

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁRSKÁ PRÁCA

2019

Bernadeta Baranová

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Príprava perovskitových pigmentov na báze PrFeO_3
Bernadeta Baranová

Bakalárska práca
2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Příprava perovskitových pigmentů na bázi PrFeO_3
Bernadeta Baranová

Bakalářská práce
2019

University of Pardubice
Faculty of Chemical – Technology

Preparation of perovskite compounds based on PrFeO_3
Bernadeta Baranová

Bachelor thesis

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bernadeta Baranová**
Osobní číslo: **C16004**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Příprava perovskitových pigmentů na bázi PrFeO_3**
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Na základě informací, které lze získat z dostupných literárních a elektronických zdrojů, vypracujete literární rešerši pojednávající o perovskitových oxidických sloučeninách typu $\text{M}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$, kde $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ a $x=0 - 0,2$.
2. Navrhněte a ověřte podmínky přípravy těchto sloučenin za pomoci reakcí v pevné fázi.
3. Objektivně zhodnoťte kvalitu připravených pigmentů a ověřte jejich aplikační možnosti do různých pojivových systémů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jana Luxová, Ph.D.

Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **13. února 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petra Sulcová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 13. února 2018

Prehlasujem:

Túto prácu som vypracovala samostatne. Všetky literárne pramene a informácie, ktoré som v práci využila, sú uvedené v zozname použitej literatúry.

Bola som zoznámená s tým, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Zb., autorský zákon, hlavne zo skutočností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o použití tejto práce ako školského diela podľa § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tým, že pokiaľ dôjde k užitiu tejto práce mnou alebo bude poskytnutá licencia o použití inému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávnená odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, ktoré na vytvorenie diela vynaložila, a to podľa okolností až do ich skutočnej výšky.

Beriem na vedomie, že v súlade s § 47b zákona č. 111/1998 Zb., o vysokých školách a o zmene a doplnení ďalších zákonov (zákon o vysokých školách), v znení neskorších predpisov a smernice Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práca zverejnená v Univerzitnej knižnici a prostredníctvom Digitálnej knižnice Univerzity Pardubice.

V Pardubiciach dňa 25. 6. 2019

Bernadeta Baranová

POĎAKOVANIE

Ďakujem vedúcej mojej bakalárskej práce, Ing. Jane Luxovej, PhD., za zadanie zaujímavej témy, odborné rady pri uskutočňovaní experimentu, a tiež za trpezlivosť a ochotu v priebehu celej mojej práce.

Ďakujem aj mojej rodine za prejavenu podporu počas môjho doterajšieho štúdia a pri písaní práce.

Bakalárska práca vznikla za podpory projektu Modernizácie praktickej výuky a skvalitnenia praktických zručností v technicky zameraných študijných programoch, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačného programu Výskum, vývoj a vzdelávanie. Tento projekt je spolufinancovaný Európskou úniou.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

ANOTÁCIA

Predkladaná bakalárska práca sa zaoberá prípravou orthoferitových oxidických pigmentov typu $M_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$, kde $M = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}$ a $x = 0 - 0,2$, ktoré boli pripravené klasickou keramic-kou cestou. Cieľom práce bolo objektívne preskúmať zmeny farebných vlastností pigmentov pomocou súradníc systému CIE $L^*a^*b^*$ v závislosti na použítom dopante a na teplote výpalu (1000 - 1200 °C). Analyzovaná bola tiež veľkosť pigmentových častíc a ich termická stabilita pomocou vysokoteplotnej mikroskopie. Syntetizované pigmenty boli podrobené difrakčnej analýze s cieľom zistiť ich fázové zloženie. Všetky pigmenty boli aplikované do organického spojiva v plnom tóne a do transparentných olovnatých keramických glazúr G 02891 a G 07016. Ich farebné vlastnosti boli študované pomocou farebných súradníc systému CIE $L^*a^*b^*$.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

reakcie v pevnej fáze
optické vlastnosti
perovskitová štruktúra
anorganické pigmenty
 $PrFeO_3$

ANOTACE

Předkládaná bakalářská práce se zabývá přípravou orthoferitových oxidických pigmentů typu $M_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$, kde $M = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}$ a $x = 0 - 0,2$, které byly připraveny klasickou keramickou cestou. Cílem práce bylo objektivně přezkoumat změny barevných vlastností pigmentů pomocí souřadnic systému CIE $L^*a^*b^*$ v závislosti na použitém dopantu a na teplotě výpalu (1000–1200 °C). Analyzovány byly také velikost částic pigmentů a pomocí vysokoteplotní mikroskopie jejich termická stabilita. Syntetizované pigmenty byly podrobeny difrakční analýze s cílem zjistit jejich fázové složení. Všechny pigmenty byly aplikovány do organického pojiva v plném tónu a do transparentních olovnatých keramických glazur G 02891 a G 07016. Jejich barevné vlastnosti byly studovány pomocí barevných souřadnic systému CIE $L^*a^*b^*$.

KLÍČOVÁ SLOVA

reakce v pevné fázi
optické vlastnosti
perovskitová struktura
anorganické pigmenty
 $PrFeO_3$

ANNOTATION

This bachelor thesis deals with the preparation of orthoferrite oxidic pigments based on $M_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$, where $M = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}$ and $x = 0 - 0,2$, which were prepared by classical ceramic way. The aim of the thesis was to objectively investigate the changes in the colour properties of prepared pigments in dependence on dopant and heating temperature (1000 – 1200 °C) using the colour system CIE $L^*a^*b^*$. The particle size distribution and thermal stability of pigments using high temperature microscope were also studied. The phase composition of synthesized pigments were verified by diffraction analysis. All pigments were applied into organic binder and into transparent lead ceramic glazes G 02891 and G 07016. Their colour properties were studied using CIE $L^*a^*b^*$ colour system.

KEYWORDS

Solid state reaction
Optical properties
Perovskite structure
Inorganic pigments
 $PrFeO_3$

OBSAH

Úvod	16
2 Teoretická časť	17
2.1 Anorganické pigmenty	17
2.1.1 Delenie a vlastnosti anorganických keramických pigmentov	17
2.1.2 Aplikácie anorganických pigmentov v praxi	20
2.2 Perovskit a jeho zlúčeniny	20
2.2.1 Minerál perovskit	20
2.2.2 Štruktúra a vlastnosti perovskitových zlúčenín	21
2.2.3 Príprava perovskitov	22
2.2.4 Orthoferritové zlúčeniny	24
2.3 Vybrané metódy charakterizácie pigmentov	25
2.3.1 Vyhodnotenie farebných vlastností pigmentov	25
2.3.2 Analýza distribúcie veľkosti častíc pigmentov	28
2.3.3 Termická analýza pigmentov vysokoteplotnou mikroskopiou	29
2.3.4 Röntgenová difrakčná analýza (XRD)	30
3 Experimentálna časť	32
3.1 Použité chemikálie, zariadenia a pomôcky	32
3.1.1 Použité chemikálie	32
3.1.2 Použité zariadenia	32
3.1.3 Použité pomôcky	32
3.2 Syntéza pigmentov na báze PrFeO_3	33
3.3 Kalcinácia východiskových zmesí	33
3.4 Spracovanie kalcinátu	33
3.5 Aplikácia pigmentu	33
3.5.1 Aplikácia pigmentov do organického spojiva	33
3.5.2 Aplikácia pigmentov do keramických glazúr	34
3.6 Meranie farebnosti pripravených pigmentov	35
3.7 Meranie veľkosti častíc pripravených pigmentov	36
3.8 Röntgenová difrakčná analýza pripravených pigmentov	36
3.9 Vysokoteplotná mikroskopická analýza pripravených pigmentov	37

4 Výsledky a diskusia.....	39
4.1 Zlúčeniny typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	39
4.1.1 Röntgenová analýza zlúčenín typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	39
4.1.2 Termická stabilita zlúčenín typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	40
4.1.3 Veľkosť častíc zlúčenín typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	41
4.1.4 Farebné vlastností zlúčenín typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{1-\delta}$	42
4.1.4.1 Hodnotenie farebných vlastností práškových pigmentov a po ich aplikácií do organického spojiva	42
4.1.4.2 Hodnotenie zmien farebných vlastností po aplikácií pigmentov do vybraných glazúr	44
4.2 Zlúčeniny typu $\text{Mg}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	45
4.2.1 Röntgenová analýza zlúčenín typu $\text{Mg}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	45
4.2.2 Termická stabilita zlúčenín typu $\text{Mg}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	46
4.2.3 Veľkosť častíc zlúčenín typu $\text{Mg}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	46
4.2.4 Farebné vlastností zlúčenín typu $\text{Mg}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{1-\delta}$	47
4.2.4.1 Hodnotenie farebných vlastností práškových pigmentov a po ich aplikácií do organického spojiva	47
4.2.4.2 Hodnotenie zmien farebných vlastností po aplikácií pigmentov do vybraných glazúr	49
4.3 Zlúčeniny typu $\text{Zn}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	50
4.3.1 Röntgenová analýza zlúčenín typu $\text{Zn}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	50
4.3.2 Termická stabilita zlúčenín typu $\text{Zn}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	51
4.3.3 Veľkosť častíc zlúčenín typu $\text{Zn}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	52
4.3.4 Farebné vlastností zlúčenín typu $\text{Zn}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{1-\delta}$	53
4.3.4.1 Hodnotenie farebných vlastností práškových pigmentov a po ich aplikácií do organického spojiva	53
4.3.4.2 Hodnotenie zmien farebných vlastností po aplikácií pigmentov do vybraných glazúr	54
5 Záver	56
6 Použitá literatúra	59
7 Príloha.....	63
7.1 Tabuľková časť	63
7.1.1. Röntgenová analýza zlúčenín	63
7.1.2 Termická stabilita zlúčenín	65
7.1.3 Farebné vlastnosti pigmentov	66
7.2 Vzorkovník	70

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1: Rozdelenie pigmentov na základe ich tvaru	18
Obrázok 2: Minerál perovskit, Taliansko	21
Obrázok 3: Orthorombická a kubická kryštálová štruktúra perovskitu	22
Obrázok 4: Odraz lúča na farebnej vrstve	26
Obrázok 5: Hunterov diagram rozmiestnenia hlavných farieb	27
Obrázok 6: Záznam vysokoteplotnej mikroskopickej krivky a ukážka vyhodnotenia sledovaných teplotných bodov (t_1 -teplota zmršťovania, t_2 -teplota spekania, t_3 -teplota mäknutie, t_4 -teplota tavenia, t_5 -teplota tečenia)	30
Obrázok 7: Ohyb žiarenia (Braggov zákon)	31
Obrázok 8: Spektrofotometer ColorQuest XE, HunterLaB, USA	35
Obrázok 9: Granulometer Mastersizer 2000 MU, Malvern Instruments, Ltd., VB	36
Obrázok 10: Difraktometer Miniflex 600, Rigaku Corporation, Japonsko	37
Obrázok 11: Vysokoteplotný mikroskop EM-201, Hesse Instrument, SRN	38
Obrázok 12: Vplyv teploty kalcinácie na farebnosť pigmentov zlúčenín typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0,1-0,2$) pre a) prášok; b) pigmenty aplikované do organického spojiva v plnom tóne	43
Obrázok 13: Vplyv teploty kalcinácie na farebnosť pigmentov zlúčenín typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0,1-0,2$) aplikovaných do keramickej glazúry a) G 02891; b) G 07016	44
Obrázok 14: Vplyv teploty kalcinácie na farebnosť pigmentov zlúčenín typu $\text{Mg}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0,1-0,2$) pre a) prášok; b) pigmenty aplikované do organického spojiva v plnom tóne	49
Obrázok 15: Vplyv teploty kalcinácie na farebnosť pigmentov zlúčenín typu $\text{Mg}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0,1-0,2$) aplikovaných do keramickej glazúry a) G 02891; b) G 07016	50
Obrázok 16: Vplyv teploty kalcinácie na farebnosť pigmentov zlúčenín typu $\text{Zn}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0,1-0,2$) pre a) prášok; b) pigmenty aplikované do organického spojiva v plnom tóne	54
Obrázok 17: Vplyv teploty kalcinácie na farebnosť pigmentov zlúčenín typu $\text{Zn}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0,1-0,2$) aplikovaných do keramickej glazúry a) G 02891; b) G 07016	55
Obrázok 18: Vplyv teploty výpalu, druhu a množstva dopantu na farebné vlastnosti pigmentov typu $\text{M}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ aplikovaných v organickom spojive v plnom tóne	70
Obrázok 19: Vplyv teploty výpalu, druhu a množstva dopantu na farebné vlastnosti pigmentov typu $\text{M}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ aplikovaných do keramickej glazúry G 02891	70
Obrázok 20: Vplyv teploty výpalu, druhu a množstva dopantu na farebné vlastnosti pigmentov typu $\text{M}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ aplikovaných do keramickej glazúry G 07016	71

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1: Rozdelenie anorganických pigmentov podľa obsahu oxidu kovu	19
Tabuľka 2: Metódy využívané na meranie veľkosti častíc	29
Tabuľka 3: Vplyv teploty výpalu (T) na veľkosť častíc pre práškový pigment PrFeO_3	41
Tabuľka 4: Vplyv teploty výpalu (T), dopantu Ca^{2+} a jeho množstva na veľkosť častíc práškových pigmentov typu $\text{M}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	42
Tabuľka 5: Vplyv teploty výpalu (T), dopantu Mg^{2+} a jeho množstva na veľkosť častíc práškových pigmentov typu $\text{M}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	47
Tabuľka 6: Vplyv teploty výpalu (T), dopantu Zn^{2+} a jeho množstva na veľkosť častíc práškových pigmentov typu $\text{M}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	52
Tabuľka 7: Vplyv teploty kalcinácie (T) na fázové zloženie práškového pigmentu PrFeO_3 a práškových zlúčenín typu $\text{M}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$, kde $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}$; $x = 0-0,2$	63
Tabuľka 8: Vysokoteplotná analýza práškovitých pigmentov typu $\text{M}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ v závislosti na zmene a množstve dopantov	65
Tabuľka 9: Vplyv teploty kalcinácie na farebné vlastnosti práškového pigmentu PrFeO_3 a zmeny týchto vlastností po aplikácii do organického spojiva v plnom tóne a glazúr G 02891 a G 07016.....	66
Tabuľka 10: Vplyv teploty kalcinácie na farebné vlastnosti práškového zlúčenín typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ a zmeny týchto vlastností po aplikácii do organického spojiva v plnom tóne a glazúr G 02891 a G 07016	67
Tabuľka 11: Vplyv teploty kalcinácie na farebné vlastnosti práškového zlúčenín typu $\text{Mg}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ a zmeny týchto vlastností po aplikácii do organického spojiva v plnom tóne a glazúr G 02891 a G 07016	68
Tabuľka 12: Vplyv teploty kalcinácie na farebné vlastnosti práškového zlúčenín typu $\text{Zn}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ a zmeny týchto vlastností po aplikácii do organického spojiva v plnom tóne a glazúr G 02891 a G 07016	69

ZOZNAM SKRATIEK

a^*	farebná súradnica (zelená – červená)
b^*	farebná súradnica (žltá – modrá)
CIE $L^*a^*b^*$	cylindrické súradnice v systéme jas, sýtosť a farebný odtieň
ČSN	Česká technická norma
d	medzirovinná vzdialenosť
d_{hkl}	medzirovinná vzdialenosť doplnená Millerovými indexami
d_{10}	10 % častíc vo vzorke má menšiu veľkosť než uvedená hodnota
d_{50}	50 % častíc vo vzorke má menšiu veľkosť ako uvedená hodnota
d_{90}	90 % častíc vo vzorke má menšiu veľkosť než uvedená hodnota
h_0	počiatočná výška vzorky pri izbovej teplote [m]
h_t	výška vzorky pri teplote zahriatia [m]
H°	miera farebného tónu v cylindrickej sústave [$^\circ$]
h, k, l	Millerové indexy, ktoré identifikujú polohu rovín
L^*	súradnica jasú
n	celé číslo
$R(\lambda)$	spektrálne zloženie zakalenej a zafarbenej vrstvy
S	súradnica pre sýtosť farby
$S(\lambda)$	spektrálne zloženie dopadajúceho svetla
XRD	prášková röntgenová difrakčná analýza
x, y, z	trichromatické súradnice
X, Y, Z	trichromatické zložky meranej vzorky
X_0, Y_0, Z_0	trichromatické zložky normovaného svetla
θ	difrakčný uhol
δ	koeficient nestechiometrie
λ	vlnová dĺžka žiarenia [nm]
$\phi(\lambda)$	spektrálne zloženie svetla
$\beta(\lambda)$	spektrálny súčiniteľ odrazu
Δ	diferencia
ΔE^*_{CIE}	celková farebná diferencia
Δh	relatívna zmena výšky vzorky pri izbovej teplote [%]

Úvod

Farby sprevádzajú ľudstvo už od jeho samotného počiatku. Už odpradávaňa človek využíval rôzne farebné alebo sfarbujuce materiály ku skrášeniu svojho okolia a predmetov, ktoré denne využíval. Niektorým farbám boli dokonca pripisované aj magické vlastnosti. V týchto dobách sa využívali farbivá (pigmenty) výlučne na prírodnej báze vo forme hliniek (okrov) alebo minerálov (azurit, malachit), ktoré boli upravované mletím či presievaním. Postupne však boli nahradené syntetickými pigmentmi, ktoré sú v porovnaní s nimi stabilnejšie¹.

Od pigmentov sa očakáva, že sú voči svojmu okoliu inertné, majú stabilný odtieň, nečernajú, neblednú, a zároveň majú vhodnú štruktúru, vysokú farbiacu schopnosť, kryciu mohutnosť a potrebnú absorpciu spojív². V súčasnej dobe sa však okrem týchto aspektov kladie dôraz aj na dopad ich používania na životné prostredie.

Mnohými dlhodobými štúdiami, ktoré prebiehali a stále prebiehajú aj na Katedre anorganickej technológie Univerzity Pardubice, bolo zistené, že anorganické pigmenty na báze perovskitov majú rôzne zaujímavé vlastnosti, a to nielen z hľadiska ich uplatniteľnosti v technickej praxi, ale aj z hľadiska ekologickej akceptovateľnosti. Predpoklad na splnenie náročných požiadaviek majú perovskitové oxidy-orthoferrity, na ktoré je z tohto dôvodu upriamená pozornosť aj v predloženej bakalárskej práci.

Cieľom tejto práce bolo pripraviť a otestovať práškové pigmenty typu $M_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$, kde $M = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}$; $x = 0 - 0,2$ pri teplotách kalcinácie 1000-1200 °C. Pre syntézu orthoferritov bola zvolená klasická keramická metóda a následne, na základe výsledkov termickej stability, bola testovaná možnosť aplikovateľnosti pripravených orthoferritov do vhodných keramických glazúr a organického spojiva.

Ďalším cieľom bolo získať základné informácie o vlastnostiach (fázovom zložení, termickej stabilite) a aplikačných možnostiach (veľkosti častíc) pripravených vzoriek pigmentov. Hlavná pozornosť práce bola zameraná na zistenie farebných vlastností práškových orthoferritov, vyhodnotené pomocou súradnicového systému CIE $L^*a^*b^*$ aj po ich aplikácií do organického spojiva v plnom tóne a do transparentných olovnatých keramických glazúr G 02891 a G 07016.

2 Teoretická časť

2.1 Anorganické pigmenty

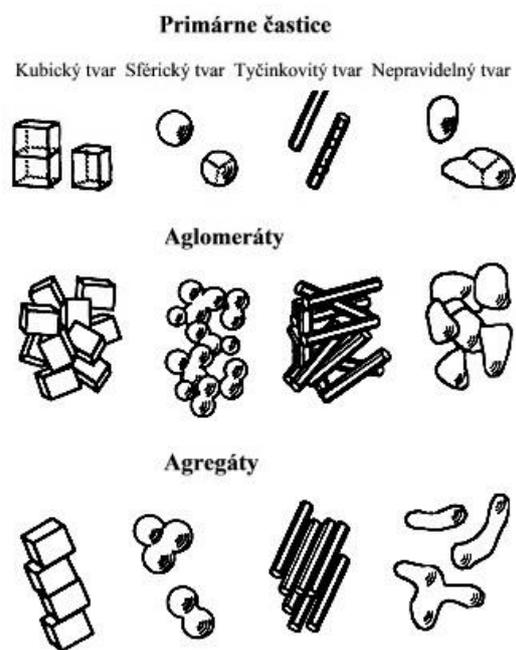
Pigment (z lat. pigmentum) je termín, ktorého pôvodný význam označoval farbu v zmysle farebnosti materiálu. Význam tohto slova sa ďalej vyvíjal v období stredoveku a slúžil na označenie farebnosti rozličných dekorácií. Bol tiež zavedený do biologickej terminológie ako odborný pojem označujúci extrakty rastlinného alebo živočíšneho pôvodu, ktorých hlavným účelom využitia bolo farbenie³. Spolu s vedeckým pokrokom sa zmenila aj definícia tohto termínu. V súčasnej dobe sú pigmenty definované ako práškové materiály, ktoré po dispergácii vo vhodnom prostredí (tzv. spojive) majú krycie, farbiace alebo iné špeciálne vlastnosti (odolnosť proti koróziám, keramické a smaltárske, lesklé, perleťové a luminiscenčné⁴. Sú to látky, ktoré sa po aplikácii do spojiva nerozpúšťajú, ale dispergujú. Spojivom môžu byť látky, resp. hmoty anorganického pôvodu ako sú napríklad skloviny glazúr alebo smaltov, rôzne keramické a stavebné hmoty, ale takisto aj zlúčeniny organického pôvodu ako sú napríklad náterové hmoty, plasty, celulóza či pryž⁵. Pigment a spojivo spolu vytvoria heterogénnu zmes, ktorá po nanosení na vhodný podklad (napr. keramický, kovový) vytvorí ochrannú vrstvu. Tá má pre daný materiál funkčný aj estetický význam. Hodnota pigmentu je daná jeho schopnosťou zafarbiť podklad s minimálnym dodatočným spracovaním³.

