

BAREVNÉ VLASTNOSTI SLOUČENIN TYPU $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ PŘIPRAVENÝCH KLASICKOU KERAMICKOU METODOU

Diana MARKOVÁ, Kateřina TĚŠITELOVÁ a Petra ŠULCOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ČR
E-mail: diana.markova@student.upce.cz*

ÚVOD

Současný výzkum pracoviště autorek je zaměřen na syntézu ekologicky bezproblémových pigmentů žlutého odstínu, které by se měly vyznačovat chemickou či termickou stabilitou. V posledních letech se pozornost soustředí především na směsné oxidy pyrochlorového typu, jež se řadí mezi speciální keramické pigmenty [1,2].

Mezi univerzální anorganické pigmenty se žlutým odstínem se řadí například chromové či kademnaté žlutě, jejichž hlavní nevýhodou je přítomnost Pb, Cr^{6+} či Cd. Z tohoto důvodu se hledají nové anorganické pigmenty, které eliminují použití těžkých kovů v průmyslu. Tento požadavek splňují bismutité pigmenty pyrochlorového typu [1].

Samotný Bi_2O_3 je žlutý prášek nerozpustný ve vodě, který se v přírodě vyskytuje jako minerál bismut. V posledních letech získal uplatnění především jako pevný palivový článek, v elektronice či elektro-optice [3-5]. Ke zvýšení stability těchto pigmentů se využívá lanthanoidů jako dopujících prvků.

Tento výzkum je zaměřen na syntézu nových směsných oxidických pigmentů Bi-Mg-Ce, konkrétně sloučenin s obecným vzorcem $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde $x = 0; 0,17; 0,35; 0,52; 0,69; 0,86; 1,04; 1,21$ a $1,38$. Cílem práce bylo najít sytý a čistý barevný odstín pigmentů, připravených klasickou keramickou metodou, v závislosti na teplotě výpalu (800; 850; 900; 950 a 1000 °C) a vlivu měnícího se obsahu hořčíku.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro syntézu pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ v tuhé fázi byly jako výchozí suroviny vybrány oxid bismutitý Bi_2O_3 (Lachema, a.s. Brno, ČR), hydroxid hořečnatý $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Lachema, a.s. Brno, ČR) a oxid ceričitý CeO_2 (Bochemie, a.s., ČR). Prvním krokem přípravy pigmentů byla homogenizace výchozích oxidů v porcelánové třecí misce ve formě jemného prášku. Po převedení do vypalovacích korundových kelímků následoval druhý krok, při kterém byla zhomogenizovaná směs podrobena kalcinaci s rychlostí ohřevu 10 °C/min po dobu dvou hodin při teplotách 800 až 1000 °C (po 50 °C).

Získané produkty byly aplikovány do organického pojivového systému (Parketol, Balakom, a.s.) v plném tónu. Pro stanovení barevných vlastností pigmentů byla použita stahovací zkouška, ke které je zapotřebí pouze jednoduchých nástrojů a dostatečně vypovídá o vybarvovacích a krycích schopnostech pigmentů [6]. Další aplikace připravených pigmentů byla do keramické glazury s označením G 070 91 (Glazura, s.r.o., ČR). Aplikace byla prováděna v množství 15 hm. % pigmentu k hmotnosti glazury. Keramické střeby

s nanosenou vrstvou glazurové suspenze byly nejprve vysušeny při laboratorní teplotě a následně vypáleny v elektrické laboratorní peci při teplotě 1000 °C po dobu 15 minut s rychlostí ohřevu 10 °C/min [6].

K měření barevných vlastností testovaných pigmentů bylo využito spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA). Barva byla vyhodnocena pomocí prostoru stejných barevných diferencí CIE L*a*b* a doplněna o další charakteristické veličiny k jejímu úplnému popisu. Jedná se o sytost S ($S = a^{*2} + b^{*2}$)^{1/2} a barevný odstín H° ($H^\circ = \arctg(b^*/a^*)$). Tyto veličiny byly vypočítány ze získaných experimentálních dat, kde žlutý odstín leží v intervalu 70 – 105° a oranžový odstín v intervalu 35 – 70°. Dalším posuzovaným parametrem byla distribuce velikosti částic, která byla vyhodnocena pomocí přístroje Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments Ltd., VB), který využívá rozptylu dopadajícího světla na částicích a umožňuje vyhodnotit měřený signál na základě Mieho rozptylu nebo Fraunhoferova ohybu. Pigmenty byly dispergovány v roztoku pyrofosforečnanu sodného a získaný signál byl vyhodnocen pomocí Fraunhoferova ohybu [6,7].

