

PŘÍSPĚVEK K TECHNOLOGII PŘÍPRAVY KERAMICKÉHO PIGMENTU NA BÁZI ZrO_2 A SiO_2 MODIFIKOVANÉHO VANADEM

ZDENĚK ŠOLC*), JOSEF VANĚK*), EDUARD FUCHS**)

*) Vysoká škola chemickotechnologická, 532 10 Pardubice

**) Monokrystal, 511 19 Turnov

Došlo 11. 9. 1978

V práci je studován vliv podmínek přípravy modrého keramického pigmentu typu $VZrSi$ na obsah vanadu, nevyloučitelného, a tedy zachyceného v struktuře $ZrSiO_4$, a na barevnost pigmentu samotného i po jeho aplikaci v glazuře. Je sledován zejména vliv obsahu vanadu v reakční směsi, vliv změn ve složení reakční směsi (poměr $ZrO_2 : SiO_2$, obsah NaF) a podmínek výpalu. Experimentálně je ukázáno, že složení reakční směsi a podmínky jejího výpalu, které poskytují optimální zbarvení pigmentu, se shodují s podmínkami, při nichž je barvicí element nejúčinněji zachycován vznikající strukturou křemičitanu zirkoničitého.

ÚVOD

Při přípravě modrého keramického pigmentu typu $VZrSi$ se vychází z oxidů SiO_2 a ZrO_2 , které za přítomnosti mineralizátorů vytvářejí $ZrSiO_4$. V mřížce vznikajícího $ZrSiO_4$ se zachycuje vanad $V(4+)$, přidávaný do reakční směsi nejčastěji jako NH_4VO_3 , popř. jako V_2O_5 , a zbarvuje výsledný křemičitan do sytě modré barvy.

Mechanismus vzniku barevného pigmentu je popisován v řadě prací, např. [1]—[6]. Pětimocný vanad se redukuje pravděpodobně na V_2O_4 , přičemž vzniká meziprodukt fluorid vanadylu (IV) $V_2O_2F_4$. Reakcí s SiO_2 se pak rozkládá a jako $V(4+)$ vstupuje do vznikající mřížky $ZrSiO_4$, kde obsazuje především polohy $Zr(4+)$ iontů [3, 7], takže výsledný produkt lze formulovat jako $Zr_{1-x}V_x^{4+}SiO_4$. Část vanadu však zůstává v pětimocné formě a váže alkálie. Tato část vanadu je nevyužita; je dokonce nutné ji dokonale vyluhovat z hotového pigmentu, protože reakcí se složkami glazury se zhoršují její vlastnosti [8].

Množství čtyřmocného vanadu zachyceného v mřížce $ZrSiO_4$ [9] podmiňuje nesporně i sytost zbarvení pigmentu. V práci [2] je sledováno zbarvení pigmentu (po aplikaci glazury) v závislosti na složení reakční směsi (poměr $ZrO_2 : SiO_2$, množství mineralizátorů, obsahu NH_4VO_3 apod.), použité pro přípravu pigmentu. Ukázalo se, že nejvyšší sytosti a čistoty modré barvy lze dosáhnout při použití NaF jako mineralizátoru, při obsahu NH_4VO_3 3,3–3,8 hmot. % a při prakticky ekvimolárním poměru $ZrO_2 : SiO_2$. Samotné zvyšování obsahu NH_4VO_3 nad uvedený obsah již nezvyšuje sytost modrého zbarvení, zlepšuje se však mírně tzv. „brilance“. Teprve současnou změnou ve složení směsi, zejména ve složení mineralizátorů, lze dosáhnout mírného zlepšení barvy a patrně i zvýšení obsahu zachyceného $V(4+)$ [9], [10]. Výsledná barva pigmentu je ovlivněna i druhem použitého oxidu ZrO_2 [11], [12].

V této práci je věnována pozornost zejména obsahu vanadu, nevyloučitelného z pigmentu, a tedy i obsahu zachyceného vanadu v závislosti na podmínkách přípravy, tj. na složení reakční směsi, teplotě výpalu a poměru $ZrO_2 : SiO_2$.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava vzorků pigmentů

Vzorky pigmentů byly připravovány kalcinací směsi oxidů a mineralizátorů podle pěti různých předpisů (dále označováno písmeny série A až E) uvedených v tab. I. Protože se v každé sérii měnil jen obsah jedné složky, byla vždy připravena mletím v kulovém mlýnku základní směs. K odváženému množství této základní směsi pak byla přidávána měněná složka a výsledná reakční směs byla homogenizována třením ve skleněné a achátové třecí misce.

Tabulka I

Složení základních reakčních směsí (bez NH_4VO_3) série A až E

Série A: předpis K 20468 používaný ve Spolku pro chemickou výrobu, závod Roudnice n/Labem. Jako ZrO_2 byl použit německý ZrO_2 -7 firmy Goldschmidt

Série B: předpis K 20468, jako ZrO_2 použit sovětský CRO-1

Série C: předpis fy Goldschmidt [13]:

ZrO_2 (německý)	10,50 g, tj. 58,33 hmotn. %
SiO_2	5,10 g, tj. 28,33 hmotn. %
NaF	0,60 g, tj. 3,33 hmotn. %
NaCl	1,80 g, tj. 10,00 hmotn. %

Série D: předpis podle USA patentu [14]:

ZrO_2 (německý)	6,00 g, tj. 53,33 hmotn. %
SiO_2	3,00 g, tj. 26,67 hmotn. %
BaF_2	0,25 g, tj. 2,22 hmotn. %
Na_2SO_4	1,00 g, tj. 8,89 hmotn. %
NaCl	1,00 g, tj. 8,89 hmotn. %

Série E: předpis podle patentu [15]:

ZrO_2 (německý)	6,50 g, tj. 62,80 hmotn. %
SiO_2	3,25 g, tj. 31,40 hmotn. %
NaF	0,30 g, tj. 2,90 hmotn. %
CCl_4	0,30 g, tj. 2,90 hmotn. %

Ve všech těchto případech byl molární poměr $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ prakticky 1 : 1, tj. hmotnostní poměr 2,0 až 2,05. K cca 20 g této základní směsi byl pak přidáván NH_4VO_3 v takovém množství, aby bylo vanadičnanu 1 až 10 hmot. %.

