

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Ce-Zr

Bc. Iva Koláčková

Diplomová práce

2017

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

Mixed oxide pigments based on Bi-Ce-Zr

Bc. Iva Koláčková

Thesis

2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Iva Koláčková**
Osobní číslo: **C15506**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Anorganická technologie**
Název tématu: **Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Ce-Zr**
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 :

Ověřte možnost přípravy sloučenin typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$, které by mohly najít praktické uplatnění jako pigmenty při vybarvování organických pojiv a také keramických glazur. Ve své práci se zaměřte na tyto dílčí úkoly.

1. Navrhněte, ověřte a rozpracujte podmínky syntézy sloučenin typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$, kde $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0$. Prozkoumejte barevné možnosti těchto sloučenin v závislosti na obsahu ceru a zirkonia a také teplotě výpalu (800, 850, 900, 950 a 1000 °C).
2. Pro barevně nejzajímavější vzorek ověřte možnosti dalších způsobů syntézy, tj. srážení a suspenzní mísení surovin, přičemž vzorky po výpalu následně porovnejte se sloučeninou připravenou v bodě 1, která byla zvolena jako nejzajímavější.
3. Prozkoumejte barevné možnosti všech připravených sloučenin, objektivně zhodnoťte kvalitu pigmentů a ověřte jejich aplikační vlastnosti ve smyslu jejich použití k vybarvování organických pojivových systémů, resp. keramických glazur.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.

Katedra anorganické technologie

Konzultant diplomové práce:

Ing. Kateřina Těšitelová

Katedra anorganické technologie

Datum zadání diplomové práce:

13. února 2017

Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2017



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 13. února 2017

Prohlašuji: Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 11. 5. 2017.

Iva Koláčková

Poděkování

Ráda bych poděkovala prof. Ing. Petře Šulcové, Ph.D. za její odborné vedení, pomoc a cenné rady při zpracování diplomové práce. Dále děkuji Ing. Kateřině Těšitelové a Ing. Anetě Burkovičové za jejich odbornou pomoc při experimentálním řešení této diplomové práce. Mé poděkování patří také doc. Ing. Ludvíkovi Benešovi, CSc. za servisní měření rentgenové difrakční analýzy.

V neposlední řadě bych ráda poděkovala mé skvělé rodině a přátelům, za jejich velkou podporu během celé doby mého studia.

ANOTACE

Cílem této diplomové práce bylo připravit směsné oxidické pigmenty typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}$, kde $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,25, 1,5, 1,75$ a 2 . Byl studován vliv teploty výpalu a vliv obsahu ceru a zirkonia na barevné vlastnosti a velikost částic připravených pigmentů. Pigmenty byly nejdříve připraveny klasickou keramickou metodou. Byl vybrán barevně nejzajímavější vzorek, který byl dále připraven suspenzním mísením surovin a srážením. Barevné vlastnosti pigmentů byly hodnoceny po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury. Tyto barevné vlastnosti byly popsány prostřednictvím barevného prostoru CIE $L^*a^*b^*$ a pomocí hodnot sytosti a úhlu barevného odstínu. Výsledky získané z uvedených metod pak byly porovnány mezi sebou. Pro všechny připravené vzorky byla změřena velikost částic, kdy byl zkoumán především vliv rostoucí teploty kalcinace a rostoucího obsahu zirkonia. Pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo zkoumáno fázové složení vybraného vzorku za účelem zhodnocení vlivu kalcinační teploty na jeho strukturu.

KLÍČOVÁ SLOVA

keramické pigmenty

pyrochlorové sloučeniny

barevné vlastnosti

organické pojivo

keramická glazura

ANNOTATION

The aim of this thesis was to prepare mixed oxide pigments of type $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$, where $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,25, 1,5, 1,75$ and 2. The influence of calcination temperature and the influence of cerium and zirconium content on the colour properties and particle size distribution was studied. Pigments were prepared by conventional ceramic method. The most interesting color sample was chosen and it was prepared by suspension mixing of raw materials and precipitation. The colour properties of pigments were evaluated after the application into organic binder and ceramic glaze. These colour properties were described by CIE $L^*a^*b^*$ colour space and by the saturation and colour hue values. The recieved results from these methods were compared with each other. Particle size distribution was measured for all samples. The influence of increasing calcination temperature and increasing content of zirconium was mainly studied. By the X-Ray diffraction analysis it was analyzed the phase composition of the chosen sample in order to evaluate the effect of calcination temperature on its structure.

KEYWORDS

ceramic pigments

pyrochlore compounds

colour properties

organic binder

ceramic glaze

OBSAH

| | |
|---|----|
| SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ | 11 |
| 1. ÚVOD | 13 |
| 2. TEORETICKÁ ČÁST | 14 |
| 2.1 Anorganické pigmenty | 14 |
| 2.2 Keramické pigmenty | 14 |
| 2.3 Pyrochlorové sloučeniny | 15 |
| 2.3.1 Struktura pyrochlorových sloučenin | 16 |
| 2.3.2 Technologické využití pyrochlorových sloučenin | 18 |
| 2.4 Barevnost pigmentů | 22 |
| 2.5 Měření velikosti částic | 25 |
| 2.6 Rentgenová difrakční analýza | 26 |
| 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 27 |
| 3.1 Použité chemikálie a zařízení | 27 |
| 3.1.1 Použité chemikálie | 27 |
| 3.1.2 Použitá zařízení | 27 |
| 3.2 Syntézy pigmentů | 28 |
| 3.2.1 Syntéza pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ keramickou metodou | 28 |
| 3.2.2 Syntéza pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ metodou suspenzního mísení | 28 |
| 3.2.3 Syntéza pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ metodou srážení | 28 |
| 3.2.4 Kalcinace reakční směsi | 29 |
| 3.2.5 Zpracování vzorků po kalcinaci | 29 |
| 3.3 Aplikace připravených pigmentů do organického pojivového systému | 29 |
| 3.4 Aplikace připravených pigmentů do keramické glazury | 30 |
| 3.5 Měření barevnosti aplikovaných pigmentů | 30 |
| 3.6 Měření velikosti částic připravených pigmentů | 31 |
| 3.7 Rentgenová difrakční analýza připravených pigmentů | 31 |
| 3.8 Mletí připravených pigmentů | 32 |
| 4. VÝSLEDKY A DISKUZE | 33 |
| 4.1 Hodnocení vlastností pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou | 33 |
| 4.1.1 Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevnost pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 800 °C | 33 |
| 4.1.2 Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevnost pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 850 °C | 36 |
| 4.1.3 Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevnost pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 900 °C | 39 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.1.4 | Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevnost pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 950 °C..... | 41 |
| 4.1.5 | Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevnost pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C..... | 44 |
| 4.1.6 | Vliv způsobu mletí na velikost částic pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při 1000 °C | 47 |
| 4.1.7 | Vliv doby mletí na barevné vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C | 48 |
| 4.1.8 | Vliv doby mletí na vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 950 °C | 49 |
| 4.1.9 | Vliv doby mletí na vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 900 °C | 50 |
| 4.2 | Hodnocení vlastností pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného srážením | 52 |
| 4.3 | Hodnocení vlastností pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného suspenzním mísením surovin..... | 55 |
| 4.4 | Výsledky rentgenové difrakční analýzy pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou | 56 |
| 5. | ZÁVĚR..... | 61 |
| | LITERATURA | 64 |
| | PŘÍLOHA | 66 |
| | Tabelární část..... | 66 |
| | Vzorníky | 70 |

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

| | |
|---------------------|--|
| □ | ... vakance |
| 2θ | ... difrakční úhel |
| 8YSZ | ... ZrO ₂ stabilizovaný 8 mol. % Y ₂ O ₃ (8 mol. % Ytria Stabilized Zirconia) |
| a | ... mřížkový parametr |
| Å | ... angström (1 Å = 10 ⁻¹⁰ m) |
| a* | ... barevná souřadnice (červená – zelená) |
| a _S * | ... barevná souřadnice vzorku |
| a _T * | ... barevná souřadnice standardu (typu) |
| Δa* | ... diference barevné souřadnice |
| b* | ... barevná souřadnice (žlutá – modrá) |
| b _T * | ... barevná souřadnice vzorku |
| b _S * | ... barevná souřadnice standardu (typu) |
| Δb* | ... diference barevné souřadnice |
| CIE | ... Commission Internationale de l'Éclairage |
| CIE L*a*b* | ... prostor stejných barevných diferencí (1976) |
| d | ... průměr částice |
| d _{hkl} | ... mezirovinná vzdálenost |
| d ₁₀ | ... velikost částic obsahující 10 % částic ve vzorku |
| d ₅₀ | ... velikost částic obsahující 50 % částic ve vzorku |
| d ₉₀ | ... velikost částic obsahující 90 % částic ve vzorku |
| D65 | ... normované bílé denní světlo |
| eV | ... elektronvolt |
| ΔE _{CIE} * | ... celková barevná diference |
| H° | ... úhel barevného tónu |
| L* | ... souřadnice jasu |
| L _S * | ... souřadnice jasu pro vzorek |
| L _T * | ... souřadnice jasu pro standard (typ) |
| ΔL* | ... diference jasu |
| Ln | ... lanthanoidy |
| n | ... řád difrakce |
| pH | ... záporný dekadický logaritmus aktivity H ⁺ iontů |

| | |
|--|---|
| PSD | ... Particle Size Distribution |
| PYSZ | ... ZrO ₂ částečně stabilizovaný Y ₂ O ₃ (Partly Y ₂ O ₃ Stabilized ZrO ₂) |
| r _A | ... iontový poloměr kationtu |
| r _B | ... iontový poloměr aniontu |
| R(λ) | ... remise |
| S | ... sytost |
| SOFC | ... palivový článek s tuhými oxidy (Solid Oxide Fuel Cell) |
| TBCs | ... tepelné ochranné povlaky (Thermal Barrier Coatings) |
| VIS | ... oblast viditelného světla |
| x | ... poziční parametr |
| X, Y, Z | ... trichromatické složky |
| x, y, z | ... trichromatické souřadnice |
| X ₀ , Y ₀ , Z ₀ | ... trichromatické složky normovaného zdroje světla |
| β(λ) | ... spektrální součinitel odrazu |
| λ | ... vlnová délka záření |
| θ | ... Braggův difrakční úhel |

1. ÚVOD

Pigmenty, které ve své struktuře obsahují prvky těžkých kovů jako např. olovo, kadmium nebo chrom, jsou v současné době z ekologického hlediska nepřijatelné. Všechny tyto uvedené prvky ovšem poskytují pestré např. žluté ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$, CdS) nebo oranžové ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$) barevné odstíny pigmentů. Kvůli omezení jejich použití tak započala snaha nalézt nové, ekologicky přijatelné pigmenty, které by vykazovaly alespoň srovnatelné vlastnosti.

Kromě barevných vlastností jsou kladeny na nové pigmenty i další požadavky. Mezi ně patří například i termická a chemická stabilita. Tyto vlastnosti představují základní požadavky kladené na keramické pigmenty. Pigmenty pro vybarvování sklovitých povlaků, mezi něž patří keramické glazury nebo smalty, musí být tvořeny termicky stabilní strukturní mřížkou. Tato mřížka je obvykle bezbarvá. Proto je nutné pro získání barevného pigmentu dodávat do této mřížky barevné příměsi neboli chromofory. Opět ale narážíme na požadavek ekologické bezproblémovosti. Z těchto důvodů se v dnešní době snaží velká spousta vědců přijít na vhodné příměsi, které by bylo vhodné do termicky stabilních mřížek dopovat.^{1,2}

V předkládané diplomové práci byl studován vliv způsobu syntézy a vliv teploty kalcinace na barevné vlastnosti pigmentu typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$, kde $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,25, 1,5, 1,75$ a 2. Cílem bylo nalézt barevně zajímavé pigmenty, které by poskytovaly žlutý nebo oranžový barevný odstín. Pigmenty byly připraveny postupně třemi metodami – keramickou metodou, srážením a suspenzním mísením surovin. Barevné vlastnosti připravených pigmentů byly zkoumány po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury. Velikost částic byla hodnocena také v souvislosti s aplikací pigmentu do glazury, kdy doporučené hodnoty střední velikosti částic pro aplikaci do keramické glazury jsou v intervalu 5 – 15 μm .

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Anorganické pigmenty

Pigmenty jsou barevné práškové látky, které po aplikaci do vhodného prostředí vykazují krycí, vybarvovací nebo jiné speciální schopnosti. Pigmenty jsou v tomto prostředí jemně rozptýleny, jsou v něm ovšem nerozpustné a nijak s ním nereagují. Pigment a pojivo, jak je prostředí nazýváno, tedy tvoří heterogenní směs. Pojiva jsou různorodá, pigment může být aplikován do nátěrové hmoty, do plastů či pryží, stavebních hmot, ale také do látek sklovitého charakteru jako jsou glazury či smalty. Od toho se také odvíjí oblasti použití pigmentů. Pigmenty se nachází nejen v barvách a lacích, ale také v produktech stavebního průmyslu jako jsou cementy, betony, zámkové dlažby nebo střešní krytiny. Dále se používají v odvětvích gumárenského průmyslu a také v průmyslu plastických hmot. Dá se tedy říct, že oblast použití pigmentů je v současné době velmi rozmanitá.

Práškové látky, které jsou podobné pigmentům, se nazývají plniva. Již z názvu lze odvodit, jejich funkci. Plniva v podstatě vyplňují prostředí, ve kterém jsou dispergována a upravují vlastnosti této směsi. Jsou to také nerozpustné práškové látky, ale oproti pigmentům nemají vybarvovací ani krycí schopnosti.

