

SYNTÉZA KŘEMIČITANU ZIRKONIČITÉHO SE ZVÝŠENÝM OBSAHEM PRASEODYMU

JIRÍ KVAPIL*, JINDŘICH HNÍZDIL*, EMANUEL PŘÍHODA**,
MIROSLAV KOLOČ**

*Monokrystaly, 511 19 Turnov**

*Spolek pro chemickou a hutní výrobu, 413 11 Roudnice n. L.***

Došlo 9. 12. 1976

Jsou popsány způsoby přípravy žlutého keramického barvítka $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$ s obsahem praseodymu do 10 at. %. Při syntéze barvítka ze zirkonokřemičitanu sodného, chloridu amonného, sloučeniny praseodymu a fluoridů byl pozorován příznivý vliv současné příměsi iontů železa a vápníku. Při syntéze barvítka z jednoduchých kyslíčnicků za přidavku obvyklých mineralizátorů, tj. alkalických fluoridů a chloridů, byl pozorován mírně nepříznivý vliv iontů železa nebo vápníku, který však při současném přidavku obou těchto iontů je zanedbatelný.

Na základě provedených pokusů byl vytvořen model vzájemné reakce iontů zirkonu, křemíku a praseodymu při výpalu barvítka.

ÚVOD

Křemičitan zirkoničitý, ve kterém je část iontů zirkonu nahrazena barevnými ionty, představuje nejdůležitější typ keramických barvitek pro glazury s teplotou výpalu přibližně 1 000 °C [1]. Jde zejména o barvítka modré $Zr_{1-x}V_xSiO_4$ [2], růžové $Zr_{1-x}Fe_xSiO_4$ [3] a žluté $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$ [4]. Přípravují se zpravidla výpalem směsi kyslíčnicku křemičitého, kyslíčnicku zirkoničitého, sloučeniny barevných iontů a mineralizátorů, popř. taviv při teplotě 800—1 000 °C. Při tomto způsobu přípravy lze však zabudovat do fáze se strukturou křemičitanu zirkoničitého jen malé množství barevných iontů [5]. To platí zejména o barvítka žlutá, kdy při zvýšení obsahu praseodymu nad 3—4 at. % (vztaheno na Zr + Pr) dokonce klesá intenzita zbarvení glazury, do které bylo barvítka přidáno [6].

Barvítka s obsahem až 8 at. % Pr lze připravovat výpalem směsi Na_2ZrSiO_5 , NH_4Cl , sloučeniny praseodymu a mineralizátorů, zejména sloučenin olova [7]. Dalšími způsoby přípravy tohoto barvítka se zvýšeným obsahem praseodymu se zabývá předložená práce.

METODIKA

Výpal barvítka stejně jako výpal meziproduktů byl prováděn v kelímkové elektrické peci opatřené topným tělesem Kanthal A 1 s maximální pracovní teplotou 1350 °C. Vzorky byly umístěny buď v platinových, nebo porcelánových kelímcích s víčky. Vnitřní stěny porcelánových kelímků byly pokryty vrstvou čistého křemičitanu zirkoničitého k zamezení přímého styku vypalované látky se stěnou kelímku.

Výpaly střepů s boritokřemičitou glazurou (12 % B_2O_3) s příměsí 5 % mletých a ve vodě vypraných výpalků barvitek byly prováděny v elektrické muflové peci při teplotě 1050 °C po dobu 15 min. Doba zahřívání stejně jako doba chlazení činily 5 hodin.

Rtg. analýza byla prováděna na zařízení Chirana (Mikrometa II s difrakto-
metrem) za použití CuK_α záření.

Intenzita linií ZrO_2 ($\theta = 14^\circ 07'$) a ZrSiO_4 ($\theta = 13^\circ 31'$) byla určována jako
poměr plochy maxima na křivce intenzity včetně šumu, k ploše odpovídajícího
šumu [8].

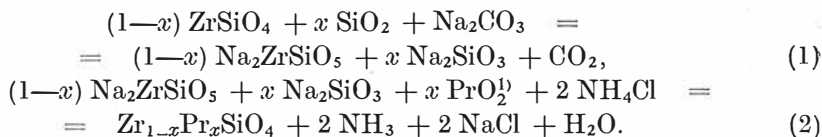
Reflexní spektra na glazurách s přimísenými barvítka byla měřena na spek-
trofotometru SF-4 (Hilger and Watts).

Třídění barvítek po umletí v kulovém mlýnku na střední zrnitost asi $1\ \mu\text{m}$
bylo prováděno sedimentací suspenze 50 g barvítka ve 200 ml vody ve svislém
válcí o průměru 2 cm. Z rozdílných vlastností horních a dolních vrstev sedi-
mentu byla posuzována nehomogenita výpalku.

VÝSLEDKY A DISKUSE

a) Nepřímý (dvoustupňový) způsob přípravy

S ohledem na již známou možnost přípravy křemičitanu zirkoničitého
s vysokým obsahem zabudovaného praseodymu nepřímou syntézou přes
 $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ [7] byl nejprve proveden rozbor tohoto způsobu, který lze popsat
souhrnnými rovnicemi:

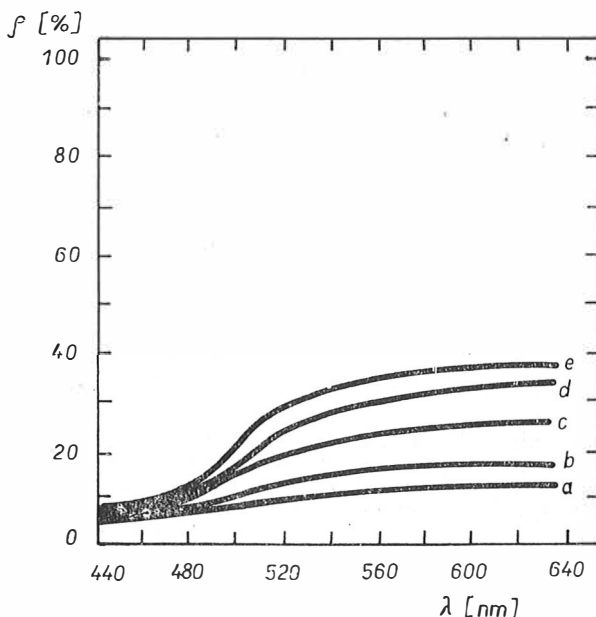


Porovnávacími pokusy bylo zjištěno, že barevnost výpalků a především
barevnost jimi obarvených boritokřemičitých glazur vzrůstá se zvyšující se
rychlostí zahřívání výchozí směsi pro konečný výpal na teplotu 950°C . Jako
nejlepší způsob se ukázalo vložení platinového kelímku s výchozí směsí (100 g)
přímo do vyhřáté pece (obr. 1). Rentgenografický rozbor výpalků ukazuje
přitom ve všech případech výpalu vysoký obsah fáze ZrSiO_4 a zanedbatelné
množství ZrO_2 . Při pomalém zvyšování teploty výchozí směsi však praseodym
není vázán ve fázi křemičitanu zirkoničitého, ale v jiné snadněji rozložitelné
(skelné) fázi, protože např. dvouhodinovým varem příslušných výpalků ve
30 %ní HNO_3 se do roztoku převede až 30 % přidaného praseodymu, zatímco
u intenzivně žlutých, tj. na vysokou teplotu rychle zahřátých výpalcích se do
roztoku převede nanejvýš 10 % praseodymu.

Byl-li konečný výpal při teplotě 950°C po pěti minutách přerušen, a násled-
ovalo-li rychlé ochlazení výpalku, byl tento výpalek jen slabě žlutý. Jeho rtg.
rozbor ukázal především vysoký obsah ZrO_2 , a to zejména tehdy, byl-li
mineralizátor PbF_2 [7] zaměněn za NaF (obr. 2). Po novém zahřátí a pokračo-
vání ve výpalu měly výpalky stejné vlastnosti jako v případě, kdy konečný
výpal nebyl přerušen, tj. výpalek mineralizovaný PbF_2 byl intenzivně žlutý
a rtg. rozbor ukázal, vedle převážující fáze ZrSiO_4 , rovněž ZrO_2 , jehož obsah
vzrůstal s rychlostí chlazení po úplném dokončení zahřívání. Rychlost vzrůstu
teploty při dokončování výpalu již neměla na vlastnosti výpalku podstatný
vliv, jen nejvyšší teplotu bylo možno volit nižší než 950°C . Stejně zpracované

¹⁾ Pro jednoduchost je místo správného vzorce Pr_6O_{11} použit vzorec PrO_2 ,

konečné výpalky (s přerušením nebo bez přerušení výpalu) mineralizované NaF obsahují fázi ZrSiO_4 bez zjištěných množství ZrO_2 , avšak jejich barevná intenzita je poměrně nízká.



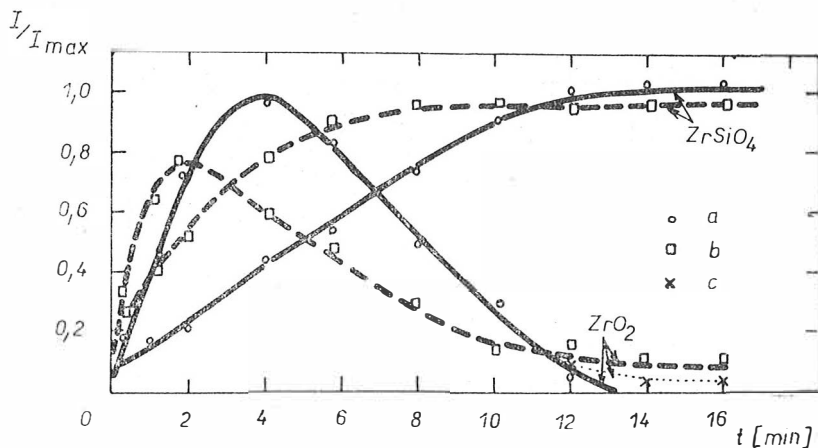
Obr. 1. Reflexní spektra 0,4 mm tlusté vrstvy glazury obsahující 12 % B_2O_3 s 5 % vodou praného barvítka připraveného nepřímým způsobem. Meziprodukt připraven výpalem 1 molu ZrSiO_4 , 1,1 molu Na_2CO_3 a 0,1 molu SiO_2 při teplotě 1 000 °C po dobu 1 h. Barvítka připraveno z tohoto meziproduktu, 0,04 gramiontu Pr (jako Pr_6O_{11}), 0,2 molu NaF a 5 molů NH_4Cl výpalem při teplotě 950 °C po dobu 30 min. Tato teplota byla dosažena a) za 3 h., b) za 1 h., c) za 1/4 h., d) kelímek vložen do vyhřáté pece, e) opakování pokusu d), avšak po 10 min. výpalu při teplotě 950 °C byla pec s kelímkem ochlazená na teplotu 860 °C, při které výpal pokračoval 1 h.

Je tedy zřejmé, že meziproduktem při vzniku barevné $\text{Zr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{SiO}_4$ fáze je ZrO_2 , který vzniká rozkladem $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ při relativně vysoké teplotě. Naproti tomu pro vzájemnou reakci tohoto ZrO_2 , iontů křemíku a praseodymu je výhodná poněkud nižší teplota, jak ukázal kontrolní pokus, kdy po vložení kelímku do pece vyhřáté na 950 °C byla po 10 min. snížena její teplota na 860 °C, na které byl dále výpalek zahříván po dobu 1 h. (obr. 1e). Pokud však byla výchozí směs zahřívána jen na 860 °C, žádný volný ZrO_2 nevznikal a výpalek, obsahující rovněž fázi ZrSiO_4 , byl bezbarvý.