Takto připravené vzorky byly vypalovány v elektrické odporové peci na potřebnou dobu a teplotu; podmínky výpalu jsou uváděny u výsledků.

V sérii pokusů F byl studován vliv podmínek výpalu. Složení reakční směsi bylo podle předpisu pro přípravu pigmentu K 20468; jako ZrO_2 byl použit jak německý, tak i sovětský oxid.

Série G pak představovala směsi pro zjištění vlivu molárního poměru $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$. Základní směs měla složení jako série A, k ní pak byl přidáván nadbytečný ZrO_2 nebo SiO_2 tak, aby poměr $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ byl:

- 1 : 1
- 1 : 1,1
- 1 : 1,2
- 1 : 1,3
- 1 : 0,91, tj. (1,1 : 1)
- 1 : 0,83, tj. (1,2 : 1)
- 1 : 0,77, tj. (1,3 : 1)

Získané vzorky pigmentů byly po důkladném rozetření vyluhovány za varu dvoustupňově; na 20 g vzorku bylo použito 2×200 ml destilované vody. Dokonalost tohoto způsobu vymývání byla porovnávána i s vyluhováním během mokrého mletí v kulovém mlýnu po dobu 72 hodin. Výsledky vyluhování byly podle výsledků analýzy obsahu V stejné, proto byl dále používán způsob vymývání vodou za varu.

Analýza získaných výluhů vzorků modrého pigmentu

Po srovnání několika metod stanovení vanadu ve výlužích (titrace vanadičnanu $\text{Fe}(2^+)$ solí, bipotenciometrické titrace $\text{Fe}(2^+)$ solí, redukci vanadu na $\text{V}(4^+)$ pomocí SO_2 a oxidimetrickou titrací manganistanem, fotometrickou analýzou s peroxidem vodíku) byla jako nejjednodušší a dostatečně spolehlivá vybrána titrace železnatou solí. Metoda byla navíc několikrát kontrolována metodou absorpční atomové spektrofotometrie a polarograficky [16]. Metody byly ověřovány jednak na roztocích vanadičnanu, jednak na skutečných výlužích (obsah F^+ , Cl^-).

Titrace vanadičnanu roztokem železnaté soli je po okyselení roztoku směsí kyselin $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}$ v poměru 1 : 2 : 2 indikována difenylaminem s výrazným přechodem z modrofialového do bledězeleného zbarvení. Opakováním analýzy bylo zjištěno, že chyba stanovení je cca 0,5 %. Protože výpal reakční směsi pro přípravu pigmentu je spojen s malým úbytkem hmoty 1—3 %, byly výsledky analýz přepočítávány vždy na skutečnou hmotu výpalku. Reakční směs po rozetření byla proto do kelímku odvažována, po výpalu byl vážen také kalcinát. Tak bylo možné vztahovat výsledky na hmotu oxidu ZrO_2 , jehož obsah se výpalem nemění, a přitom určuje množství vzniklého ZrSiO_4 .

Aplikace vzorků pigmentu v glazuře

Vzorky pigmentu byly jemně rozetřeny v achátové misce a pak homogenizovány dalším roztíráním s jemně rozemletou práškovou zakalenou glazurou PW 141. Po přidání vody za nepřetržitého roztírání byla směs nanesena na keramický stěp (přežah), ten byl pak sušen a vypalován na 1000 °C po dobu 15 minut (náběh teploty 15°/min.).

Hmotnostní poměr pigmentu ke glazuře PW 141 a k obsahu vody byl vždy 1 ku 20 : 28, obsah pigmentu v glazuře tedy byl 4,76 hmot. %.

Na vzorcích takto připravených zbarvených glazur byla měřena barevnost měřením souřadnic r , g , b pomocí spektrálního kolorimetru SPEKOL s remisním doplňkem R 45/0. Souřadnice r , g , b jsou definovány rovnicemi:

$$r = \frac{R}{R + G + B} \quad g = \frac{G}{R + G + B} \quad r + g + b = 1,$$

přičemž R , G , B jsou procenta odraženého světla při vlnových délkách 700,00; 546,1 a 435,8 nm ve srovnání s odrazem od standardní vrstvy BaSO_4 .

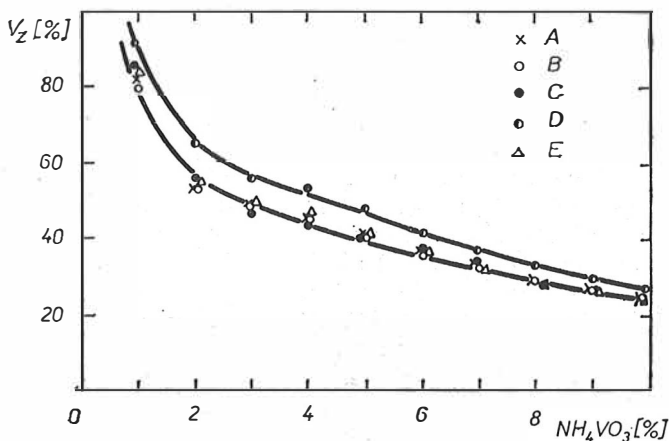
Stejně tak byla měřena i barevnost pigmentu v práškovitém stavu.

