

ŽLUTÝ RUTILOVÝ PIGMENT PRO KERAMIKU

ZDENĚK ŠOLC, MIROSLAV TROJAN, MIROSLAV ŠMÍD

Vysoká škola chemickotechnologická, Leninovo nám. 565, 532 10 Pardubice

Došlo 26. 9. 1984

Pro přípravu žlutého keramického pigmentu typu Ti—Sb—Ni lze využít tuzemských bělob TiO_2 typu Pretiox.

Optimální teplota výpalu reakční směsi, obsahující TiO_2 , $NiCO_3$ nebo NiO a Sb_2O_3 , je 1150—1200 °C a molový poměr Sb : Ni = 2 : (1,4—1,5). Při výpalu se rozkládá $NiCO_3$ na NiO , Sb_2O_3 se oxiduje až na Sb_2O_5 . Tvorba rutilové struktury začíná při 850—870 °C. K vzniku žluté barvy dochází však až při vyšší teplotě, různíci se značně podle druhu TiO_2 . Nejdříve se vybarvuje Pretiox AV 01, resp. AV 03, nejvyšší teploty vyžaduje rutilový typ Pretiox RD 40. Jsou vyhodnoceny aktivační energie rutilizačního pochodu a pochodu vzniku zbarvení pigmentu. S ohledem na barvu pigmentu v glazuře a na reaktivitu použitého TiO_2 pro vznik barvy je nevhodnější TiO_2 Pretiox AV 01, popřípadě AV 03.

ÚVOD

Současný trend vývoje v oblasti keramických pigmentů směřuje k maximálnímu využití tuzemských surovin, popř. produktů. Rutilový typ představuje jednu skupinu těchto pigmentů, neboť oxid titaničitý je u nás produkován ve velkém objemu a v celé škále druhů [1] a tvoří podstatnou část (prakticky 80 % hmotn.) vlastního pigmentu.

Příprava těchto pigmentů je popsána v patentové literatuře, např. [2—5]; spočívá ve výpalu oxidu titaničitého s dalšími oxidy, přičemž vznikají pevné roztoky těchto oxidů. V případě žlutého pigmentu obsahuje reakční směs vedle oxidu TiO_2 ještě oxidy Sb a Ni. Schematické značení této žluti je Ti—Sb—Ni. Pokusy o přípravu těchto pigmentů popisuje také Čejka [6].

Tento příspěvek se dotýká především přípravy tohoto žlutého pigmentu z tuzemských druhů oxidu titaničitého (různé typy bělob Pretiox) a jejich zhodnocení s ohledem na vlastnosti získaného keramického pigmentu.

EXPERIMENTÁLNÍ METODIKA

Při sestavování reakčních směsí se vycházelo z oxidů TiO_2 vyráběných v Přerovských chemických závodech a označovaných jako:

Pretiox AV 01 — pigmentový, povrchově neupravovaný, nemikronizovaný anatas

Pretiox AV 03 — pigmentový, povrchově neupravovaný, mikronizovaný anatas

Pretiox AP 22 — pigmentový, povrchově anorganicky upravovaný, mikronizovaný anatas

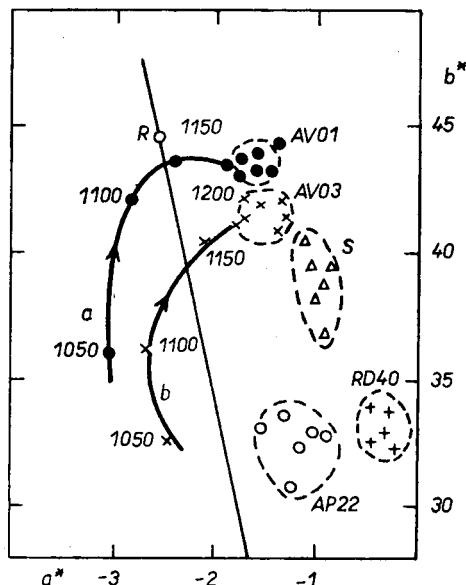
Pretiox S — nepigmentový typ anatasu (obsahuje i větší částice)

Pretiox RD 40 — pigmentový, anorganicky i organicky upravovaný, mikronizovaný rutil.

Na základě předběžných pokusů i výsledků práce [6] byl volen obsah substitučních oxidů Ni a Sb v reakční směsi 20 % hmotn. Jako zdroj Ni bylo použito oxidu NiO i uhličitanu $NiCO_3$; Sb byl přidáván ve formě Sb_2O_3 , výjimečně jako Sb_2O_5 . Poměr Sb a Ni byl molově v mezích 2 : (0,8 až 1,8).