V minulých dobách se pigmenty rozdělovaly na přírodní a uměle vyrobené. V současné době se využívá dělení na základní, speciální a plniva. Základní pigmenty mají za úkol zakrýt a vybarvit svými částicemi podkladový materiál. Bílé a černé základní pigmenty mají pouze krycí schopnost. Mezi bílé patří např. titanová běloba, zinková běloba nebo litopon. Za nejznámější černý pigment lze označit saze.

Barevné pigmenty mají oproti bílým a černým navíc schopnost vybarvovací. Vybarvují tak prostředí, ve kterém jsou rozptýleny. Mezi barevné patří železité pigmenty, ultramaríny nebo například oxid chromitý.

Speciální pigmenty mají navíc kromě krycí a vybarvovací schopnost určitou speciální schopnost. Příkladem speciálních pigmentů jsou např. luminiscenční, perleťové a lesklé pigmenty. Důležité jsou také pigmenty, které vykazují korozně-inhibiční vlastnosti. Takovéto pigmenty pak nazýváme antikorozi.¹

2.2 Keramické pigmenty

Keramické pigmenty, jinak označovány také jako barvítka, se kromě krycí a vybarvovací schopnosti vyznačují určitými speciálními vlastnostmi. Těmito vlastnostmi jsou vysoká

termická a chemická stabilita. To znamená, že tyto anorganické pigmenty dobře odolávají agresivnímu prostředí roztavené glazury nebo smaltu, vysokým teplotám a prostředí ve vypalovacích pecích a zároveň zůstávají barevně stabilní.

Podstatou keramických pigmentů je termicky stabilní krystalová mřížka. Do této struktury se pak vnáší barvicí příměsi neboli chromofory a k tomuto procesu dochází při vysokých teplotách. Na krystalové struktuře pigmentu pak závisí jeho tepelná a chemická stabilita, stejně tak i barevné vlastnosti.

Krystalová struktura těchto pigmentů je odvozena od velmi stabilních přírodních minerálů. Dle této struktury se pak keramické pigmenty dělí. Mezi keramické pigmenty se řadí např. zirkonové pigmenty odvozené od zirkonu $ZrSiO_4$ nebo spinelové pigmenty I. a II. typu, které mají svou hostitelskou mřížku odvozenou od minerálu spinelu $MgO \cdot Al_2O_3$.²

2.3 Pyrochlorové sloučeniny

Pyrochlorové sloučeniny jsou svou strukturou odvozené od přírodního minerálu pyrochloru, jehož chemický vzorec je $(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)$. Tento minerál byl poprvé objeven v Norsku roku 1826. Označení pyrochlor vychází z řeckých výrazů pro oheň a zelenou, protože po zapálení se vzorek minerálu zbarví do zelena. Pyrochlor krystaluje v kubické soustavě a tvoří oktaedry nebo nepravidelná zrna. Jeho barvu lze popsat jako žlutě hnědou, hnědou až tmavě červenou hnědou, jak je možno vidět na obrázku 1.^{3,4}

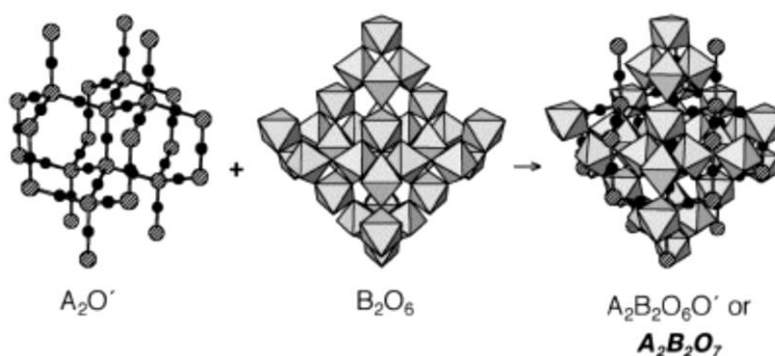


Obr. 1: *Minerál pyrochlor*⁶

2.3.1 Struktura pyrochlorových sloučenin

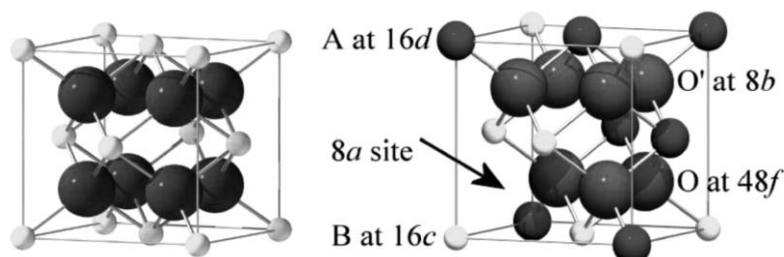
Ternární pyrochlorové sloučeniny jsou popsány obecným vzorcem $A_2B_2O_7$ nebo také $A_2B_2O_6O'$ (příp. $A_2B_2O_6X$) pro rozlišení kyslíkových atomů (aniontů) na různých pozicích v krystalové struktuře, kde A a B jsou reprezentovány kovy. Písmeno A v obecném vzorci značí kationt, který bývá nejčastěji v oxidačních stavech A^{2+} a A^{3+} . Tento kationt má obvykle větší iontový poloměr než kationt B, který se v pyrochlorových sloučeninách obvykle vyskytuje jako B^{5+} nebo B^{4+} . Na místě A se obvykle nachází velký 8-koordinovaný kationt, který má iontový poloměr přibližně 1 Å, zatímco menší kationt B je 6-koordinovaný. Typickými představiteli kationtů typu A jsou prvky přechodných i nepřechodných kovů nebo lanthanoidů, tj. např. Pb, Sn, Bi, Y, Ce a další. Kationtem B bývá velmi často prvek ze skupiny přechodných kovů jako je Ta, Nb, Zr, Fe a další. Na místě O' může být ve sloučenině kyslíkový aniont O^{2-} , ale také ionty OH^- nebo F^- . Kromě toho je velmi časté, že se na místech kationtu A nebo aniontu O' mohou nacházet také vakance, které se značí symbolem \square .

Prostorová grupa ideální krychlové pyrochlorové struktury je $Fd\bar{3}m$ se čtyřmi stranami, obsazenými rozdílnými ionty A (na pozici $16d$), B (pozice $16c$), O (pozice $48f$) a O' (pozice $8b$). Všechny tyto pozice jsou určeny symetrií. Pouze pozice $48f$ mají variabilní poziční parametr dle směru x . Struktura těchto sloučenin může být popsána několika způsoby. Prvním z nich je představa dvou trojrozměrných prostupujících se krystalových mřížek. Pro tento způsob popisu pyrochlorové struktury je zde uveden obrázek 2. Kationty A jsou černé tečky, větší šrafované koule zobrazují O' . Šedý oktaedr sdílí všechny vrcholy a skládá se z kationtů B a aniontů kyslíku tak, že vytváří ve své struktuře dutiny. Tyto dvě mřížky se pak propojí takovým způsobem, že anionty O' z mřížky A_2O' obsadí centra dutin v oktaedru a kationty A se nacházejí v deformovaných šestiúhelnících, které jsou tvořeny kyslíkovými anionty z mřížky B_2O_6 .^{4,5}



Obr. 2: Popis struktury pyrochlorových sloučenin založený na teorii prostupujících se krystalových mřížek

Pyrochlorovou strukturu lze popsat i dalším způsobem. Tento popis je založen na strukturní buňce fluoritu, se kterou je struktura pyrochlorových sloučenin úzce spjata. Rozdílem oproti fluoritové struktuře je, že v pyrochlorové jsou obsaženy dva druhy kationtů a chybějící aniont na pozici $8a$. Porovnání jednotlivých elementárních buněk pyrochloru a fluoritu je zobrazeno na obrázku 3.⁷



Obr. 3: Srovnání elementární buňky fluoritu (první obrázek zleva) a pyrochlorové struktury

Elementární buňku pyrochloru tedy lze považovat za anion deficitní fluoritovou strukturní buňku, kdy jednotlivé kationty A a B tvoří plošně centrovanou krychlovou mřížku. V této struktuře je sedm kyslíkových iontů tetraedricky koordinováno čtyřmi libovolnými kationty. Tyto kationty jsou pak rovnoměrně rozděleny do osmi rovnocenných pozic. Kyslíkové anionty mohou v této struktuře zaujímat dva druhy pozic. Prvním způsobem rozdělení je, že šest kyslíkových aniontů je obsazeno do $48f$ pozic. Tyto anionty jsou pak obklopeny po dvou kationtech A a dvou kationtech B. Jinou možností je obsazení pozic $8b$ sedmi kyslíkovými anionty, kdy čtyři kationty druhu A jsou kolem nich rozmístěny. Tak vznikne jedna neobsazená pozice $8a$, která je obklopena kationty druhu B. Kyslíkové anionty na pozicích $48f$ jsou pak posunuty směrem ke kationtům B, které jsou v porovnání s kationty A menší. Vzdálenost, o kterou jsou tyto kyslíkové anionty posunuty, definuje poziční parametr $x(48f)$. V případě ideální pyrochlorové struktury vykazuje tento poziční parametr hodnotu $x = 0,375$.⁸

Je známo velké množství pyrochlorových oxidů typu $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$. Důvodem je skutečnost, že existuje spousta prvků tvořících kationty A^{3+} a B^{4+} , které mají vhodný iontový poloměr. Relativní iontové poloměry kationtů příp. jejich poměr r_A/r_B a poziční parametr x mají vliv na tvorbu a také stabilitu těchto sloučenin. Například při syntézách sloučenin obsahujících lanthanoidy se vytváří pyrochlorová struktura při poměru r_A/r_B v rozmezí hodnot 1,46 – 1,80 za předpokladu, že syntéza probíhá při tlaku 1 atmosféry. Jsou ovšem i případy, kdy pro syntézu pyrochlorových oxidů typu $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ je potřeba podstatně vyšších tlaků i teplot, a to i v případě, že je poměr iontových poloměrů kationtů vyhovující.

Pyrochlorové sloučeniny jsou tak velmi vhodné k substitucím na všech třech pozicích v obecném vzorci $A_2B_2O_7$. Je nutné ovšem splnit dvě hlavní podmínky. První z nich je dodržení elektroneutality připravené sloučeniny, přičemž druhou podmínkou je vhodná velikost iontového poloměru substituujícího se prvku. Jak již bylo řečeno, povaha pyrochlorových sloučenin dovoluje ve své struktuře také vakance. Sloučeniny odvozené od pyrochloru jsou tak díky přizpůsobitelnému složení významné materiály s širokými možnostmi využití.⁹

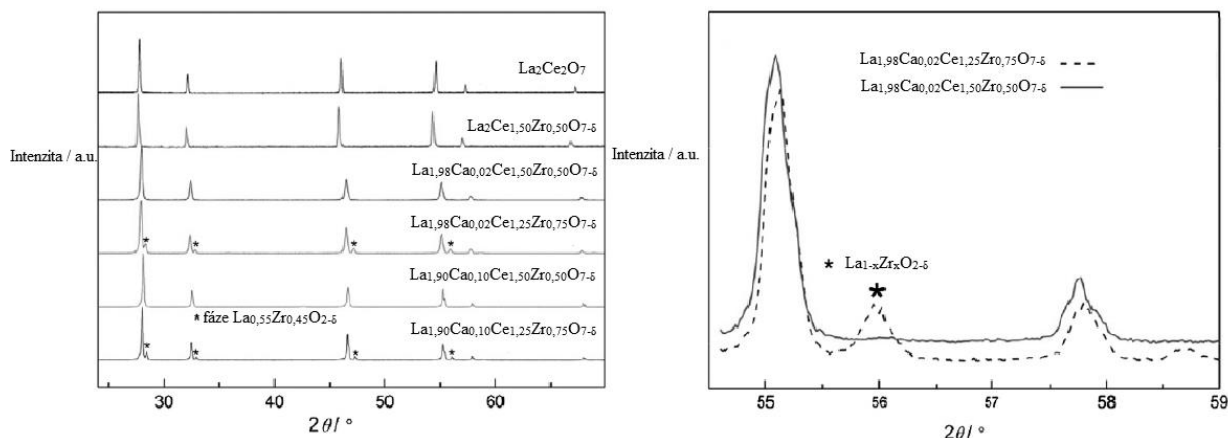
2.3.2 Technologické využití pyrochlorových sloučenin

Pyrochlorové sloučeniny nachází využití ve velmi rozmanitých oblastech. Jednou ze zajímavých aplikací těchto látek je oblast fotokatalýzy. Tento proces využívá slunečního záření pro odstranění škodlivých látek ze vzduchu nebo vody. Pomocí fotokatalýzy se tyto znečišťující sloučeniny přemění na netoxické a bezproblémové látky. Nejpoužívanějším fotokatalyzátorem je v současnosti TiO_2 , ovšem z důvodu jeho hodnot širého zakázaného pásu (3,2 eV) má omezenou použitelnost v oblasti viditelného světla. Proto je snaha nalézt fotokatalytické materiály, které jsou v oblasti VIS aktivní. Pro tyto účely byla zkoumána látka $Bi_2Ce_2O_7$. Pro přípravu byla použita glycinová spalovací syntéza, po které byl vzniklý meziprodukt kalcinován v peci při 500 °C za vzniku žlutého prášku. Produkt byl dále charakterizován několika metodami, kdy bylo např. zkoumáno jeho fázové složení. Byla nalezena fáze, která se shodovala nejlépe se strukturou CeO_2 , kdy mřížkový parametr měl hodnotu $a = 5,46936 \text{ \AA}$. Tato struktura je popsána jako defektní struktura CeO_2 a může být považována za pyrochlorovou. Je známo, že lze získat stabilní pyrochlorovou sloučeninu, a to v případě, že je poměr poloměrů kationtů v rozmezí 1,20 – 1,60. Poměr r_A/r_B pro sloučeninu $Bi_2Ce_2O_7$, kdy $r(Bi^{3+}) = 1,17 \text{ \AA}$ a $r(Ce^{4+}) = 0,97 \text{ \AA}$, je 1,20 a shoduje se s dolní mezí tohoto rozmezí. Dále byla získána UV-VIS spektra a následně byla vypočítána hodnota šířky zakázaného pásu, která pro $Bi_2Ce_2O_7$ činila 2,34 eV. Při této studii tak byla po sérii analýz potvrzena vysoká fotokatalytická aktivita této sloučeniny.¹⁰

