

PIGMENTOVĚ-APLIKAČNÍ VLASTNOSTI SMĚSNÝCH OXIDICKÝCH PIGMENTŮ TYPUBi_{1,5}M_{0,5}Ce₂O₇ (M = Zn, Mg a Ca)

Kateřina TĚŠITELOVÁ, Petra ŠULCOVÁ, Milena KAUFMANNOVÁ, Diana MARKOVÁ, Martina ŠNAJDAROVÁ

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

ÚVOD

V současné době se výzkum anorganických pigmentů stále více zaměřuje na vytváření alternativních barevně atraktivních pigmentových systémů, které by tak nahradily systémy na bázi těžkých kovů (Pb, Cd, Mo and Cr^{VI+})[1]. V případě žlutých anorganických pigmentů byly běžně v minulosti používány kadmiová (CdS·ZnS) a chromová žluť (PbCrO₄), které mají vynikající krycí vlastnosti[2]. V tomto příspěvku je pozornost věnována pyrochlorovým sloučeninám Bi_{1,5}M_{0,5}Ce₂O₇, kdy bylo využito částečné náhrady bismutu zinkem, případně hořčíkem a vápníkem. Pyrochlorové sloučeniny jsou poměrně širokou skupinou keramických pigmentů. Disponují velkou škálou zajímavých fyzikálních a chemických vlastností, jako je např. vysoká teplota tání, velká teplotní roztažnost, nízká tepelná vodivost, vysoká termická stabilita, unikátní luminiscence a vysoká stabilita vůči ozáření [3]. Stabilita pyrochlorové struktury závisí na poměru poloměru kationtu r_A/r_B. Pakliže je hodnota poměru těchto dvou poloměrů v rozmezí 1,46-1,75, dochází ke vzniku pyrochlorové struktury (A₂B₂O₇, Fd-3m). Pod spodní hranicí hodnoty 1,46 vzniká struktura fluoritového typu (AO₂, Fm-3m) [4, 5].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Studované sloučeniny typu Bi_{1,5}M_{0,5}Ce₂O₇ (M = Zn, Mg a Ca) byly připraveny klasickou keramickou metodou založenou na reakci v tuhé fázi. Jako výchozí látky byly použity Bi₂O₃, CeO₂ a ZnO (případně Mg(OH)₂ a CaO) [6, 7, 8]. Suroviny byly smíchány ve stechiometrickém poměru a homogenizovány v porcelánové třecí misce. Reakční směsi byly podrobeny výpalu v elektrické peci s náběhem 10 °C/min. Sloučeniny byly kalcinovány v teplotním intervalu od 800 do 1000 °C s krokem 50 °C po dobu 2 hodin.

Získané finální produkty byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu. K 1 g pigmentu bylo přidáno 1,5 ml akrylátového disperzního laku (Parketol, Balakom, a. s.) a pomocí tloučku byl systém zhomogenizován až do vytvoření husté pasty schopné tečení. Pasta byla pomocí Birdova aplikátoru rozetřena za vytvoření hladké vrstvy nátěrového filmu o tloušťce 100 μm [9].

Směsné oxidické pigmenty byly také aplikovány do dvou různých typů keramických glazur. 10 hm. % pigmentu typu Bi_{1,5}Zn_{0,5}Ce₂O₇ a 15 hm. % pigmentu typu Bi_{1,5}Mg_{0,5}Ce₂O₇ bylo aplikováno do glazury s označením G 070 16 a 12,5 hm. % pigmentu typu Bi_{1,5}Ca_{0,5}Ce₂O₇ do glazury G 028 16. Keramické střeby s nanesenou vrstvou glazurové suspenze byly nejprve sušeny při laboratorní teplotě a následně vypáleny v elektrické laboratorní peci při teplotě 1000°C

(glazura typu G 070 16) a 900 °C (glazura typu G 028 16) po dobu 15 minut s rychlostí ohřevu 10 °C/min.

Barevné vlastnosti pigmentů byly měřeny v oblasti viditelného světla pomocí spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA) s geometrií měření $d/8^\circ$. Pro měření bylo využíváno normalizované denní světlo pod označením D65. Popis barevných vlastností je uváděn v barevném prostoru CIE $L^*a^*b^*$. Tento prostor je popsán barevnými souřadnicemi a^* a b^* , které charakterizují barevný odstín. Hodnota L^* (jasová složka) vystihuje světlost či tmavost barvy a pohybuje se v rozmezí hodnot od 0 (černá) do 100 (bílá). Ke kompletnímu popisu barvy se vedle již zmíněných barevných souřadnic používá také tzv. sytost S , která se vypočítá dle vzorce: $S = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$. Dále pak barevný odstín H° , jenž je definován jako $H^\circ = \arctg b^*/a^*$. Barevný odstín H° má pro červenou barvu hodnotu 350–35°, pro oranžovou 35–70° a pro žlutou 70–105°.