Anorganické pigmenty sú látky prirodzene sa vyskytujúce v mineráloch alebo v ich produktoch spaľovania, ako aj syntetické zlúčeniny vyrobené z vhodných surovín, a tiež hybridné typy pigmentov odvodené od organických farbív a vybraných minerálnych nosičov. Anorganické pigmenty sú nerozpustné v okolitom prostredí a ich optický efekt vzniká selektívnou absorpciou svetla⁶.

2.1.1 Delenie a vlastnosti anorganických keramických pigmentov

Pigmenty možno charakterizovať v niekoľkých klasifikačných schémach, a tie sa môžu v niektorých prípadoch navzájom prekrývať. V minulosti sa anorganické pigmenty delili na prírodné a umelé. Umelé, teda v pravom slova zmysle pripravované alebo vyrábané, časom takmer úplne vytlačili tie pigmenty, ktoré sú na prírodnej báze⁷. Významnejším delením je delenie na základe vlastností, ktoré pigmenty vykazujú, a to na základné a špeciálne pigmenty. Základné, resp. klasické pigmenty sú také, ktoré kryjú (biele pigmenty) alebo kryjú a vyfarbujú (farebné pigmenty, tiež označované ako pestré). Špeciálne pigmenty sú nositeľmi určitých vlastností – ide napríklad o pigmenty protikorózne, keramické a smaltárske, lesklé, perleťové či luminiscenčné⁷. Podľa kryštálovej štruktúry sa rozdeľujú na zlúčeniny napr. s kubickou

mriežkou (zmesi zinkových zlúčenín – napríklad vyzrážaný CdS alebo spinely typu CoAl_2O_4), zlúčeniny s tetragonálnou (TiO_2 , SnO_2), orthorombickou (FeOOH), hexagonálnou (Fe_2O_3) a monoklinickou mriežkou (PbCrO_4). V prípade delenia na základe tvaru častíc sa pigmenty môžu rozlíšiť na pigmenty tvorené samostatnými časticami (kubického, sférického, tyčinkového a nepravidelného tvaru), agregáty, aglomeráty a flokutály (Obrázok 1)³. Ďalšou možnou klasifikáciou je ich rozdelenie na základe oxidu kovu, ktorý obsahujú. Toto rozdelenie je uvedené v Tabuľke 1⁸.



Obrázok 1: Rozdelenie pigmentov na základe ich tvaru³

Tabuľka 1: Rozdelenie anorganických pigmentov podľa obsahu oxidu kovu⁸

<i>Anorganické pigmenty</i>		
biele pigmenty	opalescentné	TiO ₂ , Sb ₂ O ₃ , ZnO, ZnS a iné
	neopalescentné	BaSO ₄ , CaCO ₃ , kaolíny, zlúčeniny na báze kyseliny kremičitej, mastence
farebné pigmenty	oxidy kovov	Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ a iné
	zmiešané oxidy kovov	spinelové zlúčeniny, zlúčeniny na báze rutilu alebo zirkónu
	syntetické soli zlúčenín kovov	pigmenty na báze Cd, Cr (žlté), Mo (oranžové), Fe (modré)
	d'alsie typy zlúčenín	metalické, lesklé, ultramarínové, zlato – žlté a iné
	Prírodné	magnezitové, hematitové, okrové, umber

Anorganickými pigmenty sú zvyčajne oxidy, sulfidy, zlúčeniny na báze chrómu, silikáty, kremičitany, fosfáty a uhličitan, sírany kovových prvkov, často obsahujú niektorý z prechodných prvkov, vzhľadom na schopnosť ich interakcie so svetlom⁹. Pri výrobe sa kladie vysoký dôraz na kvalitu, ktorá rozhoduje o ich vlastnostiach. Medzi chemické vlastnosti, na ktoré sa pri výrobe prihliada patrí stálosť, reaktivita či obsah nečistôt. Ďalej sú skúmané fyzikálno-optické vlastnosti, t.z. krycia schopnosť – krivosť, farebnosť a štruktúra, a taktiež vlastnosti technologické ako schopnosť dispergovať vo vybranom prostredí, veľkosť a tvar častíc. Veľkosť častíc použitých vo farebných anorganických keramických pigmentoch je 0,05- 10 μm. Koncentrácia objemu pigmentu v lesklých farbách je 10 % až 35 %, ale v matných emulziách môže dosiahnuť aj viac ako 80 %¹⁰.

2.1.2 Aplikácie anorganických pigmentov v praxi

Anorganické pigmenty nachádzajú svoje využitie vo výrobe farieb, lakov, náterových hmôt, farbených plastov, keramických výrobkov, tlačiarenských farieb na papier a textílií, syntetických vláken, gummy, stavebných materiáloch ako sú cement, omietky, betónové tehly a dlaždice – zväčša na báze oxidu železa a oxidu chrómu. Pri výbere pigmentu už na konkrétnu aplikáciu je potrebné zvážiť faktory ako sú ich chemické a fyzikálne vlastnosti, stabilita pigmentov či správanie sa v spojivách³. Napríklad, vhodným pigmentom pre keramickú aplikáciu je ten, ktorý vykazuje vysokú chemickú aj termickú stabilitu v roztavených alebo čiastočne roztavených sklovinách (glazúrach). Ich základom sú minerály – polodrahokamy (granát) alebo drahokamy (zirkóny) či rôzne umelo syntetizované keramické pigmenty s kryštálovou štruktúrou identickou s týmito minerálmi⁵. Dnešní výrobcovia ponúkajú širokú škálu rozličných anorganických pigmentov od jednoduchých oxidov až po komplexné kryštály oxidov a dokonca aj heterogénne pigmenty s nanorozmernými fázami, ktoré sú zapracované do anorganickej fázy – matice¹¹.

2.2 Perovskit a jeho zlúčeniny

2.2.1 Minerál perovskit

Perovskity predstavujú skupinu zlúčenín štruktúrne odvodených od minerálu perovskitu, oxidu-titaničito vápenatého (CaTiO_3), v ktorom sa často vyskytujú aj prímеси prvkov Ce, Nb, Ta, Zr a iných. Bol objavený v roku 1839 v Uralskom pohorí a jeho objaviteľ G. Rose (1798-1873) ho pomenoval po vtedajšom významnom ruskom diplomatovi, archeológovi a mineralógovi L.A. Perovskom (1792-1856). Perovskit je krehký minerál hnedožltej až čiernej farby, sprevádzajúci v horninách magmatického pôvodu nerasty ako sú mastek, chlorid, kalcit (Obrázok 2).

Je preň typický diamatový nepriehľadný až polokový lesk s lastúrovým a nerovným lomom. Podľa Mohsovej stupnice tvrdosti je zaradený medzi stredne tvrdé minerály (tvrdosť 5,5 – 6, hustota 4 g.cm^{-3})¹². Vo svete je jeho výskyt zaznamenaný najmä na územiach Nemeckej republiky (v oblastiach Kaiserstuhl a Laacher See), Ruskej federácie (v oblastiach Zlatoust a Achmatovsk), Talianskej republiky (oblasť Monte Soma) a Kanady (oblasti Oka a Montrealu). V Českej republike sa nachádza v Krušných horách (Loučná pod Klínovcem) alebo aj v povodí rieky Ploučnice¹³. Na území Slovenskej republiky bol jeho výskyt zaznamenaný pri Banskej Štiavnici (Zlatno-Vysoká)¹⁴, a tiež v blízkosti mesta Dobšiná¹⁵.



Obrázok 2: Minerál perovskit, Taliansko¹²

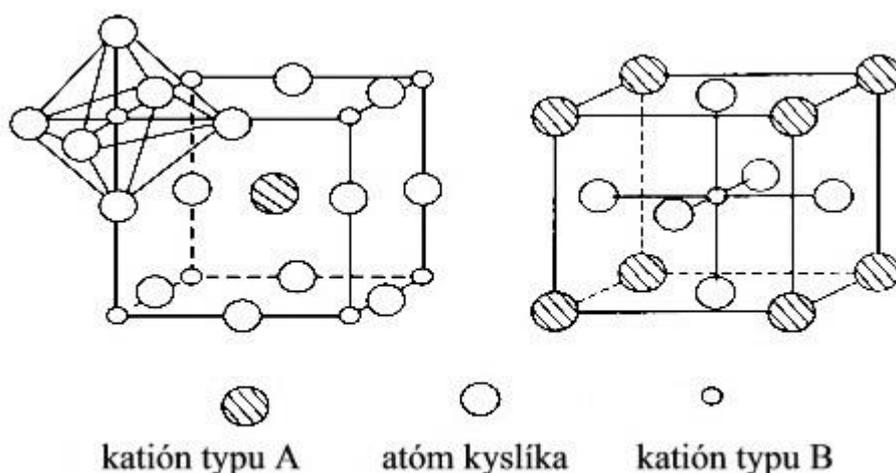
2.2.2 Štruktúra a vlastnosti perovskitových zlúčenín

Priekopnícke štúdie spracovali Goldschmidt a kol. v dvadsiatych rokoch 20. storočia, čím vytvorili základ pre ďalšie skúmanie tejto skupiny zlúčenín¹⁶. Perovskity predstavujú veľkú skupinu anorganických zlúčenín, ktorá má pri štandardných podmienkach orthorombickú kryštalovú štruktúru, ktorá sa pri teplote vyššej ako 900 °C transformuje na kubickú¹⁷. Ich všeobecný vzorec, ABX_3 , je odvodený od minerálneho oxidu titaničito-vápenatého ($CaTiO_3$). V základnej štruktúre sa nachádzajú dva typy kationov – kationy typu A a B, pričom kation typu A má viditeľne väčší iónový priemer ako kation typu B. X vo vzorci predstavuje anión zlúčeneiny, ktorý je typicky oxid, ale môže byť aj nahradený niektorým halogenidom alebo hydridom, alebo aj nitridom, sulfidom, kyanidom, oxyfloridom a oxynitridom¹⁸. Kombináciou rôznych druhov kationov možno pripraviť širokú škálu perovskitových zlúčenín, ktoré sa delia na 3 typy¹⁹:

1. typ: A^+/B^{5+} (Na^+ , K^+ ; Nb^{5+} , Ta^{5+} , ...)
2. typ: A^{2+}/B^{4+} (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , ...)
3. typ: A^{3+}/B^{3+} (La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , ...)

Pri 1. a 2. type kation A predstavuje alkalický kov, pričom kation B je pri 1.type kov z 5. skupiny periodickej tabuľky a v prípade 2. typu ide o kov zo 4. skupiny periodickej tabuľky. Pri 3. type kation A predstavuje niektorý prvok zo skupiny lantanoidov a kation B je prvok prechodný¹⁹:

Ako je uvedené v predchádzajúcom texte, poznáme dva typy kryštálovej štruktúry perovskitov, a to orthorombickú a kubickú. V prípade orthorombickej štruktúry je kation typu A centrálnym atómom a kation typu B sa nachádza v rohoch, pričom poloha aniónu X je v strede hrán. Ak ide o kubickú štruktúru, centrálnym atómom je kation typu B a kation typu A je umiestnený v rohoch. Poloha aniónu X je rovnaká ako v prípade orthorombickej štruktúry, teda v strede hrán²⁰(Obrázok 3).



Obrázok 3: Orthorombická a kubická kryštálová štruktúra perovskitu⁵

Zlúčeniny perovskitu sú zaujímavé vďaka ich flexibilitě – možnosti dopovania, resp. nahradzovania kationov A a B takmer všetkými prvkami periodickej sústavy¹⁶. V závislosti na určitých teplotných intervaloch vykazujú tieto látky napríklad luminiscenčné (SrSnO_3), katalytické (zlúčenina typu $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, kde katalyzátorom je plynný dusík), piezoelektrické, ferroelektrické (zmesné oxidy BaTiO_3 a PbTiO_3), antikoročné (zlúčeniny na báze CaTiO_3) vlastnosti¹⁸.

2.2.3 Príprava perovskitov

Anorganické pigmenty sú pripravované rôznymi metódami v širokej farebnej škále (od červených a oranžových odtieňov, cez žlté, hnedé, ružové, zelené či modré až po čierne odtiene v závislosti od dopovaných prvkov)²¹. Tieto metódy sa delia na dve základné skupiny, a to na metódy využívajúce reakcie v pevnej fáze a metódy využívajúce reakcie v kvapalnej fáze⁵.

Najčastejšie využívanou metódou zo skupiny metód založených na reakciách v pevnej fáze je klasická keramická metóda. Je založená na difúznej reakcii pri vysokých teplotách výpalu. Základný princíp metódy spočíva v homogenizácii východiskových látok (oxidov, hydroxidov, uhličitanov alebo aj prímies mineralizátorov), po ktorej nasleduje kalcinácia pri určených teplotách za vzniku mikrokryštalickej zlúčeniny v práškovej forme. Často však vzniká pomerne hrubý produkt, takže posledným krokom je jeho mletie. Je to jedna z očakávaných nevýhod tejto metódy. Ďalšou nevýhodou je vznik nežiaducich fáz, keďže počas reakcie nie je pripravená zmes premiešavaná. Medzi výhody patrí jednoduchosť a nízkonákladovosť celého procesu⁴. Metódy využívajúce reakcie v kvapalnej fáze sú napríklad, sol-gel metóda, spoluzrážacie metódy, solvotermálna a hydrotermálna technika a iné⁵. Princípom sol-gel metódy je tvorba koloidného roztoku pevných častíc v kvapaline (solu) s nasledujúcim sledom polykondenzačných reakcií, vďaka ktorým dochádza k premene na makromolekulárny polymér (gél). Používané sú hydroxykyseliny (zvyčajne kyselina citrónová alebo mliečna), ktoré vytvárajú komplexné viacsýtné cheláty s kovovými iónmi.

Ich zahriatím spolu s rozpúšťadlom, polyalkoholom ako je napríklad etylénglykol, dochádza ku esterifikačnej reakcii, ktorá ovplyvňuje viskozitu produktu. V poslednom kroku je sušením odstránený prebytok rozpúšťadla a získava sa vysoko čistý homogénny produkt v podobe oxidického materiálu¹⁸. Spoluzrážacie metódy (koprecipitácia) využívajú adsorpciu iónov (aniónov, kationov alebo neutrálnych molekúl) na povrchu vznikajúcej zrazeniny alebo uzatvorenie nečistoty do rastúcich uzatvorených kryštálov vznikajúcej fázy. Pechiniho proces je jednou z možných variant tejto metódy, pri ktorom je vytváraná polymérna matica sformovaná do tenkým vrstiev. Jej základom sú opäť hydroxykyseliny schopné tvoriť cheláty s rovnomerným rozmiestneným kationom a polymérny alkohol. Pri približne 300 °C spolu vytvoria veľmi reaktívne oxidy²². Solvotermálnymi technikami sú syntetizované zlúčeniny s rôznym morfológickým zložením. Morfológia vysoko kryštalického produktu (oxidového prášku) je podmienená východiskovými látkami a ďalšími dôležitými faktormi ako sú organické rozpúšťadlo (ak je to voda, jedná sa o hydrotermálnu techniku), teplota (100–400 °C) a pH roztoku⁵. Výhodou je ekologický rozmer týchto techník, ale veľkou nevýhodou je ich nízka produktivita a z toho vyplývajúca nákladnosť pri veľkotonážnych výrobách⁷.

Výber vhodného spôsobu prípravy závisí od požadovaných chemických, fyzikálnych a technologických vlastností výsledného pigmentu, no podmieňuje ho aj dostupné technické vybavenie a ekonomická výhodnosť celého procesu.

2.2.4 Orthoferritové zlúčeniny

Orthoferrity, objavené v 50. rokoch 20. storočia patria do širokej skupiny perovskitových zlúčenín. Ich všeobecný vzorec je $RFeO_3$, kde R predstavuje trojmocný kation príslušného prvku patriaci do skupiny kovov vzácnych zemín. Majú orthorombickú štruktúru, ktorá sa mení v závislosti od množstva a druhu použitých dopantov. So znižujúcim sa iónovým polomerom dopantu sa skreslenie polyédra zvyšuje a mení sa aj tlak pôsobiaci na mriežku, pričom dochádza ku štrukturálnym zmenám, ktoré sa po určitom čase rozširujú cez celú štruktúru mriežky²³. Zmeny sa odzrkadľujú vo vzdialenosti Fe-O väzby a väzby Fe-O-Fe o uhly, ktoré zohrávajú kľúčovú úlohu pri riadení fyzikálnych vlastností. Príkladom sú zlúčeniny $PrFeO_3$ a $CaFeO_3$ pri izbovej teplote nadobúdajú obe látky orthorombickú štruktúru, ale rozdiel je v ich magnetických vlastnostiach, zatiaľ čo $PrFeO_3$ je antiferomagnetický izolátor, kovový $CaFeO_3$ má paramagnetické vlastnosti²⁴.

Za posledné roky pribúdajú štúdie²⁵⁻²⁷, ktoré zohľadňujú dopad používaných pigmentov na životné prostredie, a to nielen výberom samotnej metódy výroby (sol – gélová, solvotermálna, hydrotermálna), ale aj náhradou toxických častíc v anorganických pigmentoch ako sú Pb, Cr^{6+} , Se, Cd a iné. Pigmenty, ktoré obsahujú tieto častice často vykazujú vynikajúce vlastnosti, a preto nie je jednoduché ich nahradiť. Vhodnou alternatívou sa však javia práve perovskitové, resp. orthoferritové zlúčeniny. Pigmenty na báze perovskitovej štruktúry $SrSnO_3$ syntetizované konvenčnou keramickou metódou, t.j. reakciou v tuhom stave a zvýšenou aktiváciou prekursorov mechanochemickou úpravou, poskytujú odtiene žltej až oranžovej. Prášky s všeobecným vzorcom $SrSn_{0.6-x}Ti_xTb_{0.4}O_3$, kde $x = 0,1-0,6$, poskytujú intenzívny žltý odtieň pri aplikácii v organickom spojive a biele lesklé povrchy pri aplikácii v rámci keramickej glazúry. Prášky so všeobecným vzorcom $SrSn_{0.6-x}Ce_xTb_{0.4}O_3$, kde $x = 0,1-0,6$, taktiež dávajú intenzívny žltý odtieň pri aplikácii v organickom spojive, avšak pri použití v keramickej glazúre poskytujú tmavo-oranžový lesklý povrch²⁸. Pigmenty oranžovej farby možno získať aj pridaním iónov Ln^{3+} k Fe_2O_3 , kedy sa farba pigmentu mení v dôsledku tvorby perovskitových zlúčenín. V prípade reakcie oxidu prekursorov v tuhej fáze začína tvorba nových zlúčenín pri teplote 800 °C. Takisto aj ióny gadolínia spolu s Fe_2O_3 tvoria pigmenty oranžovej farby. Pridanie Lu^{3+} , Tm^{3+} a Yb^{3+} k $Fe_2O_3/FeOOH$ tvorí pigmenty s tmavo červeno-hnedou farbou. Zvýšením teploty (okolo 1000 °C) sa dosiahne vytvorenie pigmentov s tmavším odtieňom, a to pravdepodobne v dôsledku zníženia Fe^{3+} na Fe^{2+} . Pigmenty pripravené z oxidu železa sú jasnejšie a hlbšie, pigmenty pripravené z $FeOOH$ zas obsahujú väčšie množstvo červeného odtieňa²⁷. Červené pigmenty vhodné na keramickú aplikáciu boli pripravené z tuhých roztokov s perov-

skitovou štruktúrou ABO_3 , v systéme $Nd_{1-x}Y_xAl_{1-y}Cr_yO_3$, a to použitím bežnej syntézy v pevnom stave a koprecipitáciou²⁹. Čierne pigmenty je možné získať z perovskitov $(Sr,Ca)MnO_3$ za použitia oxidov a uhličitanov zmiešanými s konvenčnými mineralizátormi a vypálením pri 730 °C s dobou trvania 3 hodiny³⁰. Orthoferrit $PrFeO_3$, bol pripravený reakciou v tuhej fáze a následne kalcinovaný v rozmedzí teplôt 1000 – 1500 °C. Takto pripravené pigmenty boli v rôznych odtieňoch hnedej farby a menili sa v závislosti od teploty kalcinácie a distribúcie veľkosti častíc. Vynikajúce farebné vlastnosti boli zaznamenané pri teplote 1200 °C. Z distribúcie veľkosti častíc vyplýva aj možnosť použitia testovaných pigmentov na farbenie keramiky alebo organickej matrice³¹.

V praxi sú orthoferritové zlúčeniny vhodné nielen ako vysoko kvalitné keramické pigmenty, ale aj pre aplikácie v optoelektronike, a to ako vstupné senzory, resp. rôzne optické zariadenia, ďalej ako supravodiče, solárne články, nanovlákná (IHMA) či kondenzátory^{23, 24, 32}.

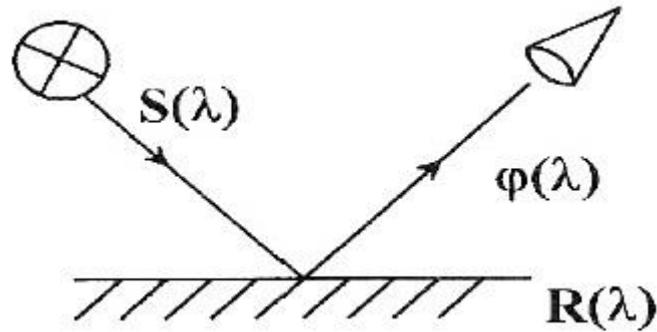
2.3 Vybrané metódy charakterizácie pigmentov

Vlastnosti pigmentov sa stanovujú pomocou rozličných mikroskopických techník (od klasických cez elektrónové, až po moderné), metód vhodných na analýzu veľkosti častíc a povrchu práškových látok (metódy na rozdelenie podľa veľkostí častíc, sedimentačné a prúdové alebo mikroskopické) či metód termickej analýzy (napríklad termogravimetria, diferenčná tlaková analýza, diferenčná termická analýza a iné). V tejto podkapitole sú podrobnejšie popísané niektoré z týchto metód.