Druhým příkladem využití pyrochlorových sloučenin jsou palivové články s pevnými oxidy (SOFC – solid oxide fuel cells). Tyto palivové články lze rozdělit na „klasické“ SOFC, kde jsou nositeli náboje kyslíkové ionty a na tzv. protonově vodivé SOFC (PC-SOFCs). V tomto případě jsou nosiče náboje protony. Tyto protonové SOFC jsou v současné době intenzivně studovány. Výhodou protonových palivových článků je, že voda, která se při reakci produkuje, ve větší míře vzniká na straně anody než na straně katody. To má pak za následek snížení ředění paliva, čímž zvyšuje účinnost paliva. Moderní protonové SOFC obsahují

nejčastěji perovskity alkalických zemin jako např. BaCeO_3 nebo SrCeO_3 . Nevýhodou palivových článků s těmito sloučeninami je jejich komplikovaná výroba a také jejich reaktivita s vodou a oxidem uhličitým. Předpokládá se, že pyrochlorové sloučeniny s obsahem lanthanoidů vykazují lepší chemickou stabilitu a jejich protonová vodivost je ve srovnání s perovskity o dva řády větší. Proto byl pro tyto účely byl zkoumána sloučenina $(\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y)_2(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_{7-\delta}$, kde $y = 0, 0,02, 0,1$ a $x = 0, 0,5, 0,75$. Byl studován vliv tzv. poruch typu order/disorder a dopování akceptorů na a iontovou vodivost této sloučeniny. Krystalová struktura $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ je popsána jako defektní fluoritová s poměrem $r_A/r_B = 1,33$. Při nahrazení části Ce^{4+} za Zr^{4+} tento poměr r_A/r_B vzroste, což následně vede k větší uspořádanosti systému a přijetí pyrochlorové struktury.

Sloučenina $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ byla připravena z výchozích roztoků dusičnanů La^{3+} a Ce^{4+} a za přítomnosti kyseliny citronové byla směs zahřívána při $225\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 hodin. Následně byl xerogel kalcinován a výsledný práškový produkt byl podroben mletí v planetárním mlýně po dobu 20 min. Další sloučeniny typu $(\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y)_2(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_{7-\delta}$ byly připraveny keramickou metodou. Výchozí látky byly smísены v kulovém mlýně v prostředí ethanolu, poté byla směs stlačena pomocí isostatického stlačování do pelet, které byly kalcinovány při $1600\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 12 hodin. U připravených sloučenin bylo studováno fázové složení (obr. 4). Krystalová struktura sloučeniny $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ s $r_A/r_B = 1,33$ byla zjištěna jako defektní fluoritová. Na hranici mezi defektní fluoritovou a pyrochlorovou strukturou byly určeny sloučeniny $\text{La}_{1,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Ce}_{1,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_{7-\delta}$ ($r_A/r_B = 1,46$) a $\text{La}_{1,90}\text{Ca}_{0,10}\text{Ce}_{1,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_{7-\delta}$ ($r_A/r_B = 1,45$). Sloučeniny s vyšším obsahem zirkonia $\text{La}_{1,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Ce}_{1,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_{7-\delta}$ a $\text{La}_{1,90}\text{Ca}_{0,10}\text{Ce}_{1,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_{7-\delta}$, kdy $r_A/r_B = 1,53$ pak vykazují pyrochlorovu strukturu. Při studiu fázového složení dvou posledních uvedených sloučenin pak byla zjištěna další fluoritová fáze označená jako $\text{La}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$.



Obr. 4: Difraktogramy sloučenin typu $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ a $(\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y)_2(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_{7-\delta}$

Na obrázku 4 (druhý obrázek zleva) je zobrazen difraktogram sloučenin o $y = 0,02$ a $x = 0,5$ a $0,75$ v rozmezí 2θ při $54,5 - 59,0^\circ$. Se zvyšujícím se obsahem zirkonia se píky (622) a (444) posunují směrem k vyšším hodnotám úhlů. Tento jev lze vysvětlit tím, že kationty zirkonia mají menší poloměr jak kationty ceru a zvýšení obsahu zirkonia tak vede k menším parametrům mřížky a vyššímu poměru r_A/r_B . Důsledkem toho pak vzroste uspořádanost systému.

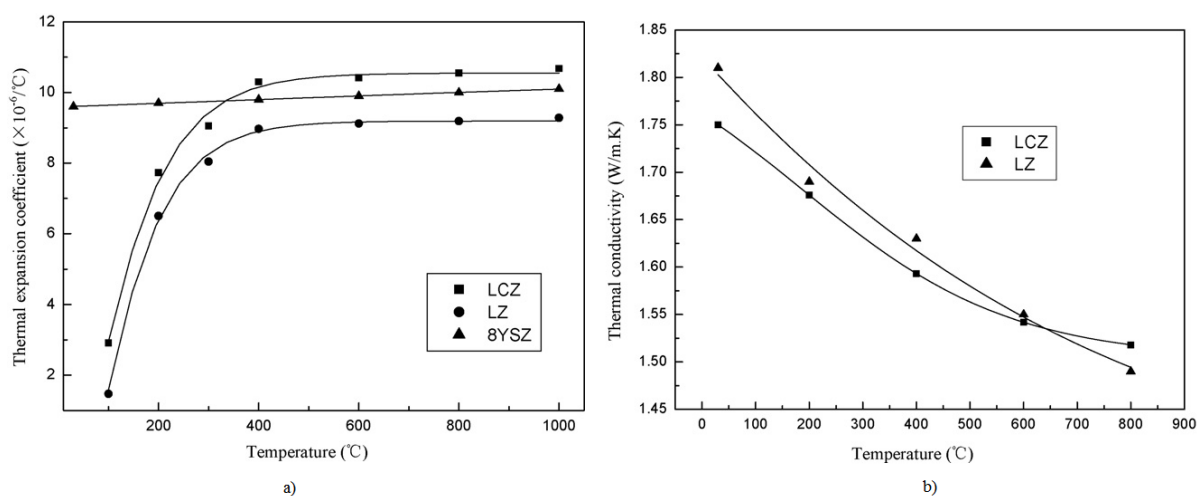
V souvislosti s vodivostí se připravené sloučeniny chovají jako směsné proton-oxidové iontové vodiče, přičemž protonová vodivost převažuje při teplotách pod 500°C a protony jsou tedy hlavními nositeli náboje. Elektronová vodivost je v oxidační atmosféře zanedbatelná, naopak při redukčních podmínkách je při vyšších teplotách významná. Po provedených analýzách bylo zjištěno, že sloučeniny, které obsahují vysoký podíl kationtových poruch, vykazují vyšší iontovou vodivost (jak aniontovou, tak kationtovou). Z hlediska koncentrace by s rostoucím podílem dopujícího se akceptoru mělo docházet ke zvýšení iontové vodivosti prostřednictvím uvolněných iontů kyslíku a protonů. U sloučenin, které vykazují nejnižší uspořádanost, ovšem dochází k opačnému jevu. Čím vyšší je obsah Ca^{2+} , tím nižší je vodivost. Lze to vysvětlit tím, že kyslíkové vakance, které vznikly důsledkem dopování Ca^{2+} , jsou zanedbatelné oproti vakancím vzniklým v důsledku kationtových poruch.¹¹

Pyrochlorové materiály nacházejí také velmi často uplatnění jako tepelné ochranné povlaky (dále TBCs – Thermal Barrier Coatings). Tyto povlaky se používají pro zlepšení odolnosti a spolehlivosti tepelně namáhaných kovových součástí v moderních motorech, které pak díky těmto povlakům mohou dosahovat vyšších výkonů. V budoucnosti bude v těchto motorech kvůli vyššímu výkonu požadováno dosažení vyšších teplot plynu. Aby byly součásti těchto motorů chráněny, je snaha nalézt nové TBCs, které vykazují ještě nižší tepelnou vodivost. V současné době se u letadlových motorů a pozemních turbín hojně využívá oxid zirkoničitý částečně stabilizovaný Y_2O_3 (PYSZ – Partly Y_2O_3 Stabilized ZrO_2). Nevýhodou této sloučeniny je tepelné omezení z důvodu zrychleného slinování a také kvůli fázovým přeměnám při vysokých teplotách. Proto byly zkoumány sloučeniny typu $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (kdy Ln je např. Sm, Gd, Nd a La). Pro sloučeninu $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ byla zjištěna vynikající tepelná stabilita, nízká tepelná vodivost i chemická odolnost nebo nízká slinovací rychlost. Oproti PYSZ však vykazuje nízký koeficient tepelné roztažnosti. Oxid ceričitý je znám svým vysokým koeficientem tepelné roztažnosti. To naznačuje, že pomocí dopování CeO_2 lze koeficient tepelné roztažnosti $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ zvýšit.

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dopovaný CeO_2 byl připraven spolusrážením. Z výchozích sloučenin (La_2O_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a ZrOCl_2) byly připraveny roztoky, které byly smíseny a míchány po dobu 30 minut.

Směs byla za současného míchání přidávána k vodnému roztoku amoniaku za vzniku gelové sraženiny. Vzniklý gelový meziprodukt byl zfiltrován a promyt destilovanou vodou. Promytý gel byl sušen při teplotě 120 °C po dobu 12 hodin. Následně byl zahříván po dobu 10 hodin při 600 °C a dále pak kalcinován při 1200 °C po dobu 10 hodin. Takto vzniklý pevný produkt byl rozetřen v achátové třecí misce byl po dobu 24 hodin podroben mletí v planetárním mlýně v prostředí ethanolu. Vzorčky byly pro účely charakterizace jejich termofyzikálních vlastností připraveny lisováním pod tlakem 100 MPa a beztlakým slinováním při teplotě 1650 °C po dobu 10 hodin.

Krystalová struktura čistého $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ byla zjištěna jako pyrochlorová, přičemž dopovaná sloučenina vykazovala shodné hodnoty jako čistá. To naznačuje, že se CeO_2 rozpustil v krystalové mřížce $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ za vzniku tuhého substitučního roztoku. Lineární koeficient tepelné roztažnosti dopovaného $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ byl při teplotě 400 °C vyšší než u 8YSZ (ZrO_2 stabilizovaný 8 mol. % Y_2O_3) a zároveň s rostoucí teplotou vykazuje koeficient tepelné roztažnosti rostoucí trend. Tyto souvislosti jsou znázorněny na obr. 5, kdy jako LZ je označen čistý $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ a LCZ je označení pro sloučeninu dopovanou CeO_2 .



Obr. 5: Závislost koeficientu tepelné roztažnosti (a) a tepelné vodivosti (b) připravených vzorků na teplotě

Při zvyšování teploty dochází k poklesu tepelné vodivosti u čistého i dopovaného $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Nižší tepelná vodivost je pravděpodobně způsobena vyšší koncentrací kyslíkových vakancí a také výrazně větší atomové hmotnosti kationtů rozpuštěných v tomto materiálu. Z těchto i předešlých skutečností lze $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dopovaný CeO_2 považovat za sloučeninu vhodnou pro TBCs aplikace.¹²

2.4 Barevnost pigmentů

Základními optickými vlastnostmi pigmentů jsou schopnost absorpce nebo rozptylu viditelného světla. Viditelným světlem se v tomto případě myslí světelné záření, jehož základem je elektromagnetické vlnění v rozsahu vlnových délek 380 – 770 nm. Celý tento rozsah vlnových délek obsahuje bílé denní světlo. Uvedené záření je pak schopno vyvolat barevný počitek. Barvu lze popsat jako vjem, jehož barevný efekt zprostředkovává lidské oko, a to pozorováním předmětu při dopadu světla na něj.

V případě, kdy by docházelo k odrazu celého rozsahu vlnových délek bílého denního světla, by vznikl vjem ideálně bílého pigmentu. Naopak absorpce celého spektra vlnových délek by způsobila, že by se pigment jevil jako absolutně černý. Pestrý pigment odráží pouze určitou část ze spektra vlnových délek bílého denního světla a zbylou část absorbuje. Část spektra, který pestrý pigment odráží pak odpovídá jeho barevnému odstínu.