Připravené pigmenty byly rovněž podrobeny měření velikosti částic pomocí přístroje Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments Ltd., VB) [9].

VÝSLEDKY A DISKUZE

Vliv obsahu dopujících prvků ($M = \text{Zn, Mg a Ca}$) na barevné vlastnosti směsných oxidických pigmentů typu $\text{Bi}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ po aplikaci do organického pojivového systému vyjadřuje tab. 1. V případě dopujícího prvku Mg dochází s rostoucí teplotou kalcinace k poklesu jasové složky L^* (z 87 na 71), což se projevuje postupným tmavnutím těchto vzorků. Střídavý charakter hodnot s rostoucí kalcinační teplotou zaznamenávají barevné souřadnice a^* (od 4 do 11) a b^* (od 49 do 64). Vzorky mají z hlediska barevného odstínu H° , jež leží v intervalu od 80° do 86°, nažloutlý odstín. Z hlediska čistoty barvy S je vhodná teplota kalcinace 950 °C vedoucí k systému tmavě žlutému odstínu ($S = 64,56$). U směsných oxidických pigmentů s obsahem dopujícího prvku Mg byly získány velmi podobné žluté odstíny v důsledku hodnot H° , které se nacházejí v intervalu od 79° do 85°. S rostoucí kalcinační teplotou dochází opět k poklesu jasové složky L^* , v tomto případě ze 79 na 72. Nejvyššího příspěvku červeného ($a^* = 11,54$) a žlutého odstínu ($b^* = 60,35$) bylo dosaženo u teploty kalcinace 850 °C. Tato teplota zároveň poskytuje nejsytější žlutý odstín v důsledku nejvyšší hodnoty sytosti $S = 61,44$. Poslední zvolený dopující prvek Ca způsobil ve studovaném systému $\text{Bi}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ posun barevných souřadnic ke světlejším žlutým odstínům. Tento fakt koresponduje s hodnotami barevného odstínu H° , který se nachází v intervalu od 81° do 89°, sytosti S (36-50) a také s hodnotami barevných souřadnic a^* (1-6) a b^* (35-49).

Barevné vlastnosti studovaných systémů typu $\text{Bi}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Zn, Mg a Ca}$) v keramických glazurách jsou zobrazeny v tab. 2. Z přiložené tabulky je patrné, že v případě všech dopujících prvků (Zn, Mg a Ca) dochází k posunu hodnot barevné souřadnice a^* do záporné oblasti, a tudíž je ve výsledné barvě nepatrný příspěvek zeleného tónu. Celkový odstín vzorků v keramické glazuře je světle žlutý, a to v důsledku vysokých hodnot barevného odstínu H° , které leží v intervalu 95,54°-98,33° (pro $M = \text{Zn}$), 95,67°-96,79° (pro $M = \text{Mg}$) a 94,45°-97,20° (pro $M = \text{Ca}$). Zároveň jsou naměřené hodnoty barevné souřadnice b^* a sytosti S v této aplikaci nižší než u aplikace do organického pojivového systému, a proto ji lze vyhodnotit za méně barevně atraktivnější.

Tab. 1 obsahuje také výsledky měření velikosti částic. Střední velikost částic d_{50} se nachází v intervalu 6,46-8,47 μm (pro $M = \text{Zn}$), 4,96-8,39 μm (pro $M = \text{Mg}$) a 2,64-6,66 μm (pro $M = \text{Ca}$). Nejnižší hodnoty $\text{span}(2,83)$, který informuje o

monodisperzité vzorku, bylo dosaženo u pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ kalcinovaného při teplotě 850°C.

Tabulka 1:

Vliv dopujícího prvku $M = \text{Zn}, \text{Mg}$ a Ca a teploty kalcinace na velikost částic a barevné vlastnosti směšného oxidického pigmentu typu $\text{Bi}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ v organickém pojivovém systému

M	T [°C]	L*	a*	b*	S	H°	d ₅₀ [μm]	span
Zn	800	86,99	7,56	61,65	62,11	83,01	6,46	3,18
	850	80,88	6,44	56,74	57,10	83,52	7,21	3,06
	900	85,97	3,66	56,75	56,87	86,31	8,47	3,66
	950	73,99	10,97	63,62	64,56	80,22	7,91	3,29
	1000	70,68	6,89	48,80	49,28	81,96	8,04	4,18
Mg	800	78,75	9,90	58,83	59,66	80,45	4,96	3,49
	850	76,51	11,54	60,35	61,44	79,17	6,63	2,83
	900	75,61	6,62	50,82	51,25	82,58	6,36	3,07
	950	73,94	4,86	48,90	49,14	84,32	7,85	3,09
	1000	72,40	3,46	43,28	43,42	85,43	8,39	3,30
Ca	800	84,74	4,06	49,44	49,61	85,31	2,64	4,65
	850	86,18	0,64	38,67	38,68	89,05	4,23	4,21
	900	79,89	5,53	35,25	35,68	81,08	3,49	5,79
	950	79,93	5,74	42,90	43,28	82,38	6,66	3,35
	1000	78,08	4,05	41,40	41,60	84,41	6,19	3,67

