

## PŘÍPRAVA MODRÉHO KERAMICKÉHO PIGMENTU TYPU $Zr_{1-x}V_xSiO_4$

MIROSLAV TROJAN, ZDENĚK ŠOLC

Vysoká škola chemickotechnologická, 532 10 Pardubice

Došlo 25. 3. 1983

*Byla zhodnocena bilance vanadu a jednotlivých složek mineralizátorů (fluoridů, chloridů, sodíkových iontů) při přípravě pigmentu zirkonového typu ze tří různých oxidů zirkoničitých, v závislosti na teplotě výpalu výchozí směsi. Množství sledovaných komponent vyloužitelná z výpalků, v porovnání s jejich obsahy zachycenými ve struktuře vznikajícího křemičitanu zirkoničitého, ukazují na jejich značné tékání během výpalu. Molární poměry iontů zachycených v křemičitanu umožňují vysvětlit jejich vazbu formou substitučních poruch v zirkonové struktuře.*

### ÚVOD

Modrý keramický pigment typu  $Zr_{1-x}V_xSiO_4$  se zirkonovou strukturou se připravuje výpalem směsi základních výchozích oxidů  $ZrO_2$  a  $SiO_2$ , mineralizátoru (nejčastěji NaF, NaCl) a  $V_2O_5$  popř.  $NH_4VO_3$ . Ve vznikající zirkonové struktuře pigmentu se zachycuje část vanadu ve čtyřmocné formě [1, 2] a zbarvuje jinak bezbarvý křemičitan do sytě modrého odstínu. Část vanadu se v pigmentu nezachytí, zůstává v pětímocné formě a váže část sodných iontů z mineralizátoru za tvorby rozpustných sloučenin typu vanadičnanu sodného [4]. Existuje však ještě další část vanadu, která zejména při vyšších teplotách ve formě různých halogenidů ze směsi vytékává. Tento podíl vanadu byl v dosavadních pracích [1, 3] zanedbáván a vanad zabudovaný do struktury pigmentu byl určován jen z jeho vyloužitelného podílu, dopočetem na celkový obsah vanadu ve výchozí směsi [3]. Proto byl v práci, vedle vyloužitelného podílu vanadu, stanovován i skutečný obsah vanadu zachyceného v pigmentu, po jeho rozložení a převedení do roztoku. Pro doplnění představ o struktuře pigmentu se ukázalo významné provedení bilancí jednotlivých složek mineralizátoru ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ), kdy byly stanovovány opět nejen jejich vyloužitelné podíly, ale i podíly zachycené v zirkonové struktuře pigmentu. Výsledky jednotlivých bilancí byly rovněž porovnávány se stanoveným stupněm zreagování výpalků na křemičitan zirkoničitý [6]. Byly sledovány také další fyzikálně chemické vlastnosti výpalků i čistých pigmentů, které měly přispět k vysvětlení nestejné kvality pigmentů při použití různých výchozích oxidů zirkoničitých a k objasnění některých otázek struktury pigmentu tohoto typu.

### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### Vlastnosti použitých oxidů zirkoničitých

Jako základní výchozí suroviny k syntéze pigmentu bylo použito tří druhů oxidů zirkoničitých, z nichž dva jsou z dodávek pro technologii pigmentů —  $ZrO_2-7$  firmy Goldschmidt (dále značený jako  $ZrO_2-NSR$ ) a sovětský oxid  $CRO-1$  ( $ZrO_2-SSSR$ ). Třetí oxid je dodáván z Velké Británie ( $ZrO_2-Brit.$ ) pro výrobu elektrokeramiky, takže bylo možno očekávat jeho vyšší čistotu. Přestože parametry udávané

dodavateli jsou u obou oxidů dovezených pro pigmentářské použití velice blízké, nebyla kvalita z nich připraveného modrého zirkonového pigmentu rovnocenná. Proto byly nejprve u všech třech oxidů stanoveny a porovnávány fyzikální a chemické vlastnosti [2].

Při zanedbání obsahu hafnia, které v přítomném množství nemá na pigmentářské použití oxidů výraznější vliv, byla analytickým rozbořem stanovena čistota u  $ZrO_2$ -NSR 97,7 hmotn. %, u  $ZrO_2$ -SSSR 96,1 % a v případě  $ZrO_2$ -Brit. 98,3 %. Obsah jednotlivých nečistot byl ve většině případů (Ti, Ca, Fe, Mg, Al, Na) u všech oxidů velmi nízký (méně než 0,1 %), nebo alespoň podobný (Si 0,5—1 %) a z pigmentářského hlediska prakticky zanedbatelný. Významný se však ukázal poměrně vysoký obsah fosforu v sovětském oxidu 0,980 % ( $ZrO_2$ -NSR 0,013 %,  $ZrO_2$ -Brit. 0,086 %), který snižoval reaktivitu tohoto oxidu a negativně ovlivňoval kvalitu z něho připraveného pigmentu [2].

Sledování fyzikálních vlastností oxidů zirkoničitých ukázalo, že v případě oxidu dováženého z NSR jde o jemnozrnné, tvarově dobře vyvinuté krystalky čistěného minerálu baddeleyitu s vnitřně však částečně poruchovou mřížkou v jednodlonné soustavě. Druhé dva oxidy jsou synteticky připravené z jiného zirkoničitého minerálu, pravděpodobně zirkonu. Jejich částice mají charakter nepravidelných shluků částíček drobnějších, se špatně vyvinutou strukturou v jednodlonné soustavě. Granulometrické složení [2, 7] všech tří oxidů je přitom téměř srovnatelné (95 hmotn. % představují částice s velikostí do 30  $\mu$ m). Úvodní experimenty ukázaly, že vliv vlastností druhého výchozího oxidu —  $SiO_2$  — na průběh reakce tvorby pigmentu i na jeho kvalitu je v porovnání s vlivem  $ZrO_2$  nepatrný; v práci byl používán jeden druh tohoto oxidu — dovážený pro pigmentářské účely z NSR [2].

### Příprava výpalků pigmentů

Vzorky výpalků k rozborům byly získány kalcinací základních výchozích směsí, připravených s použitím jednotlivých oxidů zirkoničitých se složením uvedeným v tab. I., které je obdobou složení používaných při technologii výroby tohoto pigmentu; množství vanadičnanu amonného ve výchozí směsi odpovídá jeho optimálnímu obsahu stanovenému v dřívější práci [3].

Tabulka I

Složení základních výchozích směsí pro přípravu pigmentu

$ZrO_2$ (NSR, SSSR, Brit.)	55,15 hmotn. %	37,84 mol %
$SiO_2$	27,52 hmotn. %	38,73 mol %
NaF	3,15 hmotn. %	6,34 mol %
NaCl	9,45 hmotn. %	13,67 mol %
$NH_4VO_3$	4,73 hmotn. %	3,42 mol %

Výchozí složky byly smíseny a vždy stejným způsobem po dobu 15 minut homogenizovány v achátové třecí misce. Vzorky s přesně stanovenou hmotností (okolo 20 g), volně sypané v platinových kelímcích, byly při 15ti různých teplotách v intervalu 600—1350 °C vypalovány v elektrické odporové peci (náběh teploty 10 °C/min) s výdrží na příslušné teplotě po dobu 300 minut. Po zchladnutí byl stanovován úbytek hmotnosti vzorku kalcinací.