VÝSLEDKY POKUSŮ

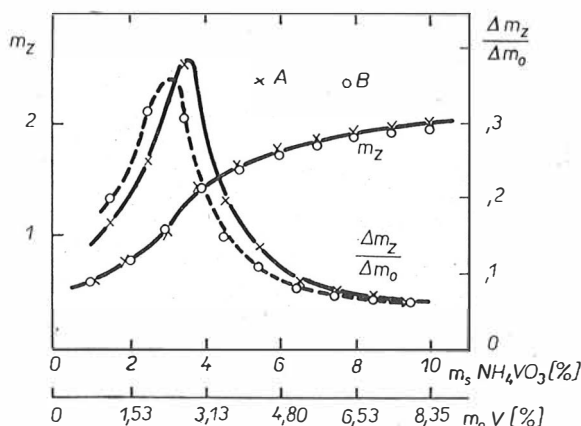
Pokusně byly sledovány závislosti obsahu zachyceného vanadu, efektivnost přídavku NH_4VO_3 a barevnosti vlastního pigmentu i pigmentu po aplikaci do glazury na množství vanadu v reakční směsi, obsahu ZrO_2 a SiO_2 a na pomínkách výpalu.

Závislost obsahu zachyceného vanadu na množství vanadu (jako NH_4VO_3) v reakční směsi ukazuje pro jednotlivé série pokusů obr. 1.

Závislosti mají podobný monotónně sestupný charakter; poněkud vyšší obsah zachyceného vanadu lze pozorovat jen u série D (USA patent). Pokud je obsah vloženého vanadu malý, je procento zachyceného vanadu poměrně vysoké, s rostoucím množstvím NH_4VO_3 prudce klesá. Efektivnost využití vanadu při tvorbě pigmentu



Obr. 1. Závislost obsahu vanadu zachyceného v mřížce pigmentu a vztaženého na vanad vložený do reakční směsi (v_z — hmotn. %) na množství vanadičnanu v reakční směsi (hmotn. % NH_4VO_3); × série A — předpis K 20468, něm. ZrO_2 , o série B — předpis K 20468, sov. ZrO_2 , • série C — předpis Goldschmidt [13], něm. ZrO_2 , ◐ série D — USA patent [14], něm. ZrO_2 , Δ série E — britský patent [15], něm. ZrO_2 .

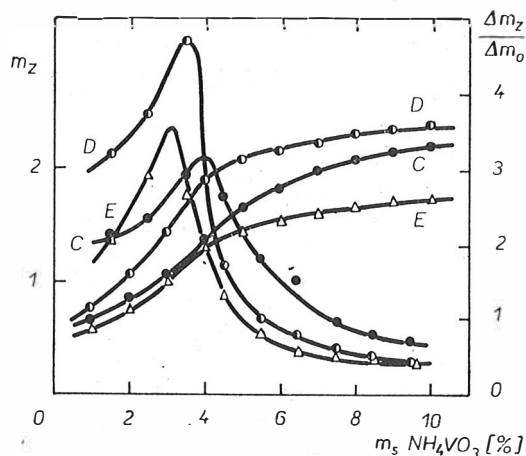


Obr. 2. Závislost obsahu zachyceného vanadu — m_z [%] na obsahu NH_4VO_3 , případně obsahu vanadu v reakční směsi. Význam symbolů A, B je stejný jako na obr. 1. Na obrázku je zakreslena také derivivní křivka $\Delta m_z/\Delta m_0 = f(m_0)$;

m_z [%] — procentový obsah zachyceného vanadu, vztažený na hmotu ZrO_2 ,
 m_0 [%] — procentový obsah vanadu v reakční směsi, vztažený na hmotu ZrO_2 ,
 m_s [%] — procentový obsah NH_4VO_3 v reakční směsi.

je vyjádřena na obr. 2 a 3 přírůstkem množství zachyceného vanadu, odpovídajícímu zvýšení množství vloženého vanadičnanu v reakční směsi o 1 % ($\Delta m_z/\Delta m_0$). Názorně pak to ukazuje jako příklad tab. II, kde jsou uvedeny hodnoty získané na sérii A.

Tyto závislosti mají u sérií A až E prakticky stejný průběh. Všechny vykazují v rozmezí 3 až 4 hmotn. % NH_4VO_3 v reakční směsi maximum. Při vyšším obsahu vloženého NH_4VO_3 se sice zachytí o něco více vanadu v mřížce zirkonu, avšak efektivnost velmi prudce klesá. Zvyšování obsahu vanadičnanu v reakční směsi nad toto optimum tedy sice vede k dalšímu zvyšování absolutního množství zachyceného vanadu, avšak účinnost je velmi malá. Většina vloženého vanadu se tak musí vy-



Obr. 3. Závislost obsahu zachyceného vanadu na obsahu NH_4VO_3 v reakční směsi pro série C, D a E. Význam symbolů je shodný s obr. 2.

Tabulka II

Výsledky z měření série A

Základní směs obsahuje 57,89 % ZrO_2 , m_0 — vnesené množství vanadu do reakční směsi, m_v — vyloučené množství V ze vzorku, m_z — zachycené množství V ve vzorku pigmentu, m_0 v % — vanad vnesený do reakční směsi v % vztahený na ZrO_2 , m_z v % — zachycený vanad v % vztahený na obsah ZrO_2 .