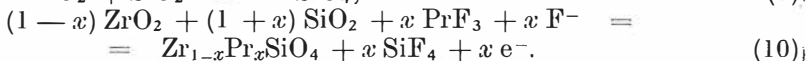
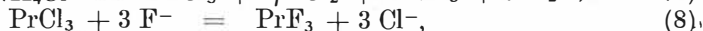
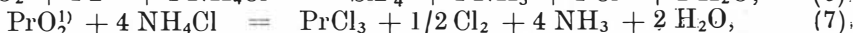
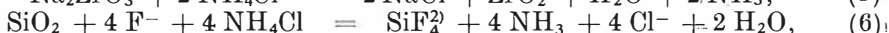
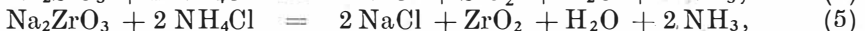
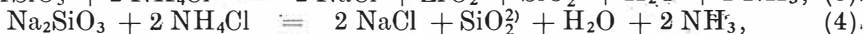
Dále je třeba poznamenat, že Pr_6O_{11} se již při poměrně nízkých teplotách 400–500 °C mění ve výchozí směsi na sloučeniny trojmocného praseodymu, o čemž svědčí slabě zelená barva přežlhnuté směsi. Část praseodymu lze využít jako PrCl_3 , většina je vázána jako nerozpustný fluorid.

²⁾ Ve skelné, popř. SiF_4 v plynné fázi.

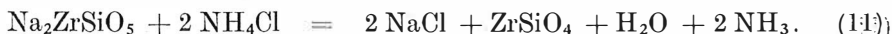
Při konečném výpalu výchozí směsi obsahující $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$, Na_2SiO_3 , Na_2ZrO_3 , NH_4Cl , Pr_6O_{11} a fluoridy dochází tedy k těmto reakcím:



Obr. 2. Závislost koncentrace ZrO_2 a ZrSiO_4 ve výpalcích barvítka připravených nepřímým způsobem na době výpalu při 950°C . Koncentrace ZrO_2 a ZrSiO_4 je znázorněna jako poměr intenzit linií ZrO_2 a ZrSiO_4 k maximálním nalezeným intenzitám těchto linií. Platinový kelímeček s výchozí směsí byl vkládán do vyhřáté pece. Příprava meziproductu, stejná jako u obr. 1. mineralizátor: a) 20 mol. % NaF , b, c) 10 mol. % PbF_2 vztaženo na Zr . V případě a) a b) po skončení výpalu vzorek vyjmut z pece, v případě c) chlazen rychlostí $5^\circ\text{C}/\text{min}$.



Při pomalém zahřívání vzniká ZrSiO_4 přímo:

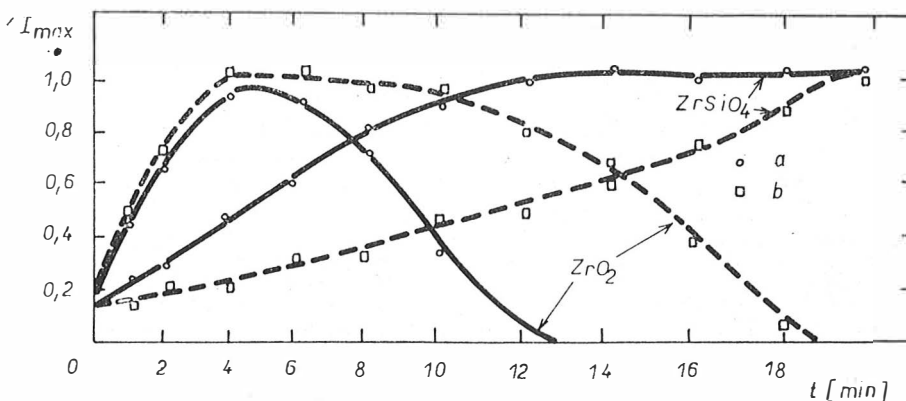


Oxidaci Pr^{3+} vyznačenou formálně v rovnici (10) vznikem elektronu lze jen obtížně vysvětlit. Nemůže ji způsobit chlor [rovnice (7)], protože Cl_2 vzniká již při smísení složek výchozí směsi a mimoto se spotřebuje na oxidaci NH_3 [9]. Zřejmě postačí kyslík, který difunduje do reagující směsi. V každém případě jsou výsledky lepší za přítomnosti oxidačních činidel, např. NaNO_3 .

Olovnaté ionty způsobují rozpouštění ZrO_2 v tavenině. Rozpuštěný Zr^{4+} se při rychlém ochlazení vylučuje jako ZrO_2 , při pomalém jako ZrSiO_4 (obr. 2). V nepřítomnosti Pb^{2+} iontů se v tavenině obsahující Pr^{3+} udržuje jen malá koncentrace Zr^{4+} . Fáze ZrSiO_4 vzniká převážně mimo taveninu v plynné fázi, popř. difúzí iontů Si^{4+} do zrn ZrO_2 , kam velké ionty Pr^{3+} difundují pomalu, a proto místo $\text{Zr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{SiO}_4$ vzniká ZrSiO_4 , popř. $\text{Zr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{SiO}_4$ s nízkým obsa-

hem praseodymu. Za přítomnosti olovnatých sloučenin, kdy tavenina obsahuje větší množství iontů Zr^{4+} , uplatňuje se především rovnice [10], protože se všechny základní ionty tvořící barevnou fázi dostávají snadno do styku. Podrobný rtg. rozbor dále ukázal, že ve výpalku barvítka ochlazovaném pomalu z teploty prodlevy je více $PbZrO_3$ než ve výpalcích chlazených rychle. Proto je také ve výpalcích chlazených rychle více ZrO_2 , který při pomalém chlazení jinak zčásti krystalizuje jako $PbZrO_3$, zčásti — s ohledem na nedostatek volných iontů Pb^{2+} — krystaluje jako další podíl $ZrSiO_4$. Další faktory ovlivňující tvorbu $PbZrO_3$, a tím i stabilitu barvítka v boritokřemičitých glazurách jsou uvedeny v předchozí práci [7]. Funkci olovnatých iontů při syntéze barvítka lze tedy objasnit tím, že umožňují reakci příslušných iontů v tavenině. Sedimentační zkoušky přitom ukazují, že příslušné výpalky jsou relativně homogenní.