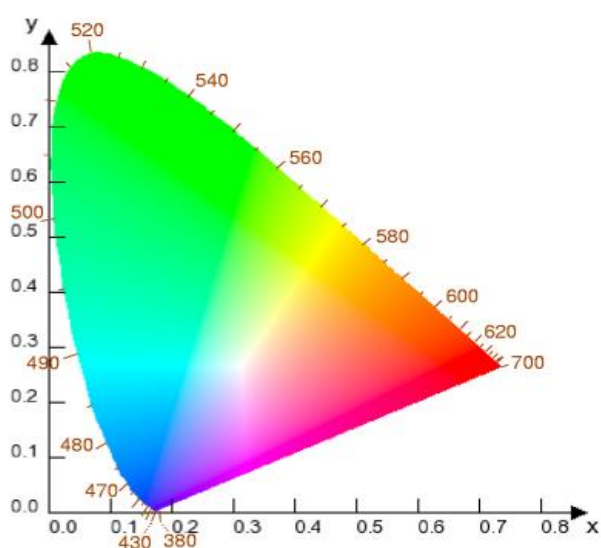
Měřítkem remise (odrazu) je spektrální součinitel odrazu. Značí se $\beta(\lambda)$ a je dán poměrem odraženého světla předmětem při dané vlnové délce ke světlu, které se odrazí od ideálně bílé plochy. Ideálně bílá plocha je zde reprezentována vrstvou BaSO_4 nebo MgO a platí $\beta(\lambda) = R(\lambda)/100$, kdy $R(\lambda)$ je odrazivost zakalené a zabarvené vrstvy. Z naměřených hodnot $\beta(\lambda)$ či $R(\lambda)$ můžeme jejich vynesení oproti vlnové délce získat tzv. remisní křivky.¹

Na výsledný barevný vjem nemá vliv pouze samotný pozorovaný předmět, ale celá řada faktorů. Prvním z nich je vliv dopadajícího záření. Pozorovaný předmět se bude jevit odlišně, pokud jej budeme pozorovat ve světle produkovaném žárovkou nebo na slunečním světle. Podstatný vliv má i samotný pozorovatel, protože každý člověk má jinou citlivost očí, a proto se více lidem může barva jevit rozdílně. Pozadí, které je za pozorovaným předmětem, může na pozorovatele působit tzv. kontrastním efektem. Ten se projeví, když je pozorovaný předmět umístěn před jasným pozadím. Pak se barva předmětu jeví tlumeněji, než kdyby byl pozorován před pozadím tmavým. Dalšími faktory jsou úhel pozorování a úhel osvětlování.

Vizuální hodnocení barevnosti je založeno na porovnávání vzorku se standardy. Toto hodnocení je však velmi subjektivní, protože je velmi ovlivněno hodnotitelem, například jeho akomodací oka nebo zkušenostmi. Vzorek je porovnáván se standardy, které jsou uspořádány do atlasů barev. Ty mohou obsahovat několik stovek až tisíc standardů. Nejznámějším je Munsellův atlas, který je založen na konstantní vnímatelné barevné odchylce mezi jednotlivými barvami. Základními parametry, které jsou v atlasu využity pro popis barvy, jsou odstín, jas a sytost.

Pomocí objektivního hodnocení se barva vyjádří a zaznamená tak, aby byly vyloučeny vlivy související s hodnotitelem. Funkce oka je tak nahrazena přístrojem, který je schopný zaznamenat barvu. U takového přístroje je nutné specifikovat standardní světlo, podmínky osvětlení. Barvu je tak možné popsat pomocí tří čísel, a to trichromatických složek X, Y a Z, které charakterizují vjem barvy v trojrozměrném systému. Tyto složky pak tvoří trichromatický systém CIE, obvykle se ovšem vynášší tzv. trichromatické souřadnice x, y a z. Vztahy pro výpočet těchto souřadnic jsou:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (1, 2, 3)$$



Obr. 6: Kolorimetrický trojúhelník CIE¹³

Jelikož je nepraktické znázorňovat barvu v prostoru, je vhodnější rovinné zobrazení pomocí souřadnic x a y v tzv. kolorimetrickém trojúhelníku CIE, který je zobrazen na obrázku 6. Nevýhodou kolorimetrického trojúhelníku CIE i XYZ CIE prostoru je nerovnoměrné odstupňování barev. To byl v roce 1976 důvod pro zavedení prostoru stejných barevných diferencí CIE L*a*b*. Pro výpočet L*, a* a b* jsou dány vztahy:

$$L^* = 116 (100 Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad (4)$$

$$a^* = 500 [(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}] \quad (5)$$

$$b^* = 200 [(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}] \quad (6)$$

kde symboly X_0 , Y_0 a Z_0 jsou trichromatické složky normovaného zdroje světla s $Y_0 = 100$. Souřadnice L^* zde reprezentuje jas a složky a^* a b^* vyjadřují barevný tón. Pomocí tohoto systému je možné umístit barvu vzorku (S) a standardního vzorku (typu – T) v prostoru. Mezi dvěma barvami je pak vypočtena tzv. celková barevná diference ΔE_{CIE}^* . Je to míra vnímatelné barevné diference mezi vzorkem a typem. Počítá se podle vztahu:

$$\Delta E_{CIE}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (7)$$

kde se ΔL^* vypočítá jako rozdíl L_S a L_T , Δa^* se vypočítá jako rozdíl a_S^* a a_T^* a Δb^* se zjistí z rozdílu b_S^* a b_T^* . Pak ΔE_{CIE}^* :

| | |
|--------------------------------------|--|
| $0 \leq \Delta E_{CIE}^* \leq 0,5$ | nepostřehnutelná barevná diference |
| $0,5 \leq \Delta E_{CIE}^* \leq 1,5$ | stěží postřehnutelná barevná diference |
| $1,5 \leq \Delta E_{CIE}^* \leq 3$ | postřehnutelná barevná diference |
| $\Delta E_{CIE}^* > 3$ | velká barevná diference |

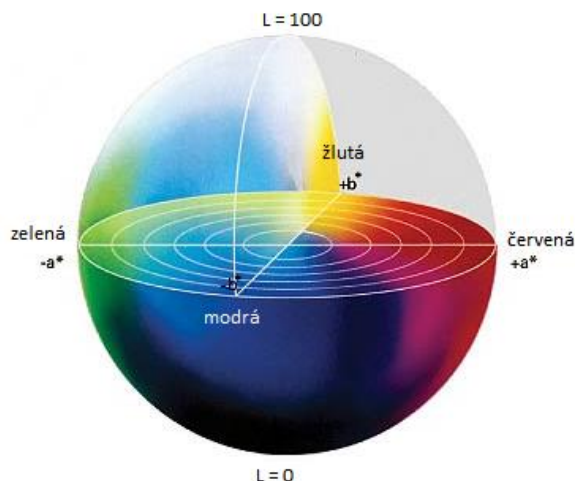
Jiný způsob vyjadřování barevných diferencí je pomocí cylindrických souřadnic v systému CIE LSH. Abychom dostali cylindrické souřadnice L^* , S a H° , je nutné převést pravoúhlé souřadnice L^* , a^* a b^* dle vztahů:

$$L^* = 116 (100 Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad (8)$$

$$S = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (9)$$

$$H^\circ = \text{arc tg } b^*/a^* \quad (10)$$

Souřadnice L^* je v tomto systému složkou jasu, S vyjadřuje míru sytosti a H° je míra barevného tónu, kde červený, žlutý, zelený a modrý tón jsou umístěny přibližně pod úhly 0° , 90° , 180° a 270° . Dále je popisován jako úhel, který svírá přímka procházející místem vzorku v a^* , b^* diagramu a bodem $a = b = 0$ s kladnou osou a^* .¹



Obr. 7: *Prostor stejných barevných diferencí CIE L*a*b* 1976*¹⁴

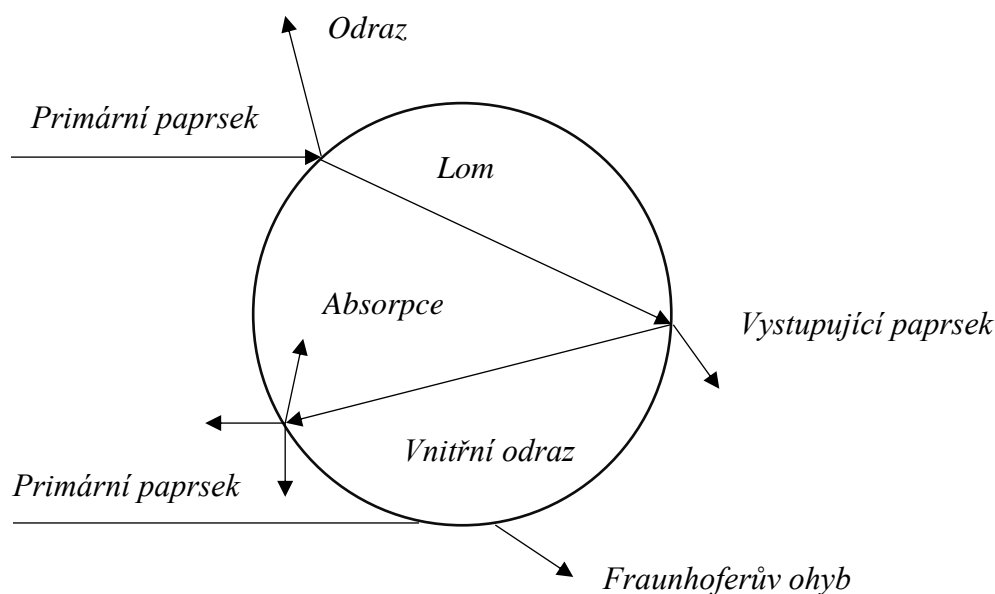
2.5 Měření velikosti částic

Velikost částic neboli distribuce velikosti částic (PSD – Particle Size Distribution) je jednou z hlavních charakteristik práškového materiálu. Zrnitost soustavy je jeden z parametrů, který silně ovlivní její technologické vlastnosti. Velikost částic má také velký vliv na optické vlastnosti pigment, protože právě na ní závisí rozptyl světla a souvisí tedy i s kryvostí a barvivostí.

Existuje celá řada metod, kterými lze zjistit distribuci velikosti částic. Jelikož optimální velikost částic pigmentů se pohybuje v rozmezí 0,1 – 15 μm , jsou pro jejich měření nejvhodnější metody sedimentační či mikroskopické a metody, jejichž podstatou je ohyb a rozptyl světla. Světlo je v tomto případě monochromatické a měřené částice se volně pohybují v tekutině. Dopadající světlo na kulovou částici se může částečně absorbovat nebo se částečně pomocí různých mechanismů rozptýlí do okolí částice. Tyto mechanismy jsou znázorněny na obr. 8.

Vyhodnocení měření závisí na vzájemném vztahu mezi velikostí částic d a vlnovou délkou laserového záření, které bylo pro měření použito. Intenzita rozptýleného světla je závislá na vlnové délce světla a průměru částice. Velikost částic tak může být vyhodnocena za pomoci:

- 1) Fraunhoferovy aproximace (pro $d > \lambda$ a pro částice s velikostí vyšší jak 1 μm)
- 2) Mieho teorie (pro $d \sim \lambda$ a pro velikosti 0,1 – 1 μm)
- 3) teorie dynamického rozptylu světla (pro $d < \lambda$ pro velikosti 5 nm – 5 μm).¹



Obr. 8: Mechanismy rozptylu a ohybu světla na kulové částici

2.6 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenové záření je jedním z druhů elektromagnetického záření. Jeho vznik je podmíněn dopadem elektronů na anodu, která je nejčastěji z mědi, kobaltu, chromu či železa. Elektrony jsou emitovány z nepřímo žhavené katody vyrobené z wolframu. Malá část elektronů se při dopadu přemění na rentgenové záření. Pokud rentgenové záření dopadá na krystal, bude docházet k jeho rozptylu a následně interferenci, tj. difrakci. Tento jev je způsoben periodičností krystalové struktury.

Vysvětlit difrakci rentgenového záření lze pomocí dvou teorií: kinematické vypracované Lauem a dynamické, jejíž autory jsou Darwin a Ewald. Pro popsání geometrické distribuce difrakcí lze odvodit Braggovu rovnici. Pokud svazek rovnoběžných paprsků dopadá na rovinu (hkl) pod úhlem ϑ , dochází interferencí k zesílení odraženého paprsku pouze v případě, že je dráhový rozdíl dvou paprsků roven celistvému násobku vlnové délky záření λ . Braggova rovnice má pak tvar:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \vartheta = \lambda \quad (11)$$

kde d_{hkl} je určitá mezirovinná vzdálenost. Braggova podmínka říká, při jakých úhlech dopadu záření může docházet k difrakci při dané vlnové délce. Platí, že čím delší je vlnová délka dopadajícího rentgenové záření, tím méně se naměří difrakcí.¹⁵

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie a zařízení

3.1.1 Použité chemikálie

| | | |
|-----------------------------------|--|----------------------------------|
| Oxid bismutitý | Bi_2O_3 | Lachema Pliva, a.s., Brno, ČR |
| Oxid ceričitý | CeO_2 | ML-Chemica, Troubsko, ČR |
| Oxid zirkoničitý | ZrO_2 | Riedel-de-Haën, SRN |
| Pentahydrát dusičnanu bismutitého | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Lachema, n.p., Brno, ČR |
| Tetrahydrát síranu ceričitého | $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, ČR |
| Tetrahydrát síranu zirkoničitého | $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | ML-Chemica, Troubsko, ČR |
| Močovina | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | Penta, s.r.o., Praha, ČR |
| Kyselina fumarová | $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$ | Acros Organics, USA |
| Uhličitan sodný | Na_2CO_3 | Lachema, n.p., Brno, ČR |
| Kyselina dusičná | HNO_3 | Penta, s.r.o., Praha, ČR |
| Hydroxid sodný | NaOH | Penta, s.r.o., Praha, ČR |
| Ethanol | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | Tereos TTD, a.s., Dobruška, ČR |
| Disperzní akrylátový lak Parketol | | Balacom, a.s., ČR |
| Transparentní glazura G 07091 | | Glazura, s.r.o., ČR |

3.1.2 Použitá zařízení

| | |
|--|--------------------------------|
| Elektrická pec (do 1100 °C) | Clasic CZ, s.r.o., Řevnice, ČR |
| Spektrofotometr ColorQuest XE | HunterLab, USA |
| Granulometr MasterSizer 2000/MU | Malvern Instruments Ltd., VB |
| Planetární laboratorní mlýn Pulverisette 5 | FRITSCH, GmbH, SRN |
| Laboratorní sušárna typ G-100/250 | Premed, Polsko |
| Laboratorní váhy KERN EG 420 | KERN & Sohn, GmbH, SRN |
| Difraktometr D8 Advance | Bruker AXS, VB |
| Keramický střep | Rako, a.s., Rakovník, ČR |
| Birdův aplikátor (100 μm) | |
| Lesklý bílý neabsorbující papír | |
| Běžné laboratorní vybavení | |

3.2 Syntézy pigmentů

3.2.1 Syntéza pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ keramickou metodou

Keramickou metodou byly připraveny směsné oxidické pigmenty typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$, kde $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,25, 1,5, 1,75$ a 2 . Byla vypočtena stechiometrická množství jednotlivých reakčních komponent a celkové množství reakční směsi činilo 25 g. Výchozí látky (Bi_2O_3 , CeO_2 a ZrO_2) byly ve formě jemných prášků. Tyto oxidy byly naváženy s přesností na 3 desetinná místa a následovala homogenizace reakční směsi. Poté byla tato směs převedena do připravených korundových kelímků a podrobena výpalu v elektrické peci při zadaných teplotách.