2.3.1 Vyhodnotenie farebných vlastností pigmentov

Definícia farby znie: „Farba je vnem, ktorej výsledný farebný efekt sprostredkováva ľudské oko pozorovaním predmetu, na ktorý dopadá svetelné žiarenie.“⁴ Vyplýva z nej, že farebnosť je závislá na zdroji svetla, vlastnostiach pozorovaného predmetu a citlivosti ľudského oka. Túto vlastnosť je však potrebné vyjadriť iným, nezávislým spôsobom, ktorý je ľahko merateľný a porovnateľný⁴.

Pri nanosení pigmentu dispergovaného vo vhodnom prostredí na vhodný podkladový materiál vznikajú vrstvy, ktoré ak sú pod krycím náterom dostatočne silné pôsobia na pozorovateľa odrazeným svetlom. To je presne určené spektrálnym zložením $\phi(\lambda)$, a tiež dané spektrálnymi vlastnosťami dopadajúceho svetla $S(\lambda)$ a odrazom od zakalenej a zafarbenej vrstvy $R(\lambda)$ (Obrazok 4).



Obrázok 4: Odraz lúča na farebnej vrstve⁴

Vzťah pre výpočet spektrálneho súčiniteľa odrazu $\beta(\lambda)$ (meradlo remisie), je definovaný ako pomer odrazeného svetla predmetom pri určitej vlnovej dĺžke ku svetlu odrazenému od ideálnej bielej plochy tvorenej vrstvou BaSO_4 alebo MgO :

$$\beta(\lambda) = R(\lambda)/100 \quad (1)$$

Vytvorením závislosti hodnoty $\beta(\lambda)$ alebo $R(\lambda)$ na vlnovej dĺžke sa získa remisná krivka.

Vnem dokonale bielej vrstvy pigmentu vzniká v prípade, ak dôjde v celom rozsahu jeho vlnových dĺžok k odrazu denného bieleho svetla. Absolútne čierny pigment sa javí ten, ktorý absorbuje svetlo všetkých vlnových dĺžok. Na rozdiel od bielych pigmentov, pestré pigmenty odrážajú iba určitú časť spektra bieleho denného svetla. Odrazená je tá časť spektra, ktorá presne zodpovedá ich farebnému odtieňu a zvyšnú časť spektra absorbujú. Sýtosť odtieňa pigmentu závisí od rozsahu vlnových dĺžok odrazenej časti viditeľného spektra – čím je tento rozsah užší, tým je odtieň pigmentu sýtejší. Neúplný odraz príslušnej časti tiež znamená, že pestré pigmenty obsahujú ešte zložku bielu, šedú alebo čiernu. Farebné odtiene potom majú rozličnú svetlosť resp. jas a označujú sa ako bledé, lomené a tmavé⁴.

Na objektívne vyhodnotenie konkrétnych odtieňov farieb sú potrebné tri základne zložky: zdroj svetla, svietiaci objekt a univerzálny spôsob detekcie farby objektu³³. Najbežnejšie používaným princípom merania farebnosti je trichromatický systém CIE, pôvodne zavedený R.S. Hunterom v roku 1942³³, ktorý normovala v roku 1931 a v roku 1964 doplnila Medzinárodná komisia pre osvetlenie. Tento systém popisuje každú farbu tromi zložkami (hodnotami) X, Y, Z prevodom na pravouhlé súradnice L^* , a^* , b^* a je definovaný vzťahmi⁴:

$$L^* = 25 \cdot (100 \cdot Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad (2)$$

$$a^* = 500 \cdot [(X/X^0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}] \quad (3)$$

$$b^* = 200 \cdot [(Y/Y^0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}] \quad (4)$$

kde X, Y, Z predstavujú trichromatické zložky. X_0, Y_0, Z_0 zložky trichromatického normovaného svetla s $Y_0 = 100$, L^* jas a a^*, b^* vyjadrujú farebný tón, čím umožňujú umiestniť farbu vzorky (S) a štandardnej vzorky (T) do priestoru. Celková farebná diferenciacia, ΔE^*_{CIE} , je sa vypočíta zo vzťahu⁴:

$$\Delta E^*_{CIE} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (5)$$

pre ktorý platí stupnica :

$0 \leq \Delta E^*_{CIE} \leq 0,5$ farebná diferenciacia je nepostrehnuteľná

$0,5 \leq \Delta E^*_{CIE} \leq 1,5$ farebná diferenciacia je ťažko postrehnuteľná

$1,5 \leq \Delta E^*_{CIE} \leq 3$ farebná diferenciacia je postrehnuteľná

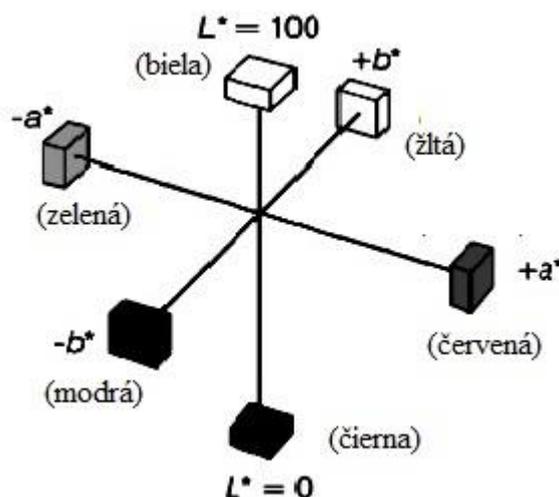
$\Delta E^*_{CIE} > 3$ veľká farebná diferenciacia

Pre pravouhlé súradnice L^*, a^*, b^* prevedené do cylindrických súradníc (CIE $L^*a^*b^*$) L^*, S, H° , kde L^* predstavuje súradnicu pre jas farby, S súradnicu pre sýtosť farby a H° uhol, ktorý zvierajú priamka prechádzajúca vo vzorke v a^*, b^* diagrame a bodom $a^* = b^* = 0$ s kladnou osou a^* sú platné vzťahy⁴:

$$L^* = 25 \cdot (100 \cdot Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad (6)$$

$$S = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (7)$$

$$H^\circ = \arctg b^*/a^* \quad (8)$$



Obrázok 5: Hunterov diagram rozmiestnenia hlavných farieb³

V praxi sa uplatňuje norma ČSN 011718: Měření barev z roku 1990, ktorá stanovuje podmienky pre meranie, zdroj osvetlenia, spôsoby číselného vyjadrenia farieb a ďalšie požiadavky⁴.

2.3.2 Analýza distribúcie veľkosti častíc pigmentov

Sledovanými fyzikálnymi vlastnosťami práškových materiálov veľkosť a distribúcia častíc. V súčasnosti poznáme množstvo metód, ktoré sú určené na merania rozličných veľkosti častíc. Voľba vhodnej metódy závisí od ich vlastností ako sú predpokladaná veľkosť rozsahu častíc, predpokladaná veľkosť meraného povrchu alebo chemické vlastnosti – rozpustnosť, tvar a zmáčanlivosť povrchu častíc a ďalšie. Meraný práškový materiál nie je tvorený iba primárnymi časticami pigmentu, ale môžu sa v ňom nachádzať aj rôzne agregáty (zrastence), aglomeráty (zlepence) alebo flokuláty pigmentu (samovoľne sa tvoriace zhluky v systéme pigment-spojivo). Pred samotným meraním je preto potrebné previesť ich dezintegráciu na samostatné častice, a to pomocou ultrazvukového generátora. V praxi sú tradične využívané metódy ako sieťová analýza, sedimentačné metódy, priepustnostné a mikroskopické metódy, ktoré využívajú hlavne ohyb a rozptyl svetla. V súčasnosti sú často využívané novšie metódy ako napr. sedimentačná metóda s využitím fotodetektorov alebo detektorov röntgenového žiarenia či metódy na báze Fraunhoferovej difrakcie alebo Mieho rozptylu. Tabuľka 2 uvádza prehľad dôležitých metód používaných na analýzu veľkosti častíc rozdelených podľa veľkosti častíc³³.

Tabuľka 2: Metódy využívané na meranie veľkosti častíc³³

	<i>Metóda</i>	<i>veľkosť častíc</i>
sieťová analýza	sieťová analýza	mm až do 40 μm
mikroskopické metódy	svetelná mikroskopia	250 – 0,5 μm
	elektrónová mikroskopia	10 – 0,001 μm
sedimentačné a elutriačné metódy	sedimentácia v kvapaline	300–1 μm
	sedimentácia v plyne	100–1 μm
	sedimentácia v odstredivom poli	5 – 0,05 μm
	elutrácia (rozplavovanie)	200–1 μm
metódy založené na ohybe a rozptyle svetla		nm – 1000 μm
metódy založené na zmene elektrickej vodi- vosti		> μm

2.3.3 Termická analýza pigmentov vysokoteplotnou mikroskopiou

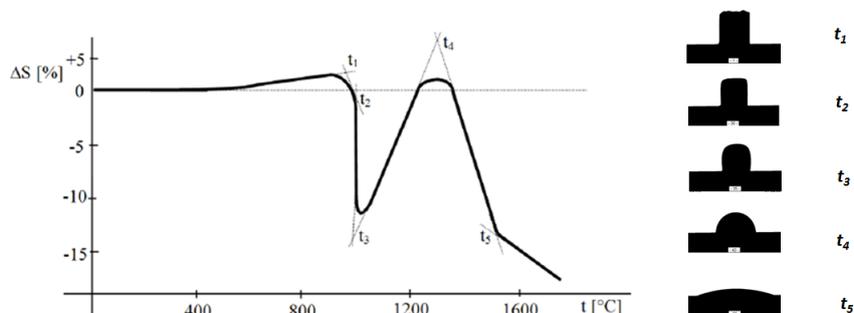
Vysokoteplotná mikroskopia predstavuje termickú mikroskopickú metódu, ktorá umožňuje sledovať deformačné zmeny vzorky v závislosti na teplote, a to pomocou kontrolovaného programu. Analyzuje sa tak termická stabilita anorganických látok v keramike, sklárstve, hutníctve a materiálovom inžinierstve³⁴.

Vzorka, upravená do vylisovanej tablety, ktorej výška je rovná jej priemeru (3 mm) je pri niekoľkonásobnom zväčšení fotograficky zaznamenávaná za lineárneho vzostupu teploty. Na výslednom zázname sú zachytené vznikajúce tvarové a objemové zmeny (Obrázok 6), ktoré sú vyhodnotené podľa vzorca:

$$\Delta h = \frac{h_t - h_0}{h_0} \cdot 100\% \quad (9)$$

kde h_0 je počiatočná výška vzorky pri izbovej teplote [m], h_t je výška pri teplote zahriatia [m], Δh predstavuje relatívnu zmenu výšky [%]. Výsledkom merania je vysokoteplotná mikroskopická krivka, ktorej priebeh je typický pre daný materiál. Krivka je charakterizovaná piatimi

teplotnými bodmi: teplotou zmršťovania (t_1), teplotou spekania (t_2), teplotou mäknutia (t_3), teplotou tavenia (t_4) a teplotou tečenia (t_5). Body sa určia pomocou priesečníkov priamok preložených jednotlivými oblasťami krivky³³.



Obrázok 6: Záznam vysokoteplotnej mikroskopickej krivky a ukážka vyhodnotenia sledovaných teplotných bodov (t_1 -teplota zmršťovania, t_2 -teplota spekania, t_3 -teplota mäknutia, t_4 -teplota tavenia, t_5 -teplota tečenia)³⁵

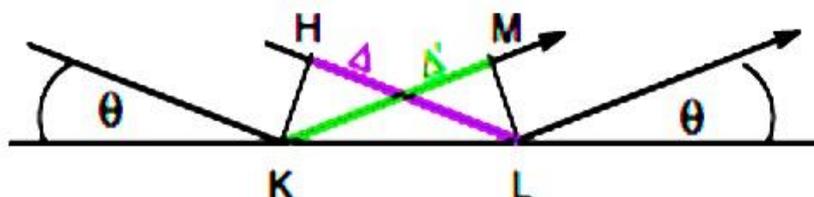
2.3.4 Röntgenová difrakčná analýza (XRD)

Röntgenová difrakčná analýza je veľmi citlivá metóda, ktorá slúži na fázovú analýzu kryštalických materiálov. Využíva pritom dva hlavné základné princípy, a to kryštalografické usporiadanie látok a interakciu röntgenového žiarenia s časticami tvoriacimi mriežku.

Mriežkové kryštalové roviny (v kryštále uložené rovnobežne) sú identifikované Millerovými indexmi (h, k, l), prostredníctvom ktorých je identifikovaná poloha jednotlivých rovnako vzdialených rovín v priestore. Ďalšou dôležitou veličinou je tzv. medzirovinná vzdialenosť, „ d “, ktorá podľa potreby dopĺňa Millerové indexy „ $d_{h,k,l}$ “. V prípade, že sú hodnoty medzirovinných vzdialeností rôznych látok známe a meraním sa zistí hodnota medzirovinnnej vzdialenosti skúmanej vzorky, je možné určiť následným porovnaním, aké zložky (fázy) vzorka obsahuje. Pri röntgenovej práškovej analýze má používané charakteristické röntgenové žiarenie presnú vlnovú dĺžku, ktorá závisí od materiálu antikatódy. Ak na kryštál dopadne monochromatický zväzok lúčov, rozptýli sa na atómoch všetkými smermi. Keďže sú atómy usporiadané periodicky pravidelne, vybudené tzv. sekundárnym žiarením sa v niektorých smeroch zosilní za vzniku tzv. difrakčného žiarenia³⁶. Zosilnenie dvoch sekundárných lúčov nastane iba vtedy, keď sú si navzájom rovnobežné (t.j. uhol dopadu je rovnaký ako pôvodný) a ich dráhy sa odlišujú o $\lambda, 2\lambda, 3\lambda, n\lambda$, kde n je celé číslo, a teda je splnený tzv. Braggov zákon (Obrázok 7):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (10)$$

kde je n celé číslo vyjadrujúce rád difrakcie, λ vlnová dĺžka žiarenia, $\sin \theta$ difrakčný uhol a d je medzirovinná vzdialenosť³³.



Obrázok 7: Ohyb žiarenia (Braggov zákon)³⁷

Meranie prebieha na prístroji – difraktografe, ktorý pozostáva zo stabilizovaného zdroja žiarenia (röntgenová trubica), goniometra a detekčného a registračného zariadenia. Výsledný záznam, difraktogram, vyhodnocuje výsledky z hľadiska kvality (z akých kryštalických fáz vzorka pozostáva), ale aj kvantily (určenie presného zastúpenia jednotlivých zložiek vo vzorke)³⁶.

3 Experimentálna časť

3.1 Použité chemikálie, zariadenia a pomôcky

3.1.1 Použité chemikáli

Oxid prazeomito – prazeomický	Pr_6O_{11}	dovozca: ML CHEMICA, ČR
Oxid zinočnatý	ZnO	SlovZink, a.s., Košeca, SR
Oxid želežitý	Fe_2O_3	Precheza a.s, Přerov, ČR
Uhličitan vápenatý	CaCO_3	MerckKGaA, SRN
Hydroxid horečnatý	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	dovozca: Fischer Scientific, ČR
dekahydrát fosforečnanu tetrasódneho	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	LACHEMA, n. p., Brno
Disperzný akrylátový lak	Parketol	ALZO NOBEL Coatings CZ, a.s., ČR
Transparentná olovnatá glazúra	G 02891	TORRECID Group Glazura s.r.o, ČR
Transparentná olovnatá glazúra	G 07016	TORRECID Group Glazura s.r.o, ČR

3.1.2 Použité zariadenia

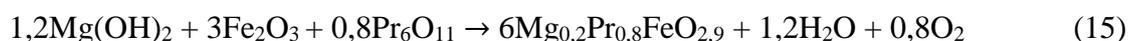
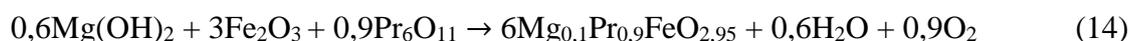
Elektrická laboratórna pec 1013L	Clasic CZ spol s.r.o.ČR
Spektrofotometer Color Quest XE	HunterLaB, USA
Granulometer Mastersizer 2000 MU	Malvern Instruments, Ltd., VB
Difraktometer Miniflex 600	Rigaku Corporation, Japonsko
Vysokoteplotný mikroskop EM-201	Hesse Instrument, SRN
Laboratórne váhy EG 420 - 3NM	Kern&Son, HmbH, SRN
Ultrazvuková vaňa SONOREX DIGITEC	Bandelin electronic GmbH&Co, SRN
Čelust'ový drtič BB 50	Retsch GmbH, Nemecko

3.1.3 Použité pomôcky

Lesklý biely neabsorbujúci papier
Birdov aplikátor (100 μm)
Neglazovaný biely keramický črep
Bežné laboratórne pomôcky

3.2 Syntéza pigmentov na báze PrFeO₃

Pigmenty boli pripravené klasickou keramickou cestou, t.j. reakciami v pevnej fáze. Ná-
važky potrebných východiskových látok s čistotou pohybujúcou sa v rozmedzí 95-99,9 %
boli navážené s presnosťou dvoch desatinných miest, pričom bol dodržaný ich presný stehio-
metrický pomer zistený podľa nižšie uvedených reakčných schém (11-17):



Východiskové suroviny boli homogenizované tláčikom v porcelánovej trecej miske. Do-
siahnutie homogenity každej zmesi bolo kontrolované vizuálne. V prípade, ak už neboli voľ-
ným okom pozorované znaky nehomogenity, bola celá reakčná zmes kvantitatívne premiestnená
do vypaľovacieho téglíka vyrobeného z korundu.

3.3 Kalcinácia východiskových zmesí

Pripravené východiskové zmesi orthoferitových zlúčenín boli kalcinované
pri teplotách 1000 – 1200 °C. Výpal zmesi bol uskutočnený v elektrickej laboratórnej peci
1013L. Proces kalcinácie trval 3 hodiny s rýchlosťou nábehu elektrickej pece 10 °C/min.

3.4 Spracovanie kalcinátu

Po vychladnutí pece a vzoriek boli vzorky pigmentov vybraté z pece a ďalej spracované
pomocou achátovej trecej misky. Po dôkladnom ručnom rozomletí bola každá uložená do vo-
pred pripravených označených plastových obalov.

3.5 Aplikácia pigmentu

3.5.1 Aplikácia pigmentov do organického spojiva

Pomocou tzv. sťahovacej skúšky sa jednoducho, ale zároveň efektívne určí farba pig-
mentu a jeho krycia schopnosť. Skúška poskytuje postačujúce výsledky napriek tomu, že nie je

časovo náročná a používajú sa pri nej len jednoduché nástroje. Skúška bola uskutočnená na všetkých pripravených pigmentov v plnom tóne.

Postup prípravy náteru bol nasledujúci: na váhach bol navážený 1 g pigmentu, ktorý bol rozomletý v achátovej miske a k nemu boli pridané 2 cm³ disperzného akrylátového laku. Po dispergácii vznikla hustá, ale tečúca pasta, ktorá bola pomocou oceľovej špachtle prenesená na pripravený označený neabsorbujúci lesklý papier o rozmeroch 7x8,5 cm. Rovnomerným rýchlym ťahom, pomocou Birdovho aplikátora, bola z pastovitej hmoty vytvorená súvislá hladká vrstva náteru. Každá takto pripravená vzorka náteru bola ponechaná pri laboratórnej teplote a voľne schla po dobu maximálne 2 hodín. Po uplynutí tejto doby bolo možné nátery premerať na prístroji pre hodnotenie farebných vlastností ColorQuest XE.

3.5.2 Aplikácia pigmentov do keramických glazúr

Na zistenie farebných vlastností a intenzity krytia pigmentov, ich termickej a chemickej stability alebo odolnosti voči roztavenej glazúre, a tým aj vhodnosti ich aplikácie do glazúr boli použité transparentné olovnaté glazúry G 02891 (obsah PbO 51%) a G 07016 (obsah PbO 52,6%).

Proces prípravy jednej vzorky prebiehal tak, že na váhach bolo odvážených (s presnosťou 0,01 g) 0,14 g pigmentu a 1,86 g glazúry tak, aby množstvo pigmentu v glazúre zodpovedalo 7 hm. %. Pripravené suroviny sa následne spolu dôkladne zhomogenizovali pomocou tĺčika v porcelánovej miske. Takto zhomogenizovaná sústava bola doplnená 1,5 -2 ml destilovanej vody a opäť intenzívne miešaná do vytvorenia homogénnej suspenzie. Tá bola následne pomocou štetca dôkladnými a rovnomernými ťahmi nanášaná na suchý biely keramický črep s rozmermi 2x2 cm. Po nanesení celej zmesi na pripravený keramický črep bola vzorka ponechaná za účelom úplného zaschnutia pri laboratórnej teplote po dobu minimálne 24 hodín. Tento postup bol potom opakovaný pre všetky pripravené pigmenty.

V prípade použitia keramickej glazúry G 02891, po uschnutí každej vzorky, bola celá rada vzoriek naraz vložená do elektrickej pece a vypálená po dobu 15 min pri teplote 880 °C. Pre vzorky obsahujúce keramickú glazúru G 07016 bola doba výpalu rovnaká, t.j. 15 min, avšak teplota glazovania bola v tomto prípade 1000 °C. Rýchlosť ohrevu pece bola v oboch prípadoch rovnaká, a to 10 °C/min. Po vychladnutí vypálených keramických črepov bolo možné premeranie ich farebných vlastností so spektrofotometrom ColorQuest XE.