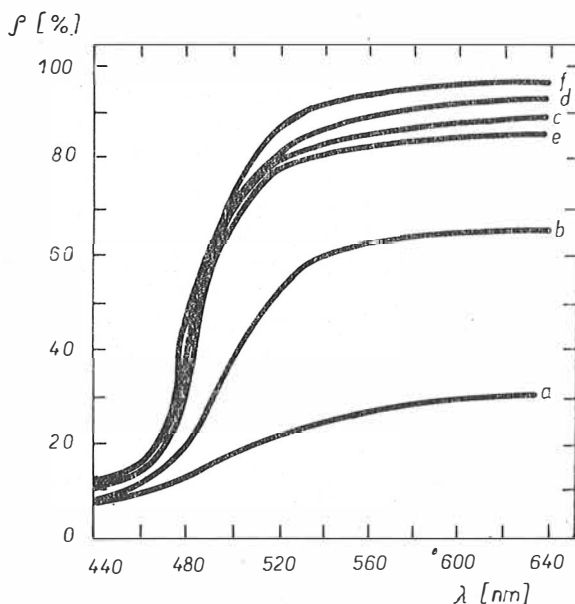
Vlivem přebytku chloridu amonného použitého při výpalu a reakcí vzniklé vody dochází při vyšších teplotách k relativně rychlému transportu iontů zirkonu v plynné fázi (podrobněji popsáno u přímé syntézy), zatímco transport praseodymu je poměrně pomalý. Důsledkem rozdílného transportu zirkonu a praseodymu v plynné fázi, kde je vždy dostatek SiF_4 , je tvorba $ZrSiO_4$ s nízkým obsahem zabudovaného praseodymu. Sedimentací lze proto barvítka připravené bez přídavku olovnatých sloučenin rozdělit na těžší malý podíl (5–10 %), který je sytější zbarven a vznikl pravděpodobně reakcí v tavenině,



Obr. 3. Závislost koncentrace ZrO_2 a $ZrSiO_4$ ve výpalcích barvítka připravených nepřímým způsobem na době výpalu při $950^\circ C$ a koncentraci Ca. Mineralizátor: a) 20 mol. % NaF, b) 10 mol. % NaF + 5 mol. % CaF_2 . Ostatní jako u obr. 2.

a lehčí zbytek (90–95 %) téměř bezbarvý, který vznikl reakcí v plynné fázi. Křemičitan zirkoničitý s vysokým obsahem zabudovaného praseodymu lze i bez použití olovnatých sloučenin připravit tím, že se zpomalí rychlost tvorby fáze křemičitanu zirkoničitého, popř. zvýší těkavost praseodymu. Tvorbu $ZrSiO_4$ lze účinně zpomalit přídavkem iontů Ca^{2+} (obr. 3), těkání praseodymu, z plynné fáze, lze zvýšit přídavkem stopových množství iontů železa, popř. niklu (obr. 4). Lze předpokládat, že železo katalyzuje oxidaci trojmocného praseodymu na čtýřmocný, který má podobné chemické vlastnosti jako čtýřmocný zirkon, a proto v použitém reakčním prostředí snáze těká. Je třeba

poznamenat, že při použití olovnatých taviv nemá přídavek železa téměř žádný vliv. V případě současného použití přídavku vápničku a železa lze vyrovnat rychlost transportu, popř. reaktivitu iontů zirkonu, praseodymu a křemíku do té míry, že vzniká barvítka lepších vlastností než při použití olovnatých tavidel, popř. lze použít ještě vyšší přídavek praseodymu bez nebezpečí snížení stability barvítka v glazurách. Také sedimentační zkoušky ukazují, že příslušné výpalky jsou homogenní.



Obr. 4. Reflexní spektra 0,4 mm tlusté vrstvy glazury obsahující 12 % B_2O_3 s 5 % vodou praného barvítka. Meziprodukt pro nepřímý způsob připraven výpalem 1 molu $ZrSiO_4$, 1,1 molu Na_2CO_3 a 0,1 molu SiO_2 při teplotě 1 000 °C po dobu 1 h. Barvítka byla připravována z tohoto meziproduktu a 5 molů NH_4Cl za přídavku: a) 0,08 gramiontu Pr jako Pr_6O_{11} a 0,2 molu NH_4F , b) 0,08 gramiontu Pr a 0,1 molu CaF_2 , c) 0,08 gramiontu Pr, 0,1 molu CaF_2 a 0,005 molu $FeOOH$, d) 0,10 gramiontu Pr, 0,1 molu CaF_2 a 0,005 molu $FeOOH$, e) 0,08 gramiontu Pr. Výpal barvítka byl prováděn vložením Pt kelímku s výchozí směsí do pece vyhřáté na 950 °C; doba výpalu 3/4 h. f) Přímý způsob. Barvítka připravena z 0,9 molu ZrO_2 , 1 molu SiO_2 , 0,1 gramiontu Pr, 0,1 molu NaF , 0,1 molu $NaCl$, 0,1 molu NH_4Cl a 0,5 molu vody výpalem při 870 °C po dobu 1 1/2 h.