### Vyluhování výpalků a rozklad pigmentů k analýzám

Výpalky byly pro stanovení vyloužitelných podílů vanadu a složek mineralizátoru ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ) vyluhovány třístupňově. V prvních dvou stupních byly vyluhovány za varu 2×200 ml destilované vody; takto byl vyloužen prakticky

veškerý v pigmentu nezachycený vanad, který při kalcinaci přešel na sloučeninu typu vanadičnanu sodného [3] a část složek mineralizátoru. Ve třetím stupni bylo aplikováno loužení 30%ní  $HNO_3$  za horka, nutné k vyloužení zbytků složek mineralizátoru nezachycených v pigmentu; ty totiž při výpalu zreagovaly s částí oxidu křemičitého zbylého ve směsi [2] a loužení vodou pak podléhaly jen částečně.

Ke stanovení podílů zachyceného vanadu a jednotlivých složek mineralizátoru v již vyloužených vzorcích výpalků (pigmentech) byly tyto nejprve rozkládány a převedeny do roztoku. V případě stanovení obsahu vanadu a halogenidů bylo použito rozkladu alkalicko-oxidačním tavením části vzorku ve stříbrném kelímku při 550 °C [9]. Po skončeném tavení byl obsah kelímku vyloužen destilovanou vodou za horka a výluh zneutralizován [2]. Ke stanovení podílu sodíkových iontů zachycených v pigmentu byl použit rozklad pomocí boritanu lithného v platinovém kelímku při 800 °C [2]; po rozkladu byl obsah kelímku loužen za horka 20%ní  $HCl$ .

#### Analytická stanovení podílů vanadu a jednotlivých složek mineralizátoru

Ke stanovení vyloužitelných podílů vanadu ( $V_v$ ) ve vodných výluzích resp.  $Na^+$  iontů ve vodných a kyselinových výluzích ( $Na_v$ ) a ke stanovení jejich zachycených podílů ( $V_z$ ,  $Na_z$ ) v kyselinových výluzích rozkladných produktů po rozkladu pigmentů tavením, bylo použito metody atomové absorpční spektrofotometrie [2].

Vyloužitelné podíly  $F^-$  ( $F_v$ ) byly stanovovány ve vodných a  $HNO_3$  výluzích pomocí selektivní fluoridové elektrody CRYTUR 09–17 [2]. Podle očekávání se ukázalo, že podíl fluoridů zachycených v pigmentech ( $F_z$ ) nelze stanovit přímo pomocí fluoridové elektrody v suspenzích po loužení rozkladných produktů alkalicko-oxidačního tavení pigmentů, neboť se v nich částečně váží a stanovení unikají. Proto byl z těchto suspenzí veškerý fluor nejprve vydestilován metodou podle Huckbaya a Calkinse [10] a až v destilátu byl stanovován podíl  $F_z$  selektivní elektrodou.

Při bilancích chloridových iontů byl nejprve ve vodných a  $HNO_3$  výluzích výpalků stanoven argentometricky (v neutrálním prostředí) [11] jejich vyloužitelný podíl  $Cl_v$ . Po rozkladu vzorku tavením byly opět argentometricky [11], ve zneutralizovaných a zfiltrovaných výluzích rozkladných produktů, stanoveny chloridové ionty zachycené v pigmentech  $Cl_z$ .

Vyloužitelné podíly jednotlivých složek z výpalků ( $V_v$ ,  $F_v$ ,  $Cl_v$ ,  $Na_v$ ) i jejich podíly zachycené v pigmentech ( $V_z$ ,  $F_z$ ,  $Cl_z$ ,  $Na_z$ ) byly vyjádřeny v procentech z množství těchto složek vzatých do výchozích směsí.

#### Další fyzikálně-chemické metody použité k hodnocení pigmentů

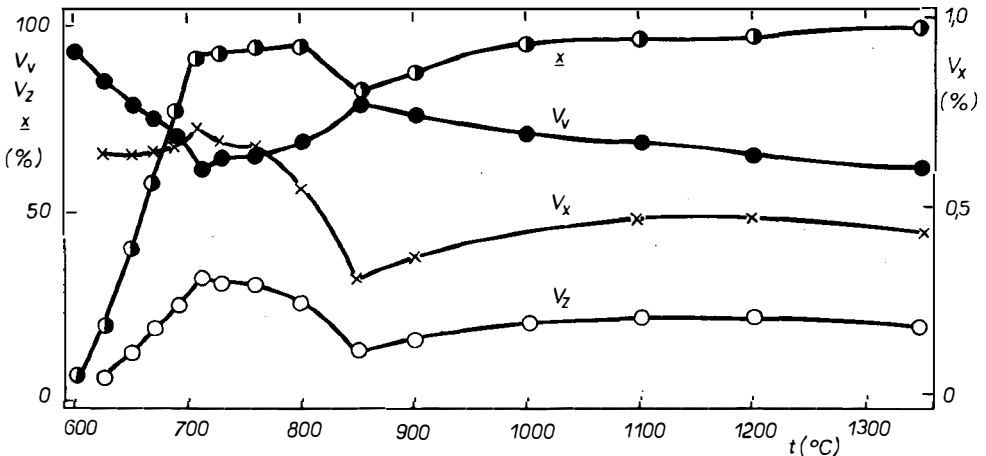
U vyloužených, promytých a usušených vzorků výpalků (pigmentů) byla také posuzována jejich barevnost měřením souřadnic  $r$ ,  $g$ ,  $b$  [8] pomocí spektrálního kolometru SPEKOL s remisním nástavcem R 45/0. Dále byla u všech těchto vzorků stanovována jejich zreagovanost na zirkonový pigment  $x$  (%), vypracovanou analytickou metodou založenou na opakovaném loužení vzorků za horka směsí kyselin  $HF$  a  $H_2SO_4$  [6]. Tyto hodnoty představující obsah  $ZrSiO_4$  ve vodou a  $HNO_3$  vyloužených vzorcích, umožnily vyjádřit skutečné obsahy jednotlivých složek zachycených v pigmentech jako % z hmotnosti křemičitanu ( $V_x$ ,  $F_x$ ,  $Cl_x$ ,  $Na_x$ ).

## VÝSLEDKY A DISKUSE

## Bilance vanadu

Stanovené hodnoty  $V_v$ ,  $V_z$ ,  $V_x$  spolu se zreagovaností pigmentů  $x$  při jednotlivých teplotách výpalu jsou pro jednotlivé výchozí  $ZrO_2$  znázorněny na obr. 1–3.

U výpalků ze  $ZrO_2$ -NSR (obr. 1) roste podíl zachyceného vanadu (přítom klesá  $V_v$ ) s rostoucí teplotou výpalu až do oblasti teplot 700–760 °C, kdy je dosaženo maximální hodnoty  $V_z$ . Skutečný obsah vanadu v zirkonové struktuře pigmentu



Obr. 1. Bilance vanadu ve výpalcích v závislosti na teplotě jejich výpalu, při přípravě modrého zirkonového pigmentu ze  $ZrO_2$ -NSR;

$V_v$  — vanad vyloužitelný z výpalků jako podíl [hmotn. %] z jeho celkového množství ve výchozí směsi,

