1$.

Způsob je technologicky nenáročný a poskytuje tepelně velmi stabilní a barevně velmi intenzivní pigment při velmi nízkém obsahu kobaltu. Je vhodný k vybarvování zejména vysokoteplotních glazur v keramickém průmyslu.

Vynález se týká způsobu přípravy pigmentu pro vybarvování keramických glazur do modrofialového odstínu. Jedná se o pigment zirkonového typu, obsahující kondenzované fosforečnan kobaltu jako barvicí příměsí.

Základem pigmentů zirkonového typu je syntetický křemičitan zirkoničitý se strukturou odpovídající minerálu zirkonu. Jeho mikrokrystalky jsou vybarveny buď příměsí iontů zachycenými přímo v jejich struktuře jako substituční nenabitě poruchy nejčastěji na místě zirkonia (M_{Zr}^X ; $M = V^{IV}, Pr^{IV}$), či příměsí intenzivně barevných sloučenin, jež jsou do mikrokrystalků "vrostlé" a syntetizovanými zirkonovými částicemi jakoby obaleny - např. $\alpha - Fe_2O_3$, $Cd(S, Se)$.

Možnost použití některých kobaltnatých sloučenin, nejčastěji oxidu, eventuálně sloučenin, které při kalcinaci oxid poskytují, je k přípravě zirkonových pigmentů známa. Tyto pigmenty však mají modrošedé zabarvení, přičemž pouze šedý odstín je způsoben kobaltnatou složkou zabudovanou v zirkonové struktuře, kdežto modrý odstín způsobují podíly kobaltnaté složky volné, která se do mikrokrystalků pigmentu nezachytíla.

Pro některé keramické glazury je tento pigment, který je vlastně směsí, použitelný k vybarvení do modrošedého, barevného odstínu. V jiných glazurách, zejména vysokoteplotních, je však barvení volnou kobaltnatou složkou do modrého odstínu neúčinné. Ta totiž není chráněna vůči agresivnímu prostředí roztavené glazury a odbarvuje se.

Výsledný barevný odstín je potom šedý, neboť je způsoben pouze kobaltnatou složkou zachycenou v zirkonových mikrokrystalcích, kde je vůči prostředí glazury chráněna.

Vynález umožňuje přípravu zirkonového pigmentu použitelného k vybarvení všech keramických glazur včetně vysokoteplotních do intenzivního modrofialového barevného odstínu. Je toho docíleno tím, že kobaltnatá složka je použita v podobě kobaltnaté fosforečné sloučeniny (či směsi), jež při výpalu pigmentu přechází na chemicky a tepelně vysoce stabilní a intenzivně barevný kondenzovaný fosforečnan kobaltnatý, který potom v této podobě (aniž by se rozkládal) vzrůstá do vznikajících mikrokrystalků křemičitanu zirkoničitého a vybarvuje je do intenzivního modrofialového barevného odstínu.

Je jimi tak obalován, a tím chráněn při aplikaci pigmentu do keramických glazur. Vznik a růst mikrokrystalků zirkonu je podle vynálezu zpomalen, čímž se docílí velmi účinného vzrůstání barvicího fosforečnanu do pigmentových částic.

Podstata způsobu přípravy modrofialového keramického pigmentu zirkonového typu podle vynálezu spočívá v tom, že se připraví výchozí směs, obsahující hmotnostně 39 až 43 %, s výhodou 40,3 až 41,7 %, oxidu zirkoničitého, 17 až 20 %, s výhodou 18 až 19 %, oxidu křemičitého, 8 až 16 %, s výhodou 10 až 14 %, hexafluorohlinitanu trisodného (kryolitu), 3 až 5,2 %, s výhodou 3,8 až 4,4 %, hexafluorokřemičitanu disodného, 3,6 až 4,6 %, s výhodou 4 až 4,2 %, monohydrátu hydroxidu lithného a 16 až 26 %, s výhodou 19 až 22 %, dihydrátu dihydrogenfosforečnanu kobaltnatého.

Namísto čistého dihydrogenfosforečnanu lze použít ve stejném hmotnostním množství pastu, připravenou alespoň den předem z kyseliny fosforečné min. 80% koncentrace a oxidu, nebo hydroxidu, uhličitanu, či hydroxid-uhličitanu kobaltnatého, s molárním poměrem $P/Co = 2$.

V pastě se vytvoří mikrokrystalky dihydrogenfosforečnanu kobaltnatého. Výchozí směs se po promísení za sucha zahřívá rychlostí 5 až 10 °C/min na teplotu 750 až 900 °C, s výhodou na teplotu 800 až 850 °C, s výdrží na této teplotě 1 až 3 h.

Při kalcinaci nastávají nejprve dehydratační a kondenzační reakce u dihydrogenfosforečnanu kobaltnatého. Od teploty 350 °C z něho pozvolna vzniká chemicky i tepelně stabilní cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatý.

Tato reakce je dokončena při použitých rychlostech ohřevu až okolo teploty 600 °C, kdy se již současně začínají rozbíhat reakce tvorby zirkonových pigmentových částic. K tomu přispívají výrazné mineralizační účinky hydroxidu lithného v kombinaci s hexafluorokřemičitanem disodným.