b) Přímý způsob přípravy z jednoduchých kyslíčků

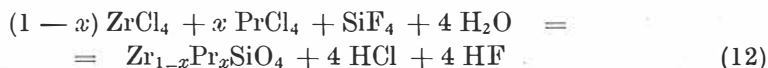
Výpalem přibližně ekvimolární suché směsi ZrO_2 a SiO_2 s 3 at. % (vztaženo na Zr) praseodymu, 15 mol. % $NaCl$ a 15 mol. % NaF [1], [4], [6] při teplotě 850–950 °C vznikne žluté barvítka stálé v boritokřemičitých glazurách. Větší množství praseodymu nelze tímto způsobem do fáze křemičitanu zirkoničitého (vztaženo na průměrné složení výpalku) zabudovat, takže příslušné barvítka má malou barevnou intenzitu. Při sedimentačním dělení stoupá v usazeném sloupci barevná intenzita směrem shora dolů, zatímco difraktogramy ukazují téměř čistou fázi $ZrSiO_4$ bez ohledu na místo odběru v sedimentačním váleci.

Mikroskopickým pozorováním bylo dále zjištěno, že nerozetřená zrna výpalku jsou sytě žlutě zbarvena jen na povrchu, zatímco jejich střední části jsou téměř bílé. Proto i při roztírání klesá barevná intenzita zbarvení výpalku. Z uvedených výsledků vyplývá, že výpalek barvítka je složen ze zrn ZrSiO_4 , která obsahují vázaný praseodym převážně ve své povrchové části.

Aby byla zjištěna reaktivita, resp. schopnost transportu základních složek výchozí směsi pro výpal barvítka, byly provedeny pokusy, při kterých byl buď kysličník křemičitý, kysličník zirkoničitý a nebo kysličník praseodymu před výpalem mlet v kulovém mlýnku za mokra. Ukázalo se, že kvalita, popř. homogenita výpalku měřená sedimentačně, vzrůstá s pokračující dobou mletí kysličníku zirkoničitého, zatímco velikost zrna SiO_2 a Pr_6O_{11} , pokud nepřestoupí 10—20 μm , nemá žádný vliv. ZrO_2 lze tedy za těchto reakčních podmínek považovat za nejméně pohyblivou složku [9]. Také rtg. rozbory výpalků vypalovaných při teplotě 700 °C, kdy se ZrSiO_4 ještě nevytváří, ukazují pouze na přítomnost ZrO_2 , zatímco SiO_2 a Pr_6O_{11} tvoří nazelenalou skelnou fázi obsahující malé množství tridymitu, popř. pyrosilikátů trojmocného praseodymu [10].

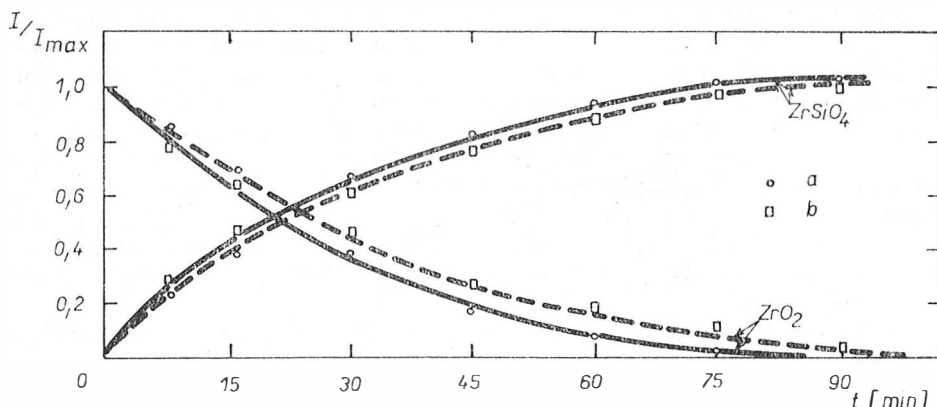
Na základě uvedených výsledků lze vytvořit model reakce mezi složkami výchozí směsi: Pr_6O_{11} reakcí s chloridy přechází na Pr^{3+} a spolu s SiO_2 a NaF (NaCl) vytvoří skelnou fázi. Při dosažení reakční teploty reagují ionty Si^{4+} a Pr^{3+} na povrchu zrn ZrO_2 na $\text{Zr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{SiO}_4$. Do střední části zrn ZrO_2 difundují snadno především malé ionty Si^{4+} , zatímco velké ionty Pr^{3+} mají rychlost difúze mnohem menší. Proto se uvnitř původních zrn ZrO_2 tvoří téměř čistý ZrSiO_4 . Za přítomnosti Ca^{2+} se dále ztíží tvorba křemičitanu zirkoničitého na povrchu zrn ZrO_2 , čímž dále klesá jakost výpalku. Tvorba ZrSiO_4 uvnitř zrn ZrO_2 , kam velké ionty Ca^{2+} obtížně difundují, zůstává neovlivněna, takže celková rychlost tvorby fáze ZrSiO_4 měřená rentgenograficky se přidávkem Ca^{2+} téměř nezmenší. Přídavek železa nemá pozorovatelný vliv. Při použití olovnatých sloučenin obsahuje výpalek vypalovaný při teplotách 850—1000 °C (při vyšších teplotách již rychle klesá barevná intenzita) vždy značné množství nezreagovaného ZrO_2 . Střídavým mletím na sucho a opakovaným vypalováním lze podíl ZrO_2 snížit. Současně vzniká fáze PbZrO_3 a vzrůstá stálost barvítka v glazuře. Lze tedy předpokládat, že ionty Pb^{2+} reagují na povrchu zrn ZrSiO_4 za vzniku PbZrO_3 , který zrna ZrO_2 obaluje a zpomaluje tvorbu fáze ZrSiO_4 .