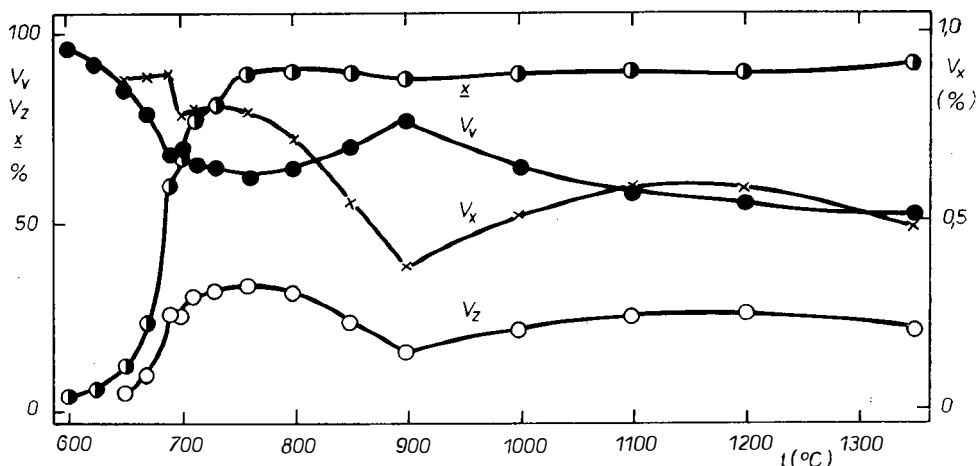
$V_z$  — vanad zachycený v pigmentu jako podíl [hmotn. %] z jeho celkového množství ve výchozí směsi,

$V_x$  — skutečný obsah vanadu zachyceného v pigmentu [hmotn. %] vztažený na obsah  $ZrSiO_4$ ,  
 $x$  — zreagovanost pigmentu [hmotn. %] jako obsah  $ZrSiO_4$  v pigmentu.

( $V_x$ ) je maximální v poměrně široké teplotní oblasti 650–760 °C a činí 0,65–0,67 hmotn. %; mírné lokální maximum při 710 °C na křivce  $V_z$  a  $V_x$  souvisí pravděpodobně s částečnou tvorbou mezproduktu divanadičnanu zirkoničitého, která při této teplotě nastává [2]. Zreagovanost výpalků je do teploty 680–700 °C nízká a jsou příliš „zředěny“ nezreagovanými podíly zirkoničité a křemičité složky z výchozí směsi, což snižuje sytost jejich modrého barevného odstínu (obr. 4). Teploty vhodné k výpalu pigmentu ze  $ZrO_2$ -NSR proto leží v oblasti 710–760 °C. Při vyšších teplotách výpalu  $V_z$  a  $V_x$  klesá až k minimu při 850 °C, což souvisí se změnou řídicího mechanismu reakcí tvorby  $ZrSiO_4$  [2, 4, 7]. Do teploty 850 °C převládá mechanismus přenosu křemičité složky v podobě kapalné fáze taveniny alkalického křemičitanu [7, 12], kdežto při vyšších teplotách je dominující transport v plynné fázi v podobě  $SiX_4$  [5, 7, 12]. Obdobně je tomu s přenosem složky obsahující vanad; při nižších teplotách je to převážně kapalná fáze sklovité taveniny sodnovanadičnanových bronzů [4] a až při vyšších teplotách přechází do fáze plynné v podobě halogenidů vanadylu [4, 5] (s tím také souvisí vzrůstající ztráty vanadu). První mechanismus je pak pro zabudování V ( $4^+$ ) iontů do vznikající

zirkonové mřížky výhodnější. Přispívá k tomu i skutečnost, že reakce tvorby pigmentu probíhá při nižších teplotách znatelně pomaleji [4] než při teplotách nad  $850-900\text{ }^\circ\text{C}$ ; od těchto teplot se již hodnoty  $V_z$  a  $V_x$  nemění tak výrazně. Barevnosti výpalků se od svého maxima modrého odstínu při  $730-760\text{ }^\circ\text{C}$  částečně posunují zpět k bílému nepestrému bodu. Tento posun barevnosti hodnotám  $V_z$  a  $V_x$  již příliš neodpovídá, neboť pokračuje po překročení jejich minim (při  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ) dále, kdy již tyto hodnoty naopak mírně stoupají. Za vysokých teplot tvorby pigmentu se tedy zřejmě do něho zachycuje i vanad ve formě  $V(5^+)$ , neboť značná část halogenidové složky mineralizátoru (obr. 5 a 6), podporující přechod  $V$  do čtyřmocné formy, ze směsi již vytékala. Potvrzuje to i mírný posuv barevnosti výpalků k zeleným odstínům [2].

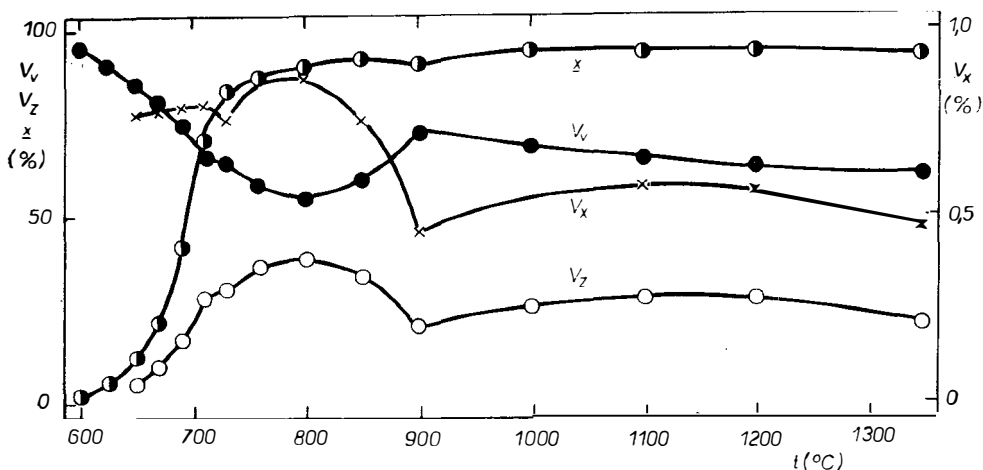
Bilance vanadu ve výpalcích pigmentu ze  $ZrO_2$ -SSSR (obr. 2) ukázaly, že v oblasti teplot do  $700\text{ }^\circ\text{C}$  došlo ke zvýšenému zachycování  $V$  ve výpalcích, jež je zřejmě způsobeno poměrně vysokým obsahem fosforečné nečistoty ve výchozím



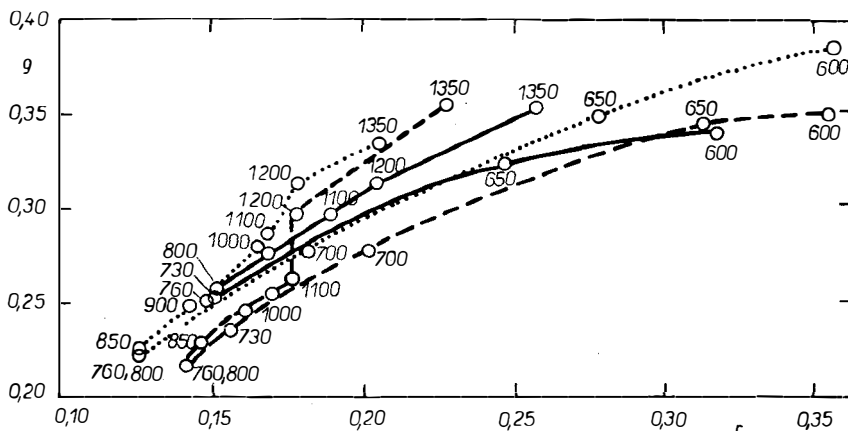
Obr. 2. Bilance vanadu ve výpalcích v závislosti na teplotě jejich výpalu při přípravě pigmentu ze  $ZrO_2$ -SSSR. Význam symbolů stejný jako na obr. 1.