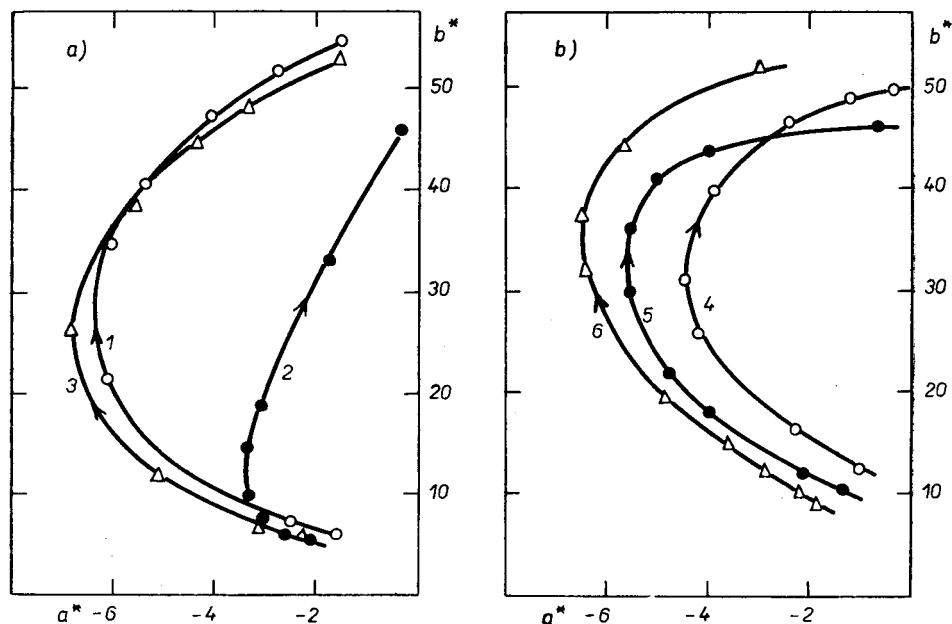
Reakční směs byla homogenizována 20 h mletím směsí za mokra v kulovém mlýnku o obsahu cca 1,5 l (100 g směsí a 200 ml vody). Mletá reakční směs byla po oddělení vysušena a rozetřena v třecí misce. Výpál vzorků (obvykle 20—40 g množství) byl prováděn v peci L 120 (VEB Elektrobád Frankenhause) s lineárním vzestupem teploty od 400 °C rychlostí 5 Kmin⁻¹. Konečná teplota byla udržována 1 h. Výpalky byly po rozetření podle potřeby vyluhovány. Na těchto připravených vzorcích pigmentu byla měřena barevnost, stejně tak po aplikaci těchto vzorků v zakalené krycí glazuře PW 141 na běžném přezahu VK. V tomto případě byl obsah pigmentu v glazuře 10 hmotn. %, teplota výpalu glazury byla 1000 °C s výdrží 15 minut. Barevnosti v souřadnicích pomocného prostoru stejných barevných diferencí L , a , b , popř. barevné difference ΔE (systém CIE $L^* a^* b^*$ 76) [7] byly vyhodnocovány z remisních křivek, měřených zařízením fy OPTON RFC-3. Tento systém souřadnic se vyznačuje tím, že bez ohledu na barvu v něm stejně dlouhé úsečky odpovídají stejným barevným diferencím. Zvolí-li se za srovnávací barvu nepestrý bílý předmět, jsou ve směru osy a^* červené barvy, ve směru osy b^* žluté, ve směru osy $-a^*$ zelené a ve směru $-b^*$ modré. Vzdálenost bodu znázorňujícího určitou barvu od středu souřadnic a jeho poloha tedy udává sytost a tón barvy. Uvedený systém souřadnic L^* , a^* , b^* dovoluje také vzdálenost znázornění dvou barev (vzorku a referentního vzorku, tzv. typu) rozdělit na dílečnice, vyjadřující podíl jasu, tónu a sytosti.

Sledování obsahu rutilu ve vzorcích bylo prováděno rentgenovým difrakto-
grafem HZG 4B (VEB Freiburger Präcisionmechanik, NDR) s Cu anodou (napětí



Obr. 1. Vliv druhu oxidu TiO_2 na barevnost pigmentu v glazuře PW 141 v souřadnicích a^* , b^* (systém CIE $L^* a^* b^*$).

Obsah NiCO_3 a Sb_2O_3 ve směsí byl 20 hmotn. %, poměr Sb : Ni byl molově 2 : 1,5. Jako TiO_2 použit Pretiox AV 01 (●), AV 03 (×), S (Δ), AP 22 (○), RD 40 (+). Vliv teploty výpalu pigmentu (teploty 1050, 1100, 1150 a 1200 °C ve směru šipky) — jako TiO_2 Pretiox AV 01 (a), AV 03 (b). R — zahraniční vzorek FA 3100.



Obr. 2a, b. Barevnost pigmentu v souřadnicích a^* , b^* (systém CIE $L^*a^*b^*$) v závislosti na teplotě výpalu, teploty 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150 a 1200 °C (ve směru šipky). Jako oxid TiO_2 použit Pretiox AV 01 (1), AV 03 (3), AP 22 (4), S (5), RD 40 (6), obsah $NiCO_3$ a Sb_2O_3 20 hmotn. %, molový poměr Sb : Ni = 2 : 1,5. Křivka (2) se týká stejného systému jako (1), jako zdroj Ni byl použit oxid NiO.

40 kV, proud 25 mA) pomocí hlavních maxim v oblasti úhlu $2\theta = 24,9$ až $25,9^\circ$ (anatas) a $26,9$ až $28,0^\circ$ (rutil) s korekcí na šum pozadí v rozmezí $25,9$ až $26,9^\circ$. Kalibrační křivka byla zaznamenána pomocí připravených směsí komerčních vzorků anatasu a rutilu (v obou případech minimální obsah složky byl 98 %).