3.6 Meranie farebnosti pripravených pigmentov

Farebné vlastnosti merané spektrofotomerom ColorQuest XE (HunterLaB, USA), poskytujúcim hodnoty pre spektrálne dáta a trichromatické hodnoty, boli merané podľa postupu uvedeného v príručke prístroja³⁸.

Spektrofotometer ColorQuest XE disponuje meracím otvorom veľkosťou 9 mm a geometriou $d/8^\circ$. Znamená to, že meraná vzorka je difúzne osvetľovaná a pozorovaná pod difúznym uhlom menším ako 8° od kolmice. Ako zmluvné biele svetlo je používané medzinárodne doporučené normalizované denné svetlo pod označením D65. Prístroj ColorQuest XE celkovo disponuje štyrmi druhmi kolorimetrických priestorov: XYZ, Yxz, HunterLab, CIE-LAB (L^* , a^* , b^*). V našom prípade bol zvolený kolorimetrický priestor CIE LAB (L^* , a^* , b^*).

Pred každým meraním bolo potrebné, aby bol prístroj presne kalibrovaný. Podľa postupu, uvedeného v užívateľskej príručke³⁸. Pred začiatkom samotného premerania vzorky bolo potrebné sa uistiť či záberová plocha spektrofotometra bola rovnobežná s plochou vzorky. Pri samotnom meraní spektrofotometer automaticky vzorku osvetlil trikrát a ako výsledok uviedol priemernú hodnotu farebných súradníc L^* , a^* , b^* . Z dôvodu presnejšieho merania boli všetky vzorky premerané 10-krát a pre jednotlivé súradnice L^* , a^* , b^* bola vypočítaná relatívna smerodajná odchýlka. Hodnoty relatívnej smerodajnej odchýlky boli menšie ako 1 %, čo sa môže považovať za zanedbateľnú chybu merania. Stanovené boli farebné vlastnosti práškových pigmentov, ktoré boli premerané v sklenených 1 cm dlhých kyvetách, ale aj pigmentov po aplikácii do akrylátovej disperzie a keramických glazúr.



Obrázok 8: Spektrofotometer ColorQuest XE, HunterLaB, USA³⁹

3.7 Meranie veľkosti častíc pripravených pigmentov

Prístroj na meranie veľkosti častíc pigmentu, Mastersizer 2000 MU (Malvern Instruments, Ltd., VB), je kompaktný vysoko integrovaný laserový merací systém pre analýzu veľkostí častíc, ktorý využíva rozptylu dopadajúceho svetla. Je tak možné vyhodnotiť meraný signál na základe Mieho rozptylu alebo Fraunhoferovho ohybu⁴⁰.

Veľkosť častíc je vyhodnocovaná pomocou tzv. červeného svetla (He-Ne laser, vlnová dĺžka 633 nm) a tzv. modrého svetla (solid state light source). Systém je pred každým meraním automaticky vyrovňovaný a rozptýlené svetlo je snímané nielen pred a za meracou celou, ale aj z bočných strán, takže je uskutočniteľné meranie častíc s veľkosťou 0,02-2000 μm . Ďalšími súčasťami prístroja sú čerpadlo a ultrazvuková miešačka, pričom vzorku je možné dispergovať pred a aj v priebehu vlastného merania. Granulometer je prepojený s počítačom, ktorý poskytuje výsledky meraní vzoriek⁴⁰.

Pre vlastné meranie vzorky bolo navážených 0,2-0,4g (s presnosťou 0,01g) pigmentu. K navážke sa do kadičky pridalo 40 ml roztoku difosforečnanu tetrasodného s koncentráciou 0,15 g/l. Pomocou ultrazvukovej vane SONOREX DIGITEC sa vzniknutá suspenzia dispergovala po dobu 90 s. Vzorka upravená týmto spôsobom sa pridala do vopred pripraveného roztoku obsahujúceho 800 ml destilovanej vody a 4,8 ml difosforečnanu tetrasodného s koncentráciou 3 g/l. Po spustení príslušného programu začalo prebiehať meranie v troch po sebe idúcich cykloch, pričom jeden cyklus trval dobu maximálne 25 s.



Obrázok 9: Granulometer Mastersizer 2000 MU, Malvern Instruments, Ltd., VB⁴¹

3.8 Röntgenová difrakčná analýza pripravených pigmentov

Fázové zloženie každého pripraveného pigmentu bolo overované röntgenovou difrakčnou analýzou. XRD záznamy jednotlivých vzoriek boli získané za využitia difraktometra MiniFlex 600 (Rigaku Corporation, Japonsko) pracujúcim v geometrii $\Theta/2\Theta$, s vysokorýchlostným 1D D/teX Ultra detektorom a $K\beta$ filtrom. Dáta boli zhromaždené vo forme 2Θ v rozmedzí uhlov od 10° do 80° s krokom merania $0,02^\circ$ a rýchlosťou merania $10^\circ/\text{min}$. Pre meranie bola

použitá radiácia CuK ($\lambda=0,15418$ nm) pre uhlové rozmedzie $2\theta < 35^\circ$ a CuK ($\lambda = 0,15405$ nm) pre uhlové rozpätie $2\theta > 35^\circ$. Pre identifikáciu fázového rozhrania bol použitý program PDXL Basic, ktorý využíva zhodu nameraných difrakčných záznamov so záznamami obsiahnutými v databáze JCDPS⁴².

Príprava vzorky na meranie prebieha tak, že v achátovej trecej miske sa prášok pigmentu rozomlel na jemné častice, ktoré boli prenesené oceľovou špachtlou do kyvety s kavitou vhodnej pre meranie. Prenesený pigment sa pomocou podložného skla dôkladne uhladil, keďže bolo dôležité, aby povrch analyzovanej vzorky bol rovný bez vypuklín a hrudiek. Takto pripravená vzorka bola upevnená v držiaku difraktometra a premeraná.



Obrázok 10: Difraktometer Miniflex 600, Rigaku Corporation, Japonsko⁴²

3.9 Vysokoteplotná mikroskopická analýza pripravených pigmentov

Pre štúdium práškových látok je možné využiť vysokoteplotný mikroskop s automatickou obrazovou analýzou EM-201 (Hesse Instrument, SRN). Tejto metóde bol podrobený každý z pripravených pigmentov. Maximálna teplota pece vysokoteplotného mikroskopu je 1600°C , s maximálnou rýchlosťou ohrevu $80^\circ\text{C}/\text{min}$ do teploty 1400°C a $50^\circ\text{C}/\text{min}$ do teploty 1600°C . Ďalšou súčasťou prístroja je elektrické vyhrievacie teleso (vyrobené z materiálu superkanthal (MoSi_2)), kamera, zdroj pre chladenie pece vodou a zdroj pre osvetlenie. K prístroju je pripojený počítač s programom, ktorý poskytuje viaceré normy pre automatické vyhodnotenia ako napríklad ČSN P CEN/TS 15404, ČSN P CEN/TS 15370-1³⁵.

Pred samotným meraním je potrebné si upraviť vzorku do tablety v tvare valca s výškou a priemerom 6 mm. Vzorka sa pripravila tak, že v achátovej trecej miske bol pigment jemne rozomletý tlčikom. K takto upravenému pigmentu sa pre lepšiu súdržnosť pridalo niekoľko

kvapiek etanolu a rýchlym miešaním sa vytvorila homogénna zmes. Pomocou kovovej špachtle sa zmes potom preniesla do najväčšieho otvoru vo forme na tablety a utlačila sa tabletovacíou tyčinkou. Tableta sa následne opatrne, pomocou kovovej tyčinky, vytlačila zo strednej časti rozobranej formy na podložku. Takto tvarovo upravený pigment sa preniesol na ploché miesto termočlánku pece a položil tak, aby po zasunutí držiaka nespadol do vnútra. Po spustení programu EMI2 Heating Microscope a sa nastavila poloha tablety spolu s podmienkami merania: rýchlosťou zahrievania 10 °C/min do konečnej teploty 1500 °C. Výsledkom merania bolo získanie vysokoteplotnej mikroskopической krivky, udávajúcej závislosť zmeny plochy tablety na teplote ohrevu.



Obrázok 11: Vysokoteplotný mikroskop EM-201, Hesse Instrument, SRN⁴³

4 Výsledky a diskusia

V nasledujúcej kapitole sú diskutované vybrané vlastnosti orthoferritových pigmentov typu $M_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ pripravených klasickou keramickou metódou, a to vzhľadom na druh dopantu $M = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}$; množstvo dopantu $x = 0 - 0,2$ a teplotu výpalu $1000 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Vzorky pripravených pigmentov boli podrobené röntgenovej difrakčnej analýze, ktorá nám poskytla informácie o ich fázovom zložení. Pomocou vysokoteplotnej mikroskopie boli získané dôležité informácie o termickom chovaní pri ich zahrievaní. Na základe tejto analýzy boli zvolené glazúry pre štúdium aplikačných vlastností práškových pigmentov. Ďalej bola analyzovaná distribúcia veľkosti častíc, keďže stredná veľkosť častíc je významným ukazovateľom pre vhodnosť anorganických pigmentov pre jednotlivé aplikácie. Odporúčaná stredná veľkosť častíc je v prípade keramických aplikácií $5 - 15\text{ }\mu\text{m}$ a pre náterové hmoty a plasty je približne $2\text{ }\mu\text{m}^9$.

Farebné vlastnosti pripravených ferritov boli vyhodnotené pomocou súradnicového systému CIE $L^*a^*b^*$. Optické vlastnosti boli študované pre práškové zlúčeniny aj po ich aplikácii do organického spojiva v plnom tóne a do transparentných olovnatých keramických glazúr G 02891 a G 07016, ktoré boli zvolené podľa výsledkov z vysokoteplotnej mikroskopie.

Uvedené vlastnosti študovaných ferritov boli porovnávané s pigmentom $PrFeO_3$, ktorý bol syntetizovaný rovnakým spôsobom.

Tabuľky obsahujúce zistené hodnoty farebných vlastností sýtosti (S) a farebného odtieňa (H°) a diferencie ΔE^*_{CIE} vyhodnotené podľa závislosti vplyvu teploty kalcinácie, druhu dopantu a jeho množstva na farebné vlastnosti práškových pigmentov ďalej po ich aplikácii do organického spojiva a keramických glazúr G 02891 a G 07016 sa nachádzajú v prílohovej časti práce. V tabuľkovej časti sú tiež uvedené výsledky vysokoteplotnej analýzy so získanými hodnotami teplôt zmršťovania (t_1), teplôt spekania (t_2) a úbytkami hmôt pre každý pigment.

4.1 Zlúčeniny typu $Ca_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$

4.1.1 Röntgenová analýza zlúčenín typu $Ca_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$

Röntgenovou difrakčnou analýzou bolo zistené, že pripravené orthoferrity typu $Ca_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{3-\delta}$ sú jednofázového zloženia iba pri teplote výpalu $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Tento typ orthoferritu kryštalizuje v orthorombickej kryštálovej štruktúre a priestorová skupina odpovedá P6mm (62). Pri teplote výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ bolo zistené dvojfázové zloženie: $(Pr_{0,9}Ca_{0,1})FeO_3$ ako majoritnej fázy a veľmi malého množstva nezreagovaného $\beta\text{-}Pr_6O_{11}$ v monoklinickej štruktúre a priestorovej skupine P21/c (24). Rovnaké zloženie bolo identifikované i pri teplote výpalu

1100 °C, a to $(\text{Pr}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})(\text{FeO}_3)$ a $\beta\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$. V prípade pigmentov typu $\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$ sa jednofázové zloženie potvrdilo pri teplotách 1100 °C a 1200 °C. V oboch prípadoch boli nájdené zlúčeniny so zložením $(\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8})\text{FeO}_3$ kryštalizujúce v orthorombickej sústave a priestorovej skupine Pbnm (62). Pri teplote výpalu 1000 °C bolo identifikované dvojfázové zloženie v zastúpení $(\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8})(\text{FeO}_3)$ ako hlavnej fázy a $\beta\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ ako vedľajšej fázy.

Röntgenovej analýze bol podrobený aj porovnávací pigment (štandard) PrFeO_3 , tj. pigment bez dopantu. Jednofázové zloženie PrFeO_3 s orthorombickou sústavou (priestorová skupina Pnma (62)) sa potvrdilo iba vo vzorke pripravenej pri teplote výpalu 1200 °C. Kalcináciou pri 1000 °C bola syntetizovaná zlúčenina trojfázového zloženia: PrFeO_3 , $\beta\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ a Fe_2O_3 v trigonálnej štruktúre. Zvýšením teploty na 1100 °C sa zloženie trochu zlepšilo, avšak aj tak boli identifikované dve zlúčeniny: PrFeO_3 a $\beta\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$.

Analýzou fázového zloženia bolo potvrdené, že čiastočnou substitúciou vápenatého katiónu za katión praseodýmu v zlúčenine PrFeO_3 sa podarilo pripraviť orthoferrit zodpovedajúceho zloženia. Pripravené prášky mali orthorombickú štruktúru ako štandard a rovnaká bola aj priestorová skupina (Pnma (62)).

4.1.2 Termická stabilita zlúčenín typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$

Zlúčeniny typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ boli skúmané taktiež z hľadiska ich termickej stability. Vyhodnotením jednotlivých mikroskopických kriviek bolo zistené, že tieto pigmenty majú dobrú termickú stabilitu a do teploty 1060 °C sú plne stabilné, preto sú vhodné pre aplikácie do keramickej glazúry s teplotou glazovania do 1050 °C⁴⁴.

Teplota zmršťovania (t_1) je teplota, pri ktorej dochádza k prvému zmenšeniu tablety a bola detegovaná manuálne. Pre pigmenty typu $\text{Ca}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$ bola pre kalcinačnú teplotu 1000 °C vyhodnotená t_1 pri 1152 °C, pre teplotu 1100 °C $t_1 = 1125$ °C a pre teplotu 1200 °C $t_1 = 1220$ °C. Teploty zmršťovania pre pigmenty typu $\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$ boli: pre kalcinačnú teplotu 1000 °C $t_1 = 1060$ °C, pre teplotu 1100 °C $t_1 = 1070$ °C a pre teplotu 1200 °C $t_1 = 1180$ °C.

Zaznamenaná teplota spekania (t_2), teda teplota, pri ktorej dochádza k zaobleniu a následne aj zaguľataniu rohu tablety, bola automaticky vyhodnotená prístrojom. Pre zlúčeninu $\text{Ca}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$ pre teplotu kalcinácie 1000 °C bola $t_2 = 1180$ °C, pre teplotu 1100 °C $t_2 = 1218$ °C a pre teplotu 1200 °C $t_2 = 1330$ °C. Úbytok plochy sa pohyboval od 29,70 % do 40,60 %. Pre zlúčeninu $\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ boli zistené tieto body: pre teplotu kalcinácie 1000 °C $t_2 = 1210$ °C, pre teplotu 1100 °C $t_2 = 1170$ °C a pre teplotu 1200 °C $t_2 = 1280$ °C. Úbytky plôch sa pohybovali od 25 % do 44,40 %.

Termickej analýze boli podrobené aj vzorky štandardu PrFeO₃. Experimentálnym vyhodnotením bolo zistené, že teplota zmršťovania (t_1) bola po výpale vzorky pri teplote 1000 °C $t_1 = 1160^\circ\text{C}$, 1100 °C $t_1 = 1200^\circ\text{C}$ a pre teplotu 1200 °C $t_1 = 1202^\circ\text{C}$. Teplota spekania (t_2) bola pre teplotu kalcinácie 1000 °C $t_2 = 1326^\circ\text{C}$, 1100 °C $t_2 = 1320^\circ\text{C}$ a 1200 °C $t_2 = 1325^\circ\text{C}$, pričom úbytky plôch sa pohybovali v rozsahu od 33,30 % do 44,80 %.

Porovnaním výsledkov pre zlúčeniny obsahujúce substituované vápenaté ióny s výsledkami pre PrFeO₃ je možné konštatovať, že síce teploty zmršťovania, teploty spekania a aj úbytky plôch sa pohybujú vo veľmi blízkych hodnotách, ale na základe hodnôt teplôt spekania je možné konštatovať, že prítomné vápenaté ióny v mriežke PrFeO₃ znižujú termickú stabilitu pôvodného orthoferritu.

4.1.3 Veľkosť častíc zlúčenín typu Ca_xPr_{1-x}FeO_{3-δ}

Ako je v úvode tejto kapitoly uvedené, aplikačné a optické vlastnosti pigmentov sú podmienené ich veľkosťou. Získané výsledky distribúcie veľkosti častíc pigmentov typu M_xPr_{1-x}FeO_{3-δ}, v ktorých je dopantom Ca²⁺, kde $x = 0 - 0,2$ pripravených pri teplote kalcinácie 1000 – 1200 °C sú zaznamenané v Tabuľke 4. Porovnaním výsledkami pre štandard (Tabuľka 3) vyplýva, že s rastúcim množstvom dopantu Ca²⁺ a zvyšujúcou sa teplotou výpalu rastie aj stredná veľkosť častíc orthoferritov. Pri teplotách výpalu 1000 °C a 1100 °C pripravené orthoferrity spĺňajú podmienku aplikovateľnosti (strednú veľkosť častíc v rozsahu od 2 do 15 μm). Viacmenej orthoferrity pripravené pri 1200 °C vykazujú veľkosť častíc nevhodnú pre aplikácie do organického spojiva. Preto by bolo vhodné zlepšiť ich distribúciu, napríklad mletím. Záverom je možné skonštatovať, že zlúčeniny obsahujúce dopand Ca²⁺ majú v porovnaní s PrFeO₃ väčšie hodnoty strednej veľkosti častíc, a preto dopant Ca²⁺ pravdepodobne podporuje rast veľkosti častíc.

Tabuľka 3: Vplyv teploty výpalu (T) na veľkosť častíc pre práškový pigment PrFeO₃

T [°C]	PrFeO ₃		
	d ₁₀ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]
1000	0,54	1,84	4,51
1100	0,81	2,60	13,96
1200	1,12	2,79	26,31

Tabuľka 4: Vplyv teploty výpalu (T), dopantu Ca^{2+} a jeho množstva na veľkosť častíc práškových pigmentov typu $\text{M}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$

T [°C]	$\text{Ca}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$			$\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$		
	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
1000	0,67	1,81	5,15	0,85	2,32	9,45
1100	0,98	2,50	11,40	1,03	2,71	13,73
1200	0,98	4,27	31,65	1,72	11,26	50,84

4.1.4 Farebné vlastnosti zlúčenín typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{1-\delta}$

Hlavnou úlohou tejto práce bolo študovať farebné vlastnosti pigmentov typu $\text{M}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{1-\delta}$. V tejto kapitole budú diskutované farebné vlastnosti pigmentov s dopovaným vápenatým kationom, tj. $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ s ohľadom na posúdenie vplyvu množstva dopantu ($x=0-0,2$) a teploty výpalu (1000 – 1200 °C). Farebné vlastnosti boli skúmané pre práškové pigmenty, ďalej po ich aplikácií v organickom spojive v plnom tóne a v transparentných olovnatých keramických glazúrach G 02891 a G 07016.

4.1.4.1 Hodnotenie farebných vlastností práškových pigmentov a po ich aplikácií do organického spojiva

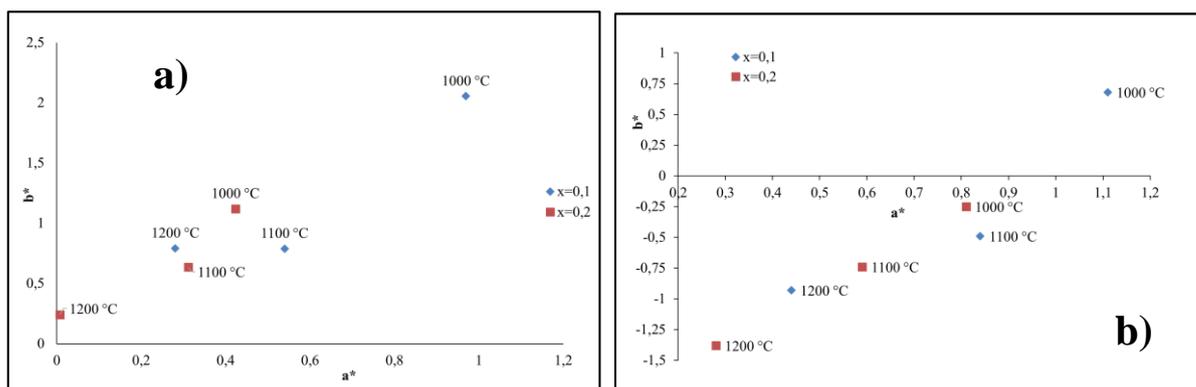
Na obrázku 12a je znázornený vplyv teploty kalcinácie na farebné vlastnosti práškových pigmentov typu $\text{Ca}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{1-\delta}$ a $\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{1-\delta}$. Z obrázku 12a je vidieť, že pri oboch študovaných orthoferritových zlúčenín dochádzalo k znižovaniu oboch farebných súradníc. Najväčšie hodnoty a^*b^* súradníc boli zistené pre pigment s obsahom $\text{Ca } x = 0,1$, ktorý bol pripravený pri teplote výpalu 1000 °C. Naopak pri teplote 1200 °C bol syntetizovaný pigment so zložením $\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{1-\delta}$, ktorého hodnoty farebných súradníc boli najmenšie a nachádzali sa veľmi blízko stredu farebného kríža. S rastúcim obsahom vápnika a rastúcou teplotou kalcinácie sa hodnoty farebných súradníc posúvali smerom ku stredu farebného kríža, ktorý je achromatický (bezfarebný), čo bolo v súlade s vizuálnym vzhlľadom práškov, ktoré boli čierne. Veľmi podobný trend posunu farebných súradníc k nižším hodnotám ako pre zvyšujúce sa množstvo dopantu, tak aj zvyšujúcu sa teplotu kalcinácie, bol zaznamenaný aj pre pigmenty po ich aplikácii v organickom spojive (Obrázok 12 b). V prípade tejto aplikácie sa však farebné súradnice nachádzali v IV kvadrante farebného kríža.