oxidu. Ta váže část  $V$  do vodou nevyložitelného meziproductu, přičemž se na barevnosti výpalku neprojevuje (při teplotách nad  $700\text{ }^\circ\text{C}$  se meziproduct rozpadá [2]). Barevnost výpalků ze sovětského oxidu (obr. 4) proto při teplotách do  $700\text{ }^\circ\text{C}$  neodpovídá poměrně vysokým hodnotám  $V_z$  a  $V_x$ . V oblasti teplot  $730-760\text{ }^\circ\text{C}$  činí hodnoty  $V_x$   $0,72-0,80\%$  a jsou vyšší než u pigmentu ze  $ZrO_2$ -NSR; barevnosti výpalků jsou pak více posunuty do modré oblasti. Při teplotě  $900\text{ }^\circ\text{C}$  se mění řídicí mechanismus tvorby pigmentu, kdy jsou hodnoty  $V_z$  a  $V_x$  minimální; vzhledem k vlastnostem oxidů je změna mechanismů u sovětského (i britského) oxidu posunuta o  $50\text{ }^\circ\text{C}$  výše než u oxidu z NSR. Při vysokých teplotách výpalu se u sovětského oxidu ukazují nejvyšší ztráty na vanadu ( $100 - V_z - V_v$ ) v důsledku tékání jeho meziproductů. Vlivem zvýšeného obsahu fosforu v tomto oxidu, který se do struktury pigmentu rovněž zachycuje, vykazují výpalky mírně načervenalý odstín [16]. Ten mizí při teplotách výpalu nad  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , kdy je fosforečná složka ze směsi vytěsňována oxidem křemičitým [4] a barevnost výpalků se tak vyrovnává výpalkům z druhých dvou oxidů.

Z bilance vanadu ve výpalcích ze  $ZrO_2$ -Brit. (obr. 3) vyplývá, že hodnoty  $V_z$  a  $V_x$  jsou v celé oblasti teplot u tohoto oxidu zřetelně nejvyšší. Hodnota  $V_x$  je při teplotách 760–800 °C více než 0,85 %, což odpovídá i nejvyšší sytosti modrého odstínu výpalků. Ztráty na vanadu ( $100 - V_v - V_z$ ) následkem těkání jeho meziproduktů jsou u výpalků ze  $ZrO_2$ -Brit. znatelně nejvyšší.



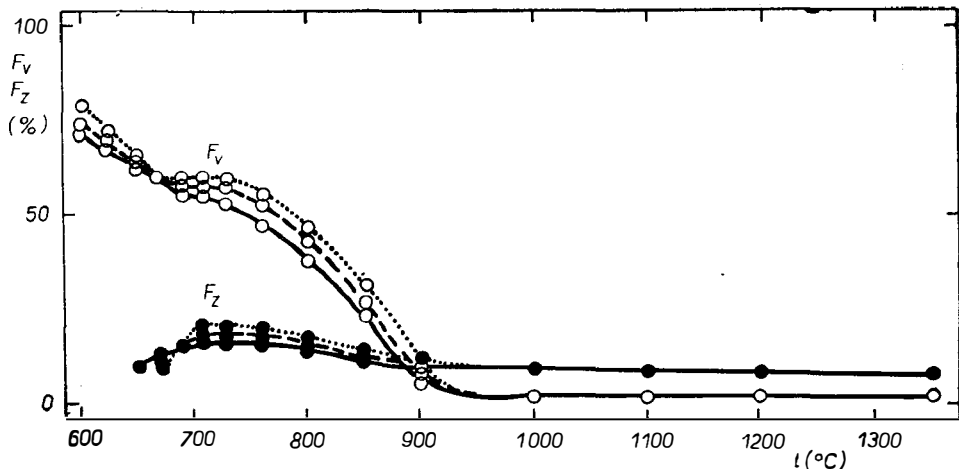
Obr. 3. Bilance vanadu ve výpalcích v závislosti na teplotě jejich výpalu při přípravě pigmentu ze  $ZrO_2$ -Brit. V ýznam symbolů stejný jako na obr. 1.



Obr. 4. Barevnosti modrých zirkonových pigmentů připravených z jednotlivých  $ZrO_2$  výpalem na teploty 600–1350 °C.  
Plná čára —  $ZrO_2$ -NSR, čárkovaná —  $ZrO_2$ -SSSR, tečkovaná —  $ZrO_2$ -Brit.

### Bilance složek mineralizátoru

Bilance fluoridových iontů (obr. 5) ukazují, že už od teploty 600 °C dochází k jejich částečnému vytěkávání ze směsi ( $F_v + F_z < 100$ ) ve formě  $SiF_4$  popř.  $VOF_2$  [2, 3]. Při teplotách 750–800 °C jejich těkání silně vzrůstá a při teplotě



Obr. 5. Bilance fluoridových iontů ve výpalcích v závislosti na teplotě jejich výpalu při přípravě modrého zirkonového pigmentu z jednotlivých  $ZrO_2$ .

Plná čára —  $ZrO_2$ -NSR, čárkovaná —  $ZrO_2$ -SSSR, tečkovaná —  $ZrO_2$ -Brit.;

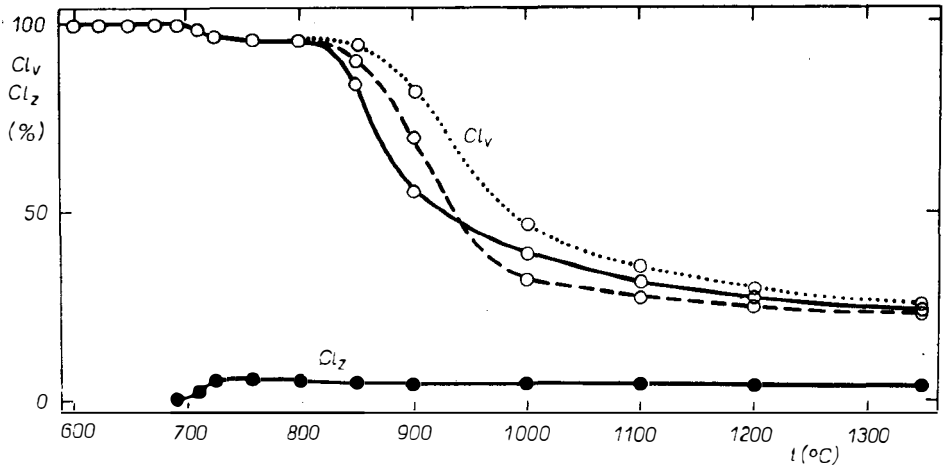
$F_v$  — podíl  $F^-$  vyloužitelný z výpalku [hmotn. %] z celkového množství  $F^-$  ve výchozí směsi,  $F_z$  — podíl  $F^-$  zachycený v pigmentu [hmotn. %] z celkového množství  $F^-$  ve výchozí směsi.

1000 °C uniká ze směsi téměř 90 %  $F^-$  (asi 1,3 % z hmotnosti výchozí směsi). Od teplot výpalu nad 650 °C byl zjištěn určitý podíl  $F^-$ , který se zachycuje ve vznikajícím zirkonovém pigmentu ( $F_z$ ). U výpalků z jednotlivých  $ZrO_2$  jsou zejména při teplotách do 900 °C patrné určité rozdíly v hodnotách  $F_v$  a  $F_z$ , což souvisí s tím, že  $F^-$  uniká ze směsi zejména v průběhu reakce tvorby pigmentu, jež nastává pro  $ZrO_2$ -NSR při teplotě nejnižší a pro  $ZrO_2$ -Brit. při teplotě nejvyšší. Při výpalu v teplotním rozmezí 700–800 °C jsou hodnoty  $F_z$  téměř stálé a skutečný obsah  $F^-$  v zirkonové mřížce křemičitanu ( $F_x$ ) je nejvyšší pro pigment ze  $ZrO_2$ -Brit. — 0,29 %, pro  $ZrO_2$ -SSSR 0,28 % a nejnižší pro  $ZrO_2$ -NSR — 0,24 %.