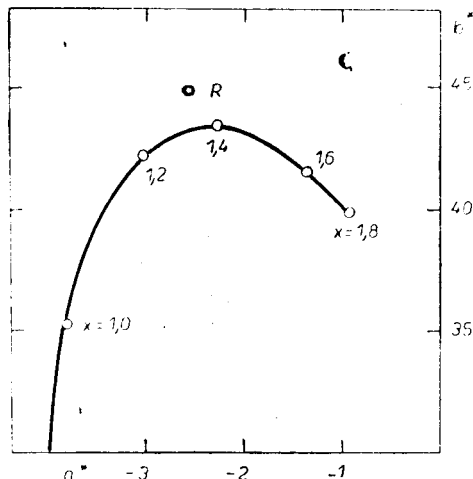
Termické analýzy byly provedeny na Derivatographu 1500 D (MOM Budapest) při rychlosti vzestupu teploty 10 K min^{-1} .

VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

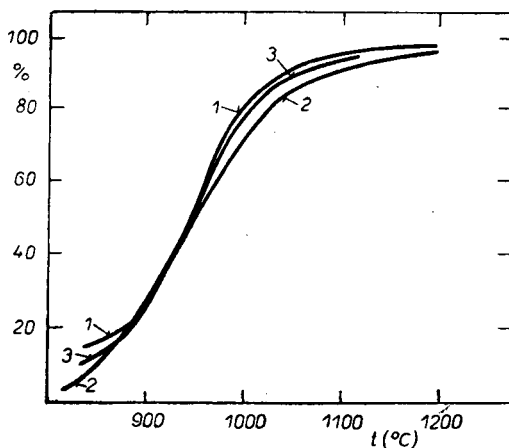
Všechny uvedené druhy bělob Pretiox poskytují žlutý pigment typu Ti—Sb—Ni. Barevný odstín žluté barvy v nich připravených pigmentů se však, zejména po aplikaci do glazury, liší. Rozdíly ukazuje obr. 1. Nejlepší výsledky poskytl Pretiox AV 01, nejhorší Pretiox AP 22. Větší vzdálenost bodu vyjadřujícího barevnost v souřadnicích a^* , b^* , znamená čistší a sytější barvu; směr osy b^* je žlutá, směr osy ($-a^*$) pak zelená barva. Křivky závislosti barevnosti na teplotě výpalu ukazují, že optimální teplota je 1150—1200 °C. Porovnává-li se rozptýl v barevnosti u opakovaných pokusů, je zřejmě nejmenší u pigmentů z oxidů AV 01, popř. AV 03. Obdobné závislosti byly naměřeny i u samotných pigmentů (obr. 2a, b). Barevnosti pigmentů se s rostoucí teplotou výpalu posouvají přes zeleno-žlutou oblast do žluté, přičemž je opět patrné, že mezi pigmenty z oxidů AV 01 a AV 03 není velký rozdíl. Charakter všech křivek je obdobný, odlišnější je jen u systému s oxidem NiO. Zajímavé je i porovnání obrázků 1 a 2, neboť ukazuje

jen malou změnu barevnosti po aplikaci pigmentů do glazury v případě systémů z oxidů AV 01 a AV 03. Pigmenty z oxidů S a zejména AP 22 ztrácejí po aplikaci do glazury výrazně na sytosti a čistotě barvy. Obdobně se chová i pigment připravený z rutilové běloby RD 40.

Zavedení oxidů Ni a Sb do struktury rutilu vede substitucí poloh čtyřmocného titanu ionty těchto elementů k substitučním poruchám typu Ni_{Ti}^2 a Sb_{Ti}^3 (značení,



Obr. 3. Vliv molového poměru $Sb/Ni = 2/x$ na barevnost pigmentu v glazuře PW 141 v souřadnicích a^*b^* .

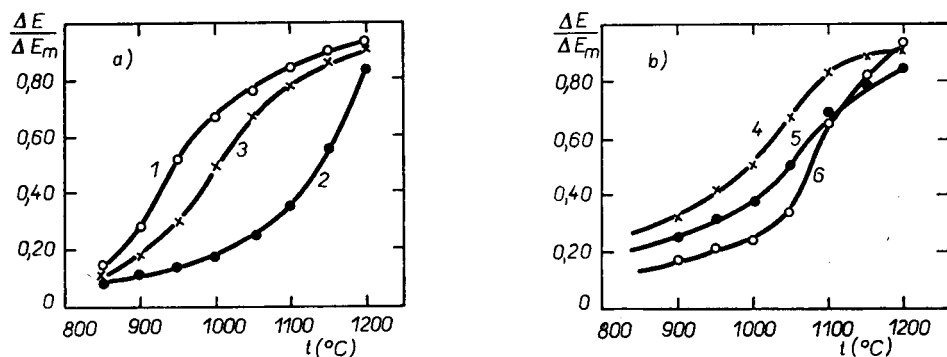


Obr. 4. Průběh rutilizace (v % rutilu) v závislosti na teplotě výpalu pigmentu.