Syntéza křemičitanu zirkoničitého s vysokým průměrným obsahem zabudovaného praseodymu byla úspěšně provedena za podmínek zvýšené transportní rychlosti zirkonu. Transportní rychlost této složky byla zvýšena přidávkem vody a kysele reagujících látek k výchozí směsi. Za těchto podmínek bylo možno pozorovat tékání, popř. přenos ZrO_2 i v makroskopickém měřítku (nálet na víčkách kelímků apod.), zřejmě jako ZrCl_4 nebo ZrOCl_2 [9]. Jde tedy o podobné reakční podmínky jako při nepřímé syntéze. Vznik $\text{Zr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{SiO}_4$ podle rovnice



však probíhá pomaleji než při nepřímé syntéze (obr. 5), protože také zrna ZrO_2 , ze kterých vzniká ZrCl_4 , jsou větší a podstatně pomaleji reagují. Přídavek Ca^{2+} nevýrazně zpomalí tvorbu fáze křemičitanu zirkoničitého, protože určujícím, tj. nejpomalejším článkem celkové reakce je transport zirkonu. Pří-

davek stop železa je na závadu, protože se zvýší koncentrace praseodymu v hlavní reakční, tj. plynné fázi. Výpalek je potom nehomogenní, jak dokazuje opět sedimentační zkouška. Současný přídavek vápníku a železa však přináší dobré výsledky, protože zpomalením tvorby křemičitanu zirkoničitého zároveň stoupá koncentrace Zr^{4+} v plynné fázi, a tím se také nepříznivě vysoký poměr



Obr. 5. Závislost koncentrace ZrO_2 a ZrSiO_4 ve výpalcích barvítka přímým způsobem — jako u obr. 4 f a) bez přídavku CaF_2 , b) s přídavkem 0,01 molu CaF_2 .

$\text{Pr} : \text{Zr}$ v této fázi ihned na počátku výpalu, tj. před vyčerpáním praseodymu ze skelné fáze, snižuje na takovou hodnotu, že ve vznikajícím $\text{Zr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{SiO}_4$ x přibližně odpovídá koncentraci praseodymu ve výchozí směsi. Takto připravený výpalek je rovněž z hlediska sedimentační zkoušky téměř homogenní. Přímým způsobem lze tak připravit stejně jakostní intenzivně žlutá barvítka jako nepřímým způsobem, přičemž koncentrace praseodymu může činit až 10 at. %.

ZÁVĚR

Křemičitan zirkoničitý s vysokým obsahem vázaného praseodymu a homogenního složení lze připravit nepřímým způsobem rozkladem zirkonokřemičitanu sodného chloridem amonným za přítomnosti sloučenin praseodymu a mineralizátorů a nebo přímou syntézou z jednoduchých kyslíčků. Při nepřímé syntéze lze využít buď olovnatých sloučenin, které umožňují reakci iontů Zr^{4+} , Si^{4+} a Pr^{3+} v tavenině a nebo přídavek Ca^{2+} , který tím, že zpomaluje tvorbu ZrSiO_4 , umožňuje zabudování většího podílu méně těkavého praseodymu. Jeho těkavost zvyšuje přídavek Fe^{3+} .

Při přímé syntéze lze využít především reakce Zr^{4+} , Si^{4+} a Pr^{4+} v plynné fázi, do které jsou jinak pomalu reagující ionty Zr^{4+} převáděny působením vody a chloridových iontů. Přídavek Ca^{2+} a Fe^{3+} má menší význam než při nepřímé syntéze.

Literatura

- [1] Tcheichvili L., Weyl W. A.: Glass Ind. 54, 24, 82, 145, 208 (1963); Prospekt fy Goldschmidt A. G., Essen, NSR: č. 5, 4 (1968).

- [2] Patent USA 3 573 080 (1971).
- [3] Patent USA 3 189 475 (1965).
- [4] Kato E.: *Keram. Zeitschrift* 13, 617 (1961).
- [5] Eppler A. R.: *Phys. Elec. Ceram.*, Part B, str. 1 021, New York 1972; Booth F. T., Peel G. N.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 61, 359 (1962).
- [6] Batchelor R. W.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*: 73, 297 (1954).
- [7] Kvapil J., Hnizdil J., Příhoda E.: *Silikáty* 18, 133 (1974).
- [8] Klug H. P., Alexander L. E.: *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. J. Wiley & Sons, Inc., New York 1954.
- [9] Remy H.: *Anorganická chemie*, I. díl str. 650, II. díl str. 97. SNTL, Praha 1962.
- [10] Toropov N. A., Kougiya M. V.: *Neorg. Mat.* 7, 1 220 (1971).

СИНТЕЗ СПЛИКАТА ЦИРКОНИЯ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРАЗЕОДИМА

Иржи Кванил, Индржих Гниздил, Эмануел Пржигода, Мирослав Колоц

Монокристаллы Турно

Общество для химического и металлургического производства, Роуднице на Лабé

В работе описываются способы получения интенсивно желтого керамического красителя $Zr_{1-2x}Pr_xSiO_4$, где $x = 0,1$. При непрямом способе сначала обжигом смеси 1 моля $ZrSiO_4$, 0,1 моля SiO_2 и 1,1 моля Na_2CO_3 при температуре 1000 °C получают промежуточный продукт, содержащий преимущественно Na_2ZrSiO_5 . Обжигом промежуточного продукта с NH_4Cl в избытке (5 молей), 0,2 грамм-ионов F^- и 0,04—0,1 грамм-ионов Pr можно получать интенсивно желтый керамический краситель. Интенсивность его окраски тем больше, чем быстрее получается температура обжига (рис. 1), так как таким путем растет содержание реактивной ZrO_2 , из которой фаза $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$ образуется. По той же причине целесообразно, хотя только в начале обжига красителя, подбирать температуру 950 °C, несмотря на то, что для собственного образования красителя наиболее пригодной является температура 860 °C. В присутствии соединений свинца взаимодействуют ионы циркония, кремния и празеодима, находящиеся в расплаве, а в результате того содержание фазы ZrO_2 в начале обжига меньше, чем в отсутствии Pb^{2+} , однако остатки ZrO_2 остаются в этом расплаве (рис. 2). В присутствии кисло реагирующего NH_4Cl и путем реакции образовавшейся воды возникающая ZrO_2 также быстро транспортируется в жидкой фазе. В отсутствие Pb^{2+} образуется $ZrSiO_4$ большинством реакций $ZrCl_4$ или $ZrOCl_2$, SiF_4 и H_2O , причем содержание Pr в этой фазе низко. Повышение содержания празеодима в $ZrSiO_4$ образующегося из газообразной фазы можно получить добавкой ионов Ca^{2+} , замедляющих реакцию Zr^{5+} и Si^{4+} (рис. 3) и ионов Fe^{3+} , вызывающих повышение летучести ионов празеодима (рис. 4).