Bilance chloridů (obr. 6) potvrdily rovněž jejich tékání ze směsi při výpalu, avšak až při teplotách o více než 100 °C vyšších než v případě fluoridů (nad 850 °C). Při teplotách okolo 1000 °C vytékávají ze směsi téměř dvě třetiny z obsahu  $Cl^-$  ve výchozí směsi, což představuje 3,44 % z hmotnosti směsi. Od teploty 700 °C byl zjištěn určitý podíl  $Cl^-$  zachycený ve výpalcích ( $Cl_z$ ). Ten je v teplotní oblasti 700–900 °C téměř stálý a pro jednotlivé  $ZrO_2$  jen málo odlišný ( $ZrO_2$ -NSR 4,5 %,  $ZrO_2$ -SSSR 3,8 %,  $ZrO_2$ -Brit. 4,0 %). Znamená to v případě  $ZrO_2$ -NSR obsah  $Cl^-$  v mřížce pigmentu ( $Cl_x$ ) 0,26 %, v případě  $ZrO_2$ -SSSR 0,22 % a  $ZrO_2$ -Brit. 0,23 %.

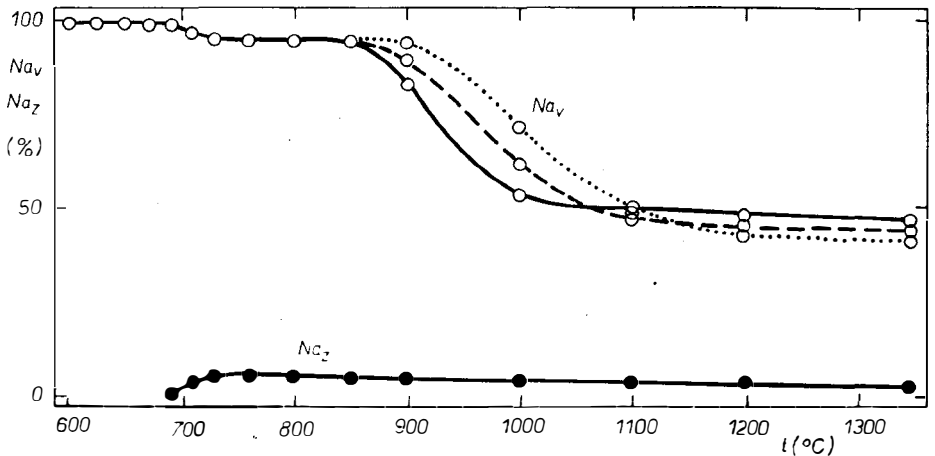
Z bilancí sodíkových iontů (obr. 7) vyplynulo, že i v jejich případě dochází k úniku ze směsi, ovšem až při relativně vysokých teplotách výpalu (nad 950 až 1000 °C). Při 1100 °C je to zhruba polovina sodíku z výchozí směsi (úbytek až 1,9 % z hmotnosti výchozí směsi). Dochází také k jejich zachycování do pigmentu; od teploty výpalu 730 °C výše je to podíl okolo 4 % [2] z jejich celkového množství ve výchozí směsi ( $Na_z$ ), což představuje hodnotu  $Na_x$  pro pigment ze  $ZrO_2$ -NSR 0,153 %,  $ZrO_2$ -SSSR 0,158 % a  $ZrO_2$ -Brit. 0,167 %.

Úbytky hmotnosti, odpovídající podílům jednotlivých složek mineralizátoru a vanadu tékajícím při výpalu ze směsi, byly rovněž porovnávány se stanovenými



Obr. 6. Bilance chloridových iontů ve výpalcích v závislosti na teplotě jejich výpalu při přípravě pigmentu z jednotlivých  $ZrO_2$ ;

$Cl_v$  — podíl  $Cl^-$  vyloužitelný z výpalku [hmotn. %] z celkového množství  $Cl^-$  ve výchozí směsi; plná čára —  $ZrO_2$ -NSR, čárkovaná —  $ZrO_2$ -SSSR, tečkovaná —  $ZrO_2$ -Brit.;  
 $Cl_z$  — podíl  $Cl^-$  zachycený v pigmentech [hmotn. %] z celkového množství  $Cl^-$  ve výchozí směsi.

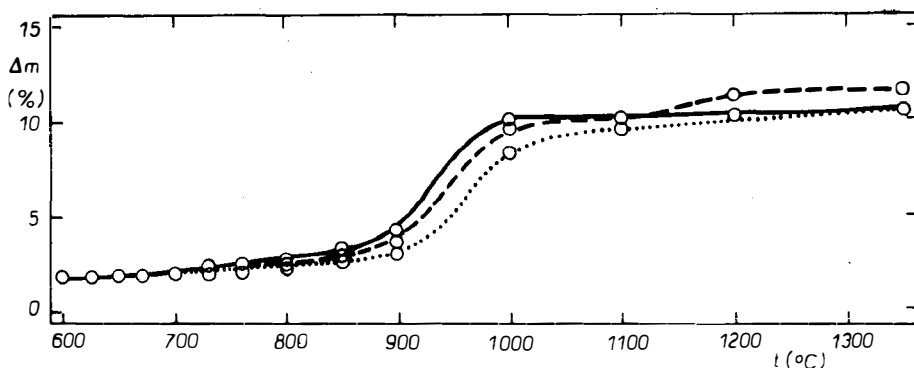


Obr. 7. Bilance sodíkových iontů ve výpalcích v závislosti na teplotě jejich výpalu při přípravě pigmentu z jednotlivých  $ZrO_2$ ;

$Na_v$  — podíl  $Na^+$  vyloužitelný z výpalku [hmotn. %] z celkového množství  $Na^+$  ve výchozí směsi; plná čára —  $ZrO_2$ -NSR, čárkovaná —  $ZrO_2$ -SSSR, tečkovaná —  $ZrO_2$ -Brit.

celkovými úbytky hmotností ( $\Delta m$ ) výchozí směsi znázorněnými na obr. 8, přičemž bylo dosaženo velmi dobré shody. Při teplotě výpalu  $600^\circ C$  činil celkový úbytek hmotnosti 2%, přičemž na rozklad  $NH_4VO_3$  (probíhá do teploty  $400^\circ C$  [2, 13]) připadá polovina tohoto úbytku (1,05%). Další část (0,5%) připadá na vlhkost složek ve výchozí směsi [2] a zbytek již souvisí s těkáním těchto složek ze směsi (zejména  $F^-$ ) následkem reakcí, kterým při kalcinaci podléhají. Při vyšších tempo-





Obr. 8. Úbytky hmotností výchozích směsí v závislosti na teplotě jejich výpalu při přípravě pigmentu z jednotlivých  $ZrO_2$ ; plná čára —  $ZrO_2$ -NSR, čárkovaná —  $ZrO_2$ -SSSR, tečkovaná —  $ZrO_2$ -Brit.;  $\Delta m$  — úbytek [%] z hmotnosti výchozích směsí.

tách výpalu pak připadá na těkání těchto složek většina z celkového úbytku hmotnosti. Při teplotách nad 1000 °C je to úbytek až 10 % z původní hmotnosti, přičemž nejnižší je u výpalků ze  $ZrO_2$ -Brit. (nejvyšší zachycení složek v pigmentu z tohoto oxidu). U výpalků ze  $ZrO_2$ -SSSR se při teplotě 1100 °C dále zvyšuje úbytek hmotnosti o více než 1,5 %; souvisí to se zmíněným těkáním fosforečné příměsi vytěšňované oxidem křemičitým [2], který za těchto extrémních teplotních podmínek působí jako silnější kyselina.