3.2.2 Syntéza pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ metodou suspenzního mísení surovin

Metodou suspenzního mísení surovin byl připraven pigment o složení $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$. Tento pigment byl vybrán na základě toho, že poskytoval barevně nejzajímavější odstíny. Výchozími sloučeninami byly $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Vypočtená stechiometrická množství jednotlivých hydrátů byla navážena s přesností na 3 desetinná místa a zhomogenizována v porcelánové třecí misce. K této směsi byly přidány močovina a kyselina fumarová, které zde plní funkci zpěňovacích činidel a Na_2CO_3 . Navážky těchto látek byly vypočítány na 25 g reakční směsi, konkrétně $2,91$ g močoviny, $0,83$ g kyseliny fumarové a $23,59$ g Na_2CO_3 . Do směsi pak byla přidána destilovaná voda za vzniku cca 30% vodní suspenze, která byla následně převedena na ocelovou plotnu, která byla vyhřáta na teplotu 400 °C. Na této plotně byla směs zpracována a rozmělnována pomocí keramické špachtle až do odpaření veškeré vody. Vzniklá prášková směs byla po vychladnutí zhomogenizována v porcelánové třecí misce, převedena do korundových kelímků a vypálena při požadovaných teplotách v elektrické peci.

3.2.3 Syntéza pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ metodou srážení

Touto metodou byl připraven pigment o složení $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$. Výchozími sloučeninami byly opět $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Vypočítaná stechiometrická množství byla navážena s přesností na 3 desetinná místa. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ byl rozpuštěn v kyselině dusičné a zbylé dva hydráty v destilované vodě. Takto vzniklé roztoky byly smíseny a směs byla pomalu srážena nasyceným roztokem NaOH do zásaditého pH. Vzniklá sraženina byla zfiltrována a promyta destilovanou vodou, následně byla sušena v sušárně při 103 °C. Konečným krokem byl výpal v elektrické peci při daných teplotách.

3.2.4 Kalcinace reakční směsi

Nejdůležitějším krokem při přípravě pigmentů je proces kalcinace. Je to proces energeticky velmi náročný, protože je zde potřeba dosáhnout velmi vysokých teplot. V tomto kroku dochází k reakci mezi výchozími komponentami za vzniku produktu.

Reakční směsi pigmentů připravené keramickou metodou o složení $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ byly podrobeny kalcinaci při teplotách 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C a 1000 °C s výdrží 2 hodiny. Rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C/min. Po vychladnutí byly pigmenty vyjmuty z kelímků a dále zpracovány.

V případě metod suspenzního mísení surovin a srážení byly reakční směsi vypáleny při teplotách 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C a 900 °C s výdrží 2 hodiny. Rychlost ohřevu byla opět 10 °C/min. Pigmenty byly po vychladnutí opět vyjmuty z kelímků a zpracovány.

3.2.5 Zpracování vzorků po kalcinaci

Vychladnuté vzorky pigmentů byly rozetřeny tloučkem v porcelánové třecí misce. Vzorky vypálené při vyšších teplotách byly nepatrně spečené, ale k jejich rozpojení stačilo použití tloučku a třecí misky.

Vzorky pigmentů připravené metodou suspenzního mísení surovin a srážením byly promývány horkou destilovanou vodou. Tento krok je zapotřebí pro odstranění vodorozpustných látek a síranů z pigmentů. Každý ze vzorků byl smíchán s 200 ml destilované vody, přiveden k varu a zfiltrován na Büchnerově filtrační nálevce. Dále byly pigmenty promývány cca 2 litry horké destilované vody. Po odfiltrování byl pigment sušen v sušárně při 103 °C.

3.3 Aplikace připravených pigmentů do organického pojivového systému

Pro posouzení barevných a krycích vlastností zkoumaných pigmentů se používá tzv. stahovací zkouška.¹

Na laboratorních vahách byl navážen 1 g pigmentu s přesností 0,01 g. Pigment byl rozetřen v achátové třecí misce a následně k němu bylo přidáno cca 1,5 cm³ disperzního akrylátového laku. Pigment spolu s lakem byly pomocí tloučku převedeny na pastu, která byla dostatečně hustá, ale stále byla schopna tečení. Takto vzniklá směs byla pomocí špachtle přenesena na lesklý bílý neabsorbující papír tak, aby byla směs rovnoměrně nanесena po okraji papíru.

Přiložením Birdova aplikátoru (o šířce štěrby 100 μm) na nanosenou vrstvu pasty a jeho tažením směrem dolů přes vrstvu směsi došlo k vytvoření hladké rovné vrstvy nátěrové hmoty. Takto připravený nátěr byl z důvodu schnutí ponechán na vzduchu po dobu cca 2 hodin a poté již byl připraven pro měření barevných vlastností na přístroji ColorQuest XE.

Tato zkouška byla provedena u všech pigmentů připravených keramickou metodou a suspenzním mísením surovin. U pigmentů, které byly připraveny srážením, nebylo možné stahovací zkoušku provést, protože nebylo možné připravit pastu požadovaných vlastností, která by byla schopná tečení.

3.4 Aplikace připravených pigmentů do keramické glazury

Aplikací pigmentů do glazury lze posoudit nejen barevné schopnosti pigmentu, ale také zda je pigment stabilní v prostředí roztavené glazury. To je úzce spjato s jeho termickou a chemickou stabilitou. Pro aplikaci byla použita glazura G 07091.

Byl navážen pigment a glazura tak, aby ve výsledné směsi pigment zaujímal 12,5 hm.%. To znamená, že na celkové množství směsi, tj. 1 g, bylo naváženo (s přesností na 0,001 g) 0,125 g pigmentu a 0,875 g glazury. Pigment byl poté rozetřen v porcelánové misce, k němu byla přidána glazura a směs byla tloučkem dále míchána tak dlouho, dokud nebyly přítomny žádné nehomogenity. K této směsi bylo přidáno 1,25 cm^3 destilované vody za účelem vytvoření homogenní suspenze. Po homogenizaci byla směs nanášena za pomoci štětce na čistý bílý keramický stěp. Takto připravené stěpy byly následně vysušeny při laboratorní teplotě a poté vypáleny v elektrické peci po dobu 15 minut a při teplotě 1000 $^{\circ}\text{C}$. Rychlost ohřevu pece byla 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Poté byly již vzorky připraveny pro měření barevných vlastností pigmentu v glazuře.

3.5 Měření barevnosti aplikovaných pigmentů

Barevnost aplikovaných pigmentů byla proměřena přístrojem ColorQuest XE, který poskytuje spektrální data a trichromatické hodnoty.

Přístroj ColorQuest má měřicí otvor o šířce 16 mm a geometrii měření je $d/8^{\circ}$. To znamená, že měřený vzorek je osvětlován difúzně a světlo od něj odražené je pozorováno pod úhlem, který nepřesahuje 8° od kolmice. Jako smluvní bílé světlo je využíváno mezinárodní doporučené denní světlo D65. K dispozici jsou také hodnoty pro 2° normálního pozorovatele i

doplňkového 10° pozorovatele. Popis barvy je možný pomocí barevných prostorů XYZ, Yxy, HunterLab a CIE L*a*b*. V této práci byl pro popis barvy využit prostor CIE L*a*b*.

Před samotným měřením bylo nutné přístroj kalibrovat. Pro kalibraci se používají dva standardy. Jako první standard se využívá bílá kachle (bílý standard), která je dodávána výrobcem. Standard má cejchované hodnoty trichromatických složek X, Y, Z (X = 80,21, Y = 85,07, Z = 89,63). Druhým standardem je černé těleso (světelná past). Detailní popis je uveden v příručce dodávané s přístrojem.¹

3.6 Měření velikosti částic připravených pigmentů

Distribuce částic pigmentů byla měřena na přístroji Mastersizer 2000MU, který využívá pro stanovení velikosti částic rozptylu světla na částici a měření lze vyhodnotit na základě Mieho rozptylu nebo Fraunhoferovy aproximace.

Velikost částic je vyhodnocována pomocí červeného světla (He-Ne laser s vlnovou délkou 633 nm) a modrého světla (laserová dioda, vlnová délka 466 nm). Před každým měřením je systémem přístroje odečteno pozadí a nastavena optika. Přístrojem je možné měřit částice o velikosti v intervalu 0,02 – 2000 μm.

Před samotným měřením byl vzorek upraven na kapalnou suspenzi rozptýlením v destilované vodě (800 ml) pomocí ultrazvukového generátoru po dobu 2 minut. Vhodná koncentrace byla určena automaticky samotným přístrojem. Vzorek pigmentu po rozptýlení proudil do měřicí cely. Zde probíhalo měření, a to ve třech cyklech po dobu 24 sekund. Přístroj je propojen s počítačem, tak lze v podstatě ihned získat informace o velikosti částic v podobě středních hodnot d_{10} , d_{50} a d_{90} . Dále je vyhodnocena hodnota span, která poskytuje informace o monodisperzitě vzorku. Čím je tato hodnota nižší, tím monodisperznější charakter vzorek vykazuje.¹

$$span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (11)$$

3.7 Rentgenová difrakční analýza připravených pigmentů

Rentgenové difrakční analýze byly podrobeny pigmenty o složení $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připravené keramickou metodou při teplotách 850 °C, 900 °C, 950 °C a 1000 °C. Tento vzorek byl zvolen jako barevně nejzajímavější. Bylo studováno jeho fázové složení pro uvedené hodnoty výpalu. Měření bylo provedeno doc. Ing. Ludvíkem Benešem, CSc. jako servisní

měření na katedře obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice.

Měření vzorků bylo realizováno na difraktometru D8 Advance se scintilačním detektorem. Poloměr goniometru je 17 cm. Přístroj využívá rentgenového záření mědi a sekundárního monochromátoru. Měření probíhalo v rozmezí 2θ od $10 - 90^\circ$ a vlnová délka použitého záření $K_{\alpha 1}$ byla 0,15418 nm pro úhly $2\theta < 35^\circ$ a pro úhly $2\theta > 35^\circ$ byla $K_{\alpha 2}$ 0,15405 nm.

3.8 Mletí připravených pigmentů

Pro zjištění vlivu mletí na velikost částic a barevné vlastnosti byly vybrány pigmenty o složení $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$, které byly připraveny klasickou keramickou metodou při teplotách výpalu 900°C , 950°C a 1000°C . Pigmenty byly mlety suchým způsobem. Pouze pigment připravený při teplotě výpalu 1000°C byl podroben mletí jak suchým, tak mokrým způsobem, které bylo uskutečněno v prostředí ethanolu.