VÝSLEDKY A DISKUZE

U pigmentů připravených při 800 °C a aplikovaných do organického pojiva se barevný odstín pohyboval v intervalu, který reprezentuje žlutý barevný odstín. Nejvyšší hodnotu souřadnice b* a hodnotu sytosti S vykazoval pigmenty, kde x = 0,69. Pigment s x = 1,21 vykazoval zápornou hodnotu barevné souřadnice a*, tedy příspěvek zeleného odstínu. U dalších teplot výpalu (850 a 900 °C) byl zaznamenán opět nepatrný vliv zeleného odstínu a nejvyšší příspěvek žlutého odstínu a sytosti u pigmentu Bi_{1,48}Mg_{0,52}Ce₂O₇. Příspěvek jasu L* se pohyboval u těchto uvedených vzorků v intervalu cca 80 – 84°, tedy spíše tmavě žlutému odstínu.

Tabulka 1:
Vliv teploty výpalu (800, 850 a 900 °C) na hodnoty L*, S, H° pigmentů typu Bi_{2-x}Mg_xCe₂O₇ po aplikaci do organického pojivového systému

x	800 °C			850 °C			900 °C		
	L*	S	H°	L*	S	H°	L*	S	H°
0,00	79,39	63,69	78,35	82,26	61,67	83,73	80,49	53,46	84,13
0,17	80,01	62,52	79,42	80,40	61,43	81,00	83,37	55,44	87,79
0,35	79,76	65,01	79,51	81,01	61,97	80,83	81,36	57,05	85,13
0,52	80,68	62,63	80,37	83,40	63,64	84,59	80,91	60,90	84,21
0,69	82,51	64,76	82,95	82,30	61,23	83,18	79,64	56,80	83,29
0,86	84,29	64,22	84,61	81,05	61,24	82,25	83,37	60,30	87,09
1,04	84,55	57,50	84,74	84,65	58,53	85,84	82,10	56,28	86,15
1,21	89,04	48,49	91,90	88,93	47,07	92,52	85,38	44,09	91,52

Z tabulky 2 je zřejmé, že s rostoucí teplotou výpalu klesá hodnota sytosti S a hodnota barevné souřadnice b*. Zároveň hodnota barevného odstínu u vybraného vzorku $x = 0,52$ a teploty výpalu 1000 °C vzrostla a odpovídá téměř 90° , tedy žlutému odstínu. Vzorek s $x = 1,21$ vykazoval u teploty výpalu také přítomnost mírně zeleného odstínu. Vzorek $\text{Bi}_{0,62}\text{Mg}_{1,38}\text{Ce}_2\text{O}_7$ není vhodný pro aplikaci do organického pojivového systému z důvodu špatné dispergace v pojivu, a tedy vzorek uvedeného složení nebylo možné aplikovat na neabsorbující bílý papír.

Tabulka 2:

Vliv teploty výpalu (950 a 1000 °C) na hodnoty L^* , S , H° pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ po aplikaci do organického pojivového systému

x	950 °C			1000 °C		
	L*	S	H°	L*	S	H°
0,00	79,93	63,66	83,37	78,71	60,45	82,86
0,17	81,31	47,71	87,69	75,05	63,36	80,44
0,35	78,69	49,61	86,63	77,40	57,84	84,25
0,52	78,25	55,15	86,26	79,97	50,88	89,19
0,69	78,55	53,69	86,66	74,53	62,07	82,73
0,86	78,61	53,80	86,69	74,84	57,66	83,98
1,04	78,05	53,93	86,36	72,96	49,32	85,66
1,21	81,88	42,54	90,88	76,49	40,43	88,74

Tabulka 3:

Vliv teploty výpalu (800 , 850 a 900 °C) na hodnoty L^* , S , H° pigmentů typu $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ po aplikaci do keramické glazury

x	800 °C			850 °C			900 °C		
	L*	S	H°	L*	S	H°	L*	S	H°
0,00	86,48	35,72	96,95	85,98	35,25	96,16	85,72	37,20	95,28
0,17	86,52	35,66	96,44	85,67	37,58	94,98	85,64	37,98	94,98
0,35	86,36	34,84	96,49	85,98	36,86	95,85	86,30	36,46	96,11
0,52	87,06	34,52	97,04	86,30	34,43	96,15	86,60	34,87	97,60
0,69	87,01	33,13	97,35	87,21	33,52	98,06	86,75	35,31	97,08
0,86	87,54	32,51	98,17	87,45	32,78	97,86	86,77	34,80	97,15
1,04	88,44	29,47	99,41	88,16	30,49	99,04	87,73	30,23	98,68
1,21	89,20	24,57	100,58	88,80	26,14	100,25	88,79	27,77	100,08
1,38	89,06	13,39	93,98	89,22	12,49	95,51	89,38	12,23	96,24

Při aplikaci do keramické glazury vykazovaly všechny pigmenty příspěvek zeleného odstínu, bez ohledu na teplotu výpalu. Hodnoty žlutého příspěvku

(tabulka 3 a 4) se pohybovaly v intervalu cca 30 až 40° u všech teplot výpalu. Naopak hodnoty jasové složky L* a barevného odstínu H° byly oproti aplikaci do organického pojiva vyšší. Hodnoty barevného odstínu se pohybovaly v intervalu 94 – 100°, což odpovídá světle žlutému odstínu. Vzorky s vysokým obsahem hořčíku jevíly jak z vizuálního hlediska, tak z objektivního spíše béžový výsledný odstín.