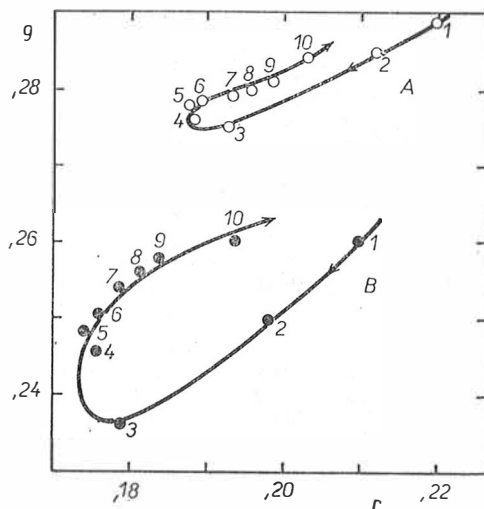
% NH_4VO_3 v reakční směsi	m_0 (mg)	m_v (mg)	m_z (mg)	m_0 [%]	m_z [%]	Δm_z	% V _z = $m_z/m_0 \cdot 100$
1	87	14,8	72,2	0,76	0,63		83
2	174	82,8	91,2	1,53	0,80	0,17	52
3	261	140,8	120,2	2,32	1,05	0,25	46
4	348	188,8	159,2	3,13	1,43	0,38	45
5	435	255,8	179,2	3,96	1,63	0,20	41
6	522	329,0	193,0	4,80	1,77	0,14	37
7	609	408,0	201,0	5,65	1,86	0,09	33
8	696	488,0	208,0	6,53	1,95	0,09	30
9	783	570,0	213,0	7,43	2,02	0,07	27
10	870	652,0	218,0	8,35	2,09	0,07	25

mývat z pigmentu a tím rostou i problémy s regenerací, nebo alespoň odstraňováním vanadu z pracích vod. Nepříliš výrazné zvýšení obsahu zachyceného vanadu při větším obsahu mineralizátoru, zejména fluoridu, ukazuje tab. III. Vyšší obsah těchto mineralizátorů navíc způsobuje zvětšení tvrdosti kalcinátu, které je zvláště u pigmentu z německého ZrO_2 velmi výrazné, a zvětšení nároků na vyluhování pigmentu a na čištění odpadních vod.

Tabulka III

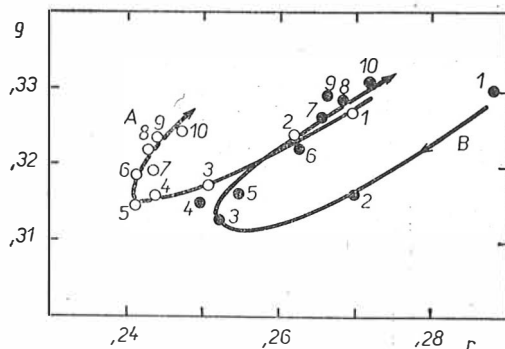
Složení podle předpisu komerčního pigmentu K 20468, zvýšen obsah NH_4VO_3 , NaF a NaCl. Použit buď německý ZrO_2 (označení N), nebo sovětský (označení S). Uváděná procenta jsou hmotnostní a vztahována na obsah ZrO_2 v reakční směsi

Vzorek	Hmotnostní % zachyceného vanadu	
	vztaheno na V v reakční směsi	vztaheno na ZrO_2 v reakční směsi
složení K 20468	N ₀	40,2
	S ₀	39,7
zvýšení obsahu NH_4VO_3 na 18,4 %	N ₁	26,2
	S ₁	24,6
zvýšený obsah NaF na 11,05 %	N ₂	41,6
	S ₂	41,6
zvýšení obsahu NH_4VO_3 na 18,4 % a NaF na 11,05 %	N ₃	28,0
	S ₃	25,6
zvýšení obsahu NH_4VO_3 na 18,4 %, NaF na 11,05 %, NaCl na 32 %	N ₄	29,1
	S ₄	29,1

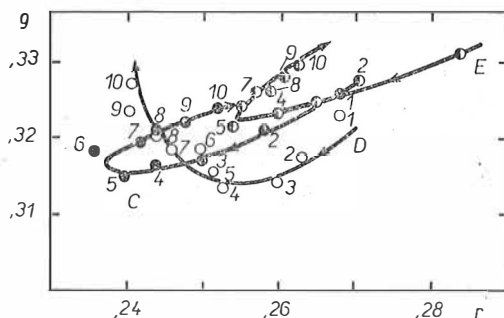


Obr. 4. Barevnost pigmentů série A (předpis K 20468, něm. ZrO_2) a B (předpis K 20468, sov. ZrO_2) v závislosti na obsahu NH_4VO_3 . Čísla označují přímo procentový obsah vanadičnanu v reakční směsi; ○ — série A, ● — série B.

S ohledem na aplikovatelnost pigmentu je rozhodující vliv obsahu zachyceného vanadu na jeho barevnost, popř. na barevnost glazury jím barvené. Ve shodě s prací [1] vykazují pigmenty jak samotné, tak i po aplikaci do glazury, maximum modré složky barvy v okolí 4 hmot. % NH_4VO_3 v reakční směsi. Ukazují to obr. 4, 5 a 6. Charakter závislosti barevnosti samotného pigmentu je demonstrován na obr. 4, a to při složení reakční směsi odpovídající složení používanému při výrobě komerčního pigmentu K 20468. Při ostatních složeních (odpovídajícím sériím C, D, E) je závislost



Obr. 5. Barevnost glazur s pigmenty série A a B v závislosti na obsahu NH_4VO_3 , použitým při přípravě těchto pigmentů. Čísla označují hmotn. % vanadičnanu v reakční směsi, ○ — série A, ● — série B.