Pigmenty byly mlety v planetárním laboratorním mlýnu Pulverisette 5 za pomoci mlecích těles, kterými byly achátové kuličky o průměru 1 cm. Do mlecí achátové misky byly naváženy 3 g pigmentu a k němu bylo přidáno 30 ks achátových kuliček. Při mokrém mletí byl navíc pigment s kuličkami zalit ethanolem. Hmotnostní poměr pigment : mlecí tělesa byl 1:13,8. Pigmenty byly mlety po dobu 5, 10, 15 a 20 minut. Poté byly pigmenty aplikovány do organického pojivového systému a u všech vzorků byla změřena barevnost. U mletých pigmentů byla také změřena velikost jejich částic.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

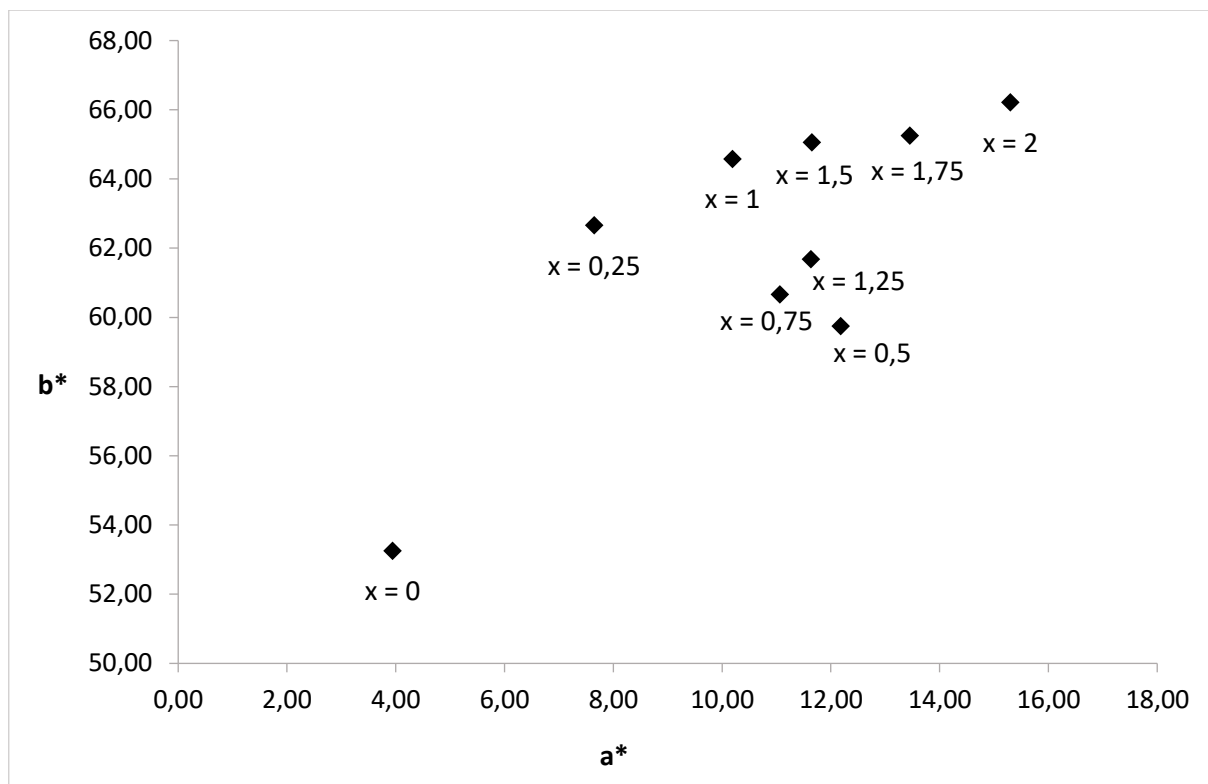
V této části jsou hodnoceny vlastnosti připravených pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$, kde $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,25, 1,5, 1,75$ a 2 . Metodami přípravy byly keramická metoda, suspenzní mísení surovin a srážení. Pigmenty připravené keramickou metodou byly kalcinovány při teplotách $800 - 1000$ °C (po 50 °C). U pigmentů připravených suspenzním mísením surovin a srážením byly teploty kalcinace v rozmezí $700 - 900$ °C. Vlastnosti pigmentů byly posuzovány z hlediska obsahu ceru a zirkonia a také z hlediska rostoucí teploty výpalu.

Připravené pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu a do keramické glazury. Barevné vlastnosti byly hodnoceny pomocí barevných souřadnic L^* , a^* , b^* a pomocí hodnot sytosti S a barevného odstínu H° . Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabelární části. Pro přehlednost je barevnost znázorněna graficky v a^*b^* diagramech. Dále byla u všech pigmentů hodnocena velikost částic, jejichž hodnoty jsou uvedeny v tabulkách.

4.1 Hodnocení vlastností pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou

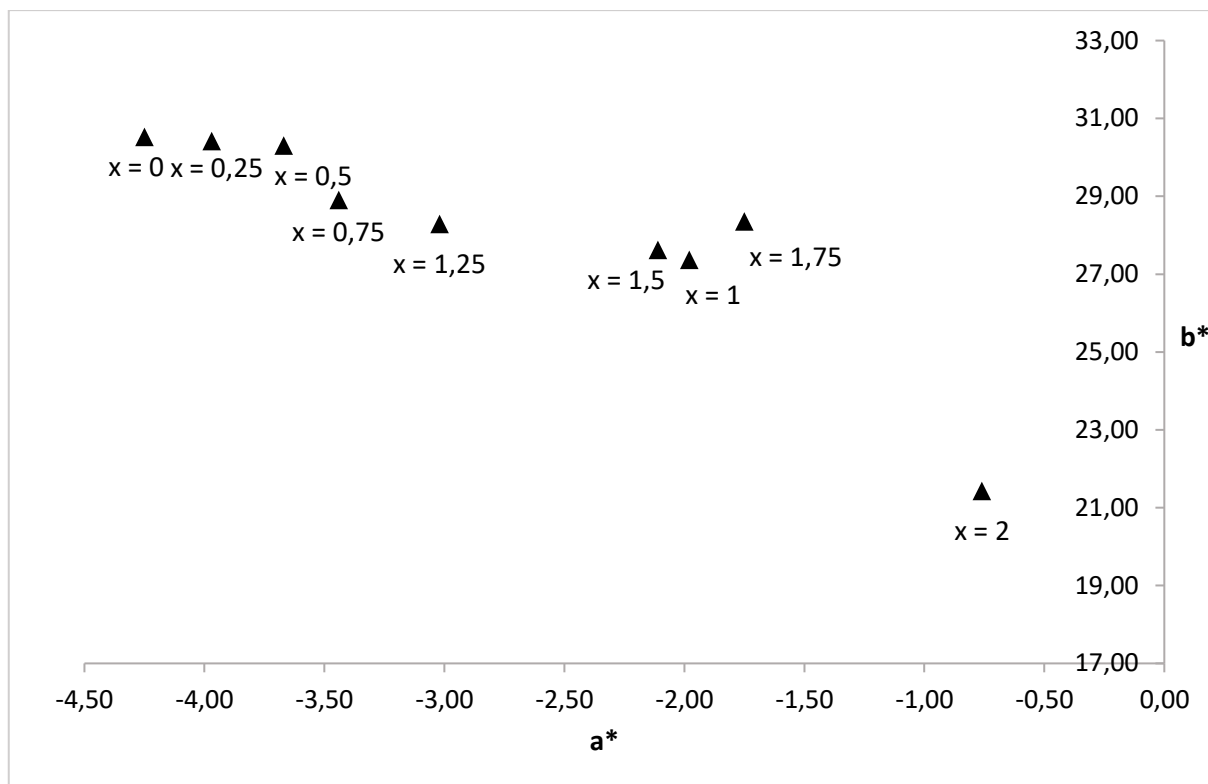
4.1.1 Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevnost pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 800 °C

Pigmenty připravené při teplotě 800 °C byly posuzovány z hlediska vlivu rostoucího obsahu zirkonia na jejich barevné vlastnosti. Tento vliv je znázorněn na obrázku 9. Nejvyšší hodnoty barevných souřadnic a^* a b^* byly zjištěny u pigmentu $\text{Bi}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Z naměřených hodnot (tab. 12) lze usuzovat, že se s rostoucím obsahem zirkonia souřadnice a^* i b^* zvyšují. U pigmentu o složení $x = 2$ pak byla zjištěna také nejvyšší sytost. Hodnota úhlu barevného odstínu se pohybuje v rozmezí $76,99 - 85,77$. Hodnoty H° leží v intervalu žlutého odstínu $70 - 105^\circ$ a pigmenty tak mají žlutý, až žlutě oranžový barevný odstín. Nejvyšší hodnoty jasu L^* bylo dosaženo u pigmentu s $x = 0$, přičemž s rostoucím obsahem zirkonia tato souřadnice klesá. Jako barevně nejzajímavější vzorky připravené při teplotě výpalu 800 °C se jeví pigmenty o složení $x = 0$ a $x = 2$.



Obr. 9: Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_2Ce_{2-x}Zr_xO_7$ připravených keramickou metodou vypálených při teplotě 800 °C a aplikovaných do organického pojivového systému

Pigmenty byly dále aplikovány do keramické glazury (tab.12, obr. 10). Jasová souřadnice L^* oproti aplikaci do organického pojiva nepatrně vzrostla. Nejvyšší podíl jasové složky byl opět zjištěn u pigmentu s $x = 0$. Barevné souřadnice a^* a b^* vykazují ve srovnání s aplikací do organického pojiva nižší hodnoty, stejně tak i hodnoty sytosti. Souřadnice a^* má opět rostoucí charakter, ovšem opačný trend nastává u souřadnice b^* , jenž se rostoucím obsahem zirkonia snižuje. Vzorke aplikované do glazury mají žlutý odstín, což odpovídá hodnotám H° , které leží v rozmezí 92,03 – 97,93°.



Obr. 10: *Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_2Ce_{2-x}Zr_xO_7$ připravených keramickou metodou vypálených při teplotě 800 °C a aplikovaných do keramické glazury*

U všech připravených pigmentů byla změřena také velikost částic. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 1. U pigmentů připravených při teplotě 800 °C se hodnoty střední velikosti částic d_{50} pohybují v intervalu 1,39 – 3,71 μm . Nejnižší hodnota d_{50} byla zjištěna u pigmentu o složení $x = 1$, naopak nejvyšší u pigmentu o složení $x = 2$. Mezi těmito složeními má střední hodnota velikosti částic d_{50} v závislosti na podílu zirkonia rostoucí trend. Proměnlivý charakter hodnot d_{50} byl pak zaznamenán mezi složeními $x = 0$ až $x = 1$. Z naměřených hodnot vyplývá, že pigmenty připravené při teplotě 800 °C jsou vhodné pro aplikaci do keramické glazury, protože se zjištěné hodnoty d_{50} nachází v intervalu 5 – 15 μm , který je pro použití pigmentu do keramické glazury doporučen. Pro pigmenty připravené při této teplotě byly zjištěny také hodnoty spanu, které leží v rozmezí 2,99 – 8,40 a s rostoucím obsahem zirkonia tyto hodnoty klesají.

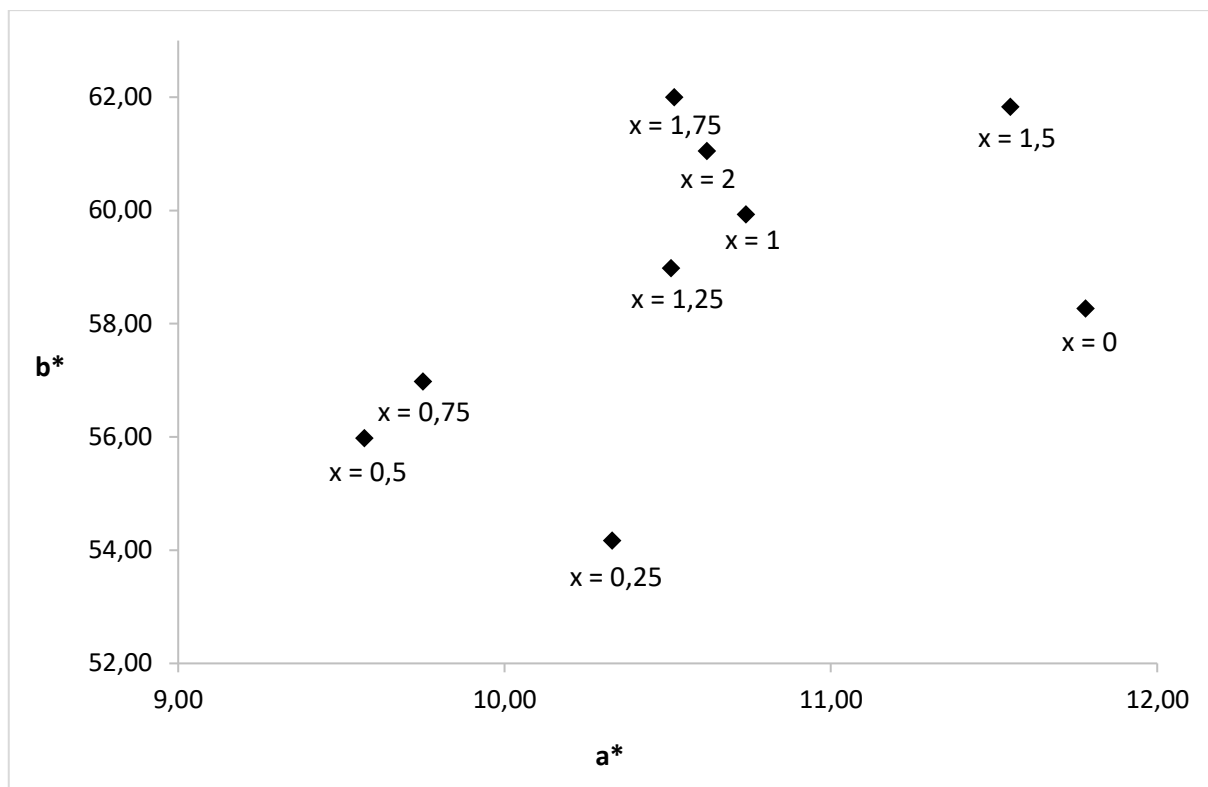
Tabulka 1:

Vliv rostoucího obsahu zirkonia na velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou, vypálených při 800 °C

| x | d_{10} (μm) | d_{50} (μm) | d_{90} (μm) | span |
|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------|
| 0 | 0,37 | 2,34 | 19,98 | 8,40 |
| 0,25 | 0,32 | 1,55 | 11,15 | 7,00 |
| 0,5 | 0,35 | 1,88 | 11,06 | 5,70 |
| 0,75 | 0,36 | 1,68 | 9,52 | 5,45 |
| 1 | 0,34 | 1,39 | 6,64 | 4,54 |
| 1,25 | 0,37 | 1,85 | 8,33 | 4,31 |
| 1,5 | 0,46 | 2,79 | 15,04 | 5,22 |
| 1,75 | 0,48 | 2,95 | 11,60 | 3,77 |
| 2 | 0,54 | 3,71 | 11,64 | 2,99 |