Jasove hodnoty L^* pohybujúce sa okolo hodnoty 41 (Tabuľka 10 v prílohovej časti) napovedali, že sa v prípade prášku jednalo o tmavošedé až čierne zlúčeniny. Po ich aplikácii do organickej matrice, došlo dokonca ku zníženiu hodnoty $L^* = 27$, čo zodpovedalo aj farbe vrstvy

náteru, ktorá bola čierna (viď Príloha – Vzorkovník). Vplyv teploty kalcinácie na jasovú zložku študovaných orthoferritov nie je jednoznačný, a to vzhľadom k veľmi malým rozdielom. Hodnoty sýtosti farby S pre obe hodnotené sústavy vzoriek, boli veľmi malé, čo bolo v súlade s malými hodnotnými a^*b^* .

Farebný odtieň H° pigmentov s obsahom vápnika sa nedá hodnotiť jednoznačne, a to vzhľadom k tomu, že sa jednalo o pigmenty čiernej farby. Pre určenie farebného odtieňa by bolo vhodné študovať farebné vlastnosti v riedenom tóne, napríklad s TiO_2 . Štúdium farebných vlastností riedených pigmentov sa používa práve pre určenie farebného podtónu u bielych či čiernych pigmentov. Viac-menej farebné vlastnosti pigmentov v riedených tónoch študované neboli, keďže riedené tóny neboli predmetom bakalárskej práce.

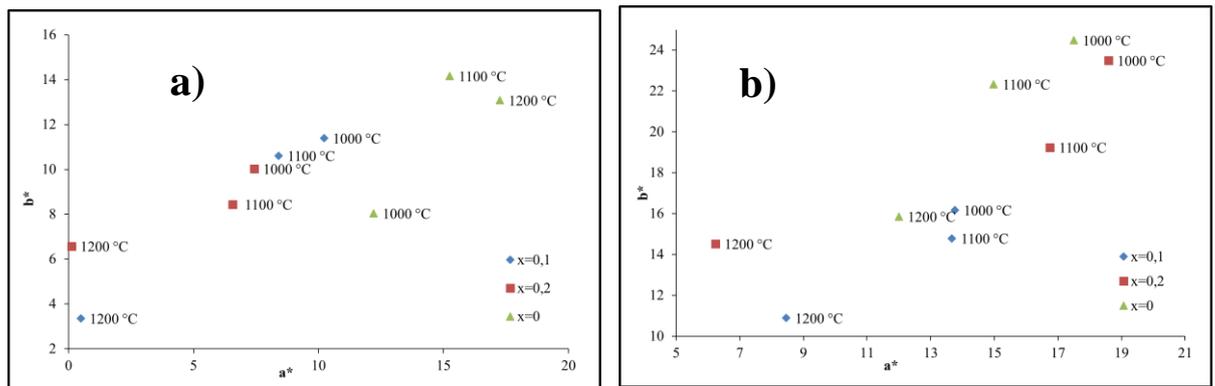
Ďalej je nutné podotknúť, že farebné súradnice štandardu, t.j. pigmentu $PrFeO_3$ v obrázkoch zahrnuté nie sú, pretože farebné súradnice a^* (od 13,76 do 16,46) a b^* (od 20,65 do 21,66) prášku a a^* (od 16,02 do 20,58) a b^* (od 20,19 do 28,71) organickej vrstvy sú v porovnaní s farebnými súradnicami vápenato – praseodymových orthoferritov príliš veľké a vplyv teploty výpalu by bol v grafe skreslený. Tento výrazný rozdiel medzi jednotlivými farebnými súradnicami štandardu a posudzovanej vzorky je už viditeľný z hodnôt celkovej farebnej difereencie (Tabuľka 10). Farba štandardu sa pohybovala v rôznych oranžovo-hnedých odtieňov, zatiaľ čo pigmenty na báze $Ca_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{1-\delta}$ a $Ca_{0,2}Pr_{0,8}FeO_{1-\delta}$ boli čierne. Vysoké hodnoty ΔE^*_{CIE} (30 pre prášky a dokonca 40 pre aplikáciu v akrylátovej vrstve) napovedajú, že rozdiely medzi štandardom a vzorkou boli veľmi veľké a aj voľným okom veľmi dobre viditeľné.



Obrázok 12: Vplyv teploty kalcinácie na farebnosť pigmentov zličenín typu $Ca_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ ($x=0,1-0,2$) pre a) prášok; b) pigmenty aplikované do organického spojiva v plnom tóne

4.1.4.2 Hodnotenie zmien farebných vlastností po aplikácii pigmentov do vybraných glazúr

Ako bolo spomenuté v úvode tejto podkapitoly cieľom bolo zistiť informácie o zmenách farebných vlastností pripravených pigmentov, ktoré boli aplikované do transparentných olovnatých keramických glazúr G 02891 a G 07016. Tieto glazúry boli zvolené na základe termickej analýzy.



Obrázok 13: Vplyv teploty kalcinácie na farebnosť pigmentov zlúčenín typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0,1-0,2$) aplikovaných do keramickej glazúry a) G 02891; b) G 07016

Na obrázku 13 sú zaznamenané výsledky meraní pre zlúčeniny typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0-0,2$) a teploty kalcinácie od 1000 °C do 1200 °C aplikované do glazúry G 02891 (obr. 13a) a G 07016 (obr. 13b). Pre obe hodnotené glazúry je spoločné, že aj v tomto prípade bol zistený klesajúci charakter súradníc s rastúcou teplotou kalcinácie a zvyšujúcim sa množstvom dopantu. Navyše bolo zistené, že čiastočnou substitúciou vápnika na miesto praseodýmu nedošlo k posilneniu krivosti študovaných pigmentov a ani zlepšeniu vyfarbovacích vlastností vo zvolených glazúrach.

Tento negatívny vplyv sa prejavil nielen poklesom a^*b^* súradníc v porovnaní so štandardom ($x=0$) a to ako v prípade glazúry G 02891, tak aj G 07016. Farebné charakteristiky štandardu a pigmentov aplikovaných do daných glazúr sú uvedené v Tabuľkách 9 a 10. Z nich je vidieť, že vplyvom substitúcie došlo ku znižovaniu čistoty farby (hodnoty S klesali). Farebný odtieň H° sa pohyboval v regióne oranžovej farby, bez viditeľného trendu. Z celkového hľadiska je možné farebné črepy popísať nezaujímavými odtieňmi, ktoré sú uvedené vo vzorkovníku v prílohovej časti bakalárskej práce.

Pre kvalitné hodnotenie farebných vlastností pigmentov dispergovaných do keramickej glazúry je nutné, aby povrch keramických črepov bol hladký a bez viditeľných defektov ako sú bubliny alebo trhliny. Bohužiaľ, obidva tieto defekty boli vo veľkej miere zistené u vzorkách v glazúre G 02891. V prípade glazúry G 07016 boli viditeľné bubliny, ktoré boli v porovnaní s glazúrou G 02891 malé.

4.2 Zlúčeniny typu $Mg_xPr_{1-x}FeO_{3.8}$

4.2.1 Röntgenová analýza zlúčenín typu $Mg_xPr_{1-x}FeO_{3.8}$

Röntgenovej difrakčnej analýze boli podrobené aj vzorky $Mg_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{3.8}$. Ani v jednej vzorke u pigmentu tohto typu nebolo zistené jednofázové zloženie. Pri teplote kalcinácie 1000 °C bolo nájdené zloženie trojfázové: v majoritnej zložke bolo prítomný $PrFeO_3$ kryštalizujúci v orthorombickej štruktúre a priestorovej skupine $Pnma$ (62). Ako minoritné zložky boli identifikované $(Mg_{0,14}Fe_{0,86})(Mg_{0,86}Fe_{1,14})O_4$, ktorý kryštalizuje v kubickej štruktúre s priestorovou skupinou $Fd-3m(227)$ a Fe_2O_3 s trigonálnou štruktúrou a priestorovou skupinou $R-3c$ (137). Pre teplotu kalcinácie 1100 °C bolo identifikované dvojfázové zloženie s $PrFeO_3$ a $(Mg_{0,198}Fe_{0,802})(Mg_{0,802}Fe_{0,198})O_4$ ako vedľajšou fázou v kubickej štruktúre a priestorovej skupine $Fm-3m$ (225). Pre teplotu kalcinácie 1200 °C bolo zistené trojfázové zloženie, ktorého hlavnou zložkou bolo $PrFeO_3$ a vedľajšími zložkami $(Fe_{0,87})(Mg_{0,96}Fe_{1,04})O_{3,84}$ a PrO_2 , ktoré kryštalizujú v kubickej štruktúre, ale s rozdielnou priestorovou skupinou. V prípade zlúčeniny $(Fe_{0,87})(Mg_{0,96}Fe_{1,04})O_{3,84}$ ide o priestorovú skupinu $Fd-3m$ (227) a v prípade zlúčeniny PrO_2 je to $Fd-3m$ (225).

Pre pigmenty typu $Mg_{0,2}Pr_{0,8}FeO_{3.8}$ bolo pri teplote kalcinácie 1100 °C a 1200 °C identifikované dvojfázové zloženie, pre teplotu 1000 °C trojfázové zloženie. Pre všetky teploty kalcinácie predstavovala hlavnú fázu zlúčenina $PrFeO_3$ kryštalizujúca v orthorombickej štruktúre a priestorovej skupine $Pnma$ (62). Vedľajšími fázami pre teplotu 1000 °C boli $(Mg_{0,18}Fe_{0,82})(Mg_{0,82}Fe_{1,18})O_4$ kubickej štruktúry a priestorovej skupiny $Fd-3m$ (227) a Fe_2O_3 trigonálnej štruktúry a priestorovej skupiny $R-3c$ (167). V prípade kalcinačnej teploty 1100 °C bola identifikovaná vedľajšia zlúčenina $Mg(Fe_2O_4)$ kubickej štruktúry a priestorovej skupiny $Fd-3m$ (227) a v prípade teploty kalcinácie 1200 °C bola zistená zlúčenina $(Mg_{0,18}Fe_{0,82})(Mg_{0,82}Fe_{1,18})O_4$ kubickej štruktúry a priestorovej skupiny $Fd-3m$ (227).

Porovnaním zloženia štandardu a zlúčenín obsahujúcich horečnaté ióny je možné povedať, že čiastočnou substitúciou katiónu Pr v zlúčenine $PrFeO_3$ pomocou horečnatých iónov boli

pripravené orthoferrity PrFeO_3 a zlúčeniny zodpovedajúce kubických ferritom. Horečnaté ióny pravdepodobne uprednostnili tvorbu spinelových zlúčenín typu MgFe_2O_4 , pre ktoré je typická kubická štruktúra.

4.2.2 Termická stabilita zlúčenín typu $\text{Mg}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$

Experimentálnym meraním pomocou vysokoteplotného mikroskopu boli získané údaje o priebehu vysokoteplotných kriviek zlúčenín typu $\text{Mg}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$. Následným vyhodnotením týchto kriviek bola pre každú vzorku ručne zistená teplota zmršťovania (t_1) a prístrojom vyhodnotená teplota spekania (t_2).

Teplota zmršťovania (t_1) bola pre kalcinačnú teplotu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pre zlúčeniny typu $\text{Mg}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$ zaznamenaná $t_1 = 1120\text{ }^\circ\text{C}$, pre teplotu $1100\text{ }^\circ\text{C}$ $t_1 = 1180\text{ }^\circ\text{C}$ a pre teplotu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ $t_1 = 1250\text{ }^\circ\text{C}$. Teploty zmršťovania (t_1) pre pigmenty typu $\text{Mg}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$ boli pri teplote výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ $t_1 = 1148\text{ }^\circ\text{C}$, pre teplotu $1100\text{ }^\circ\text{C}$ $t_1 = 1190\text{ }^\circ\text{C}$ a pre teplotu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ $t_1 = 1250\text{ }^\circ\text{C}$.

Teploty spekania (t_2) pre pigmenty typu $\text{Mg}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$ boli pre teplotu výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ $t_2 = 1252\text{ }^\circ\text{C}$, pre teplotu $1100\text{ }^\circ\text{C}$ $t_2 = 1370\text{ }^\circ\text{C}$ a pre teplotu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ $t_2 = 1375\text{ }^\circ\text{C}$. Úbytky plôch sa pohybovali v rozmedzí od 29,00 % do 40,90 %. Pre zlúčeniny typu $\text{Mg}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$ boli vyhodnotením zistené tieto teploty spekania (t_2): pre teplotu kalcinácie $1000\text{ }^\circ\text{C}$ $t_2 = 1290\text{ }^\circ\text{C}$, pre teplotu $1100\text{ }^\circ\text{C}$ $t_2 = 1300\text{ }^\circ\text{C}$ a pre teplotu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ $t_2 = 1420\text{ }^\circ\text{C}$. Úbytky plôch sa v tomto prípade pohybovali od 28,30 % cez 37,10 % do 40,10 %.

Porovnaním výsledkov pre zlúčeniny obsahujúce horčík ako dopujúci prvok a výsledkov pre vzorky štandardu PrFeO_3 môžeme konštatovať, že teploty zmršťovania (t_1) a teploty spekania (t_2) neboli v prípade zlúčenín typu $\text{Mg}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ kde $x = 0 - 0,2$ výrazne odlišné. Viac-menej však na základe výsledkov z röntgenovej analýzy a termickej stability je možné konštatovať, že vznik spinelových zlúčenín podporuje termickú stabilitu orthoferritu PrFeO_3 a posúva ju k vyšším hodnotám.

4.2.3 Veľkosť častíc zlúčenín typu $\text{Mg}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$

Tabuľka 5 zhrňa výsledky meraní veľkosti častíc pre zlúčeniny typu $\text{Mg}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$, pre $x = 0-0,2$, ktoré boli syntetizované pri $1000 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$. Vyplýva z nich, že s rastúcim množstvom dopantu Mg^{2+} stredná veľkosť častíc u obidvoch skúmaných zlúčenín mierne narastá. Vplyv teploty kalcinácie na veľkosť vykazuje rovnaký typ závislosti – s teplotou kalcinácie sa stredná veľkosť častíc zväčšuje. Najmenšia hodnota bola nameraná pre zlúčeninu

Mg_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{3-δ} a teplotu výpalu 1000 °C, naopak najvyššia hodnota bola zistená pre zlúčeninu typu Mg_{0,2}Pr_{0,8}FeO_{3-δ} a teplotu výpalu 1200 °C. Napriek tomu, že sa hodnoty d₅₀ pohybujú okolo 3 μm (4 μm pre x=0,2/1100 °C), je veľkosť častíc prijateľná pre aplikáciu do organického spojiva a vzorky nebolo potrebné upravovať.

Po porovnaní stredných hodnôt veľkostí častíc zlúčenín obsahujúcich dopant Mg²⁺ s hodnotami pripravených zlúčenín štandardov PrFeO₃ (Tabuľka 3) je možné konštatovať, že pigmenty s horečnatými iónmi mali o niečo väčšiu hodnotu než pôvodné orthoferrity, a preto Mg²⁺ ióny pravdepodobne podporujú rast veľkosti častíc.

Tabuľka 5: Vplyv teploty výpalu (T), dopantu Mg²⁺ a jeho množstva na veľkosť častíc práškových pigmentov typu M_xPr_{1-x}FeO_{3-δ}

T [°C]	Mg _{0,1} Pr _{0,9} FeO _{3-δ}			Mg _{0,2} Pr _{0,8} FeO _{3-δ}		
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]
1000	0,69	2,49	9,16	0,76	2,83	14,28
1100	1,19	3,21	17,16	1,37	3,70	14,76
1200	1,10	2,74	27,15	1,14	2,92	9,84

4.2.4 Farebné vlastností zlúčenín typu Mg_xPr_{1-x}FeO_{1-δ}

V nasledujúcej kapitole budú analyzované farebné vlastnosti práškových pigmentov typu M_xPr_{1-x}FeO_{1-δ}, kde dopovaným prvkom M je horčík. Jednotlivé vzorky sú vyhodnocované s ohľadom na obsahujúce množstvo dopantu (x =0-0,2) a teplotu výpalu (1000 – 1200 °C). Analogicky sú vyhodnotené aj zmeny farebných vlastností po ich aplikácii do organického spojiva a vybraných transparentných olovnatých keramických glazúrach G 02891 a G 07016. Zistené výsledky sú porovnané s hodnotami štandardnej zlúčeniny PrFeO₃ pre dané aplikačné prostredie.

4.2.4.1 Hodnotenie farebných vlastností práškových pigmentov a po ich aplikácii do organického spojiva

Obrázok 14a znázorňuje vplyv teploty kalcinácie na zmeny farebných vlastností pripravených práškových pigmentov typu Mg_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{1-δ}, Mg_{0,2}Pr_{0,8}FeO_{1-δ} a PrFeO₃ ako porovnávacej zlúčeniny. Na obrázku 14a je možné vidieť, že najväčšia hodnota súradnice a* bola zaznamenaná pre pigment s obsahom Mg x=0,1 pripraveného pri kalcinačnej teplote 1100 °C a najväčšia hodnota súradnice b* pre pigment obsahujúci Mg x=0,1 a teplote kalcinácie 1000 °C. Naopak, najmenšia hodnota súradnic a*b* bola zistená pre pigment s obsahom Mg

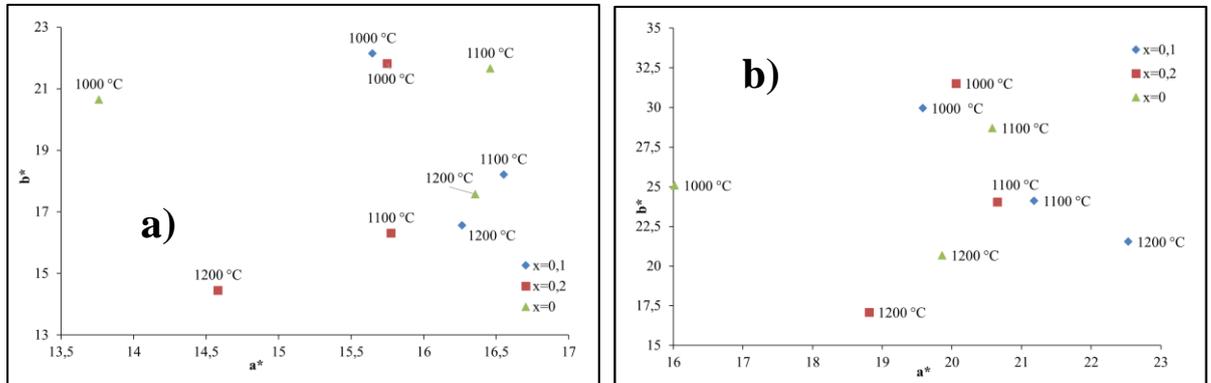
$x=0,2$ pripravený pri teplote kalcinácie $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. S rastúcim obsahom horčíka a rastúcou teplotou kalcinácie boli vo farebnom kríži umiestnené vo veľmi podobných hodnotách, čo sa prejavilo aj v ich podobnom vizuálnom vzhľade hnedooranžovej farby.

Rovnaký charakter teplotnej závislosti na farebných súradniciach štandardnej vzorky bol teda zachovaný aj po substitúcií. Porovnaním farebných súradníc pre štandard a substituované vzorky ($x=0,1$ a $x=0,2$) bolo zistené, že najlepšie farebné výsledky boli dosiahnuté v oboch posudzovaných množstvách Mg, ktoré boli kalcinované pri $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri týchto vzorkách došlo k zvýšeniu súradnice a^* , a teda k posilneniu červeného tónu farby. Tento pozitívny vplyv sa však ďalšou kalcináciou strácal a naopak, dochádzalo v porovnaní s PrFeO_3 pri obidvoch študovaných substitučných množstvách ku strate ako červenej, tak aj žltej farby. Na obrázku 14b je vidieť, že po aplikácii práškových pigmentov do organického spojiva bol zachovaný podkovovitý trend v posune farebných zmien. Aj pri tejto aplikácii bola pre súradnicu a^* zaznamenaná najvyššia hodnota v prípade pigmentu s obsahom horčíka $x=0,1$ a teplotu kalcinácie $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Najmenšia hodnota bola zaznamenaná pre $x=0,2$ pri teplote kalcinácie $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Súradnica b^* mala najvyššiu hodnotu pre $x=0,2$ pri teplote výpalu $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a najmenšiu pre $x=0,2$ a teplotu kalcinácie $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Podľa hodnôt jasovej súradnice pre práškové pigmenty, ktoré sú uvedené v prílohovej časti práce v Tabuľke 10, sa pohybovali v rozsahu od $50,05$ do $54,38$ a boli veľmi podobné jasovým hodnotám štandardu (Tabuľka 9). Po aplikácii týchto pigmentov do organického spojiva sa hodnota súradníc jasu pre jednotlivé pigmenty znížila a pohybovala v hodnotách od $54,76$ do $44,76$. Všeobecne sa dá povedať, že s rastúcou teplotou kalcinácie pigmenty vrátane pigmentu postupne tmavli. Hodnoty sýtosti S zodpovedali súradniciam a^*b^* a v porovnaní so štandardom, čiastočnou substitúciou sa podarilo posilniť čistotu farby hlavne u aplikáciách pigmentov do organickej matice. Farebný odtieň H° vzoriek obsahujúcich ako dopant horčík sa podľa hodnôt uvedených v Tabuľke 11 pohyboval v hodnotách pre práškový pigment od $54,76^{\circ}$ ($x=0,1/1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) do $44,76^{\circ}$ ($x=0,2/1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) a po ich aplikácii do organického spojiva od $57,53$ ($x=0,2/1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) do $42,27^{\circ}$ ($x=0,2/1200\text{ }^{\circ}\text{C}$), čo zodpovedalo posunu z regiónu oranžovej farby do červeno-oranžovej s rastúcou teplotou kalcinácie. Hodnoty farebného odtieňa boli veľmi podobné hodnotám štandardu (Tabuľka 9) a aj tu bol zachovaný rovnaký trend zmeny farebného odtieňa s teplotou kalcinácie. Viac-menej vzhľadom k veľmi podobným hodnotám H° sa nedá odvodiť žiadna závislosť vplyvu množstva obsahu Mg na farebný odtieň študovaných ferritov.