Obr. 6. Barevnost glazur s pigmenty série C, D a E v závislosti na obsahu NH_4VO_3 , použitým při přípravě těchto pigmentů. Čísla označují hmotn. % vanadičnanu v reakční směsi; ● — série C, ○ — série D, ● — série E.

zcela obdobná, není zde proto již uváděna. Z obrázku je patrný i značný posun barevnosti pigmentu, připraveného ze sovětského ZrO_2 do modra (snížení zelené složky barvy). Podobný posun, i když zdaleka ne tak výrazný, je vidět také na glazurách, barvených těmito pigmenty (obr. 5). Barevnost pigmentů v glazuře u ostatních sérií je na obr. 6. Všechny závislosti tedy mají podobný průběh — s rostoucím obsahem NH_4VO_3 (asi do 4–5 %) roste intenzita modrého zbarvení až do maxima, další zvyšování obsahu vanadičnanu vede ke snížení sytosti a k posunu barevnosti do zelené oblasti.

Změna molárního poměru $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ se projevuje jak v barevnosti, tak v obsahu zachyceného vanadu. Ukazuje to tab. IV a obr. 7. Snížení obsahu ZrO_2 (vzorky 2—4) ukazuje snížení obsahu zachyceného vanadu, naopak zvýšení (vzorky 5—7) větší procento vázaného vanadu. V souladu s tím znamená nadbytečný SiO_2 spíše „zředování“, a tedy i posun barevnosti směrem k nepestrému bodu (ztrátu sytosti).

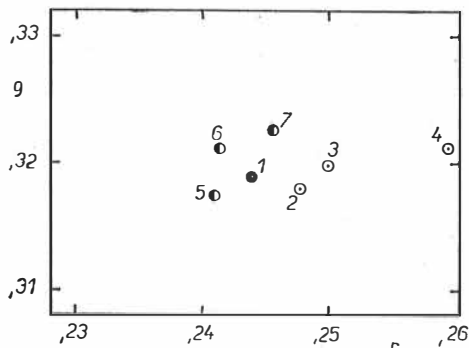
Tabulka IV

Vliv molárního poměru $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ na obsah zachyceného vanadu
Předpis K 20468, německý ZrO_2 . Série G

Číslo vzorku	Molární poměr $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$	Hmotn. % zachyceného V*)	Hmotn. % zachyceného V, vztaženo na ZrSiO_4 **)
1	1 : 1	43,0	1,07
2	1 : 1,1	39,3	0,98
3	1 : 1,2	40,3	1,00
4	1 : 1,3	38,8	0,96
5	1,1 : 1 nebo 1 : 0,91	47,2	1,17
6	1,2 : 1 nebo 1 : 0,83	44,5	1,11
7	1,3 : 1 nebo 1 : 0,77	44,5	1,11

*) vztaženo na množství vanadu v reakční směsi

**) vztaženo na množství ZrSiO_4 v produktu



Obr. 7. Barevnost glazur s pigmenty série G při různých poměrech $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$, použitých při přípravě těchto pigmentů (viz tab. IV); ● — molární poměr $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$; ○ — přebytek SiO_2 , ○ přebytek ZrO_2 , poměr $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ je 1 : 1 (1), 1 : 1,1 (2), 1 : 1,2 (3), 1 : 1,3 (4), 1,1 : 1 (5), 1,2 : 1 (6), 1,3 : 1 (7).

Zvýšený obsah ZrO_2 naopak může vést k zachycení nejen $\text{V}(4^+)$ v mřížce ZrSiO_4 , ale i $\text{V}(5^+)$ v přebytečném ZrO_2 . Pětimocný vanad a ZrO_2 poskytuje žlutý pigment [1], přebytek ZrO_2 proto má za následek posun barvy směrem do zelené barvy. Na obr. 7 je sice uvedena pouze barevnost vzorků pigmentů v glazuře, směr změn barevností je však stejný i u samotného pigmentu.

Vliv podmínek výpalu ukazuje tab. V. Náběh teploty byl ve všech případech stejný — teploty výdrže bylo dosaženo po šesti hodinách rovnoměrným vzestupem.

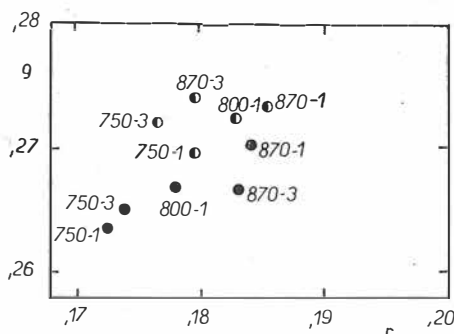
Teplota i doba výdrže je spolu s množstvím zachyceného vanadu v tab. V. S rostoucí teplotou výpalu je vidět výrazný pokles obsahu zachyceného vanadu, a to zvláště u pigmentu připravovaného ze sovětského ZrO_2 . V soulasu s těmito výsledky jsou i barevnosti připravených pigmentů i jimi barvené vzorky glazury (viz obr. 8 a 9).