- 1 — Pretiox AV 01 + $NiCO_3$ + Sb_2O_3
 - 2 — Pretiox AV 01 + NiO + Sb_2O_3
 - 3 — Pretiox AV 03 + $NiCO_3$ + Sb_2O_3
- Obsah TiO_2 80 % hmotn.

poruch podle Krögera [8]). S ohledem na podmínku elektroneutality a uvažuje-li se Sb jako pětimocný, by měl být optimální poměr Sb : Ni = 2 : 1, popř. i nižší, jestliže by Ni vystupoval částečně i jako trojmocný (Ni_{Ti}^3). S ohledem na barevnost výsledného pigmentu v glazuře (obr. 3) je optimální poměr Sb : Ni = 2 : 1,4. Nižší poměr vede k výrazné ztrátě sytosti i žlutého odstínu. Vyšší poměr vede naopak k žlutějšímu odstínu, avšak také znamená určitý pokles sytosti barvy. Proto byl v dalších pokusech vždy volen tento poměr v mezích 2 : (1,4—1,5).

Vznik pigmentu lze sledovat buď podle tvorby rutilové struktury, nebo podle vývoje barvy, jak to ukazují obr. 4 a 5. Průběh rutilizace (obr. 4) byl u všech pigmentů s anatasovým TiO_2 přibližně stejný (proto jsou zakresleny jen dvě



Obr. 5a, b. Relativní změna barvy $\Delta E/\Delta E_m$ v závislosti na teplotě výpalu pigmentu.

- 1 — Pretiox AV 01 + $NiCO_3$ + Sb_2O_3
- 2 — Pretiox AV 01 + NiO + Sb_2O_3
- 3 — Pretiox AV 03 + $NiCO_3$ + Sb_2O_3
- 4 — Pretiox AP 22 + $NiCO_3$ + Sb_2O_3
- 5 — Pretiox S + $NiCO_3$ + Sb_2O_3
- 6 — Pretiox RD 40 + $NiCO_3$ + Sb_2O_3

Obsah TiO_2 80 hmotn. %, molový poměr Sb/Ni = 2/1,5.

křivky — 1 a 3); trochu odlišný průběh je u přípravy pigmentu z NiO. Rutilizace začíná probíhat při teplotě 850—870 °C, při teplotě 1050 °C je obsah rutilu kolem 90 % (u systému s NiO 85 %). Kinetiku tohoto pochodu lze charakterizovat experimentální hodnotou aktivační energie E_{exp} , odhadnutou postupem, používaným v termogravimetrii (9),

$$\ln g(\alpha) - 2 \ln T = a - \frac{b}{T},$$

$$E_{exp} = b \cdot R - 2 RT,$$

kde za funkci $g(\alpha)$ vyhovoval nejlépe model G 3

$$g(\alpha) = (-\ln(1 - \alpha))^{1/3},$$

R — plynová konstanta, T — střední teplota průběhu reakce. Vypočtené hodnoty jsou shrnuty v tabulce I.

Tabulka I

Teploty rutilizace, teploty vzniku žluté barvy a aktivační energie vypočtené z křivek 1 až 6 z obr. 4 a 5. Reakční směs obsahovala 80 % hmotn. TiO_2 a 20 % NiCO_3 (resp. NiO) + Sb_2O_3 , mol. poměr $\text{Sb} : \text{Ni} = 2 : 1,5$.

Číslo křivky	Druh TiO_2 (Pretiox), zdroj Ni		Rutilizace		Vznik barvy pigmentu		
			t_p °C	E_{exp} kJmol ⁻¹	t_p °C	$t(\alpha = 0,5)$ °C	E_{exp} kJmol ⁻¹
1	AV 01,	NiCO_3	870	57	870	945	33
2	AV 01,	NiO	850	37	1080	1135	54
3	AV 03,	NiCO_3	870	43	900	1000	31
4	AP 22,	NiCO_3	870	51	975	1000	22
5	S,	NiCO_3	870	51	980	1050	19
6	RD 40,	NiCO_3	—	—	1030	1080	50