### Struktura pigmentu

U čistých pigmentů, po oddělení všech nezreagovaných složek loužením se směsí HF a  $H_2SO_4$  [6], byly stanovovány dielektrické parametry [2]. Ty umožnily posoudit, zda vedle sloučeniny  $ZrSiO_4$  s charakterem dielektrika, jsou přítomné nějaké další fáze (např. oxid vanadu ve formě nezabudované do struktury pigmentu), které by svojí elektronovou vodivostí vedly k výrazné změně vysokofrekvenční vodivosti. Čistý pigment se ukázal být prakticky izolantem, což umožňuje přijmout závěr o zabudování veškerého stanoveného vanadu ( $V_x$ ) do jeho zirkonové struktury. To potvrdila rentgenová difrakční analýza, kde byly zaznamenány pouze difrakční čáry odpovídající polohou i intenzitou čarám čistého  $ZrSiO_4$  v tetragonální soustavě [14]; zabudované složky způsobují pouze nepatrný posun poloh čar [2].

Autoři [1] pomocí EPR potvrdili zabudování vanadu ve struktuře modrého zirkonového pigmentu ve formě  $V(4^+)$ ; rozborem absorpčního spektra tohoto pigmentu pak dospěli k závěru, že se zabudovává na místo zirkonia. Platnost tohoto modelu [1] byla potvrzena rozborem reflexních spekter zirkonových pigmentů [2] charakterizujícího štěpení 3d hladin vanadu v krystalovém poli pro koordinaci osmi nejbližších sousedních iontů kolem substituční poruchy  $V_{Zr}^{\cdot}$ . Experimentálně stanovené hodnoty rozdílů energií [2] mezi jednotlivými hladinami vykazují velmi dobrou shodu s modelem odpovídajícím komplexu  $ZrO_8$  se symetrií  $D_{2d}$ . Navržený obecný vzorec pro modrý pigment  $Zr_{1-x}V_xSiO_4$  lze tedy přijmout a pro pigmenty připravené z jednotlivých  $ZrO_2$  (teplota výpalu 800 °C) ho upřesnit na  $Zr_{0,977}V_{0,023}SiO_4$  (pro  $ZrO_2$ -NSR),  $Zr_{0,975}V_{0,025}SiO_4$  (pro  $ZrO_2$ -SSSR) a  $Zr_{0,970}V_{0,030}SiO_4$  (pro  $ZrO_2$ -Brit.) (stanovené obsahy ostatních složek zde nejsou uvažovány).

Při hodnocení vstupu iontů  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$  do zirkonové mřížky pigmentu se vycházelo z předpokladu, že vzhledem k povaze vazeb i stanoveným fyzikálním vlastnostem sloučeniny  $ZrSiO_4$  je tato izolantem se značnou šířkou zakázaného pásu, takže představu o možnosti vstupu uvedených iontů do intersticiálních poloh nelze akceptovat; vysoká hodnota elektronegativity fluóru (i chlóru) dovoluje zabudování iontů  $F^-$  (i  $Cl^-$ ) na místo kyslíku jako substitučních nabitých poruch  $F_0$  ( $Cl_0$ ). Tyto poruchy nesou pozitivní náboj a musí být vzhledem k podmínce elektroneutrality kompenzovány poruchami s nábojem negativním. Takové defekty by mohly vzniknout např. vestavěním iontů  $Na^+$  do mřížky  $ZrSiO_4$ . Tato poněkud neobvyklá problematika vestavění alkálií do mřížky  $ZrSiO_4$  nebyla dosud posuzována. Nepřipustili se však nepřijatelná možnost přítomnosti  $Na^+$  iontů v intersticiálních polohách, nezbyvá než akceptovat možnost substituce nejvíce elektropozitivních iontů (zirkonia) iontem sodným. I když je tato navrhovaná představa značně netradiční a zatím spíše hypotetická, vysvětlovalo by připuštění vysoce nabitě negativní poruchy  $Na_z^-$ , výsledky bilance jednotlivých složek mineralizátoru. Na jeden  $Na^+$  ion totiž připadají vždy celkem tři ionty halogenidové (přibližně dva  $F^-$  a jeden  $Cl^-$ ), což velmi přesně splňuje nutnou podmínku elektroneutrality pro existenci nabitých substitučních poruch v mřížce pigmentu. Porovnáním molárních obsahů  $F^-$  a  $V(4^+)$  ve struktuře pigmentu se ukazuje, že na jeden ion  $V(4^+)$  připadá pak velmi přesně jeden ion  $F^-$ . Tento výsledek zásadně vyvrátil tvrzení autorů [1], kteří pro pigment připravený za srovnatelných podmínek uvádějí na jeden ion  $V(4^+)$  až jedenáct iontů  $F^-$  (podíl zachycených  $F^-$  však stanovovali jen na základě jejich vyloužitelného podílu a chybně tak do něho zahrnuli hlavní podíl  $F^-$ , který již při jimi použité teplotě výpalu ze směsi vytékává).

#### ZÁVĚR

Obsah vanadu zachyceného v modrém zirkonovém pigmentu se mění s teplotou výpalu výchozí směsi, a to i v teplotní oblasti nad  $800^\circ C$ , kdy je stupeň zreagování pigmentu vysoký a téměř stálý a také s druhem výchozího  $ZrO_2$  použitého k přípravě pigmentu. Pro  $ZrO_2$ -NSR, který je čistěným oxidem minerálního původu, byl podíl vanadu zachyceného v pigmentu maximální při teplotě výpalu  $710-760^\circ C$  —  $0,65-0,67$  hmotn. %; pro syntetický oxid ze SSSR dosáhlo maximum hodnot  $0,72-0,80$  %  $V$  při  $730-800^\circ C$  a nejvyššího obsahu bylo dosaženo u syntetického  $ZrO_2$ -Brit. při teplotách  $760-800^\circ C$  —  $0,86-0,88$  %  $V$ . Tyto hodnoty jsou v souladu se změřenými barevnostmi pigmentů; pigmenty ze  $ZrO_2$ -Brit. vykazovaly nejsytější modrý odstín, pigmenty ze  $ZrO_2$ -NSR naopak nejméně sytý. U sovětského oxidu se navíc projevil vliv nečistoty fosforu, která dodávala pigmentu mírně načervenalý odstín. Část vanadu při výpalu ze směsi vytékává v podobě různých meziproduktů. Také složky mineralizátoru se vzrůstající teplotou výpalu ze směsi unikají v plynné fázi. Fluoridy znatelně již od relativně nízkých teplot ( $650-700^\circ C$ ) a nad teplotou  $900^\circ C$  uniká většina z jejich podílu ve výchozí směsi (téměř 90%); chloridy od  $850^\circ C$  a při teplotě  $1000^\circ C$  více než polovina z jejich původního množství. Sodíková složka začíná znatelně unikat při teplotách výpalu okolo  $1000^\circ C$ . Tyto složky se také v malých množstvích ( $0,1-0,3$  hmotn. %) zachycují v pigmentu; molární poměr halogenidových iontů ( $F^- + Cl^-$ ) k obsahu sodíkových iontů zachycených v pigmentech je vždy velmi přesně roven hodnotě 3. Byla potvrzena platnost obecného vzorce pro modrý zirkonový pigment —  $Zr_{1-x}V_xSiO_4$ . U pigmentu připraveného z jednotlivých  $ZrO_2$  při teplotě  $800^\circ C$ , odpovídající jejich technologické přípravě, činí koeficient  $x$  v uvedeném vzorci  $0,023$  pro  $ZrO_2$ -NSR,

0,025 про  $ZrO_2$ -СССР и 0,030 у  $ZrO_2$ -Брит. Про установленные содержания отдельных ионов з минерализатору захваченные в пигменте было предложено высветление их существования в цирконовой структуре как субституционных набитых поруч.