Tabulka V

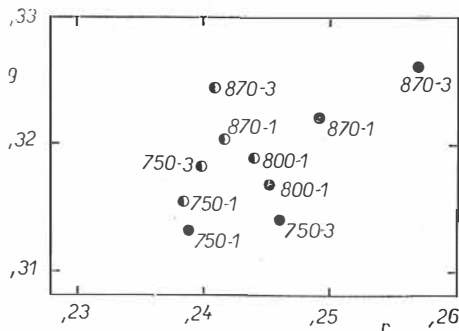
Vliv podmínek výpalu na obsah zachyceného vanadu
Složení reakční směsi podle předpisu K 20468, německý nebo sovětský
 ZrO_2 . Série F.

Teplota výpalu (°C)	Doba výpalu (h)	Hmotn. % zachyceného vanadu*)	
		pigment z něm. ZrO_2	pigment ze sov. ZrO_2
750	1	47,0	48,0
	3	44,5	45,5
800	1	44,0	45,0
	1	40,0	37,0
870	1	40,0	37,0
	3	37,0	35,5

*) procentově vztaženo na vanad obsažený v reakční směsi



Obr. 8. Barevnost pigmentů v závislosti na teplotě a době výpalu. Série A a B. Číslo značí: teplotu °C — dobu v h; ○ — série A — něm. ZrO_2 ; ● — série B — sov. ZrO_2 .



Obr. 9. Barevnost pigmentů v závislosti na teplotě a době výpalu po jejich aplikaci v glazuru. Význam číslic je stejný jako na obr. 8; ○ — série A, něm. ZrO_2 ; ● — série B, sov. ZrO_2 .

Pokud byl k přípravě použit německý ZrO_2 , nejsou rozdíly v barevnosti tak velké, přesto lze pozorovat, že sytější modrý odstín poskytují výpaly při nižší teplotě. Při použití sovětského ZrO_2 je vliv teploty výpalu velmi výrazný. Při teplotě výpalu 750°C je jak u pigmentu samotného, tak i v glazuře barva posunuta směrem k modré, při teplotě 870°C pak naopak směrem k nepestrému bodu. Velké difference v barevnosti glazur a výrazná citlivost na teplotu výpalu ukazují na nižší stálost zbarvení pigmentu.

ZÁVĚR

Výsledky pokusů, při nichž byl sledován vliv složení reakční směsi, druhu základní látky ZrO_2 , poměru $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$, vliv obsahu NH_4VO_3 a podmínek výpalu na obsah vanadu, zachyceného v pigmentu a na jeho barevnost, lze shrnout do těchto bodů:

1. Množství vanadu, které se zachytí v struktuře ZrSiO_4 , bylo při obsahu NH_4VO_3 v reakční směsi cca 4,7 hmotn. %, ve všech případech okolo 45 hmotn. %. Rozdíly mezi jednotlivými předpisy (série A až E) byly velmi malé, výjimkou je pouze předpis podle patentu [15], kdy % zachyceného vanadu bylo o něco vyšší — 53 %. Ve všech případech byl však charakter mineralizátorů stejný (obsah fluoridu).

2. Zvyšování obsahu NH_4VO_3 v reakční směsi vede i ke zvyšování obsahu zachyceného vanadu. Účinnost přídatku NH_4VO_3 je však nejvyšší v oblasti 3—4 hmotn. %. Důvod je patrně v tom, že limitní obsah V , který se do mřížky podle obr. 2 a obr. 3 zachytí, závisí na druhu mineralizátoru, a tím i na mechanismu vzniku pigmentu. Při použitém složení mineralizátoru nezvyšší obsah zachyceného vanadu výrazněji ani zvětšení obsahu samotného fluoridu NaF , ani fluoridu spolu s chloridem. Změny v obsahu složek reakční směsi (především vyšší obsah vanadičnanu) navíc způsobují ztrátu sytosti a změny v odstínu modré barvy jak v samotném pigmentu, tak i po jeho aplikaci v glazuře. Tato okolnost pak vede k představě, že množství vanadu, které se v struktuře ZrSiO_4 může zachytit, je omezeno a že s rostoucím jeho množstvím se zachycuje v malé míře i vanad jiné valence, než je vanad čtyřmocný.

3. Změna poměru $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ od molárního poměru 1 : 1 vede ke zhoršení barevnosti. Obsah zachyceného vanadu je pak při poměru $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2 < 1$ nižší, při opačném poměru naopak vyšší. První případ odpovídá zředňování směsi oxidem křemičitým, druhý případ souvisí s možností zachycování i $\text{V}(5^+)$ na oxidu zirkoničitém.

4. Větší sytost modrého zbarvení jak pigmentu samotného, tak i v glazuře a vyšší obsah zachyceného vanadu byl pozorován po výpalu při poměrně nižší teplotě (750°C). Vyšší teplota výpalu pigmentu zhoršuje jak jeho barevnost, tak i obsah zachyceného vanadu. Tento vliv teploty a doby výpalu je zvláště výrazný u pigmentu ze sovětského oxidu zirkoničitého a ukazuje na nižší stabilitu jeho zbarvení.

Literatura

- [1] Batchelor R. W.: Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 73, 297 (1974).
- [2] Booth F. T., Peel G. N.: Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 61, 359 (1962).
- [3] Demiray T., Math D. K., Hammel F. A.: J. Amer. Ceram. Soc. 53, 1 (1970).
- [4] Eppler R. A.: J. Amer. Ceram. Soc. 53, 457 (1970).
- [5] Matkovich V. I., Corbett P. M.: J. Amer. Ceram. Soc. 44, 128 (1961).
- [6] Shaw K.: *Ceramic Colours and Pottery Decoration*. Mac Laren and Sons Ltd, London 1968.
- [7] Shannon R. D.: Acta Cryst. A 32, 751 (1976).
- [8] Šolc Z., Fuchs E., Sigmundová V.: Sborník vědeckých prací VŠCHT Pardubice 38, 91 (1978).
- [9] USA pat. 3, 025, 178 (1962), Brit. pat. 969, 854 (1964).
- [10] Brit. pat. 1, 121, 814 (1968).
- [11] Kvapil J., Hnízdil J., Příhoda E.: Silikáty 18, 133 (1974).