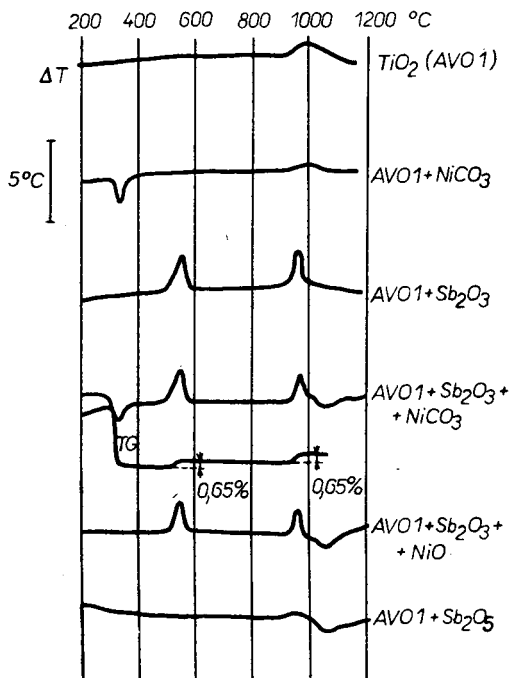
Rychlost zachycování iontů Ni a Sb se nepodařilo sledovat vyluhováním Ni nebo Sb z výpalků. Nad teplotu výpalu 1000 °C již nebyl dokázán znatelnější obsah Ni nebo Sb ve vyluzích kyselinou HNO_3 , HCl , varem ve vodě, ani roztokem NaOH . Obsah těchto elementů, stanovený metodou absorpční atomové spektrofotometrie, se pohyboval pod 0,05 %. Lze však využít toho, že rozpouštění příměsových oxidů vede ke vzniku žlutého zbarvení a sledovat kinetiku tvorby barevného pigmentu měřením celkové barevné difference ΔE [7]. „Stupeň zreagování“ α pak lze vyjádřit jako poměr barevné difference k maximální její dosažované hodnotě: $\alpha = \Delta E / \Delta E_m$. Barevné difference byly brány proti použitému výchozímu samotnému oxidu TiO_2 . Získané závislosti $\Delta E / \Delta E_m$ na teplotě výpalu, tvaru S, jsou na obrázku 5a, b. Prodloužením náběhové a vzestupné části křivek byly získány teploty extrapolovaného počátku reakce t_p ; pro hodnotu $\alpha = \Delta E / \Delta E_m = 0,5$ byly odečteny teploty $t(\alpha = 0,5)$ již viditelného žlutého zbarvení pigmentu. Tyto teploty jsou shrnuty rovněž v tab. I. Stejným postupem jako u rutilizačních závislostí byly vypočteny experimentální hodnoty aktivační energie tohoto vybarvovacího pochodu. Nejlépe vyhovoval i zde model G 3.

Uvedené grafické závislosti i hodnoty shrnuté v tabulce I ukazují, že rutilizace nastává nad teplotu cca 850–870 °C, prakticky u všech anatasových typů TiO_2 stejně. Teplotně méně závislý je tento děj při použití NiO jako zdroje Ni (nižší aktivační energie). Rozdílný je však vznik žluté barvy pigmentu. Nejnižší teplotu počátku, popř. teplotu vzniku postřehnutelného žlutého odstínu ($\alpha = 0,5$), lze pozorovat u Pretioxu AV 01 v kombinaci s NiCO_3 . Chování anatasového oxidu AV 01 i AV 03 je obdobné, oxid AV 01 je nepatrně reaktivnější (nižší teplota t_p). Anatasové typy AP 22 a S jsou navzájem rovněž podobné; ve srovnání s typy AV 01 a AV 03 jsou teploty t_p a $t_{0,5}$ cca o 100 °C vyšší, teplotní závislost je menší (nižší hodnoty E_{exp}). Nejvyšší teploty t_p a $t_{0,5}$ byly pozorovány u systému AV 01 s NiO a u systému s rutilovou bělobou RD 40; v obou případech byly naměřeny i nejvyšší aktivační energie.

Pro vznik žlutého pigmentu tedy není rozhodující jen vznik rutilové modifikace, ale výrazně se uplatňuje i způsob výroby a úprav použitého oxidu TiO_2 , tedy i jeho reaktivita vzhledem k tvorbě pevného roztoku s oxidy NiO a Sb_2O_5 .

Termogramy DTA uvedené na obr. 6 ukazují nepříliš výrazný pík tvorby rutilu (900 °C). Celkem výrazné píky oxidace Sb_2O_3 na Sb_2O_5 při cca 500 a 950 °C, hmotnostní přírůstky na termogramu TG odpovídají přeměně Sb^{III}

přes Sb^{IV} na pětimočný Sb^{V} (obsah Sb_2O_3 v reakční směsi byl při obsahu příměsových oxidů 20 % a poměru $\text{Sb} : \text{Ni} = 2 : 1,5$ 12,4 hmotn. %, hmotnostní přírůstek reakční směsi, odpovídající vzniku Sb_2O_5 , byl tedy 1,23 %). Vznik oxidu Sb_2O_5 potvrzují i maxima na rentgenových difraktogramech směsi $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{NiCO}_3$ vypalovaných na teploty do 1050 °C. Přítomnost NiCO_3 se projevuje rozkladným píkem kolem 300 °C. Podle hmotnostního úbytku jde o rozklad na NiO . Málo výrazný efekt nad 1000 °C patrně souvisí s tvorbou pevného roztoku; u systému s NiCO_3 leží níže než v případě NiO .



Obr. 6. Termogramy systémů s TiO_2 — Pretiox AV 01. Vzestup teploty 10 Kmin^{-1} . Referenční látka α — Al_2O_3 .

ZÁVĚR

Získané výsledky lze shrnout:

1. Pro přípravu rutilové žluti typu TiSbNi lze použít v zásadě všech typů u nás vyráběných titanových bělob Pretiox. V čistotě barvy i v odstínu jsou však výrazné rozdíly. Z hlediska barvy výsledného pigmentu v glazuře je nejvhodnější Pretiox AV 01 nebo AV 03 (tedy povrchově neupravované anatasové typy). Barevně jsou také blízké zahraničnímu vzorku této žluti FA 3100 firmy Bayer (NSR).