При прямом синтезе из несложных окислов с применением NaF в качестве минерализатора образуется $ZrSiO_4$, преимущественно в результате диффузии небольших ионов Si^{4+} в зерна ZrO_2 . Большие ионы празеодима могут взаимодействовать только на поверхности зерен ZrO_2 , а поэтому содержание Pr находящегося во фазе силиката циркония не должно быть высоко. Однако добавкой воды и кисло реагирующих веществ повышается летучесть Zr^{4+} , вследствие чего фаза силиката циркония с высоким содержанием связанного празеодима образуется из газообразной фазы. По улетучиванию Zr^{4+} медленнее по сравнению с прямым синтезом и поэтому не приходится ни замедлять, ни повышать летучесть ионов празеодима (рис. 5). Однако необходимо подбирать более низкую температуру (870 °C) и большую продолжительность обжига по сравнению с прямым синтезом.

Рис. 1. Рефлексные спектры слоя глазури толщиной в 0,4 мм, содержащего 12 % B_2O_3 с 5 % промываемого водой красителя, полученного непрямым путем. Промежуточный продукт получали обжигом 1 моля $ZrSiO_4$, 1,1 моля Na_2CO_3 и 0,1 моля SiO_2 при температуре 1000 °C во время 1 часа. Из этого промежуточного продукта 0,04 грамм-иона Pr (как Pr_4O_{11}), 0,2 моля NaF и 5 молей NH_4Cl получали краситель обжигом при температуре 950 °C во время 30 минут. Приведенная

температура была получена а) в течение 3 часов б) в течение часа в) в течение 15 минут, г) тигель положили в нагретую печь, д) проводили повторение эксперимента, однако после 10 минут обжига при температуре 950 °C печь с тиглем охлаждали до температуры 860 °C, при которой еще 1 час проводили обжиг.

Рис. 2. Зависимость концентрации ZrO_2 и $ZrSiO_4$ в огарках красителя, полученных прямым методом, от времени обжига при температуре 950 °C. Концентрация ZrO_2 и $ZrSiO_4$ изображена как отношение интенсивностей линий ZrO_2 и $ZrSiO_4$ к максимальным найденным интенсивностям этих линий. Платиновый тигель с исходной смесью опускали в нагретую печь. Получение промежуточного продукта согласно рис. 1: минерализатор: а) 10 мол. % NaF, б, в) 10 мол. % PbF_2 в отношении к Zr. В случае а) и б) после окончания обжига образец взяли из печи, в случае в) проводили охлаждение 5 °C/мин.

Рис. 3. Зависимость концентрации ZrO_2 и $ZrSiO_4$ в огарках красителя, полученных прямым методом, от времени обжига при температуре 950 °C и концентрации Ca. Минерализатор: а) 20 мол. % NaF, б) 10 мол. % NaF + 5 мол. % CaF. Остальное согласно рис. 2.

Рис. 4. Рефлексные спектры слоя глазури толщиной в 0,4 мм, содержащие 12 % B_2O_3 с 5 % промываемого водой красителя. Промежуточный продукт для непрямого метода получали обжигом 1 моля $ZrSiO_4$, 1,1 моля Na_2CO_3 и 0,1 моля SiO_2 при температуре 1000 °C во время 1 часа. Красители получали из приводимого промежуточного продукта и 5 молей NH_4Cl с добавкой: а) 0,08 грамм-иона Pr в виде Pr_6O_{11} и 0,2 молей NH_4F , б) 0,08 грамм-иона Pr и 0,1 молей CaF_2 , в) 0,08 грамм-иона Pr, 0,1 молей CaF_2 и 0,005 молей $FeOOH$, г) 0,10 грамм-иона Pr, 0,1 молей CaF_2 и 0,005 молей $FeOOH$, ж) 0,08 грамм-иона Pr. Обжиг красителя проводили, опуская платиновый тигель с исходной смесью в печь, нагретую до 950 °C; время обжига 45 минут.

з) Прямой метод. Краситель получали из 0,9 молей ZrO_2 , 1 моля SiO_2 , 0,1 грамм-иона Pr, 0,1 молей NaF, 0,1 молей NaCl 0,1 NH_4Cl и 0,4 молей воды обжигом, проводимым при температуре 870 °C во время 90 минут.

Рис. 5. Зависимость концентрации ZrO_2 и $ZrSiO_4$ в огарках красителя, получаемого прямым методом — согласно рис. 4 а) без добавки CaF_2 , б) с добавкой 0,01 молей CaF_2 .