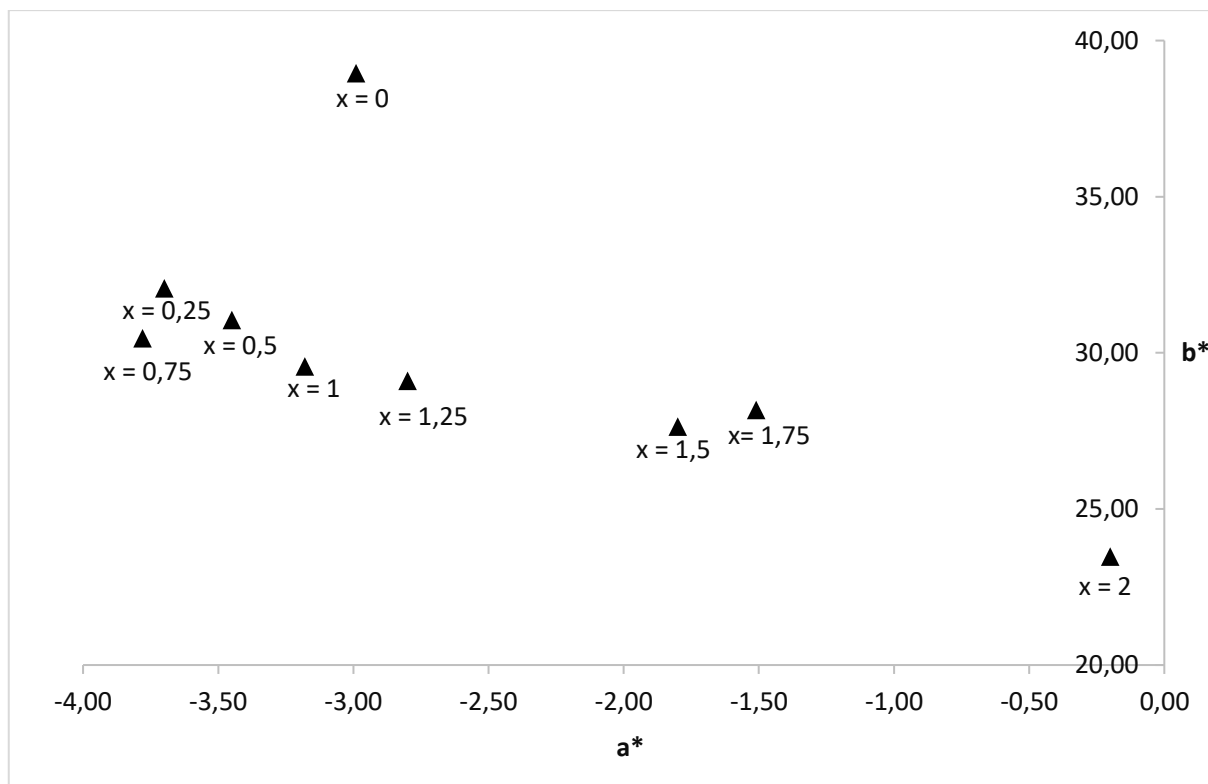
4.1.2 Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevnost pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 850 °C

Pigmenty připravené při teplotě 850 °C byly nejprve aplikovány do organického pojivového systému. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 13. Hodnoty a^* mají s rostoucím obsahem zirkonia proměnlivě klesající charakter (obr. 11). Nejvyšší příspěvek barevné souřadnice a^* , tedy červené složky, byl naměřen u pigmentu se složením $x = 0$. Při tomto složení byla také zjištěna nejnižší hodnota jasové složky L^* a také nejnižší hodnota úhlu barevného tónu. Ten se u pigmentů připravených při 850 °C pohyboval v rozmezí 78,57 až 80,37°. Nejvyšší hodnota H° byla zjištěna u $x = 1,75$, kdy při tomto složení byl zjištěn také nejvyšší podíl žluté složky b^* . Tyto pigmenty tak vykazují žlutě oranžový odstín. Hodnoty sytosti pigmentů připravených při této teplotě pak oproti té předcházející mírně klesly, s rostoucím obsahem zirkonia pak hodnoty sytosti vykazují rostoucí charakter.



Obr. 11: Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou vypálených při teplotě $850\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do organického pojivového systému

V případě aplikace pigmentu do keramické glazury se barevná souřadnice a^* nachází opět v záporné oblasti (obr. 12). Dochází tak k posunu souřadnice z červené kladné oblasti do zelené, záporné oblasti. Nejvyšší hodnota a^* byla naměřena u pigmentu o složení $x = 2$. Zároveň při tomto složení dosahují svých nejnižších hodnot i hodnota sytosti, barevné souřadnice b^* i hodnota úhlu barevného tónu. Úhel barevného tónu se u pigmentů aplikovaných do glazury pohybuje v intervalu $90,49 - 97,07^\circ$. Těmto hodnotám odpovídá žlutý barevný odstín. Souřadnice jasů L^* se ve srovnání s aplikací do organického pojivového systému nepatrně zvýšila a své nejvyšší hodnoty dosahuje u pigmentu o složení $x = 0,25$. Od této hodnoty složení je pak zřetelná klesající závislost s rostoucím obsahem zirkonia.



Obr. 12: *Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou vypálených při teplotě 850 °C a aplikovaných do keramické glazury*

Střední velikost částic pigmentů připravených při teplotě výpalu 850 °C byla naměřena v intervalu 2,23 – 6,26 μm . Ve srovnání s předchozí teplotou výpalu došlo k nárůstu střední hodnoty velikosti částic. Nejvyšších hodnot d_{50} bylo dosaženo u pigmentů o složení $x = 0$ a $x = 2$. Střední velikost částic pigmentů se nachází v intervalu 5 – 15 μm . Z hlediska velikosti částic jsou tedy vhodné pro aplikaci do keramické glazury. Při této teplotě výpalu došlo ve srovnání s předchozí k zúžení intervalu hodnot spanu, kdy jeho hodnoty leží v rozmezí 3,44 – 5,67. Všechny zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2.

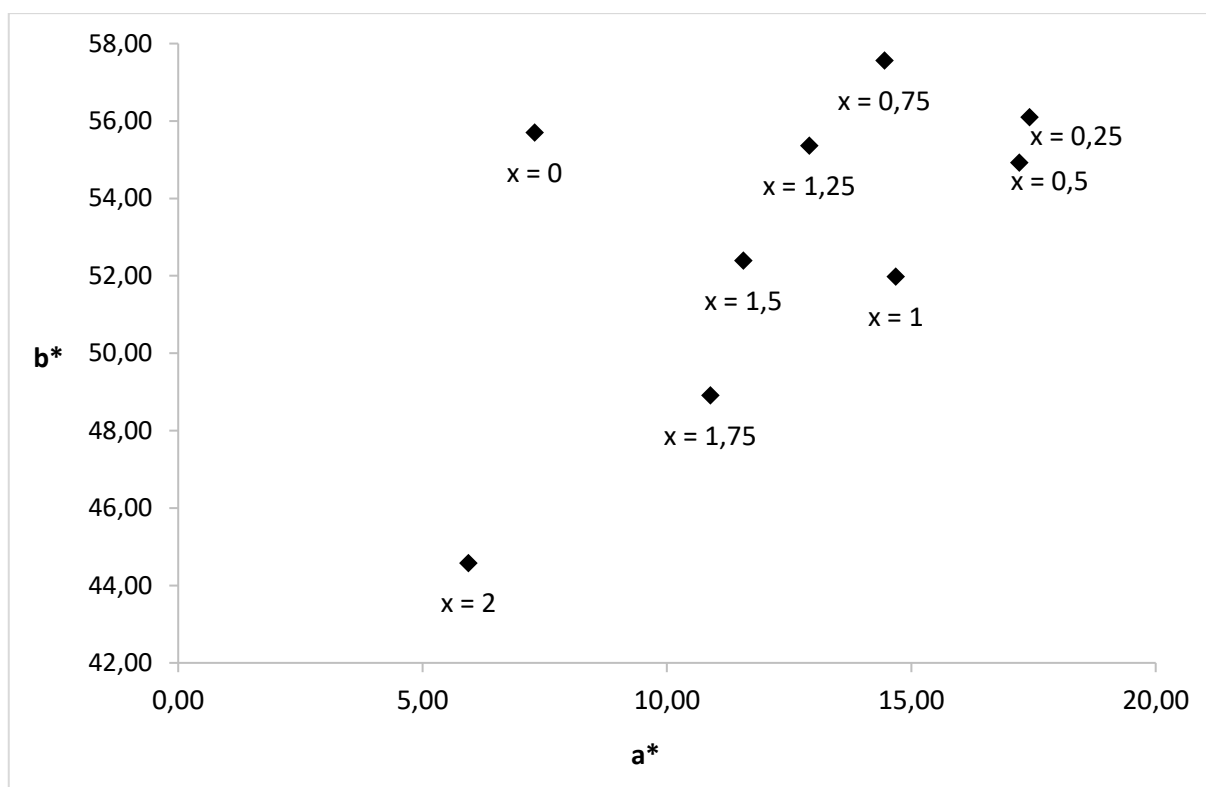
Tabulka 2:

Vliv rostoucího obsahu zirkonia na velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou, vypálených při 850 °C

| x | d_{10} (μm) | d_{50} (μm) | d_{90} (μm) | span |
|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------|
| 0 | 0,64 | 6,26 | 28,97 | 4,52 |
| 0,25 | 0,40 | 2,31 | 13,51 | 5,67 |
| 0,5 | 0,42 | 2,42 | 13,50 | 5,41 |
| 0,75 | 0,42 | 2,23 | 11,51 | 4,99 |
| 1 | 0,43 | 2,30 | 12,61 | 5,30 |
| 1,25 | 0,45 | 2,56 | 12,53 | 4,71 |
| 1,5 | 0,49 | 2,96 | 13,27 | 4,31 |
| 1,75 | 0,52 | 3,29 | 12,86 | 3,75 |
| 2 | 0,59 | 4,54 | 16,22 | 3,44 |

4.1.3 Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevnost pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 900 °C

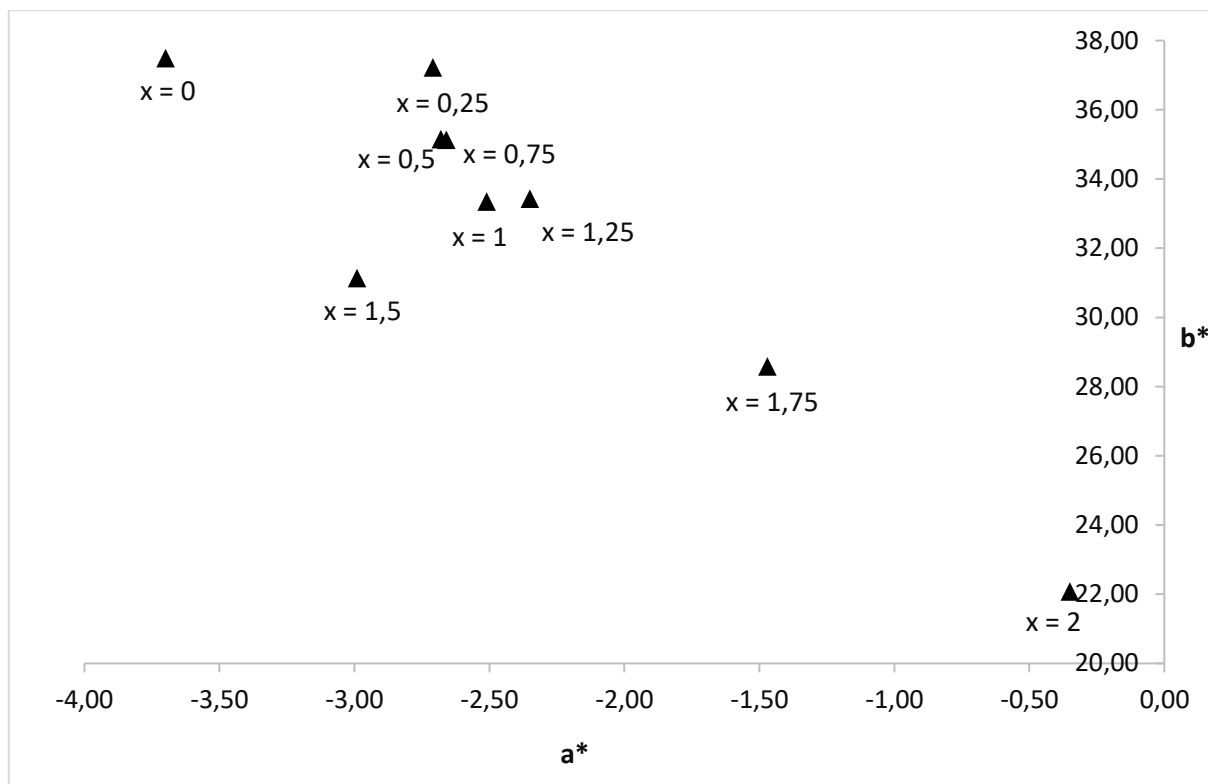
Vliv podílu zirkonia na barevné souřadnice pigmentů připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 900 °C je znázorněn na obr. 13. Nejnižších hodnot obou barevných souřadnic a^* a b^* dosahují pigmenty při složení $x = 2$ (tab. 14). Nejvyšší příspěvky červené složky byly naměřeny u pigmentů s $x = 0,25$ a $x = 0,5$. Při těchto složeních pak byly zjištěny i nejnižší hodnoty sytosti a také úhlu barevného odstínu. Tyto hodnoty tak odpovídají i výslednému barevnému odstínu, který je žlutě oranžový. Z těchto důvodů se pigmenty o složení $x = 0,25$ a $x = 0,5$ připravené při 900 °C jeví jako barevně nejzajímavější vzorky z celé koncentrační škály. Nejvyšší podíl jasové složky, barevné souřadnice b^* a sytosti vykazují pigmenty o složení $x = 0,75$. Naměřené hodnoty H° byly v intervalu 72,60 – 82,54°. Vzorky připravené při této teplotě tak lze vizuálně hodnotit jako žlutě oranžové až žluté.