2. Při použití anatasových typů bělob Pretiox začíná přeměna na rutilovou strukturu při teplotě 850–870 °C. Nad 1050 °C je obsah rutilu již kolem 90 %. Aktivační energie tohoto pochodu je za přítomnosti NiCO_3 v průměru 55 kJ mol^{-1} . V případě NiO jako zdroje Ni je aktivační energie nižší.

3. S výslednou barevností pigmentu souvisí „reaktivita“ oxidu TiO_2 . U typů Pretiox AV 01 a AV 03 je teplota počátku vzniku barvy (t_p a $t_{0,5}$) nejnižší, experimentální hodnota aktivační energie tohoto vybarvovacího pochodu je cca 30 kJ mol⁻¹. Anatasové typy S a AP 22 se vybarvují až při vyšší teplotě, jejich teplotní závislost (E_{exp}) je menší. Rutilový typ Pretiox RD 40 (podobně i anatasový typ při použití oxidu NiO) se vybarvuje nejvýše, aktivační energie je nejvyšší (50 kJ . mol⁻¹).

4. Nejvhodnější z tuzemských oxidů TiO_2 je s ohledem na barevnost v glazuře i s ohledem na „reaktivitu“ Pretiox AV 01 popř. AV 03.

5. Termické analýzy potvrzují přechod $Sb^{(III)}$ na pětimocný $Sb^{(V)}$.

Literatura

- [1] Laskafeld M., Pavlíček J., Rumíšek P.: *Titanová běloba — Pretiox*, propagační materiál, Chemopetrol k. p., PřCHZ Přerov.
- [2] Ger. 1,417,248 (1971) (F. Hund).
- [3] Ger. 1,080,245 (1971) (F. Hund).
- [4] Ger. 1,278,236 (1971) (F. Hund).
- [5] Ger. 2,223,491 (1973) (F. Hund).
- [6] Čejka J.: Barvítka rutilového typu, výzk. zpráva č. 896 (1968) Spolchemie, Roudnice n/L.
- [7] Čs. Kolorista, mimoř. č. (1976), Měření barevnosti a jeho využití v koloristické praxi, sestavil kolektiv autorů koloristického střediska SODB.
- [8] Kröger F. A.: *The Chemistry of Imperfect Crystals*, 2. ed., North-Holland Publ. Comp. Amsterdam 1974.
- [9] Šesták J.: *Měření termofyzikálních vlastností pevných látek*, Academia, Praha 1982, str. 185.

ЖЕЛТЫЙ РУТИЛОВЫЙ ПИГМЕНТ ДЛЯ КЕРАМИКИ

Зденек Шольц, Мирослав Троян, Мирослав Шмид

Химико-технологический институт, 532 10 Пардубице

Желтый керамический пигмент типа $Ti-Sb-Ni$, похожий на пигмент, выпускаемый за границей, можно приготовить даже из отечественного оксида TiO_2 . При оптимальном отношении замещенных примесей Sb и Ni в молярном отношении 2 : 1, 4—1,5 и при температурах обжига 1150—1200 °C лучшие результаты получаются с помощью оксида четырехвалентного титана Pretiox AV01 или AV03. Его содержание в реакционной смеси составляет 80 % по весу. У анатасовых типов TiO_2 (Pretiox AV01, AV03, S и AP22) происходит при температурах 870—1050 °C превращение в рutilовую структуру; энергия активации данного процесса при применении $NiCO_3$ в качестве источника Ni составляет 55 кДж мол⁻¹. В случае применения оксида NiO энергия активации меньше (37 кДж мол⁻¹), рutilизация начинается уже при температуре 850 °C. Процесс возникновения желтой окраски, исследуемый путем измерения общей цветовой разности ΔE резко зависит от вида TiO_2 . Пигменты, приготовленные из отдельных видов TiO_2 отличаются друг от друга по температуре начала появления желтого цвета (t_p) или по температуре появления видимой невооруженным глазом окраски ($t_{0,5}$) (см. табл. I) и по величине экспериментальной энергии активации данного процесса окрашивания. С такой точки зрения наиболее реактивным оказывается анатасовый тип Pretiox AV01. Термограмма (ДТА и ТГ) является доказательством окисления Sb_2O_3 в Sb_2O_5 и разложения $NiCO_3$.

Рис. 1. Влияние вида оксида TiO_2 на цветность пигмента в глазури PW 141 в координатах a^* , b^* (система CIE $L^* a^* b^*$). Содержание $NiCO_3$ и Sb_2O_3 в смеси составляет 20 % по весу, отношение $Sb : Ni$ молярно 2 : 1,5. В качестве TiO_2 использовали Pretiox AV01 (●), AV03 (x), S (Δ), AP22 (°), RD40 (+). Влияние температуры обжига пигмента (температуры 1050, 1100, 1150 и 1200 °C в на-

Žlutý rutilový pigment pro keramiku

правлении стрелки) — как TiO_2 Pretiox AV01 (a), AV03 (b). R — заграничный образец FA 3100.