Hodnoty celkovej farebnej diferencie ΔE_{CIE}^* sa pohybovali od hodnoty $1,07$ pre $x=0,1$ pri teplote kalcinácie $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, čomu zodpovedal aj ťažko postrehnuteľný farebný rozdiel oproti

štandardu do hodnoty do 6,33 pre $x=0,2$ pre teplotu kalcinácie 1200 °C. V tomto prípade bol už však farebný rozdiel ľahko postrehnuteľný aj voľným okom (vid' vzorkovník v prílohovej časti).



Obrázok 14: Vplyv teploty kalcinácie na farebnosť pigmentov zlučenín typu $Mg_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ ($x=0,1-0,2$) pre a) prášok; b) pigmenty aplikované do organického spojiva v plnom tóne

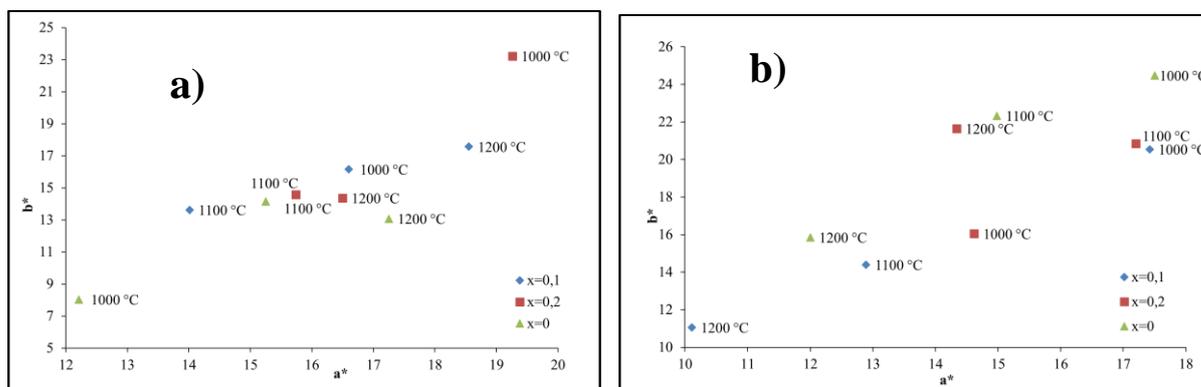
4.2.4.2 Hodnotenie zmien farebných vlastností po aplikácii pigmentov do vybraných glazúr

Farebné vlastnosti pripravených pigmentov boli študované aj po ich aplikácii do transparentných olovnatých keramických glazúr G 02891 a G 07016. Na obrázok 15a sú zobrazené zmeny hodnôt súradníc a^*b^* pre glazúru G 02891. Farebné súradnice namerané pre študované ferrity boli v porovnaní so štandardom iné. U $PrFeO_3$ dochádzalo s rastúcou teplotou kalcinácie k rastu oboch súradníc, zatiaľ čo pre horečnaté ferrity nie je možné odvodiť žiadnu jednoznačnú závislosť. Viac-menšej, aj keď sú rozdiely v súradniciach veľmi malé, z obrázku je možné vyčítať, že pre všetky študované vzorky horečnatých ferritov boli namerané a^*b^* súradnice vyššie v porovnaní s daným štandardom. Úplne iné chovanie bolo zaznamenané v prípade pigmentov aplikovaných do glazúry G 07016 (Obrázok 15b). V tomto prípade bolo pre štandardnú zlučninu zistené, že s rastúcou teplotou dochádzalo ku znižovaniu oboch farebných súradníc a rovnaká teplotná závislosť bola objavená aj pre vzorku $x=0,1$. Pre substitúciu $x=0,2$ z daných dát nie je možné odvodiť jednoznačný charakter závislosti. Avšak z uvedených dát je viditeľné, že v prípade tejto glazúry vo farebných vlastnostiach nedochádza ku žiadnej závislosti.

Táto domnienka bola podložená aj hodnotami sýtosti farby S, ktoré sú zhrnuté v Tabuľkách 9 a 11. Pri tejto posudzovanej glazúre (G 07016) boli najväčšie hodnoty získané pre $PrFeO_3$, pričom čiastočnou náhradou Mg za Pr dochádzalo k znižovaniu hodnoty S. Naopak, pri glazúre G 02891 je viditeľný rast hodnôt S v porovnaní so štandardom. Jasová súradnica L^*

sa pohybovala od $L^*=49$ do $L^*=32$ pre štandard a od $L^*=47$ do $L^*=40$ pre študované vzorky. Podľa hodnôt L^* dochádzalo s rastom teploty k postupnému tmavnutiu keramických črepov. Hodnoty farebného odtieňa napovedali, že študované pigmenty sa podľa daného typu glazúry pohybovali buď v oranžovom až červeno-oranžovom regióne (G 07016) alebo v červeno-oranžovom regióne (G 02891). V Tabuľke 11 sa nachádzajú aj hodnoty celkovej farebnej diferencie ΔE^*_{CIE} . Väčšina vzoriek sa nachádzala v oblasti veľkých farebných diferencií ($\Delta E^*_{CIE} > 3$). Výnimkou boli pigmenty s obsahom Mg=0,1/1100 °C a Mg=0,2/1100 °C, u ktorých bola zistená celková farebná diferencia nižšia ako je limitná hodnota 3.

Z celkové pohľadu sa ale keramické črepy s aplikovanými pigmentmi od štandardu výrazne neodlišovali ako je to možné vidieť aj vo Vzorkovníku na stranách 70 a 71. Pre kvalitné hodnotenie farebných vlastností pigmentov dispergovaných do keramickej glazúry je ale nutné, aby bol povrch keramických črepov hladký a bez viditeľných defektov ako sú bubliny alebo trhliny. Bohužiaľ i v prípade týchto pigmentov, boli obidva tieto defekty vo veľkej miere zistené vo vzorkách v glazúre G 02891. V prípade glazúry G 07016 boli viditeľné bubliny, ktoré boli v porovnaní s glazúrou G 02891 malé.



Obrázok 15: Vplyv teploty kalcinácie na farebnosť pigmentov zlúčenín typu $Mg_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ ($x=0,1-0,2$) aplikovaných do keramickej glazúry a) G 02891; b) G 07016

4.3 Zlúčeniny typu $Zn_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$

4.3.1 Röntgenová analýza zlúčenín typu $Zn_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$

Pomocou röntgenovej analýzy bolo zisťované fázové zloženie vzoriek pigmentov zlúčenín typu $Zn_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{3-\delta}$. Zistilo sa, že ferrity pripravené pri kalcinačných teplotách 1000 °C a 1200 °C mali trojfázové zloženie, ktorého hlavnou zložkou bol orthoferrit $PrFeO_3$ kryštalizujúci v orthorombickej štruktúre a priestorovej skupine $Pmna$ (62). V prípade kalcinačnej teploty

1000 °C boli vedľajšími zložkami $(\text{Zn}_{0,913}\text{Fe}_{0,087})(\text{Fe}_{1,913}\text{Zn}_{0,087}\text{O}_4)$ kubickej štruktúry a priestorovej skupiny Fd-3m(227) a $\beta\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ monoklinickej štruktúry a priestorovej skupiny P21/c (14). Pre teplotu kalcinácie 1200 °C boli ako vedľajšie zložky identifikované zlúčeniny ZnFe_2O_4 v kubickej štruktúre a priestorovej skupine Fd-3m (227) a PrO_2 v orthorombickej štruktúre a priestorovej skupine Pnma (62). Kalcináciou pri teplote 1100 °C bol pripravený pigment s dvojfázovým zložením, pričom hlavnú zložku predstavovala opäť zlúčenina PrFeO_3 a vedľajšiu zlúčenina ZnFe_2O_4 kubickej štruktúry a priestorovej skupiny Fd-3m-(227).

Röntgenovou analýzou vzorky zlúčeniny typu $\text{Zn}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$ bolo pre teplotu kalcinácie 1000 °C zistené, že ide o zlúčeninu, ktorá obsahuje tri zložky. Majoritnú zložku predstavuje zlúčenina PrFeO_3 , ktorá kryštalizuje v orthorombickej sústave a priestorovej skupine Pnma (62). Ako minoritné zložky boli zidentifikované zlúčeniny $(\text{Zn}_{0,84}\text{Fe}_{0,16})(\text{Fe}_{1,84}\text{Zn}_{0,16})\text{O}_4$ kubickej štruktúry a priestorovej skupiny Fd-3m (227) a $\beta\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ monoklinickej štruktúry a priestorovej skupiny P (21)/c (14). Pri teplotách kalcinácie 1100 °C a 1200 °C bolo analýzou určené, že sú tvorené dvomi fázami. V oboch bola ako hlavná fáza prítomná zlúčenina PrFeO_3 . Pre teplotu kalcinácie 1100 °C vedľajšiu fázu predstavovala $(\text{Zn}_{0,969}\text{Fe}_{0,024})\text{Fe}_{1,997}\text{O}_4$ kryštalizujúce v kubickej štruktúre a priestorovej skupine Fd-3m (227). Pri teplote kalcinácie 1200 °C bola spinelová zlúčenina $(\text{Zn}_{0,838}\text{Fe}_{0,162})(\text{Fe}_{1,838}\text{Zn}_{0,162}\text{O}_4)$ kubickej štruktúry a priestorovej skupiny Fd-3m (227).

Porovnaním zloženia štandardnej zlúčeniny (PrFeO_3) a zlúčenín obsahujúcich zinočnaté ióny je možné konštatovať, že čiastočnou substitúciou katiónu Pr v zlúčenine PrFeO_3 zinočnatými iónmi boli pripravené orthoferrity PrFeO_3 a zlúčeniny odpovedajúce typu spinelových zlúčenín typu ZnFe_2O_4 , pre ktoré je charakteristická kubická kryštalizujúca štruktúra.

4.3.2 Termická stabilita zlúčenín typu $\text{Zn}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$

Výstupné údaje v podobe konkrétnych teplôt zmršťovania, teplôt spekania a úbytkov plôch boli zisťované aj pre zlúčeniny $\text{Zn}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$; kde $x = 0 - 0,2$. Rovnako ako v prípade zlúčeniny PrFeO_3 a zlúčenín obsahujúcich vápenaté a zinočnaté ióny, aj pri zlúčeninách so zinočnatými iónmi boli teploty zmršťovania (t_1) získané manuálnym vyhodnotením a teploty spekania (t_2) boli vyhodnocované prístrojom.

Zistená teplota zmršťovania (t_1) pre zlúčeniny typu $\text{Zn}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$ bola pre teplotu kalcinácie 1000 °C $t_1 = 1160$ °C, pre teplotu 1100 °C $t_1 = 1220$ °C a pre teplotu 1200 °C $t_1 = 1220$ °C. Pre zlúčeniny $\text{Zn}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$ boli zistené tieto teploty zmršťovania: pri teplote výpalu 1000 °C $t_1 = 1120$ °C, pri teplote výpalu $t_1 = 1170$ °C a pri teplote 1200 °C $t_1 = 1210$ °C.

Teploty spekania (t_2) pre pigmenty typu $Zn_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{3-\delta}$ boli pre teplotu kalcinácie 1000 °C $t_2 = 1250$ °C, pre teplotu 1100 °C $t_2 = 1390$ °C a pre teplotu 1200 °C $t_2 = 1310$ °C s úbytkami plôch od 28,40 % do 45,20 %. Pre pigmenty so zložením $Zn_{0,2}Pr_{0,8}FeO_{3-\delta}$ boli zistené tieto teploty spekania: pri teplote kalcinácie $t_2 = 1260$ °C, pre teplotu 1100 °C $t_2 = 1290$ °C a pre teplotu 1200 °C $t_2 = 1330$ °C. Úbytok plôch bol pre teploty kalcinácie 1000 °C a 1100 °C boli totožné, a to 35,10 % a pre teplotu kalcinácie 1200 °C 47,10 %.

Porovnaním hodnôt teplôt zmršťovania a teplôt spekania zlúčenín obsahujúcich zinočnatý kation s hodnotami štandardu ($PrFeO_3$) môžeme povedať, že zistené hodnoty boli veľmi podobné. Na základe výsledkov teplôt spekania však môžeme usúdiť, že prítomnosť zinočnatého kationu nemá výrazný vplyv na termickú stabilitu daného typu zlúčenín. Termická stabilita zinočnatého ferritu ($ZnFe_2O_4$), ktorá bola potvrdená röntgenovou analýzou, je pravdepodobne veľmi podobná orthoferritu $PrFeO_3$, a preto z daných dát nie je možné vyvodit' žiaden záver.

4.3.3 Veľkosť častíc zlúčenín typu $Zn_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$

Stanovená veľkosť častíc pre zlúčeniny $Zn_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{3-\delta}$ $x = 0 - 0,2$ a teploty kalcinácie 1000 - 1200 °C je sumarizovaná v Tabuľke 6. Z hodnôt vyplýva, že s rastúcim množstvom dopantu Zn^{2+} sa stredná veľkosť častíc prakticky nezmenila, a to pri všetkých teplotách kalcinácie. Pri posudzovaní vplyvu teploty výpalu na obe zinočnaté ferrity nebol zaznamenaný významný trend v náraste do d_{50} . Preto sa nedá jednoznačne vyvodit' záver ohľadom vplyvu zinočnatých iónov na rast veľkosti častíc.

Viac-menej z hľadiska aplikovateľnosti u pripravených vzoriek typu $Zn_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{3-\delta}$ a $Zn_{0,2}Pr_{0,8}FeO_{3-\delta}$ sa stredná veľkosť častíc pohybuje veľmi blízko vyššie uvedených limitných medziach, takže ani v tom prípade nebolo potrebné vzorky upravovať.

Tabuľka 6: Vplyv teploty výpalu (T), dopantu Zn^{2+} a jeho množstva na veľkosť častíc práškových pigmentov typu $M_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$

T [°C]	$Zn_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{3-\delta}$			$Zn_{0,2}Pr_{0,8}FeO_{3-\delta}$		
	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
1000	0,70	2,46	13,63	0,67	2,24	10,58
1100	1,10	2,84	17,82	1,03	2,70	14,62
1200	0,91	2,56	17,06	0,74	2,48	14,86

4.3.4 Farebné vlastností zlúčenín typu $Zn_xPr_{1-x}FeO_{1-\delta}$

V tejto kapitole bude popísané vyhodnotenie sledovaných farebných vlastností zlúčenín typu $M_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ s dopantom Zn^{2+} ($x = 0-0,2$) pripravených pri teplote kalcinácie 1000-1200 °C. Farebné vlastnosti boli skúmané nielen pre pigmenty práškové, ale aj po ich aplikácii do organického spojiva a transparentných olovnatých keramických glazúr (G 02891a G 07016).

4.3.4.1 Hodnotenie farebných vlastností práškových pigmentov a po ich aplikácii do organického spojiva

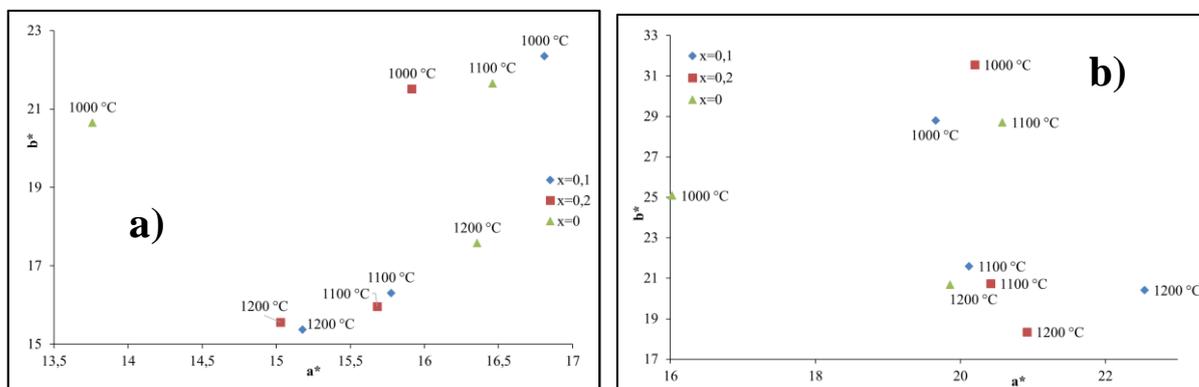
Na obrázku 16a je zobrazený vplyv teploty kalcinácie na zmeny farebných vlastností práškových pigmentov typu $Zn_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{1-\delta}$, $Zn_{0,2}Pr_{0,8}FeO_{1-\delta}$ a štandardnej zlúčeniny $PrFeO_3$. Z obrázka vyplýva, že súradnica a^* dosiahla najvyššiu hodnotu pri zlúčenine Zn $x=0,1$, ktorý bol pripravený pri teplote kalcinácie 1000 °C a najnižšiu hodnotu pri Zn $x=0,2$ a teplote kalcinácie 1200 °C. V prípade súradnice b^* bola najvyššia hodnota nameraná pri Zn $x=0,1$ a 1000 °C, naopak najnižšia pri Zn $x=0,1$ a 1200 °C. V porovnaní so štandardom $PrFeO_3$, ktorý bol syntetizovaný pri 1000 °C, sa prídavok Zn^{2+} iónu prejavil posunom najmä v súradnici a^* z 13,76 ($PrFeO_3$) na 15,92 ($Zn^{2+}=0,2$) a 16,81 ($Zn^{2+}=0,1$). Bohužiaľ sa toto pozitívum ďalšou kalcináciou u zinočnatých ferritov stratilo a prejavilo sa prepadom hlavne u farebnej súradnice b^* .

Obrázok 16b zobrazuje vplyv teploty kalcinácie na zmenu farebných vlastností pripravených pigmentov obsahujúcich dopant zinok po ich aplikácii do organického spojiva. Trend nájdený u práškových pigmentov zostal vo svojej podstate zachovaný aj v tomto prípade. Aj tu je viditeľný významný posun v súradnici a^* pre vzorky dopované zinkom v porovnaní so štandardom. Ďalšou kalcináciou pri vyššej teplote sa taktiež prejavili prudkým poklesom v koordínate b^* .

Z výsledkov pre súradnice jasú L^* pre práškové pigmenty uvedené v Tabuľke 12 vyplýva, že sa zinočnaté ferrity pohybovali od 50,05 do 53,99 a boli v porovnaní s hodnotami súradnice jasú L^* pre $PrFeO_3$ (51,40-54,37) veľmi podobné. Hodnoty sýtosti farby S sa pre práškové pigmenty nachádzali v intervale 15,18-27,97 a boli veľmi podobné štandardu. Viac -menej po ich dispergácii do organického spojiva síce došlo u všetkých posudzovaných vzoriek k ich stmavnutiu, a teda zníženiu hodnoty L^* , ale nedošlo k významným zmenám ani v sýtosti farby. Podľa hodnôt H° sa všetky študované vzorky a systémy nachádzali v oranžovej oblasti a s rastúcou teplotou sa mierne posúvali k červenooranžovým odtieňom. Všetko bolo

v súlade s výsledným farebným vzhľadom, ktoré boli červeno-oranžovo-hnedé (viď Obrázok 18).

Hodnoty celkovej farebnej diferencie ΔE_{CIE}^* sa pre všetky vzorky pohybovali nad hodnotou 3, čomu zodpovedal aj voľným okom postrehnutelný farebný rozdiel oproti štandardu (viď vzorkovník v prílohovej časti).