- [12] Kvapil J., Hnizdil J., Šolc Z., Příhoda E., Koloc M.: Silikáty 21, 33 (1977).
- [13] Brugger W.: Prospekt fy Goldschmidt A. G. Essen, NSR, č. 5 (1968).
- [14] USA pat. 3, 573, 080 (1971), Brit. pat. 1, 230, 076 (1971).
- [15] Brit. pat. 1, 181, 494 (1970).
- [16] Vaněk J.: Príspevek k technologii modrého zirkonového pigmentu. Diplomní práce VŠCHT, katedra anorganické technologie, Pardubice 1978.

К ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ПИГМЕНТА НА БАЗЕ ZrO_2 И TiO_2 , МОДИФИЦИРОВАННОГО ВАНАДИЕМ

Зденек Шолыц, Йозеф Ванек, Эдуард Фукс⁺

Химико-технологический институт, Пардубице

+Монокристаллы, Турное

В работе приводятся результаты измерения содержания ванадия в экстрактах синего циркониевого пигмента. Приводимое содержание ванадия показывает степень его задержания в решетке $ZrSiO_4$, образующейся при синтезе пигмента.

Содержание экстрагированного, или, наоборот, задержанного ванадия определяли аналитическим путем в зависимости от условий приготовления пигмента. При обычном содержании NH_4VO_3 в реакционной смеси 4,7 % по весу задерживается приблизительно 45 % ванадия. При более низком содержании NH_4VO_3 в реакционной смеси задерживается гораздо меньшая доля процентного количества вложенного ванадия; наоборот, при более высоком содержании ванадия, изображенная на рис. 2 и 3 отношение $\Delta m_z/\Delta m_0$ является наиболее высокой именно в области 3—4 % по весу NH_4VO_3 . В этой области также цветность как до его применения, так и после него в глазури является наилучшей, т. е. наиболее насыщенной и близкой синему цвету (рис. 4 и 5).

Максимальное содержание задержанного ванадия практически не повышается ни значительным изменением содержания NaF , или $NaCl$ (табл. III). Изменения в отношении $ZrO : SiO_2$ проявляются как в цветности (рис. 7), так и в содержании задержанного ванадия (табл. IV).

Проявляются также температурные условия обжига а именно резко тогда, когда получали пигмент из советской ZrO_2 (табл. V, рис. 8 и 9). Имея в виду более высокое содержание задержанного содержания ванадия и лучшую цветность, можно рекомендовать обжиг при температуре несколько ниже 800 °C (напр. 750 °C).

Рис. 1. Зависимость содержания ванадия, задержанного в решетке пигмента при пересчете на вложенный в реакционную смесь ванадий (v_z — % по весу), на количество ванадата в реакционной смеси (% по весу NH_4VO_3); x — серия А — норма К 20468, герм. ZrO_2 , $\circ$ — серия В — норма К 20468, совет. ZrO_2 , $\bullet$ — серия С — норма Гольдшмидт [13], герм. ZrO_2 , $\bullet$ — серия D — США патент [14], герм. ZrO_2 , Δ — серия E — Великобритания патент [15], герм. ZrO_2 .

Рис. 2. Зависимость содержания задержанного ванадия — m_z % от содержания NH_4VO_3 (или содержания ванадия) в реакционной смеси; x — серия А — норма К 20468, герм. ZrO_2 , $\circ$ — серия В — норма К 20468, совет. ZrO_2 . На рис. приводится также кривая деривации $\Delta m_z/\Delta m_0 = f(m_0)$, где m_z [%] — процентное содержание задержанного ванадия при пересчете на вес ZrO_2 , m_0 [%] — процентное содержание ванадата в реакционной смеси при пересчете на вес ZrO_2 , m_0 % NH_4VO_3 — процентное содержание ванадата в реакционной смеси.

Рис. 3. Зависимость содержания задержанного ванадия от содержания NH_4VO_3 в реакционной смеси для серий С, D и E; $\bullet$ — серия С — норма Гольдшмидт [13], герм. ZrO_2 , $\circ$ — серия D — США патент [14], герм. ZrO_2 , Δ — серия E — Великобритания патент [15], герм. ZrO_2 .

Рис. 4. Цветность пигмента серии А (норма К 20468, герм. ZrO_2) и В (норма К 20468, совет. ZrO_2) в зависимости от содержания NH_4VO_3 . Числа обозначают процентное содержание ванадата в реакционной смеси; $\circ$ — серия А, $\bullet$ — серия В.

- Рис. 5. Цветность глазурей с пигментами серий А и В в зависимости от содержания NH_4VO_3 , применяемого при приготовлении упомянутых пигментов. Числа обозначают % по весу ванадата в реакционной смеси; о — серия А, ● — серия В.
- Рис. 6. Цветность глазурей с пигментами серий С, D, Е в зависимости от содержания NH_4VO_3 , применяемого при приготовлении упомянутых пигментов. Числа обозначают % по весу ванадата в реакционной смеси; ● — серия С, о — серия D, ○ — серия Е.
- Рис. 7. Цветность глазурей с пигментами серии G при разных отношениях $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$, применяемых при приготовлении упомянутых пигментов (см. табл. IV); ● — молярное отношение $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2 = 1:1$, о — избыток SiO_2 , ○ — избыток ZrO_2 , отношение $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$ 1:1 (1), 1:1,1 (2), 1:1,2 (3), 1:1,3 (4), 1,1:1 (5), 1,2:1 (6), 1,3:1 (7).
- Рис. 8. Цветность пигментов в зависимости от температуры и времени обжига. Серии А и В. Числа обозначают: температуру °C — время в часах; ○ — серия А — герм. ZrO_2 ; о — серия В — совет. ZrO_2 .
- Рис. 9. Цветность пигментов в зависимости от температуры и времени обжига после их применения в глазури. Числа обозначают: температуру °C — время в часах; о — серия А, герм. ZrO_2 ; ● — серия В, совет. ZrO_2 .