SYNTHESIS OF ZIRCONIUM SILICATE WITH A HIGHER PRASEODYMIUM CONTENT

Jiří Kvařil, Jindřich Hnízdl, Emanuel Přihoda, Miroslav Koloc

Monokrystalý Turnov

Association for Chemical and Metallurgical Production, Roudnice nad Labem

Preparation is described of an intensively yellow colouring agent $Zr_{1-x}Pr_xSiO_3$ where $x \leq 0.1$. By the indirect method, a mixture of 1 mole $ZrSiO_4$, 0.1 mole SiO_2 and 1.1 mole Na_2CO_3 is first heated at 1000 °C, yielding an intermediate product comprising mostly Na_2ZrSiO_3 . An intensively yellow colouring agent can be prepared by firing the intermediate with an excess (5 moles) of NH_4Cl , 0.2 gramions F^- and 0.04 — 0.1 gramion of Pr. Its colour intensity is the higher the sooner the firing temperature is attained (Fig. 1) because the rate of heating affects favourably the amount of reactive ZrO_2 from which the $Zr_{1-x}Pr_xSiO_3$ is formed. For the same reason it is suitable to use a starting firing temperature of 950 °C although the temperature of 860 °C is the most favourable one for the actual formation of the compound. In the presence of lead compounds the ions of zirconium, silica and praseodymium react in the melt so that the content of the ZrO_2 phase is lower at the beginning of firing than in the absence of Pb^{2+} ; however, residual ZrO_2 remains in the melt (Fig. 2). In the presence of acid NH_4Cl and due to the reaction of the water being formed, the arising ZrO_2 is likewise rapidly transported in gaseous phase. In the absence of Pb^{2+} the $ZrSiO_4$ is produced for the most part by the reaction of $ZrCl_4$ or $ZrOCl_2$, SiF_4 and H_2O while the content of Pr in the phase remains low. An increase in Pr content in $ZrSiO_4$ arising

from gaseous phase can be accomplished using an addition of Ca^{2+} ions which slow down the reaction of Zr^{4+} with Si^{4+} (Fig. 3) and by an addition of Fe^{3+} ions which bring about higher vapourization of Pr ions (Fig. 4).

In direct synthesis from simple oxides using NaF as mineralizer, ZrSiO_4 is formed for the most part as a result of diffusion of small Si^{4+} ions into the ZrO_2 grains. The large praseodymium ions can only react at the surface of the ZrO_2 grains, so that the Pr content bounded into the zirconium silicate phase cannot be high. However, the volatility of Zr^{4+} is increased by an addition of water and acid substances so that the phase of zirconium silicate with a high content of bound praseodymium arises from gaseous phase. Volatilization of Zr^{4+} is slower than in the case of indirect synthesis so that the formation of ZrSiO_4 need not be slowed down and neither the volatility of praseodymium ions need be increased (Fig. 5). The temperature of firing should be lower (870°C) and the time of firing longer than in the case of indirect synthesis.

Fig. 1. Reflexion spectra of 0.4 mm thick layer of glaze containing 12 % B_2O_3 and 5 % water-washed colouring agent prepared by the indirect method. The intermediate product was prepared by firing 1 mole ZrSiO_4 , 1.1 mole Na_2CO_3 and 0.1 mole SiO_2 at $1\,000^\circ\text{C}$ for 1 hour. The colouring agent was prepared from this intermediate, 0.04 gramion Pr (as Pr_6O_{11}), 0.2 mole NaF and 5 moles NH_4Cl by firing at 950°C for 30 min. The firing temperature was attained (a) within 3 hrs., (b) within 1 hr., (c) within 1/4 hr., (d) the crucible placed in a heated furnace, (e) as ad (d) but after 10 min. of firing at 950°C the furnace including the crucible was cooled down to 860°C and at this temperature the firing proceeded for 1 hour.

Fig. 2. Concentration of ZrO_2 and ZrSiO_4 in fired colouring agent prepared by the indirect method vs. the time of firing at 950°C . The concentrations of ZrO_2 and ZrSiO_4 is shown as a ratio of ZrO_2 and ZrSiO_4 lines intensities to the maximum intensities of these lines established. Pt crucible with initial mixture introduced into a heated furnace. Preparation of intermediate product was the same as in Fig. 1. The mineralizer: (a) 20 mole % NaF, (b, c) 10 mole % PbF_2 in terms of Zr. In the case of (a) and (b) the sample withdrawn from the furnace after concluded firing, in the case of (c) cooled down at a rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Fig. 3. Concentration of ZrO_2 and ZrSiO_4 in fired colouring agent prepared by the indirect method vs. the time of firing at 950°C and concentration of Ca. Mineralizer: (a) 20 mole % NaF, (b) 10 mole % NaF + 5 mole % CaF_2 . Otherwise as in Fig. 2.

Fig. 4. Reflexion spectra of 0.4 mm thick layer of glaze containing 12 % B_2O_3 and 5 % water-washed colouring agent. The intermediate product for the indirect method was prepared by firing 1 mole ZrSiO_4 , 1.1 mole Na_2CO_3 and 0.1 mole SiO_2 at $1\,000^\circ\text{C}$ for 1 hour. The colouring agents were prepared from this intermediate product and 5 moles NH_4Cl using additions of: (a) 0.08 gramion Pr as Pr_6O_{11} and 0.2 mole NH_4F , (b) 0.08 gramion Pr and 0.1 mole CaF_2 , (c) 0.08 gramion Pr, 0.1 mole CaF_2 and 0.005 mole FeOOH , (d) 0.10 gramion Pr, 0.1 mole CaF_2 and 0.005 mole FeOOH , (e) 0.08 gramion Pr.

The colouring agent was fired by introducing Pt crucible with the initial mixture into a furnace heated at 950°C , time of firing 45 minutes.

(f) Direct method. The colouring agent was prepared from 0.9 mole ZrO_2 , 1 mole SiO_2 , 0.1 gramion Pr, 0.1 mole NaF, 0.1 mole NaCl, 0.1 mole NH_4Cl and 0.5 mole water by firing at 870°C for 90 min.

Fig. 5. Concentration of ZrO_2 and ZrSiO_4 in fired colouring agent prepared by the direct method — as in Fig. 4 (f). (a) — without CaF_2 addition, (b) with an addition of 0.01 mole CaF_2 .