Příznivě se projevuje přítomnost hexafluorohlinitanu trisodného (kryolitu), který rovněž vstupuje do rozbíhajících se reakcí (první zárodky pigmentových částic mají spíše charakter hlinitokřemičitanu). Tím se docílí snížení teploty začátku tvorby křemičitanu do oblasti teplot kondenzační reakce tvorby cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého.

Částice cyklo-tetrafosforečnanu tak mohou účinněji vrůstat do vznikajících zirkonových mikrokrystallů. Působením hexafluorohlinitanu sodného je pak rovněž celková teplotní oblast jejich tvorby poměrně široká, reakce běží pomaleji a narůstající vrstvičky křemičitanu pozvolna, a tím velmi pravidelně a účinně obalují barvicí částičky cyklotetrafosforečnanu.

Po skončení výpalu se zchladlý výpalek vylouží za horka zředěnou minerální kyselinou, s výhodnou kyselinou chlorovodíkovou a po promytí vodou je přímo použitelný do vysokoteplotní keramické glazury - s teplotami glazování nad 1 100 °C.

Při těchto teplotách totiž barvicí částice cyklo-tetrafosforečnanu dikobaltnatého uvnitř zirkonových mikrokrystallů nekongruentně tají a přecházejí na vyšší lineární kondenzované fosforečnany s ještě výraznějším modrofialovým barevným odstínem.

Zintenzívní se tak barevný odstín pigmentu, a tím i glazury. Pro použití pigmentu do glazur s nižšími teplotami výpalu se proto ještě před aplikací do glazury s výhodou provede samostatný ohřev vylouženého pigmentu na teplotu vyšší než 1 100 °C.

Po ochlazení má pak při aplikaci do nížeteplotních glazur stejně intenzivní vybarvovací schopnosti jako v glazurách vysokoteplotních.

Výhody způsobu podle vynálezu spočívají v kvalitě pigmentu, který je chemicky a tepelně vysoce stabilní a intenzivně zbarvený do modrofialového odstínu. Obsah kobaltu v pigmentu je velmi nízký - okolo 4 %.

Při aplikaci pigmentu do glazur, v množstvích 5 až 10 % pigmentu na hmotnost glazury, je pak obsah kobaltu v glazuře jen okolo 0,2 až 0,4 %. Přesto je barevný odstín glazury intenzivně modrofialový.

P ř í k l a d 1

20 g čistého minerálu baddeleyitu (ZrO_2), 9 g oxidu křemičitého, 6 g hexafluorohlinitanu sodného, 2 g hexafluorokřemičitanu sodného, 2 g monohydrátu hydroxidu lithného a 10 g dihydrátu dihydrogenfosforečnanu kobaltnatého bylo smícháno a volně vsypáno do porcelánové nádoby a zahříváno rychlostí 10 °C/min na teplotu 800 °C, která byla udržována po dobu 2 h.

Po zchladnutí výpalku a po jeho vyloužení za horka zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a promytí vodou byl získán pigment vhodný k přímému vybarvování vysokoteplotních keramických glazur (s teplotami glazování nad 1 100 °C) do intenzivního modrofialového barevného odstínu.

P ř í k l a d 2

41,5 g syntetického oxidu zirkoničitého, 19 g oxidu křemičitého, 14 g hexafluorohli-

nitranu sodného, 4 g hexafluorokřemičitanu sodného, 4 g monohydrátu hydroxidu lithného a 20 g pasty (připravené den předtím z 15 g kyseliny fosforečné koncentrace 85 % H_3PO_4 a 8 g uhličitanu kobaltnatého bylo promíseno a vypalováno v porcelánové nádobě rychlostí 5 °C/min na teplotu 850 °C, která byla udržována 1,5 h.

Zchladlý výpalek byl vyloužen za horka zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, promyt vodou a dále přežíhán na teplotu 1 150 °C (po dobu 20 min). Získaný pigment je vhodný k vybarvení keramických glazur s nižší teplotou výpalu (pod 1 100 °C) do intenzivního modrofialového barevného odtínu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy modrofialového keramického pigmentu zirkonového typu s obsahem kondenzovaných fosforečnanů kobaltu, vyznačující se tím, že se výchozí směs, obsahující hmotnostně 39 až 43 %, s výhodou 40,3 až 41,7 %, oxidu zirkoničitého, 17 až 20 %, s výhodou 18 až 19 %, oxidu křemičitého, 8 až 16 %, s výhodou 10 až 14 %, hexafluorohlinitanu trisodného, 3 až 5,2 %, s výhodou 3,8 až 4,4 %, hexafluorokřemičitanu disodného, 3,6 až 4,6 %, s výhodou 4 až 4,2 %, monohydrátu hydroxidu lithného a 16 až 26 %, s výhodou 19 až 22 %, dihydrátu dihydrogenfosforečnanu kobaltnatého, zahřívá rychlostí 5 až 10 °C/min na teplotu 750 až 900 °C, s výhodou na teplotu 800 až 850 °C, s výdrží na této teplotě 1 až 3 h a po zchladnutí se výpalek vylouží zředěnou minerální kyselinou, s výhodou kyselinou chlorovodíkovou, při teplotách v rozmezí 50 °C až teploty varu zředěné kyseliny a po promytí vodou se případně ještě provede samostatný ohřev vylouženého pigmentu na teplotu vyšší než 1 100 °C po dobu alespoň 20 min.