Tabulka 4:

Vliv teploty výpalu (950 a 1000 °C) na hodnoty L*, S, H° pigmentů typu $Bi_{2-x}Mg_xCe_2O_7$ po aplikaci do keramické glazury

x	950 °C			1000 °C		
	L*	S	H°	L*	S	H°
0,00	85,19	37,47	94,68	85,35	37,59	95,02
0,17	85,58	38,34	95,09	85,14	40,22	94,76
0,35	85,37	38,01	95,66	85,56	39,10	95,18
0,52	86,34	36,76	96,51	85,47	38,21	95,63
0,69	86,30	36,28	96,77	85,68	39,14	96,13
0,86	86,43	35,78	97,34	85,59	39,81	95,62
1,04	86,68	36,00	96,91	85,90	39,70	96,12
1,21	88,74	29,26	99,54	87,42	35,07	98,30
1,38	89,16	12,39	94,81	88,49	12,75	91,71

Tabulka 5:

Vliv velikosti částic pigmentů typu $Bi_{2-x}Mg_xCe_2O_7$ na teplotě výpalu

x	d ₅₀ [µm]				
	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C
0,00	3,95	6,26	6,29	6,16	7,43
0,17	4,25	5,51	6,52	6,77	7,21
0,35	4,06	5,95	7,21	6,41	8,12
0,52	4,14	5,62	6,64	6,84	7,40
0,69	3,64	4,67	5,44	5,89	7,31
0,86	4,01	4,15	4,46	4,86	6,31
1,04	3,30	3,77	3,76	4,82	5,35
1,21	3,55	3,41	3,60	3,57	4,37
1,38	6,49	5,61	7,13	7,65	6,84

S rostoucí teplotou výpalu roste i velikost částic u pigmentů především s vyšším obsahem bismutu a nižším obsahem hořčíku (tabulka 5). Pigmenty připravené klasickou keramickou metodou jsou vhodné pro aplikaci do keramické glazury (5 – 15 µm).

ZÁVĚR

Cílem práce bylo získat žlutý barevný odstín pomocí syntézy směsných oxidických pigmentů obecného vzorce $\text{Bi}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_2\text{O}_7$ v závislosti na rostoucí teplotě výpalu a rostoucího obsahu hořčíku. Získané pigmenty byly porovnány mezi sebou po aplikaci do organického pojivového systému a do keramické glazury G 070 91 z hlediska výsledných barevných vlastností a velikosti částic.

Lze konstatovat, že pigmenty aplikované do organického pojivového systému nemají příspěvek zeleného barevného odstínu a vykazují žlutý barevný odstín, především pigment $\text{Bi}_{1,48}\text{Mg}_{0,52}\text{Ce}_2\text{O}_7$. Pigment, který obsahuje nejnižší podíl bismutu, není vhodný pro tuto aplikaci.

Pigmenty aplikované do keramické glazury vykazují spíše světle žlutý barevný odstín, jelikož jejich příspěvek souřadnice b^* nedosahuje takových hodnot, jako při aplikaci do keramické glazury a navíc souřadnice a^* jeví záporné hodnoty, které odpovídají zelenému odstínu. I z hlediska distribuce velikosti částic bylo zjištěno, že tento typ je vhodný jak pro aplikaci do organického pojiva, tak pro aplikaci do keramické glazury a pigmenty poskytují výsledný žlutý odstín.

PODĚKOVÁNÍ

Výzkum anorganických pigmentů je na pracovišti autorů podporován IGA Univerzity Pardubice (SGS_2016_014).

LITERATURA

- [1] Šulcová P., Jurčíková D., Voženílková J., Trojan M.: Pigmenty na bázi Bi_2O_3 . Sborník konference Nové trendy v anorganické technologii 2005, Praha, 26. - 27. 5. 2005.
- [2] Ptáčková R.: Pigmenty na bázi Bi_2O_3 . Univerzita Pardubice, diplomová práce, Pardubice, 2011
- [3] Greenwood N. N., Earnshaw A.: Chemie prvků (svazek 2), 1. vydání, Informatorium, Praha, 1993.
- [4] Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Edited by D. R. Lide. 90th ed. Boca Raton, Florida: CRC Press/Taylor and Francis, 2010.
- [5] Zyryanov V. V., Smirnov V. I., Chaplin T., Ivanovskaya M. I.: Inorganic Materials 41 (2005) 618-626.
- [6] Šulcová P.: Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení. Univerzita Pardubice, Pardubice, ČR, 2008.
- [7] Šulcová P., Beneš L.: Experimentální metody v anorganické technologii. Univerzita Pardubice, Pardubice, ČR, 2008.