Obrázok 16: Vplyv teploty kalcinácie na farebnosť pigmentov zlučenín typu $Zn_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ ($x=0,1-0,2$) pre a) prášok; b) pigmenty aplikované do organického spojiva v plnom tóne

4.3.4.2 Hodnotenie zmien farebných vlastností po aplikácii pigmentov do vybraných glazúr

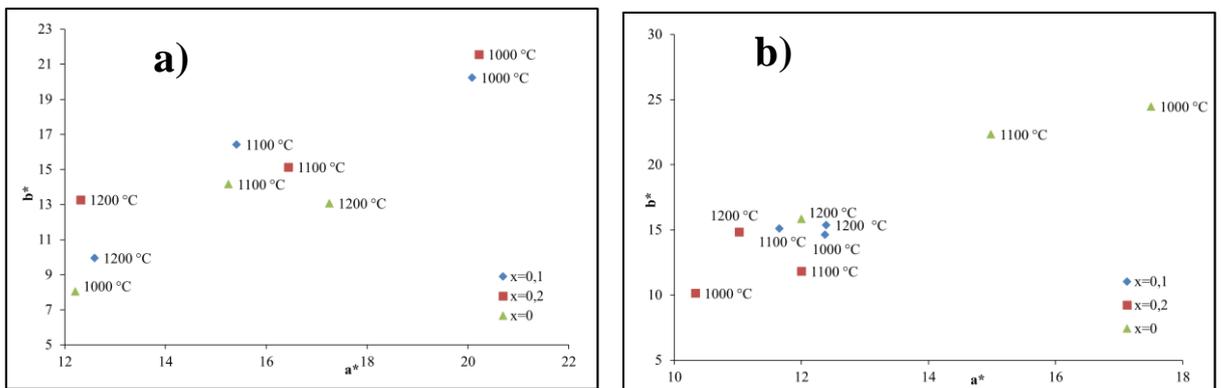
Farebné vlastnosti pigmentov boli hodnotené aj po ich aplikácii do glazúr glazúrach G 02891 a G 07016. Obrázok 17a zobrazuje farebné vlastnosti práškov po ich dispergácii do glazúry G 02891. Farebné súradnice a^*b^* dosiahli najväčšiu hodnotu v prípade, keď Zn^{2+} $x=0,2$ (teplota kalcinácie 1000 °C) a najnižšiu pre Zn^{2+} $x=0,1$ (teplota kalcinácie 1200 °C). Porovnaním všetkých dosiahnutých hodnôt súradníc a^*b^* s hodnotami štandardu $PrFeO_3$ môžeme konštatovať, že pri všetkých vzorkách bol zaznamenaný rast farebných súradníc. Porovnaním bolo ďalej zistené, že v prípade štandardu došlo k rastu oboch súradníc s rastúcou teplotou, ale u zinočnatých ferritov to bolo naopak. S rastom teploty kalcinačného procesu tu došlo k znižovaniu a^*b^* súradníc pri oboch posudzovaných množstiev v zinku. Pri druhej skúmanej glazúre G 07016 (Obrázok 17b) bol charakter znižujúcich sa a^*b^* hodnôt s rastúcou teplotou bol tiež zaznamenaný pre $PrFeO_3$, ale pre študované vzorky Zn^{2+} sa nedá vyvodit' žiadny záver.

Podľa hodnôt jasoty L^* boli glazované črepy pomerne tmavé (pre glazúru G 02891 L^* v rozmedzí od 38,29 do 46,15 a pre glazúru G 07016 od 39,86 do 42,59). Hodnoty súradnice sýtosti S pre obe glazúry boli malé a k výrazným odchýlkam od štandardu nedošlo. Farebný

uhol H° sa pohyboval okolo hodnoty 45° a napovedal, že všetky hodnotené keramické črepy boli oranžové, resp. s ohľadom na zaznamenaný jas L^* , oranžovo-hnedé.

Celková farebná diferencia ΔE^*_{CIE} nadobúdala hodnoty od veľmi ťažko postrehnutelných pre $Zn\ x=0,1$ pri teplote kalcinácie $1200^\circ C$ po ľahko voľným okom postrehnutelné. Všetky hodnoty sú sumarizované v Tabuľke 12. Celkový farebný vzhľad je možné posúdiť z priloženého vzorkovníka, ktorý sa nachádza v prílohovej časti tejto práce.

Avšak pre kvalitné hodnotenie farebných vlastností pigmentov dispergovaných do keramickej glazúry je nutné, aby bol povrch keramických črepov hladký a bez viditeľných defektov ako sú bubliny alebo trhliny. Bohužiaľ, obidva tieto defekty boli vo veľkej miere zistené u vzorkách v glazúre G 02891. V prípade glazúry G 07016 boli viditeľné bubliny, ktoré boli v porovnaní s glazúrou G 02891 malé.



Obrázok 17: Vplyv teploty kalcinácie na farebnosť pigmentov zlúčenín typu $Zn_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ ($x=0,1-0,2$) aplikovaných do keramickej glazúry a) G 02891; b) G 07016

5 Záver

Hlavným cieľom bakalárskej práce bolo pripraviť a preskúmať vybrané vlastnosti práškových pigmentov typu $M_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$, kde $M = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}$, kde $x = 0 - 0,2$. Zlúčeniny boli pripravené reakciami v pevnej fáze, a to kalcináciou v elektrickej peci pri teplotách výpalu 1000-1200 °C. Cieľom tejto práce bolo preskúmanie základných vlastností ako sú fázové zloženie, termická stabilita a veľkosť častíc pre každú pripravenú vzorku. Na základe výsledkov termickej stability boli pre skúmané orthoferrity vybrané vhodné keramické glazúry. Hlavná pozornosť bakalárskej práce však bola zameraná na získanie informácií o farebných vlastnostiach pripravených ferritov. Pomocou súradnicového systému CIE $L^*a^*b^*$ boli získané údaje o hodnotách jednotlivých súradníc spracované pre práškové pigmenty, ako aj ich zmeny po aplikácii do organického spojiva v plnom tóne a transparentných olovnatých keramických glazúr G 02891 a G 07016.

Ako porovnávací pigment (štandard) bol použitý pigment bez dopantu, $PrFeO_3$. Jeho röntgenovou analýzou bolo zistené, že táto zlúčenina kryštalizuje v orthorhombickej sústave v priestorovej skupine $Pnma$ (62). Jednofázové zloženie tejto vzorky bolo potvrdené pri teplote výpalu 1200 °C. Vyhodnotením výsledkov termickej analýzy bolo zistené, že teplota zmršťovania (t_1) sa pre všetky vzorky štandardu pohybovala okolo 1200 °C a teplota spekania (t_2) okolo 1325 °C. Úbytky plôch boli v rozsahu od 33,30 % do 44,80 %, pričom teplota zmršťovania rástla so zvyšujúcou sa teplotou kalcinácie. Hodnoty strednej veľkosti častíc sa pohybovali od 1,84 μm do 2,79 μm a so zvyšujúcou sa teplotou kalcinácie hodnota strednej veľkosti častíc rástla. Podmienka aplikovateľnosti do organického spojiva bola splnená pre všetky vzorky (d_{50} častíc okolo 2 μm). Farebné odtiene štandardu sa pre práškové pigmenty ako aj aplikácie v organickom spojive a vybraných glazúrach pohybovali v škále oranžovo-hnedých farieb, čomu zodpovedali aj príslušné hodnoty súradníc a^* , b^* , jas L^* a sýtosti farby S .

Röntgenovou analýzou pigmentov $Ca_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ bolo potvrdené, že pripravené orthoferrity odpovedajú zlúčeninám typu $Ca_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{3-\delta}$ a $Ca_{0,2}Pr_{0,8}FeO_{3-\delta}$, a to pre všetky študované teploty kalcinácie. Kryštalová skupina bola v zhode so štandardom, orthorombická, a tak tiež aj s priestorovou skupinou, ktorá bola $Pbnm$ (62). Jednofázové zloženie orthoferritu s obsahom Ca^{2+} $x=0,1$ bolo nájdené iba pri teplote výpalu 1200 °C, avšak pre $x=0,2$ bolo jednofázové zloženie potvrdené pri kalcinačných teplotách 1100 a 1200 °C. Z pohľadu na výsledky meraní termickej stability vzoriek práškových pigmentov je možné konštatovať, že vápenaté ióny znižujú termickú stabilitu pôvodného orthoferritu $PrFeO_3$, a to preto, že teploty zmršťovania (t_1) boli v intervale 1150 – 1200 °C ($x_{(Ca^{2+})}=0,1$) a 1060 – 1180 °C ($x_{(Ca^{2+})}=0,2$)

a teploty spekania (t_2) pre $x=0,1$ boli v intervale 1200 – 1300 °C a $x=0,2$ 1170 – 1280 °C. Všetky študované vápenaté orthoferrity však mali dobrú termickú stabilitu do teploty 1060 °C a sú tak vhodné pre aplikácie do keramickej glazúry s teplotou glazovania do 1050 °C. Z analýzy veľkosti častíc vyplývalo, že s rastúcim množstvom dopantu Ca^{2+} a zvyšujúcou sa teplotou výpalu rástla aj stredná veľkosť častíc orthoferritov. Pri teplotách výpalu 1000 °C a 1100 °C mali pripravené orthoferrity d_{50} v rozsahu od 2 do 15 μm a spĺňali tak podmienku aplikovateľnosti do organického spojiva. Orthoferrity pripravené pri 1200 °C však vykazovali väčšiu veľkosť častíc, a preto by bolo vhodné zlepšiť ich distribúciu mletím. Zo získaných výsledkov farebných vlastností je viditeľné, že dopant vápnik už na pohľad voľným okom výrazne ovplyvnil farebný odtieň pripravených práškových zlúčenín. Na rozdiel od štandardu PrFeO_3 , ktorého farebné odtiene sa pohybovali v oblasti oranžovo-hnedých farieb, odtiene zlúčením typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ boli čierne. V týchto odtieňoch čiernej farby sa pohybovali nielen práškové pigmenty, ale tiež vzorky po aplikácii do organického spojiva a črepy glazované keramickými glazúrami G 02891 a G 07016.

Preskúmané bolo tiež fázové zloženie práškových pigmentov typu $\text{Mg}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$ a $\text{Mg}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$. Pri žiadnej z týchto zlúčenín sa nepotvrdilo jednofázové zloženie, ale išlo o dvojfázové až trojfázové zloženie. Všetky teploty kalcinácie však mali rovnakú majoritnú zložku, ktorú predstavoval PrFeO_3 kryštalizujúci v orthorombickej štruktúre a priestorovej skupine Pnma (62). Minoritné zložky boli tvorené spinelmi typu MgFe_2O_4 kryštalizujúci v kubickej kryštalizujúcej štruktúre s priestorovou skupinou Fd-3m (227) alebo išlo o nezreagované východiskové komponenty PrO_2 s kubicovou kryštalovou štruktúrou (priestorová skupina Fm-3m (225)) a Fe_2O_3 v trigonálnej štruktúre (priestorová skupina R-3c (167)). Vyhodnotením vysokoteplotných mikroskopických kriviek týchto zlúčenín bolo zistené, že teplota zmršťovania (t_1) sa pohybovala od 1120 do 1250 °C pre $x_{(\text{Mg}^{2+})}=0,1$ a 1148 - 1250 °C pre $x_{(\text{Mg}^{2+})}=0,2$. Teplota spekania bola v intervale 1252 - 1370 °C ($x_{(\text{Mg}^{2+})}=0,1$) a 1290 - 1420 °C ($x_{(\text{Mg}^{2+})}=0,2$). Úbytky plôch sa v tomto prípade pohybovali od 28,30 % cez 37,10 % do 40,10 %. Zlúčeniny s obsahom horčíka ako dopujúceho prvku posúvali termickú stabilitu zvoleného štandardu k vyšším hodnotám. Stredná hodnota veľkostí častíc zlúčenín obsahujúcich horčík ako dopujúci prvok sa pohybovala v rozmedzí od 2,49 μm pre $x=0,1/1000$ °C do 3,70 μm $x=0,2/1200$ °C a išlo o veľkosť častíc vhodnú pre aplikáciu do organického spojiva bez predchádzajúcej úpravy. Dopant Mg^{2+} v porovnaní so štandardom tak pravdepodobne podporoval rast veľkosti častíc. So zvyšujúcim sa obsahom horčíka a rastúcou teplotou kalcinácie bola hodnota súradníc a^* , b^* vo farebnom kríži veľmi podobná. Vizúálne boli tieto prášky pigmentmi hnedo-oranžovej farby, čomu zodpovedali aj zistené hodnoty farebného odtieňa H° . Rovnaký charakter

v posune farebných zmien a teplotnej závislosti na farebných súradniciach vzoriek bol zachovaný aj v prípade aplikácie týchto pigmentov do organického spojiva. Hodnoty farebných súradníc a^* , b^* a farebného odtieňa H° napovedali, že v prípade pigmentov aplikovaných do glazúry G 07016, sa pohybovali v oranžovom až červeno-oranžovom regióne a v prípade glazúry G 02891 v červeno-oranžovom regióne. Vzhľadovo sa od štandardu výrazne neodlišovali, o čom napovedajú aj hodnoty celkovej farebnej diferencie ΔE^*_{CIE} , ktoré sa v pre obidve glazúry pohybovali do hodnoty 3.

Vyhodnotením röntgenovej analýzy bolo pre pripravené zlúčeniny typu $Zn_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{3-\delta}$ a $Zn_{0,2}Pr_{0,8}FeO_{3-\delta}$ zistené, že pri všetkých kalcinačných teplotách bol majoritnou zložkou opäť orthoferrit $PrFeO_3$ kryštalizujúci v orthorombickej štruktúre a priestorovej skupine $Pmna$ (62). Škála minoritných produktov však bola oveľa pestrejšia, keďže išlo o nezreagované komponenty: β - Pr_6O_{11} alebo PrO_2 s monoklinickou/orthorhombickou štruktúrou (priestorové skupiny $P21/c$ (14) a $Pmna$ (62)) alebo spinelové zlúčeniny typu $ZnFe_2O_4$ kubickej štruktúry $Fd-3m$ (227). Je preto možné skonštatovať, že čiastočná substitúcia v zlúčenine $PrFeO_3$ zinočnatými iónmi podporuje tvorbu spinelových zlúčenín typu $ZnFe_2O_4$. Analýzou vysokoteplotných mikroskopických kriviek bolo zistené, že teplota zmršťovania (t_1) sa pohybovala od 1160 do 1220 °C/ $x_{(Zn^{2+})}=0,1$ a od 1120 do 1210 °C/ $x_{(Mg^{2+})}=0,2$. Teplota spekania bola v intervale 1250 - 1390 °C/ $x_{(Mg^{2+})}=0,1$ a 1260 - 1330 °C/ $x_{(Zn^{2+})}=0,2$ s úbytkami plôch od 28,40 % do 45,20 % pre $x_{(Zn^{2+})}=0,1$ a pre $x_{(Zn^{2+})}=0,2$ od 35,10 % do 47,10 %. Termická stabilita zlúčenín so zinkom potvrdená röntgenovou analýzou je pravdepodobne veľmi podobná orthoferritu $PrFeO_3$, a preto nie je možné z daných dát odvodiť jednoznačný záver. Podobný jav nastal aj v prípade merania strednej veľkosti častíc, keďže nebola zaznamenaná žiadna výrazná zmena. Napriek tomu, že sa stredná d_{50} pohybovala v blízkosti hraničných hodnôt z hľadiska aplikovateľnosti (okolo 2 μm), nebolo potrebné tieto vzorky upravovať. Vplyv teploty kalcinácie na zmenu farebných vlastností pripravených práškových pigmentov obsahujúcich dopant zinok sa prejavil v porovnaní so štandardnou zlúčeninou už pri pohľade, o čom svedčí aj výsledná hodnota celkovej farebnej diferencie. Pre aplikácie do organického prostredia v plnom tóne sa farebné odtiene H° pohybovali v oranžovej oblasti a s rastúcou teplotou sa mierne posúvali k červeno-oranžovým odtieňom. Farebné odtiene pigmentov po ich aplikácii do G 02891 a G 07016 boli v oranžovej oblasti. Ak zohľadníme aj jasovú zložku L^* je možné konštatovať, že odtiene boli oranžovo-hnedé.

6 Použitá literatura

1. ANDRÁŠ, Peter, Martina MOKRÁ a Vojtech DIRNER. Pigmenty v priereze dejín: Pigments in the human history. In: *Zborník recenzovaných príspevkov z medzinárodnej vedeckej konferencie konanej 3. mája 2017 v Bratislave*. Žilina: Slovenská spoločnosť pre životné prostredie v spolupráci so STRIX n. f. Žilina, 2017, s. 17-27. ISBN 978-80-89753-19-2.
2. SLÁNSKÝ, Bohuslav. *Technika v maliárskej tvorbe: (maliársky a restaurátorský materiál)*. 2., nezměň. vyd. Praha: SNTL, 1976. Polytechnická knižnice (SNTL). ISBN 04-316-76
3. BUXBAUM, Gunter. *Industrial inorganic pigments*. 2nd completely rev. ed. New York: Wiley-VCH, 1998. ISBN 3527288783.
4. ŠULCOVÁ, Petra. *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-057-6.
5. MOŤKOVÁ, Petra. *Perovskitové pigmenty založené na struktuře SrTiO₃*. Pardubice, 2018. 113 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedúci práce Ing. Žaneta Dohnalová, Ph.D.
6. JESIONOWSKI, Teofil a Filip CIESIELCZYK. Pigment, Inorganic. LUO, Ronnier. *Encyclopedia of Color Science and Technology*. 1. New Yourk: Springer Reference, 2016, s. 1040. ISBN 1441980709.
7. TROJAN, Miroslav, Petr KALENDA a Zdeněk ŠOLC. *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. ISBN 80-85113-39-2.
8. *Classification and chemical description of the complex inorganic color pigments (DCMA)*, Color Pigments Manufacturers Association, Inc. Fourth Edition (2010), Published by Color Pigments Manufacturers Association, Inc., Suite 105 300 North Washington Street, Alexandria, VA 22314.
9. SWILER, DANIEL R. PIGMENTS, INORGANIC. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 12. New Yourk City: Wiley-Interscience, 2005. ISBN 9780471485117.
10. FREITAG, Werner a Dieter STOYE. *Paints, Coatings and Solvents: 2nd, Completely Revised Edition*. Druhé. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. ISBN 978-3-527-61185-0.
11. CONSIDINE, G.D. a Peter H. KULIK. *Van Nostrand Scientific Encyclopedia*. 10. New Yourk City: Wiley, 2008. ISBN 9780471743385.
12. Perovskite. In: *Mindat.org* [online]. Keswick, ©1993-2019 [cit. 2019-06-14]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-3166.html>
13. Perovskit. *Atlas minerálů (výuková pomůcka)* [online]. Brno: Vávra, 2012 [cit. 2019-06-14]. Dostupné z: <http://mineraly.sci.muni.cz/oxidy/perovskit.html>

14. UHER, Pavel, Peter KODĚRA a Tomáš VACULOVIČ. Perovskite from Ca-Mg skarn-porphry deposit Vysoká – Zlatno, Štiavnica stratovolcano, Slovakia. *Mineralia Slovaca*. 2011, (43), 247–254. ISSN 0369-2086.
15. PUTIŠ, Marián, Brigitta SNÁRSKA, Friedrich KOLLER a Pavel UHER. The blueschist-associated perovskite–andradite-bearing serpentized harzburgite from Dobšiná (the Meliata Unit), Slovakia. *Journal of Geosciences*. 2012, **57**, 221–240. DOI: 0.3190/jgeosci.128.
16. JOHNSON, Mats a Peter LEMMENS. Crystallography and Chemistry of Perovskites. KRONMÜLLER, Helmut a Stuart PARKIN. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, 5 Volume Set*. Hoboken:John Wiley, 2007.ISBN 978-0-470-02217-7.
17. STREJČEK, JOSEF. *Studium syntézy a struktury keramických perovskitových materiálů pro energetické aplikace*. Brno, 2010. 53 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brne. Vedúci práce Prof. RNDr. JAROSLAV CIHLÁR, CSc.
18. ŠNAJDAROVÁ, Martina. *Aplikační možnosti perovskitových sloučenin typu SrSnO₃*. Pardubice, 2018. 101 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedúci práce Ing. Žaneta Dohnalová Ph.D.
19. ROTH, Robert S. *Classification of Perovskite and Other ABO₃-Type Compounds*. Journal of Research of the National Bureau of Standards Vol. 58 No. 2 1957, 75-88
20. SCHLOSSER, Radek. *Studium syntézy a struktury keramických perovskitových materiálů pro energetické aplikace*. Brno, 2010. 57 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brne. Vedúci práce Prof. RNDr. JAROSLAV CIHLÁR, CSc.
21. ARDIT, Matteo, Giuseppe CRUCIANI, Michele DONDI a Chiara ZANELLI. Pigments Based on Perovskite. GRANGE, Pascal, Vasile I. PARVULESCU, Serge KALIAGUINE a Wilfrid PRELLIER. *Perovskites and Related Mixed Oxides: Concepts and Applications*. 1. New Yourk City: WILEY-VCH, 2016, s. 259-279. ISBN 978-3-527-33763-7.
22. HUÍZAR-FÉLIX, A.M., T. HERNÁNDEZ, S. DE LA PARRA, J. IBARRA a B. KHARISOV. Sol–gel based Pechini method synthesis and characterization of Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite 0.1≤x≤0.5. *Powder Technology*. 2012, (229), 290-293. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.057>. ISSN 0032-5910.
23. SULTAN, Khalid, M. IKRAM a K. ASOKAN. Structural, optical and dielectric study of Mn doped PrFeO₃ ceramics. *Vacuum*. 2013, (99), 251-258. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.06.014>. ISSN 0042-207X.
24. PANDEY, S.K., R. BINDU, Pramod BHATT, S.M. CHAUDHARI a A.V. PIMPALE. Synthesis and investigation of structural and electronic properties of Pr_{1-x}Ca_xFeO₃

- ($0 \leq x \leq 0.2$) compounds. *Physics Letters B*. 2005, (365), 47-54. DOI: 10.1016/j.physb.2005.04.036. ISSN 0370-2693.
25. LUXOVÁ, Jana, Petra ŠULCOVÁ a Miroslav TROJAN. Influence of firing temperature on the color properties of orthoferrite PrFeO_3 . *Thermochimica Acta*. 2014, (579), 80–85. DOI: 10.1016/j.tca.2014.01.017. ISSN 0040-6031.
26. OPUCHOVIC, Olga, Gediminas KREIZA, Jurate SENVAITIENE, Karolis KAZLAUSKAS, Aldona BEGANSKIENE a Aivaras KAREIVA. Sol-gel synthesis, characterization and application of selected sub-microsized lanthanide (Ce, Pr, Nd, Tb) ferrites. *Dyes and Pigments*. 2015, (118), 176-182. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.03.017>. ISSN 0143-7208.
27. DOHNALOVÁ, Žaneta, Petra ŠULCOVÁ a Miroslav TROJAN. Synthesis and characterization of LnFeO_3 pigments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008, **91**(2), 559–563. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8636-0>. ISSN 1388-6150.
28. DOHNALOVÁ, Žaneta, Petra ŠULCOVÁ a Nataliia GORODYLOVA. Study of ceramic pigments with perovskite structure. *Materialy ceramiczne /Ceramic materials*. 2016, **68**(3), 188-192. ISSN 1505-1269.
29. MARINOVA, Y., J.M. HOHEMBERGER, E. CORDONCILLO, P. ESCRIBANO a J.B. CARDA. Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments. *The Journal of the European Ceramic Society*. 2003, (23), 213–220. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00182-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00182-6). ISSN 0955-2219.
30. MONRÓS, Guillermo, Mario LLUSAR, Araceli GARCÍA, Carina GARGORI a Roberto GALINDO. Development of new ceramic dyes. *Advances in Science and Technology*. 2010, (68), 182-193. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.68.182. ISSN 1662-0356.
31. LUXOVÁ, Jana, Petra ŠULCOVÁ a Miroslav TROJAN. Influence of firing temperature on the color properties of orthoferrite PrFeO_3 . *Thermochimica Acta*. 2014, (579), 80–85. DOI: 10.1016/j.tca.2014.01.017. ISSN 0040-6031.
32. MA, L., S.Y. MA, X.F. SHEN, et al. PrFeO_3 hollow nanofibers as a highly efficient gas sensor for acetone detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018, (255), 2546–2554. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.060>. ISSN 0925-4005.
33. ŠULCOVÁ, Petra, Ludvík BENEŠ. *Experimentální metody v anorganické technologii*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
34. BUZEK, LUKÁŠ. *Fosfátová pojiva*. Brno, 2008. 53 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedúci práce Ing. FRANTIŠEK ŠOUKAL, Ph.D.