Рис. 2а, б. Цветность пигмента в координатах a^* , b^* (система CIE $L^* a^* b^*$) в зависимости от температуры обжига, температуры 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150 и 1200 °C (в направлении стрелки). В качестве оксида TiO_2 использовали Pretiox AV01 (1), AV03 (3), AP22 (4), S (5), RD40 (6), содержание NiCO_3 и Sb_2O_3 — 20 % по весу, молярное отношение $\text{Sb} : \text{Ni} = 2 : 1,5$. Кривая (2) относится к той же системе как (1), в качестве источника Ni использовали оксид NiO.

Рис. 3. Влияние молярного отношения $\text{Sb}/\text{Ni} = 2/x$ на цветность пигмента в глазури PW141 в координатах a^* , b^* .

Рис. 4. Ход рутилизации (в % рutilа) в зависимости от температуры обжига пигмента: 1 — Pretiox AV01 + NiCO_3 + Sb_2O_3 , 2 — Pretiox AV01 + NiO + Sb_2O_3 , 3 — Pretiox AV03 + NiCO_3 + Sb_2O_3 . Содержание TiO_2 — 80 % по весу.

Рис. 5а, б. Относительное изменение цвета $\Delta E/\Delta E_m$ в зависимости от температуры обжига пигмента: 1 — Pretiox AV01 + NiCO_3 + Sb_2O_3 , 2 — Pretiox AV01 + NiO + Sb_2O_3 , 3 — Pretiox AV03 + NiCO_3 + Sb_2O_3 , 4 — Pretiox AP22 + NiCO_3 + Sb_2O_3 , 5 — Pretiox S + NiCO_3 + Sb_2O_3 , 6 — Pretiox RD40 + NiCO_3 + Sb_2O_3 .

Рис. 6. Термограммы систем с TiO_2 — Pretiox AV01. Подъем температуры 10 K мин⁻¹. Реферрирующее вещество α — Al_2O_3 .

YELLOW RUTILE PIGMENT FOR CERAMICS

Zdeněk Šolc, Miroslav Trojan, Miroslav Šmíd

Institute of Chemical Technology, 532 10 Pardubice

A yellow ceramic pigment of the Ti—Sb—Ni type, similar to that manufactured abroad, can be prepared also from local TiO_2 . At the optimum ratio of the substitution additives Sb and Ni at the molar ratio of 2 : 1.4—1.5 and on using the firing temperature of 1150 to 1200 °C, the best results are obtained with Pretiox AV 01 or AV 03 titanium dioxide. Its content in the reaction mixture is 80 % by weight. The anatase types of TiO_2 (Pretiox AV 01, AV 03, S and AP 22) are converted to the rutile structure at 870 to 1050 °C; when NiCO_3 is used as the source of Ni, the activation energy of this process amounts to 55 kJ mole⁻¹. With the use of NiO, the activation energy is lower (37 kJ mole⁻¹), and the conversion to rutile starts already at 850 °C. The course of the formation of the yellow colour, determined by measuring the total colour difference ΔE , depends markedly on the type of TiO_2 . The pigments prepared from the individual types of TiO_2 differ in the temperature when the yellow colour begins to form (t_p) or in the temperature at which perceptible colouring occurs ($t_{0.5}$) (cf. Table I), as well as in the activation energy of the colouring process. In this respect, the highest reactivity is exhibited by the Pretiox AV 01 anatase type. The thermograms (DTA and TG) prove that Sb_2O_3 is oxidized to Sb_2O_5 and that NiCO_3 is decomposed.

Fig. 1. The effect of the type of TiO_2 on the pigment colority in PW 141 glaze, in a^* , b^* coordinate (system CIE $L^*a^*b^*$). The content of NiCO_3 and Sb_2O_3 in the mixture was 20 wt. % each, the molar Sb : Ni ratio was 2 : 1.5. The TiO_2 types used were Pretiox AV 01 (●), AV 03 (×), S (Δ), AP 22 (○), RD 40 (+). The effect of the pigment firing temperature (1050, 1100, 1150 and 1200 °C in the direction of the arrow), the TiO_2 used were Pretiox AV 01 (a), AV 03 (b), R was the foreign type FA 3100.

Figs 2a, b. Pigment colority on a^* , b^* coordinates (system CIE $L^*a^*b^*$) in terms of firing temperature, i.e. 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150 and 1200 °C (in the direction of the arrow).

The TiO_2 types employed were Pretiox AV 01 (1), AV 03 (3), AP 22 (4), S (5), RD 40 (6); the content of NiCO_3 and Sb_2O_3 in the mixture was 20 wt. % each; the molar ratio Sb : Ni was 2 : 1.5. Curve 2 concerns the same system as 1, NiO was used as the source of Ni.

Fig. 3. The effect of the Sb : Ni molar ratio 2 : x on pigment colority in the PW 141 glaze, in a^*b^* coordinates.

Fig. 4. The course of rutilization (in percent of rutile) in terms of pigment firing temperature.

1 — Pretiox AV 01 + NiCO_3 + Sb_2O_3

2 — Pretiox AV 01 + NiO + Sb_2O_3

3 — Pretiox AV 03 + NiCO_3 + Sb_2O_3

TiO_2 content : 80 wt. %

Fig. 5a, b. Relative change in colour $\Delta E/\Delta E_m$ in terms of pigment firing temperature.