A CONTRIBUTION TO THE TECHNOLOGY OF PREPARATION OF A VANADIUM-MODIFIED CERAMIC PIGMENT BASED ON ZrO_2 AND SiO_2

Zdeněk Šolc,*) Josef Vaněk,*) Eduard Fuchs**)

*)Institute of Chemical Technology, Pardubice

**)Monokrystal, National Corporation, Turnov

The results of determination of vanadium content in extracts from blue zirconium pigments are described. This vanadium content is a measure of its retention in the ZrSiO_4 lattice being formed during the pigment synthesis.

The content of extracted or retained vanadium was determined analytically in terms of the conditions of pigment preparation. At the usual content of NH_4VO_3 of 4.7 % by wt. in the reaction mixture, about 45 % vanadium is retained. At a lower NH_4VO_3 content in the reaction mixture a much higher percentage of the vanadium introduced is retained, while at a higher content the proportion is lower (even less than 25 %). This course (Fig. 1) was virtually identical for all the five series differing solely in the mineralizer composition or in the content of the ZrO_2 oxide (Table I). However, the effectiveness of vanadium retention expressed in Figs. 2 and 3 by the $\Delta m_z/\Delta m_0$ ratio is highest in the region of 3—4 % by weight of NH_4VO_3 . It is also this region where the colority of the pigment alone as well as after its application in glaze is optimal, that is fullest and best approaching the blue colour (Figs. 4 and 5).

The maximum content of retained vanadium is virtually not raised even when the content of NaF or NaCl has been considerably changed (Table III). The changes in the $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$ ratio have an effect on colority (Fig. 7) as well as on the content of retained vanadium (Table IV).

The temperature conditions of firing are likewise significant, especially when the pigment has been prepared from ZrO_2 of Soviet provenience (Table V, Figs. 8 and 9). In view of the higher content of retained vanadium and of the more favourable colority, firing at temperatures mildly below 800 °C may be recommended (e.g. 750 °C).

Fig. 1. Vanadium content retained in the pigment lattice in terms to vanadium introduced into the reaction mixture (v_z — % by weight) vs. the amount of vanadate (V) in the reaction mixture (% by weight of NH_4VO_3); × series A—formulation K 20468, German ZrO_2 , о series B—formula K 20468, Soviet ZrO_2 , ● series C—formula by Goldschmidt [13], German ZrO_2 , ○ series D—USA Patent [14], German ZrO_2 , △ series E—British Patent [15], German ZrO_2 .

Fig. 2. Vanadium content retained in the pigment — m_z [%] in the relation to the content of NH_4VO_3 in the reaction mixture. The significance of symbols A, B is the same as in Fig. 1. The differential curve $\Delta m_z/\Delta m_0 = f(m_0)$ is also plotted in the diagram;
 m_z [%] — content of retained vanadium in % related to ZrO_2 weight,
 m_0 [%] — vanadium content in % in the reaction mixture related to ZrO_2 weight,
 m_0 [%] — vanadate (V) content in % in the reaction mixture.

- Fig. 3. Vanadium content retained in the pigment — m_2 [%] in the relation to the content of NH_4VO_3 in the reaction mixture for the series C, D and E. The significance of symbols is identical with Fig. 2.
- Fig. 4. The colority of series A pigments (formula K 20468, German ZrO_2) and B (formula K 20468, Soviet ZrO_2) in terms of NH_4VO_3 content. The numerals designate directly the vanadate (V) content in % in the reaction mixture;
○ — series A, ● — series B.
- Fig. 5. The colority of glazes with series A and B pigments in terms of NH_4VO_3 content used in preparation of the pigments. The numerals designate the content of vanadate [%] by weight in the reaction mixture;
○ — series A, ● — series B.
- Fig. 6. The colority of glazes with series C, D and E pigments in terms of NH_4VO_3 content employed in the preparation of the pigments. The numerals designate the content of vanadate (V) in % by weight in the reaction mixture;
● — series C, ○ — series D, ◐ — series E.
- Fig. 7. The colority of glazes with series G pigments at various ratios of $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ used in the preparation of the pigments (cf. Table IV);
● — molar ratio $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$; ○ — excess SiO_2 , ◐ — excess ZrO_2 ; the ratio $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ is 1 : 1 (1), 1 : 1.1 (2), 1 : 1.2 (3), 1 : 1.3 (4), 1.1 : 1 (5), 1.2 : 1 (6), 1.3 : 1 (7).
- Fig. 8. The colority of pigment in terms of temperature and time of firing. Series A and B. The numerals designate temperature in °C—time in hours;
○ — series A—German ZrO_2 , ● — series B—Soviet ZrO_2 .
- Fig. 9. The colority of pigments in terms of temperature and time of firing after their application in glaze. The significance of numerals is the same as in Fig. 8;
○ — series A, German ZrO_2 ; ● — series B, Soviet ZrO_2 .