35. Hesse Instruments. In: *ANAMET ANALYTICAL&MEARUSING&TESTING* [online]. Praha, ©2017 [cit. 2019-06-16]. Dostupné z: <http://www.anamet.cz/vyrobce/hesse-instruments-0>
36. KLEKNER, MARTIN. *Aplikace analytických metod využívajících RTG záření v oblasti analýz stavebních materiálů*. Brno, 2012. 101 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brne. Vedúci práce Ing. ÁMOS DUFKA, Ph.D.
37. ŽIDEK, Lukáš, Jiří DAMBORSKÝ, Eva FADRNÁ, Jaromír MAREK, Markéta MUNZAROVÁ a Pavel PLEVKA. *Strukturní biochemie: Skripta k přednášce C9530 Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity*. Brno, 2019. Dostupné také z: <http://www.ncbr.muni.cz/~lzidek/C9530/skripta.pdf>
38. ColorQuest® XE User's Manual. In: *The world's true measure of colour HunterLab* [online]. Reston, ©2013-2019 [cit. 2019-06-16]. Dostupné z: <https://www.hunterlab.com/colorquest-xe-user-manual.pdf>
39. HunterLab ColorQuest XE Spectrophotometer. In: *Stotto Hunterlab UK & Ireland* [online]. Birstall [cit. 2019-06-15]. Dostupné z: <https://colourmeasure.com/hunterlab-colorquest-xe-spectrophotometer>
40. Mastersizer 2000 User Manual. In: *LabMakelaar Benelux B.V.* [online]. 2007 [cit. 2019-06-16]. Dostupné z: https://www.labmakelaar.com/fjc_documents/mastersizer-2000-2000e-manual-eng1.pdf
41. LASER ANALYZER OF PARTICLE SIZE, MODEL MALVERN MASTERSIZER 2000. In: *Cebet* [online]. Warsaw, ©2013 [cit. 2019-06-15]. Dostupné z: http://icimb.pl/centrala_en/bioceramics/bioceramics-scientific-and-research-equipment
42. Benchtop powder X-ray diffraction (XRD) instrument: Qualitative and quantitative phase analysis of poly-crystalline materials. In: *Rigaku Leading with Innovation* [online]. ©2019 [cit. 2019-06-15]. Dostupné z: <https://www.rigaku.com/en/products/xrd/miniflex>
43. Hesse Instruments: Hesse Instruments-Heating Microscopes with Automated Image Analysis. In: *Labindia Instruments AIMING FOR THE BEST* [online]. [cit. 2019-06-15]. Dostupné z: http://www.labindia.com/labindia_instrument/Hesse-Instruments.html
44. LUXOVÁ, Jana, Bernadeta BARANOVÁ a Petra ŠULCOVÁ. Aplikální možnosti orthoferritových pigmentů typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$. In: *20. ročník konference o speciálních pigmentech a práškových materiálech KSAP-PM 2018*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2018, s. 83-88 s. ISBN 978-80-7560-145-2.

7 Príloha

7.1 Tabuľková časť

7.1.1. Röntgenová analýza zlúčenín

Tabuľka 7: Vplyv teploty kalcinácie (T) na fázové zloženie práškoveho pigmentu PrFeO_3 a práškových zlúčenín typu $\text{M}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$, kde $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}$; $x = 0-0,2$

PrFeO_3				
<i>T [°C]</i>	<i>Fázové zloženie</i>	<i>Číslo karty</i>	<i>Priestorová skupina</i>	<i>Kryšt. sústava</i>
1000	PrFeO_3	01-072-6638	Pnma (62)	orthorombická
	Pr_6O_{11}	01-089-0573	P21/c(14)	monoklinická
	Fe_2O_3	01-089-8104	R-3c(167)	trigonálna
1100	PrFeO_3	01-072-6638	Pnma (62)	orthorombická
	$\beta\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$	01-089-0573	P21/c(14)	monoklinická
1200	PrFeO_3	01-072-6638	Pnma (62)	orthorombická
$\text{Ca}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$				
<i>T [°C]</i>	<i>Fázové zloženie</i>	<i>Číslo karty</i>	<i>Priestorová skupina</i>	<i>Kryšt. sústava</i>
1000	$(\text{Pr}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})\text{FeO}_3$	01-074-9455	Pbnm (62)	orthorombická
	$\beta\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$	01-089-0573	P21/c(14)	monoklinická
1100	$(\text{Pr}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})\text{FeO}_3$	01-074-9455	Pbnm (62)	orthorombická
	$\beta\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$	01-089-0573	P21/c(14)	monoklinická
1200	$(\text{Pr}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})\text{FeO}_3$	01-074-9455	Pbnm (62)	orthorombická
$\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$				
<i>T [°C]</i>	<i>Fázové zloženie</i>	<i>Číslo karty</i>	<i>Priestorová skupina</i>	<i>Kryšt. sústava</i>
1000	$(\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8})\text{FeO}_3$	01-074-9456	Pbnm (62)	orthorombická
	$\beta\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$	01-089-0573	P21/c(14)	monoklinická
1100	$(\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8})\text{FeO}_3$	01-074-9456	Pbnm (62)	orthorombická
1200	$(\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8})\text{FeO}_3$	01-074-9456	Pbnm (62)	orthorombická
$\text{Mg}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$				
<i>T [°C]</i>	<i>Fázové zloženie</i>	<i>Číslo karty</i>	<i>Priestorová skupina</i>	<i>Kryšt. sústava</i>
1000	PrFeO_3	01-072-6638	Pnm (62)	orthorombická-
	$(\text{Mg}_{0,14}\text{Fe}_{0,86})(\text{Mg}_{0,86}\text{Fe}_{1,14})\text{O}_4$	01-078-5428	Fd-3m(227)	kubická
	Fe_2O_3	01-071-5088	R-3c(167)	trigonálna
1100	PrFeO_3	01-072-6638	Pnma (62)	orthorombická
	$(\text{Mg}_{0,198}\text{Fe}_{0,802})(\text{Mg}_{0,802}\text{Fe}_{0,198})\text{O}_4$	01-076-2852	Fd-3m(227)	kubická
1200	PrFeO_3	01-072-6638	Pnma(62)	orthorombická
	$(\text{Fe}_{0,87})(\text{Mg}_{0,96}\text{Fe}_{1,04})\text{O}_{3,84}$	01-077-8656	Fd-3m(227)	kubická
	PrO_2	01-071-4808	Fm3m(225)	kubická

Mg_{0,2}Pr_{0,8}FeO_{3,8}				
<i>T</i> [°C]	<i>Fázové zloženie</i>	<i>Číslo karty</i>	<i>Priestorová skupina</i>	<i>Kryšt. sústava</i>
1000	PrFeO ₃	01-072-6638	Pnm (62)	orthorombická
	(Mg _{0,18} Fe _{0,82})(Mg _{0,82} Fe _{1,18})O ₄	01-070-8854	Fd-3m(227)	kubická
	Fe ₂ O ₃	01-089-0596	R-3c(167)	trigonálna
1100	PrFeO ₃	01-072-6638	Pnm (62)	orthorombická
	Mg(Fe ₂ O ₄)	01-074-8054	Fd-3m(227)	kubická
1200	PrFeO ₃	01-072-6638	Pnm (62)	orthorombická
	(Mg _{0,18} Fe _{0,82})(Mg _{0,82} Fe _{1,18})O ₄	01-070-8854	Fd-3m(227)	trigonálna
Zn_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{3,8}				
<i>T</i> [°C]	<i>Fázové zloženie</i>	<i>Číslo karty</i>	<i>Priestorová skupina</i>	<i>Kryšt. sústava</i>
1000	PrFeO ₃	01-072-6638	Pnm (62)	orthorombická
	(Zn _{0,913} Fe _{0,087})(Fe _{1,913} Zn _{0,087})O ₄	01-081-0675	Fd-3m(227)	kubická
	β-Pr ₆ O ₁₁	01-089-0573	P21/c(14)	monoklinická
1100	PrFeO ₃	01-072-6638	Pnm (62)	orthorombická
	ZnFe ₂ O ₄	01-073-3824	Fd-3m(227)	kubická
1200	PrFeO ₃	01-072-6638	Pnma (62)	orthorombická
	ZnFe ₂ O ₄	01-073-3824	Fd-3m(227)	kubická
	PrO ₂	00-61-0122	Pmna (62)	orthorombická
Zn_{0,2}Pr_{0,8}FeO_{3,8}				
<i>T</i> [°C]	<i>Fázové zloženie</i>	<i>Číslo karty</i>	<i>Priestorová skupina</i>	<i>Kryšt. sústava</i>
1000	PrFeO ₃	01-072-6638	Pnm (62)	orthorombická
	(Zn _{0,84} Fe _{0,16})(Fe _{1,84} Zn _{0,16})O ₄	01-081-0675	Fd-3m(227)	kubická
	β-Pr ₆ O ₁₁	01-089-0573	P21/c(14)	monoklinická
1100	PrFeO ₃	01-072-6638	Pnm (62)	orthorombická
	(Zn _{0,969} Fe _{0,024})Fe _{1,997} O ₄	01-070-3377	Fd-3m(227)	kubická
1200	PrFeO ₃	01-072-6638	Pnm (62)	orthorombická
	(Zn _{0,838} Fe _{0,162})(Fe _{1,838} Zn _{0,162})O ₄	01-081-0675	Fd-3m(227)	kubická

7.1.2 Termická stabilita zlúčenín

Tabuľka 8: Vysokoteplotná analýza práškovitých pigmentov typu $M_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ v závislosti na zmene a množstve dopantov

Vzorka	x	Teplota kalcinácie [°C]	Teplota zmršťovania [°C]	Teplota spekania [°C]	Úbytok plochy [%]
PrFeO₃	0	1000	1160	1326	40,80
		1100	1200	1320	40,20
		1200	1202	1325	33,30
Ca_xPr_{1-x}FeO_{3-δ}	0,1	1000	1156	1180	40,60
		1100	1125	1218	35,50
		1200	1220	1330	29,70
	0,2	1000	1060	1210	44,40
		1100	1070	1170	42,00
		1200	1180	1280	25,00
Mg_xPr_{1-x}FeO_{3-δ}	0,1	1000	1120	1252	40,90
		1100	1180	1370	29,00
		1200	1250	1375	30,70
	0,2	1000	1148	1290	40,10
		1100	1190	1300	37,10
		1200	1250	1420	28,30
Zn_xPr_{1-x}FeO_{3-δ}	0,1	1000	1160	1250	45,20
		1100	1220	1390	33,40
		1200	1220	1310	28,40
	0,2	1000	1120	1260	47,10
		1100	1170	1290	35,10
		1200	1210	1330	35,10

7.1.3 Farebné vlastnosti pigmentov

Tabuľka 9: Vplyv teploty kalcinácie na farebné vlastnosti práškoveho pigmentu PrFeO₃ a zmeny týchto vlastností po aplikácii do organického spojiva v plnom tóne a glazúr G 02891 a G 07016

<i>Typ meranej vzorky</i>	<i>Teplota kalcinácie [°C]</i>	<i>L*</i>	<i>S</i>	<i>H° [°]</i>
<i>práškový pigment</i>	1000	54,37	24,81	56,31
	1100	53,36	27,20	52,77
	1200	51,40	24,01	47,06
<i>organické spojivo v plnom tóne</i>	1000	42,16	29,77	57,44
	1100	44,17	35,32	54,37
	1200	41,12	28,68	46,17
<i>glazúra G 02891</i>	1000	32,48	14,62	33,36
	1100	41,67	20,81	42,88
	1200	38,74	13,53	37,17
<i>glazúra G 07016</i>	1000	49,21	30,09	54,44
	1100	44,16	29,89	56,14
	1200	41,16	19,89	52,89

Tabuľka 10: Vplyv teploty kalcinácie na farebné vlastnosti práškoveho zlúčenín typu $\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ a zmeny týchto vlastností po aplikácii do organického spojiva v plnom tóne a glazúr G 02891 a G 07016

$\text{Ca}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$					
<i>Typ meranej vzorky</i>	<i>Teplota kalcinácie [°C]</i>	<i>L*</i>	<i>S</i>	<i>H° [°]</i>	<i>ΔE_{CIE}^*</i>
<i>práškový pigment</i>	1000	41,19	2,27	64,75	26,14
	1100	40,73	0,96	55,65	29,13
	1200	40,92	0,84	70,49	28,35
<i>organické spojivo v plnom tóne</i>	1000	28,71	1,30	31,49	31,60
	1100	27,41	0,97	329,74	39,03
	1200	26,77	1,03	295,32	32,41
<i>glazúra G 02891</i>	1000	39,97	15,30	48,10	8,44
	1100	38,63	13,53	51,63	8,29
	1200	35,15	3,40	81,70	19,70
<i>glazúra G 07016</i>	1000	41,67	21,23	49,60	11,83
	1100	40,84	20,10	47,16	8,39
	1200	39,48	13,79	52,16	6,54
$\text{Ca}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$					
<i>Typ meranej vzorky</i>	<i>Teplota kalcinácie [°C]</i>	<i>L*</i>	<i>S</i>	<i>H° [°]</i>	<i>ΔE_{CIE}^*</i>
<i>práškový pigment</i>	1000	41,09	1,20	69,31	27,12
	1100	40,39	0,71	63,80	29,51
	1200	41,57	0,24	88,34	25,78
<i>organické spojivo v plnom tóne</i>	1000	28,10	0,85	342,85	32,75
	1100	27,89	0,95	308,57	39,14
	1200	27,12	1,41	281,47	32,66
<i>glazúra G 02891</i>	1000	40,30	12,48	53,47	9,38
	1100	38,40	10,69	52,14	10,91
	1200	39,55	6,58	88,96	18,34
<i>glazúra G 07016</i>	1000	46,88	29,97	51,64	2,76
	1100	43,74	25,50	48,96	3,59
	1200	42,46	15,80	66,74	5,95

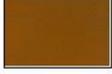
Tabuľka 11: Vplyv teploty kalcinácie na farebné vlastnosti práškoveho zlučenin typu $Mg_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ a zmeny týchto vlastností po aplikácii do organického spojiva v plnom tóne a glazúr G 02891 a G 07016

$Mg_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{3-\delta}$					
<i>Typ meranej vzorky</i>	<i>Teplota kalcinácie [°C]</i>	<i>L*</i>	<i>S</i>	<i>H° [°]</i>	<i>ΔE_{CIE}*</i>
<i>práškový pigment</i>	1000	54,38	27,11	54,76	2,41
	1100	51,69	24,61	47,73	3,86
	1200	51,72	23,22	45,52	1,07
<i>organické spojivo v plnom tóne</i>	1000	42,54	35,79	56,83	6,04
	1100	41,55	32,10	48,71	5,32
	1200	31,17	31,17	43,71	2,88
<i>glazúra G 02891</i>	1000	41,91	23,16	44,23	13,20
	1100	40,38	19,55	44,21	1,86
	1200	42,33	25,55	43,45	5,90
<i>glazúra G 07016</i>	1000	46,08	26,93	49,71	5,03
	1100	40,31	19,33	48,17	9,06
	1200	40,50	14,98	47,57	5,32
$Mg_{0,2}Pr_{0,8}FeO_{3-\delta}$					
<i>Typ meranej vzorky</i>	<i>Teplota kalcinácie [°C]</i>	<i>L*</i>	<i>S</i>	<i>H° [°]</i>	<i>ΔE_{CIE}*</i>
<i>práškový pigment</i>	1000	53,68	26,91	54,18	2,41
	1100	50,05	22,69	45,96	6,33
	1200	50,84	20,54	44,76	3,63
<i>organické spojivo v plnom tóne</i>	1000	42,26	37,36	57,53	7,59
	1100	40,38	31,69	49,34	6,01
	1200	38,49	25,42	42,27	4,57
<i>glazúra G 02891</i>	1000	47,09	30,18	50,84	22,22
	1100	41,61	21,45	42,81	0,65
	1200	40,60	21,88	41,05	2,38
<i>glazúra G 07016</i>	1000	42,35	21,71	47,67	11,24
	1100	46,02	27,02	50,47	3,26
	1200	46,21	25,96	56,48	7,63

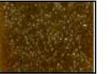
Tabuľka 12: Vplyv teploty kalcinácie na farebné vlastnosti práškoveho zliučeníu typu $Zn_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ a zmeny týchto vlastností po aplikácii do organického spojiva v plnom tóne a glazúr G 02891 a G 07016

$Zn_{0,1}Pr_{0,9}FeO_{3-\delta}$					
<i>Typ meranej vzorky</i>	<i>Teplota kalcinácie [°C]</i>	<i>L*</i>	<i>S</i>	<i>H° [°]</i>	<i>ΔE_{CIE}^*</i>
<i>práškový pigment</i>	1000	53,33	27,97	53,05	3,65
	1100	50,05	22,69	45,96	6,33
	1200	51,27	15,18	45,36	2,50
<i>organické spojivo v plnom tóne</i>	1000	43,53	34,88	55,69	5,38
	1100	39,94	29,52	47,03	8,29
	1200	41,60	30,41	42,17	2,74
<i>glazúra G 02891</i>	1000	45,87	28,51	45,23	19,75
	1100	42,33	22,53	46,83	2,37
	1200	38,29	16,05	38,35	5,63
<i>glazúra G 07016</i>	1000	42,59	19,17	49,82	12,91
	1100	42,57	19,07	52,35	8,11
	1200	41,57	19,74	51,13	0,67
$Zn_{0,2}Pr_{0,8}FeO_{3-\delta}$					
<i>Typ meranej vzorky</i>	<i>Teplota kalcinácie [°C]</i>	<i>L*</i>	<i>S</i>	<i>H° [°]</i>	<i>ΔE_{CIE}^*</i>
<i>práškový pigment</i>	1000	53,99	27,76	53,51	2,35
	1100	50,08	23,38	45,51	6,62
	1200	51,28	21,63	45,99	2,42
<i>organické spojivo v plnom tóne</i>	1000	42,98	37,47	57,37	7,74
	1100	40,41	29,10	45,44	8,82
	1200	39,73	27,82	41,25	2,92
<i>glazúra G 02891</i>	1000	46,15	29,57	46,85	20,83
	1100	41,74	22,35	42,69	1,54
	1200	39,90	18,11	47,15	5,07
<i>glazúra G 07016</i>	1000	40,02	14,48	44,47	18,48
	1100	39,86	11,83	44,60	11,73
	1200	42,09	18,48	53,40	1,44

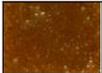
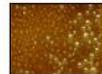
7.2 Vzorkovník

	PrFeO ₃	Ca _x Pr _{1-x} FeO _{3-δ}		Mg _x Pr _{1-x} FeO _{3-δ}		Zn _x Pr _{1-x} FeO _{3-δ}	
Teplota výpalu	x=0	x=0,1	x=0,2	x=0,1	x=0,2	x=0,1	x=0,2
1000 °C							
1100 °C							
1200 °C							

Obrázok 18: Vplyv teploty výpalu, druhu a množstva dopantu na farebné vlastnosti pigmentov typu $M_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ aplikovaných v organickom spojuje v plnom tóne

	PrFeO ₃	Ca _x Pr _{1-x} FeO _{3-δ}		Mg _x Pr _{1-x} FeO _{3-δ}		Zn _x Pr _{1-x} FeO _{3-δ}	
Teplota výpalu	x=0	x=0,1	x=0,2	x=0,1	x=0,2	x=0,1	x=0,2
1000 °C							
1100 °C							
1200 °C							

Obrázok 19: Vplyv teploty výpalu, druhu a množstva dopantu na farebné vlastnosti pigmentov typu $M_xPr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ aplikovaných do keramickej glazúry G 02891

	PrFeO_3	$\text{Ca}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$		$\text{Mg}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$		$\text{Zn}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	
Teplota výpalu	x=0	x=0,1	x=0,2	x=0,1	x=0,2	x=0,1	x=0,2
1000 °C							
1100 °C							
1200 °C							

Obrázok 20: Vplyv teploty výpalu, druhu a množstva dopantu na farebné vlastnosti pigmentov typu $\text{M}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ aplikovaných do keramickej glazúry G 07016