- 1 — Pretiox AV 01 + NiCO₃ + Sb₂O₃
- 2 — Pretiox AV 01 + NiO + Sb₂O₃
- 3 — Pretiox AV 03 + NiCO₃ + Sb₂O₃
- 4 — Pretiox AP 22 + NiCO₃ + Sb₂O₃
- 5 — Pretiox S + NiCO₃ + Sb₂O₃
- 6 — Pretiox RD 40 + NiCO₃ + Sb₂O₃

TiO₂ content: 80 wt. %, molar ratio Sb : Ni = 2 : 1.5.Fig. 6. Thermograms of systems with the TiO₂ type Pretiox AV 01. Temperature rise rate 10 Kmin⁻¹. Reference substance: α — Al₂O₃

ARNOŠT DUDEK, MIROSLAV MALKOVSKÝ, MILOŠ SUK: ATLAS HORNIN. 2. vyd., 316 str., 181 obr., 48 str. křídové přílohy, cena 58,— Kčs. Academia, Praha 1984.

V současné době roste zájem o přírodní suroviny, jejich využívání a zásoby, jež jsou v podstatě limitujícím faktorem dalšího rozvoje řady průmyslových výrob. Druhé, doplněné a přepracované vydání Atlasu hornin podává zhuštěnou a dobře srozumitelnou formou přehled o světě hornin. Zpracování se vyznačuje systematickým přístupem, vyvážeností jednotlivých kapitol, důrazem na informace o technických vlastnostech a o praktickém využívání hornin jako průmyslové suroviny. Náročnost výkladu je doplněna zdařilými mikrosnímky a makrofotografiemi povrchu hornin a přírodních lokalit. U barevných snímků je však efekt barevného podání v některých případech rušen nedokonalým soutiskem. Tři základní oddíly knihy jsou věnovány horninám vyvřelým, usazeným a přeměněným. V úvodu každého oddílu je čtenář seznámen s nerostnou skladbou hornin a jejich strukturálními a texturními charakteristikami. Tyto charakteristiky jsou spolu s informacemi o vystupování hornin v přírodě, o jejich výskytu na území ČSSR a v zahraničí, těžištěm knihy. Výklad je dobře srozumitelný i pro pracovníky, kteří se nespecializují na obory věd o zemi. Tato skutečnost spolu se širokým významem knihy, jež zasahuje nejen do věd geologických, ale týká se i aplikované anorganické chemie, silikátů a stavebnictví jsou zárukou, že atlas se stane nepostradatelnou součástí příručních knihoven pracovníků zmíněných vědních oborů, bude dobře sloužit studentům a zaujme všechny, kdož se zajímají o rozmanitý svět hornin.

Bartuška

MILOŠ KUŽVART: LOŽISKA NERUDNÍCH SUROVIN. 1. vyd., 440 str., 107 obr., cena 70,— Kčs. Academia, Praha 1984.

V závěru předmluvy autor výstižně shrnuje: „Nerudy jsou typické suroviny druhé průmyslové revoluce, jsou to suroviny třetího tisíciletí.“ Význam nerud pro moderní průmyslovou výrobu je zřejmý a pro území Československa je typická právě těžba nerud z více než 800 ložisek a jejich zpracování. Rovněž činnost československých ložiskových geologů si získala respekt v zahraničí i doma. Tím rozpornější je skutečnost, že v posledních dvaceti letech nevyšla monografie, zabývající se naukou o ložiskách nerudních surovin v komplexním pojetí, zahrnujícím genetický, technologický i ekonomický pohled. Kužvartova obsáhlá kniha vyrovnává tento nedostatek velmi zdařile.

Nespornou předností jsou úvodní kapitoly, umožňující porozumět složitým procesům vzniku ložisek a poznat koloběh hlavních nerudních prvků v přírodě. Výklad je dobře srozumitelný i čtenářům bez hlubších znalostí geologických věd. Jádrem knihy jsou kapitoly věnované systematickému výkladu ložisek nerud, v rozsahu asi 260 stran. Autor je dělí na ložiska průmyslových nerostů, ložiska průmyslových hornin a ložiska stavebních surovin. U každé ze surovin je uveden původ názvu, forma výskytu v přírodě, způsob vzniku a genetické typy ložisek. Podrobně je pojednáno o ložiskách v ČSSR, přehledně ve světě. Jsou uvedeny údaje o vyhledávání, úpravě a těžbě, z nichž lze dobře odvodit i trendy ve spotřebě jednotlivých surovin a získat přehled o hlavních producentech. Nechybí ani informace o průmyslovém využití, jež autor přebíral z další literatury, a tedy i s rizikem drobných nepřesností, jimž se lze ztěžít vyhnout při tak širokém materiálovém záběru.

V závěru knihy je v rozsahu asi 40 stran pojednáno o minerogenetických provinciích a epochách, o geofyzikálních metodách vyhledávání a průzkumu ložisek nerud (autorem je E. Andres) a o metodách laboratorního výzkumu nerud, jejich těžbě a úpravě (upraveno podle J. Neužila).

Význam Kužvartovy monografie je nesporný. Plyne nejen z kvality zpracování tématu, ale i z aktuální problematiky, kterou představují nerudné suroviny v národním hospodářství.

Bartuška