#### Литература

- [1] Demiray T., Nath D. K., Hummel F. A.: J. Am. Ceram. Soc. 53, 1 (1970).
- [2] Trojan M.: *Problematika приготовления керамического пигмента типа  $ZrSiO_4$* —V. Кандидатская дисертационная работа ВШЧТ, Пардубице 1980.
- [3] Šolc Z., Vaněk J., Fuchs E.: *Силикаты* 24, 229 (1980).
- [4] Trojan M.: *Сб. Вѣд. Працї, Vys. Škola Chem. Technol., Пардубице* 44, 225 (1981).
- [5] Eppler R. A.: *Ceram. Bull.* 56, 213 (1977).
- [6] Šolc Z., Trojan M.: *Анорганіческие пигменты про керамiku. Завѣр. зпрáva факулт. úkolu F 134, ВШЧТ, Пардубице* 1980.
- [7] Trojan M.: *Сб. Вѣд. Працї, Vys. Škola Chem. Technol., Пардубице* 45, 287 (1982).
- [8] ČSN 01 1718; *Мѣрєні бареv* (1966).
- [9] Doležal J., Povondra P., Šuleck Z.: *Розклады základních суrowin, 1. vyd., стр. 81, SNTL, Прага* 1966.
- [10] Calkins R. C.: *Anal. Chem.* 34, 837 (1962).
- [11] Tomiček O.: *Квантитативни анализа, 2. vyd., стр. 219, ZN, Прага* 1950.
- [12] Trojan M., Šolc Z.: *Сbornik конф. Терманал '82, V. Tatry 1982 стр. 233, SCHS при SAV.*
- [13] Šatava V.: *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 24, 2172 (1959).
- [14] Mirkin L. I.: *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, 1. vyd., стр. 563, Gos. izd. fiz. — mat. lit., Москва* 1961.
- [15] Marchesini L., Ramous E.: *Vetro Silicati* 8, 5 (1964).
- [16] USA patent 3 058 838 (1961).

### К ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНЕГО КЕРАМИЧЕСКОГО ПИГМЕНТА ТИПА $Zr_{1-x}V_xSiO_4$

Мирослав Троян, Здєнек Шольц

*Химико-технологический институт, 532 10 Пардубице*

Пигмент получается из исходной смеси (состав см. табл. I), состоящей из трех видов  $ZrO_2$  [7] — оксида минерального происхождения ( $ZrO_2 = \text{ФРГ} - ZrO_2-7$  фирмы Гольдшмидт) и двух видов синтетических оксидов ( $ZrO_2 - \text{СССР} = \text{ЦРО-1}$ ;  $ZrO_2 - \text{Великобрит.}$ ). Наиболее чистым оказывается великобританский оксид и наименее — советский [4]; температуры обжига находятся в пределах температур 600—1350 °C и время обжига — 300 минут. Балансирование отдельных компонентов в огарках (V, F-, Cl-, Na+) проводили на основании определения их высвечиваемых долей и долей, задерживаемых в пигментах (после распада пигментов щелочноокислительным плавлением или плавлением с боратом лития). Различия в приводимых величинах являются свидетельством определенного улетучивания отдельных компонентов при обжиге, что уточняет выводы предыдущих работ [1, 3]. Содержание ванадия, задерживаемого в пигментах, изменяется как с применением отдельных видов  $ZrO_2$ , так и с температурой обжига смеси, а именно даже при относительно высоких температурах (выше 800 °C), когда прореагирование пигментов высоко и почти устойчиво. В  $ZrO_2 - \text{ФРГ}$  максимальное содержание V в пигменте составляет 0,65—0,67 % по весу при температуре обжига 710—760 °C, в  $ZrO_2 - \text{СССР}$  максимум достигается при температуре 730—780 °C, т. е. 0,72—0,80 % по весу и в  $ZrO_2 - \text{Великобрит.}$  наибольшее содержание 0,86—0,88 % по весу достигается при температуре 760—800 С. Данные температуры соответствуют максимумам синих оттенков пигментов, получаемых из отдельных оксидов; наиболее ярко-синим оказывается пигмент из  $ZrO_2 - \text{Великобрит.}$  и наименее из  $ZrO_2 - \text{ФРГ}$ . Ванадий находится в структуре пигмента в виде V (4+) в качестве замещенного незаряженного дефекта в месте циркония —  $V_{Zr}^2+$ . Фторидный компонент при обжиге улетучивается уже в пределах температур 650—700 °C и при более высоких температурах он улетучивается до 90 %; хлоридный компонент сильно

улетучивается от температуры 850 °С, и натриевый компонент от температур приблизительно 1000 °С. Все приводимые компоненты в небольших количествах (0,1—0,3 % по весу) задерживаются в структуре пигмента. Молярное отношение галогенидных ионов ( $F^- + Cl^-$ ) к натриевым ионам всегда весьма точно равно величине 3. Таким образом можно объяснять их существование в циркониевой структуре пигмента в качестве замещенных заряженных дефектов.

Рис. 1. Баланс ванадия в огарках в зависимости от температуры их обжига при получении синего циркониевого пигмента из  $ZrO_2 - ФРГ$ ;  $V_v$  — ванадий, выщелачиваемый из огарков в виде доли (% по весу) из его общего количества в исходной смеси,  $V_z$  — ванадий, задерживаемый в пигменте в виде доли (% по весу) из его общего содержания в исходной смеси,  $V_x$  — действительное содержание ванадия, задерживаемого в пигменте (% по весу) при пересчете на содержание  $ZrSiO_4$  в пигменте.

Рис. 2. Баланс ванадия в огарках в зависимости от температуры их обжига при получении пигмента из  $ZrO_2 - СССР$ . Символы согласно рис. 1.

Рис. 3. Баланс ванадия в огарках в зависимости от температуры их обжига при получении пигмента из  $ZrO_2 - Великобрит.$  Символы согласно рис. 1.

Рис. 4. Цветность синих циркониевых пигментов, полученных из отдельных  $ZrO_2$  обжигом до температуры 600—1350 °С. Сплошная линия —  $ZrO_2 - ФРГ$ , штриховая —  $ZrO_2 - СССР$ , пунктирная —  $ZrO_2 - Великобрит.$

Рис. 5. Баланс фторидных ионов в огарках в зависимости от температуры их обжига при получении синего циркониевого пигмента из отдельных  $ZrO_2$ . Сплошная линия —  $ZrO_2 - ФРГ$ , штриховая —  $ZrO_2 - СССР$ , пунктирная —  $ZrO_2 - Великобрит.$ ;  $F_v$  — доля  $F^-$ , выщелачиваемая из огарков (% по весу) из общего количества  $F^-$  в исходной смеси;  $F_z$  — доля  $F^-$ , задерживаемая в пигменте (% по весу) из общего количества  $F^-$  в исходной смеси.