Tabulka 2:

Vliv dopujícího prvku $M = \text{Zn}, \text{Mg}$ a Ca a teploty kalcinace na barevné vlastnosti směšného oxidického pigmentu typu $\text{Bi}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ v keramických glazurách

M	T [°C]	L*	a*	b*	S	H°
Zn	800	93,70	-5,14	35,12	35,49	98,33
	850	93,47	-4,59	34,48	34,78	97,58
	900	92,57	-4,31	37,32	37,57	96,59
	950	84,09	-3,58	36,93	37,10	95,54
	1000	84,03	-3,94	38,10	38,30	95,90
Mg	800	86,46	-4,23	36,76	37,00	96,56
	850	86,38	-3,90	34,45	34,67	96,46
	900	85,74	-3,45	34,74	34,91	95,67
	950	85,94	-4,34	36,44	36,70	96,79
	1000	85,73	-4,24	38,38	38,61	96,30
Ca	800	89,17	-3,94	34,88	35,10	96,44
	850	89,34	-4,34	34,37	34,64	97,20
	900	88,59	-3,64	34,41	34,60	96,04
	950	87,79	-3,46	37,76	37,92	95,24
	1000	87,27	-2,74	35,19	35,30	94,45

ZÁVĚR

Cílem práce bylo připravit směšné oxidické pigmenty typu $\text{Bi}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$, kde $M = \text{Zn}, \text{Mg}$ a Ca . Získané pigmenty byly porovnány mezi sebou po aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu a do keramických glazur G 070 16 a G 028 16 z hlediska výsledných barevných vlastností a velikosti částic.

Nejvyšší sytost (čistotu) barvy S v organickém pojivovém systému poskytuje pigment $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ kalcinovaný při teplotě 950 °C. V celém teplotním rozmezí je výsledný odstín vzorků s obsahem dopujícího prvku Zn sytě žlutý. Pigmenty typu $\text{Bi}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ poskytují tmavě žluté odstíny s rostoucí teplotou výpalu, a to z důvodu klesajících hodnot jasové složky L^* (78,75-72,40). Poslední série pigmentů s obsahem dopujícího prvku Ca poskytla méně syté, světle žluté odstíny. Porovnáním této aplikace s aplikací do keramických glazur lze

konstatovat, že v organickém pojivovém systému byly získány požadované syté žluté odstíny. V keramických glazurách docházelo k posunu barevné souřadnice a^* do záporné oblasti, a proto se ve výsledném žlutém odstínu promítl nepatrný náznak zeleného tónu.

Z hlediska distribuce velikosti částic bylo zjištěno, že tento studovaný typ směsných oxidických pigmentů je vhodný spíše pro aplikace do keramických glazur, neboť celkový interval střední velikosti částic d_{50} je 2,64 až 8,47 μm . V případě průmyslového použití studovaných pigmentů $\text{Bi}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ (M = Zn, Mg a Ca) např. do nátěrových hmot, bude nezbytná úprava velikosti částic na velikost $\leq 2 \mu\text{m}$.

PODĚKOVÁNÍ

Výzkum anorganických pigmentů je na pracovišti autorů podporován IGA Univerzity Pardubice (SGS_2017_007).

LITERATURA

- [1] Hunger K.: Review of Progress in Coloration and Related Topics. 35(1), 2005, 76-89.
- [2] Bae B., Tamura S., Imanaka N.: Ceramics International. 42, 2016, 15104-6.
- [3] Vassen R., Cao X., Tietz F., Basu D., Stover D.: Journal of American Ceramic Society. 83, 2000, 2023-2028.
- [4] Zhou Q., Blanchard P. E. R., Kennedy B. J., Ling Ch. D., Liu S., Avdeev M., Aitken J. B., Tadich A., Brand H. E. A.: Journal of Alloys and Compounds, 589 (2014) 425–430.
- [5] Tyagi A. K., Banerjee S.: Materials under extreme conditions: recent trends and future prospects. Elsevier 2017, ISBN: 978-0-12-801300-7.
- [6] Kaufmannová M.: Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Zn-Ce. Diplomová práce. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2016.
- [7] Marková D.: Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Mg-Ce. Diplomová práce. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2017.
- [8] Šnajdarová M., Těšitelová K., Šulcová P.: Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Ca-Ce. Studentská vědecká odborná činnost 2015/2016. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2016, ISBN: 978-80-7560-004-2.
- [9] Šulcová P.: Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008, ISBN: 978-80-7395-057-6.