Рис. 6. Баланс хлоридных ионов в огарках в зависимости от температуры их обжига при получении пигмента из отдельных  $ZrO_2$ ;  $Cl_v$  — доля  $Cl^-$ , выщелачиваемая из огарков (% по весу) из общего количества  $Cl^-$  в исходной смеси; сплошная линия —  $ZrO_2 - ФРГ$ , штриховая —  $ZrO_2 - СССР$ , пунктирная —  $ZrO_2 - Великобрит.$

Рис. 7. Баланс натриевых ионов в огарках в зависимости от температуры их обжига при получении пигмента из отдельных  $ZrO_2$ ;  $Na_v$  — доля  $Na^+$ , выщелачиваемая из огарков (% по весу) из общего количества  $Na^+$  в исходной смеси; сплошная линия —  $ZrO_2 - ФРГ$ , штриховая —  $ZrO_2 - СССР$ , пунктирная —  $ZrO_2 - Великобрит.$

Рис. 8. Уменьшение веса исходных смесей в зависимости от температуры их обжига при получении пигмента из отдельных  $ZrO_2$ : сплошная линия —  $ZrO_2 - ФРГ$ , штриховая —  $ZrO_2 - СССР$ , пунктирная —  $ZrO_2 - Великобрит.$ ,  $\Delta t$  — уменьшение веса (%) исходных смесей.

## A CONTRIBUTION TO THE PREPARATION TECHNOLOGY FOR A BLUE CERAMIC PIGMENT OF THE TYPE $Zr_{1-x}V_xSiO_4$

Miroslav Trojan, Zdeněk Šolc

Institute of Chemical Technology, 532 10 Pardubice

The pigment is prepared from initial mixes (for composition refer to Table I) from three types of  $ZrO_2$  [7] — an oxide of mineral origin ( $ZrO_2-ФРГ = ZrO_2-7$ , Goldschmidt) and two synthetic oxides ( $ZrO_2-USSR = CRO-1$ ;  $ZrO_2-Brit.$ ). The British oxide is of the highest purity and the Soviet oxide of the lowest purity [4]; the firing temperatures were in the range of 600 to 1350 °C and the time of firing was 300 minutes. The balance of the individual components in the fired products ( $V$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ) was carried out by determining their extractable proportions and those retained in the pigments (having decomposed the pigments by alkali-oxidation melting e.g. with lithium borate). The differences in the values indicate to certain volatilization of the components on firing, thus correcting some of the conclusions reached in earlier studies, [1, 3]. The content of vanadium retained in the pigments varies with the use of the individual types of  $ZrO_2$ , and also with the firing temperature, even at the relatively high temperature

(above 800 °C) when the degree to which the pigments have reacted is high and almost constant. For  $ZrO_2$ -FRG, the maximum V-content in the pigment is 0.65—0.67 wt. % at a firing temperature of 710 to 760 °C, for  $ZrO_2$ -USSR the maximum V-content is 0.72 to 0.80 % at 730 to 780 °C, and for  $ZrO_2$ -Brit., the V-content is the highest, 0.86—0.88 %, when using a firing temperature of 760 to 800 °C. These temperatures correspond to the maxima of blue shade intensity for the pigments from the individual oxides; the richest blue colour is exhibited by the pigment made from  $ZrO_2$ -Brit., while that from  $ZrO_2$ -FRG is of the lowest colour intensity. The vanadium is built into the pigment structure in the form of V (4+) as a substituting non-charged defect in place of zirconium  $V_{Zr}^4$ . On firing, the fluoride component volatilizes from temperatures of 650 to 700 °C upwards, up to 90 % of it being lost at higher temperatures in this way; the chloride component begins to volatilize distinctly from 850 °C upwards and the sodium one from temperatures of about 1000 °C. All these components are retained in the pigment structure in small amounts of 0.1 to 0.3 wt. %. The molar ratio of the halogen ions retained ( $F^- + Cl^-$ ) to the sodium ions is always very closely equal to 3. This fact allows their existence in the zirconium structure of the pigment to be explained on the basis of substitutive charged defects.

Fig. 1. Vanadium balance in the fired product in terms of firing temperature, in the preparation of blue zirconium pigment from  $ZrO_2$ -FRG;  $V_v$  — vanadium extractable from fired products as the proportion (wt. %) of its total content in the initial mix,  $V_z$  — vanadium retained in the pigment as a proportion (wt. %) of its total content in the initial mix,  $V_x$  — actual content of vanadium retained in the pigment (wt %) related to  $ZrSiO_4$  content,  $x$  — completeness of pigment-forming reaction (wt. %) as  $ZrSiO_4$  content in the pigment.

Fig. 2. Vanadium balance in fired products in terms of their firing temperature in the preparation of pigment from  $ZrO_2$ -USSR. The significance of the symbols is the same as in Fig. 1.

Fig. 3. Vanadium balance in fired products in terms of their firing temperature in the preparation of the pigment from  $ZrO_2$ -Brit. The significance of the symbols is the same as in Fig. 1.

Fig. 4. The colour intensities of blue zirconium pigments prepared from the individual  $ZrO_2$  by firing at 600—1350 °C. Full line —  $ZrO_2$ -FRG, dashed line —  $ZrO_2$ -USSR, dotted line —  $ZrO_2$ -Brit.

Fig. 5. Balance of fluoride ions in fired products in terms of their firing temperature in the preparation of blue zirconium pigment from the individual  $ZrO_2$  types. Full line —  $ZrO_2$ -FRG, dashed line —  $ZrO_2$ -USSR, dotted line —  $ZrO_2$ -Brit.;  $F_v$  — proportion of  $F^-$  extractable from the fired product (wt. %) of the total  $F^-$  content in the initial mix,  $F_z$  — the proportion of  $F^-$  retained in the pigment (wt. %) of the total  $F^-$  content in the initial mixture.

Fig. 6. Balance of chloride ions in fired products in terms of their firing temperature in the preparation of the pigment from the individual types of  $ZrO_2$ ;  $Cl_v$  — proportion of  $Cl^-$  extractable from fired product (wt. %) of the total  $Cl^-$  content in the initial mix; full line —  $ZrO_2$ -FRG, dashed line —  $ZrO_2$ -USSR, dotted line —  $ZrO_2$ -Brit.,  $Cl_z$  — proportion of  $Cl^-$  retained in the pigments (wt. %) of the total  $Cl^-$  content in the initial mix.

Fig. 7. Balance of sodium ions in fired products in terms of their firing temperature in the preparation of the pigment from the individual  $ZrO_2$  types;  $Na_v$  — proportion of  $Na^+$  extractable from the fired product (wt. %) of the total  $Na^+$  content in the initial mix; full line —  $ZrO_2$ -FRG, dashed line —  $ZrO_2$ -USSR, dotted line —  $ZrO_2$ -Brit.

Fig. 8. Weight losses of the initial mixes in terms of their firing temperatures in the preparation of the pigment from the individual  $ZrO_2$  types; full line —  $ZrO_2$ -FRG, dashed line —  $ZrO_2$ -USSR, dotted line —  $ZrO_2$ -Brit.;  $\Delta m$  — weight loss (%) of the initial mixes.

SPOTŘEBA ENERGIE v průmyslu skla a skleněných vláken v NSR činí 1 % celkové spotřeby energie, resp. 2,5 % spotřeby energie všech průmyslových odvětví. Specifická spotřeba tepla (střední hodnota pro všechny provozny) poklesla v letech 1955—1981 z 35,5 na 13,7 MJ/kg skla. Energie se spotřebovává z 90 % na tavení a zpracování, 7 % na pomocné a 3 % na vedlejší provozny. Na suroviny a přípravu vsázky připadá 0,6 %, na tavení a čerění 73 %, na další zpracování 16 %. Hlavními zdroji energie jsou plyn a topný olej, elektrická energie představuje asi 10%ní podíl. Předpokládá se další pokles specifické spotřeby energie zlepšeným využitím odpadního tepla; za perspektivní zdroj energie se pokládá zemní plyn, v dlouhodobé perspektivě elektřina (Glastech. Ber. 55, 253—260, 1982).

J. Hlaváček