Obr. 13: *Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou vypálených při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do organického pojivového systému*

Pro pigmenty aplikované do keramické glazury byla naměřena hodnota jasu L^* , která leží ve velmi úzkém intervalu hodnot od 86,91 do 87,61. Oproti aplikaci do organického pojiva došlo k nárůstu této souřadnice. Barevná souřadnice a^* (obr. 14) s rostoucím obsahem zirkonia postupně roste až do své nejvyšší hodnoty při složení $x = 2$. Dále příspěvek žluté složky b^* je při této hodnotě nejnižší, stejně tak i sytost a úhel barevného odstínu, který se pohybuje v rozmezí $90,91 - 95,64^\circ$. Dle těchto hodnot mají vzorky žlutý odstín.

Pro všechny připravené vzorky pigmentů byly naměřeny hodnoty velikosti částic, které jsou uvedeny v tabulce 3. Střední velikost částic byla zjištěna v intervalu $8,35 - 16,93\ \mu\text{m}$. Ve srovnání s předchozí teplotou výpalu došlo k výraznému nárůstu hodnot d_{50} u všech pigmentů. Nejvyšší hodnoty d_{50} bylo dosaženo u pigmentu s $x = 1,5$ a nejnižší u pigmentu o složení $x = 0$. Při této teplotě kalcinace opět dochází při srovnání s předchozí teplotou ke snížení intervalu hodnot spanu, kdy $3,49 - 4,43$.



Obr. 14: Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou vypálených při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$ a aplikovaných do keramické glazury

Tabulka 3:

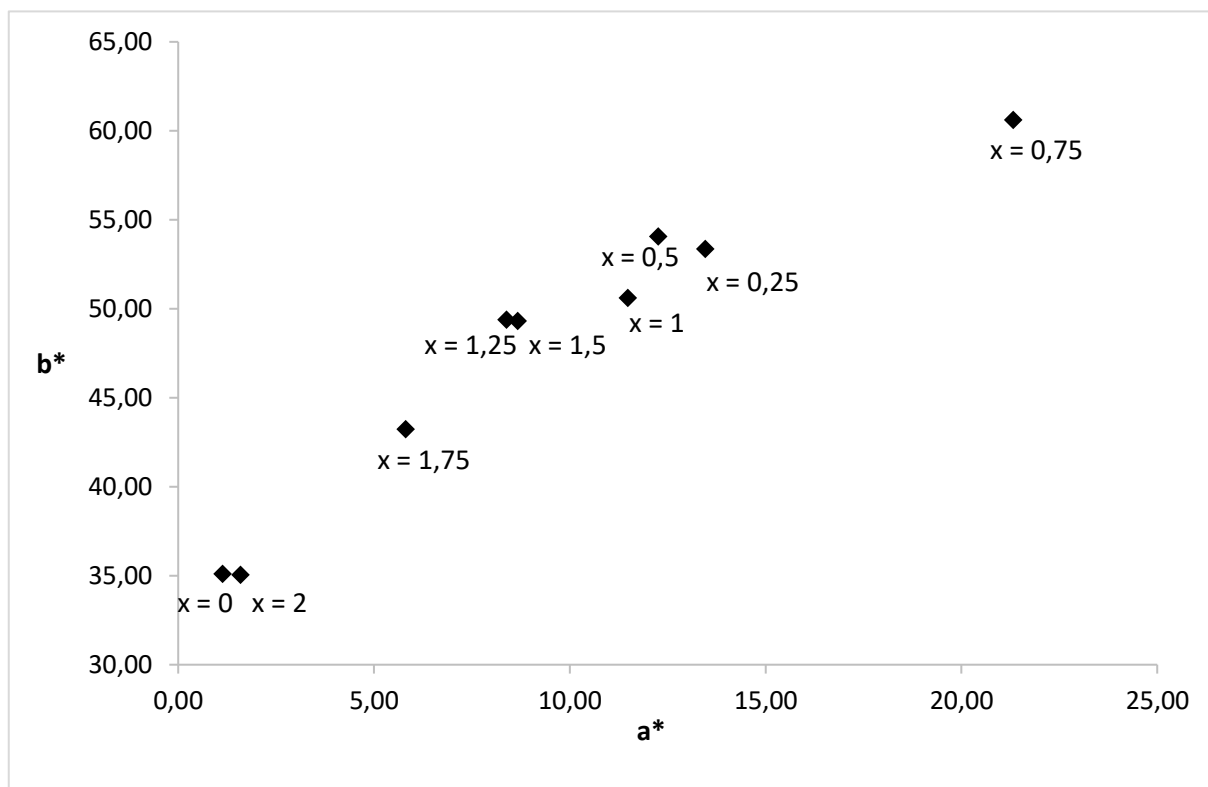
Vliv rostoucího obsahu zirkonia na velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou, vypálených při $900\text{ }^\circ\text{C}$

| x | $d_{10} (\mu\text{m})$ | $d_{50} (\mu\text{m})$ | $d_{90} (\mu\text{m})$ | span |
|------|------------------------|------------------------|------------------------|------|
| 0 | 0,73 | 8,35 | 37,67 | 4,43 |
| 0,25 | 0,75 | 8,51 | 35,80 | 4,12 |
| 0,5 | 0,88 | 10,10 | 37,88 | 3,62 |
| 0,75 | 1,00 | 12,29 | 47,01 | 3,75 |
| 1 | 1,18 | 13,99 | 56,28 | 3,94 |
| 1,25 | 1,27 | 15,14 | 65,59 | 4,25 |
| 1,5 | 1,45 | 16,93 | 66,62 | 3,85 |
| 1,75 | 1,04 | 11,61 | 48,74 | 4,11 |
| 2 | 0,78 | 8,99 | 32,18 | 3,49 |

4.1.4 Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevnost pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu $950\text{ }^\circ\text{C}$

U pigmentů připravených při $950\text{ }^\circ\text{C}$ byl oproti předchozí teplotě kalcinace zaznamenán pokles hodnot barevné souřadnice a^* v celé koncentrační řadě. Výjimkou je pouze pigment o

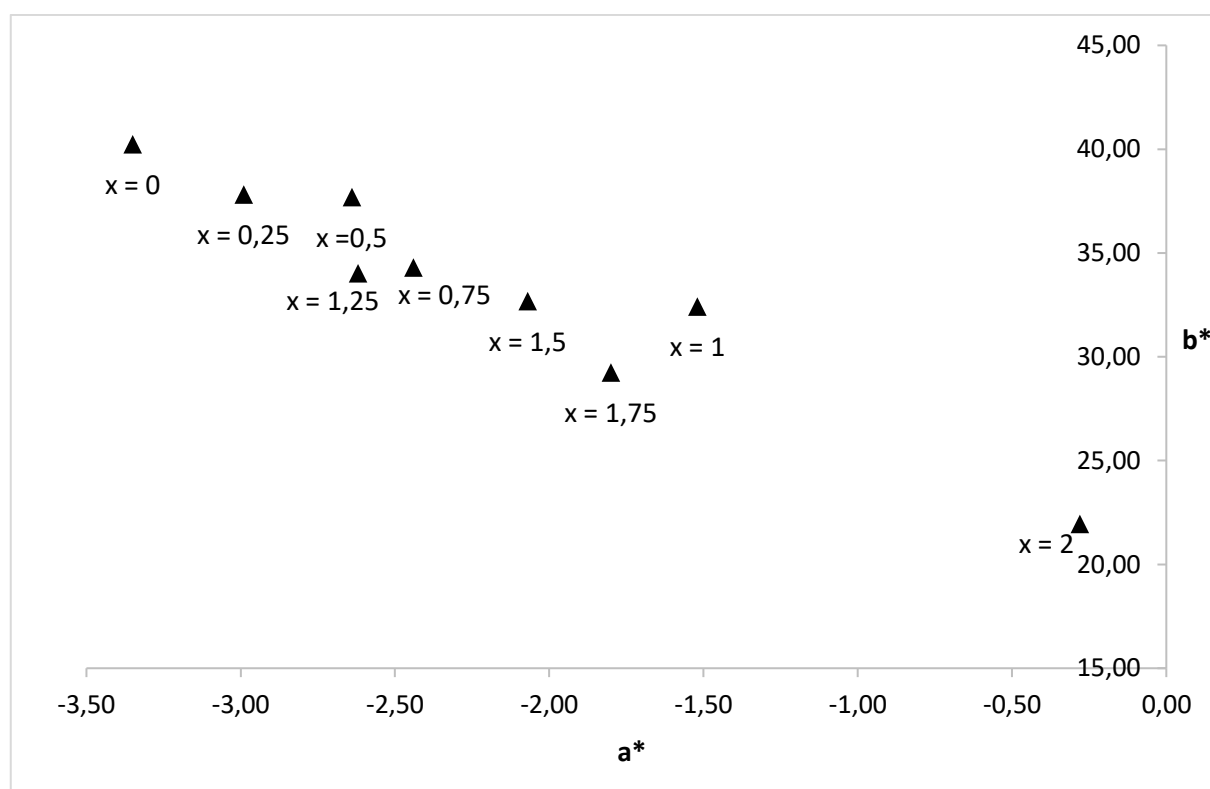
složení $x = 0,75$, kterému při této teplotě souřadnice a^* výrazně vzrostla. Tento pigment také vykazuje nejvyšší podíl červené složky, a to 21,32. S rostoucím obsahem zirkonia souřadnice a^* nejprve roste ze své minimální hodnoty u pigmentu o složení $x = 0$, ale pouze do již zmíněného složení $x = 0,75$. Poté a^* vykazuje klesající charakter. Při složení $x = 0,75$ byly dále zjištěny také maximální hodnoty souřadnice b^* a sytosti. Barevná souřadnice b^* i sytost S mají stejný průběh jako souřadnice a^* , přičemž změna nastává také u pigmentu o $x = 0,75$. Nejnižší příspěvek žluté složky b^* byl naměřen u pigmentů o složení $x = 0$ a $x = 2$. Stejně tak i při těchto složeních byly naměřeny nejnižší hodnoty sytosti. Souřadnice jasu L^* nevykazuje výrazný rozdíl oproti předchozí teplotě. V souvislosti s rostoucím podílem zirkonia má proměnlivý charakter a pohybuje se v intervalu 70,63 – 76,60. Úhel barevného odstínu byl v rozmezí 70,62 – 88,16°. Svých maximálních hodnot dosahuje H° u pigmentu o složeních $x = 0$ a $x = 2$, naopak minimální hodnota byla zjištěna u složení $x = 0,75$. Vzorky se tak jeví jako žlutě oranžové až žluté. Za barevně nejzajímavější vzorky lze považovat pigmenty o složení $x = 0,75$ a $x = 0$, případně i $x = 2$.



Obr. 15: Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_2Ce_{2-x}Zr_xO_7$ připravených keramickou metodou vypálených při teplotě 950 °C a aplikovaných do organického pojivového systému

Při aplikaci pigmentů připravených při 950 °C do keramické glazury došlo ke zvýšení jasové složky L^* . V tomto případě byly naměřeny hodnoty v úzkém rozmezí 86,47 – 87,41. Rostoucí podíl zirkonia tak nemá výrazný vliv na hodnoty jasu L^* . Barevná souřadnice a^* byla zjištěna v záporné oblasti v rozmezí -0,28 pro pigment o složení $x = 2$ až -3,35 pro složení $x = 0$. Pigmenty o složení $x = 2$ pak vykazovaly minimální hodnoty pro souřadnici b^* , sytost i H° . Naopak při $x = 0$ byly zjištěny jejich minimální hodnoty. Úhel barevného odstínu byl v intervalu 90,73 – 94,76. Oproti aplikaci do organického pojivového systému tak hodnoty H° vzrostly a vzorky mají žlutý odstín.

Tyto souvislosti jsou znázorněny na obrázcích 15 a 16. Všechny naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab.15 v tabelární části přílohy. Pro všechny připravené vzorky pigmentů byla změřena velikost částic. Střední velikost částic pro tyto pigmenty leží v rozmezí od 7,08 do 10,73 μm . Porovnáním s předchozí teplotou výpalu byl zjištěn pokles hodnot d_{50} . Závislost obsahu zirkonia na velikosti částic pigmentů připravených při teplotě 950 °C nemá výrazný charakter. Při této teplotě byl zjištěn nejužší interval hodnot spanu ze všech teplot přípravy, a to 4,14 – 4,72. To svědčí o monodisperzním systému. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.



Obr. 16: Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou vypálených při teplotě 950 °C a aplikovaných do keramické glazury

Tabulka 4:

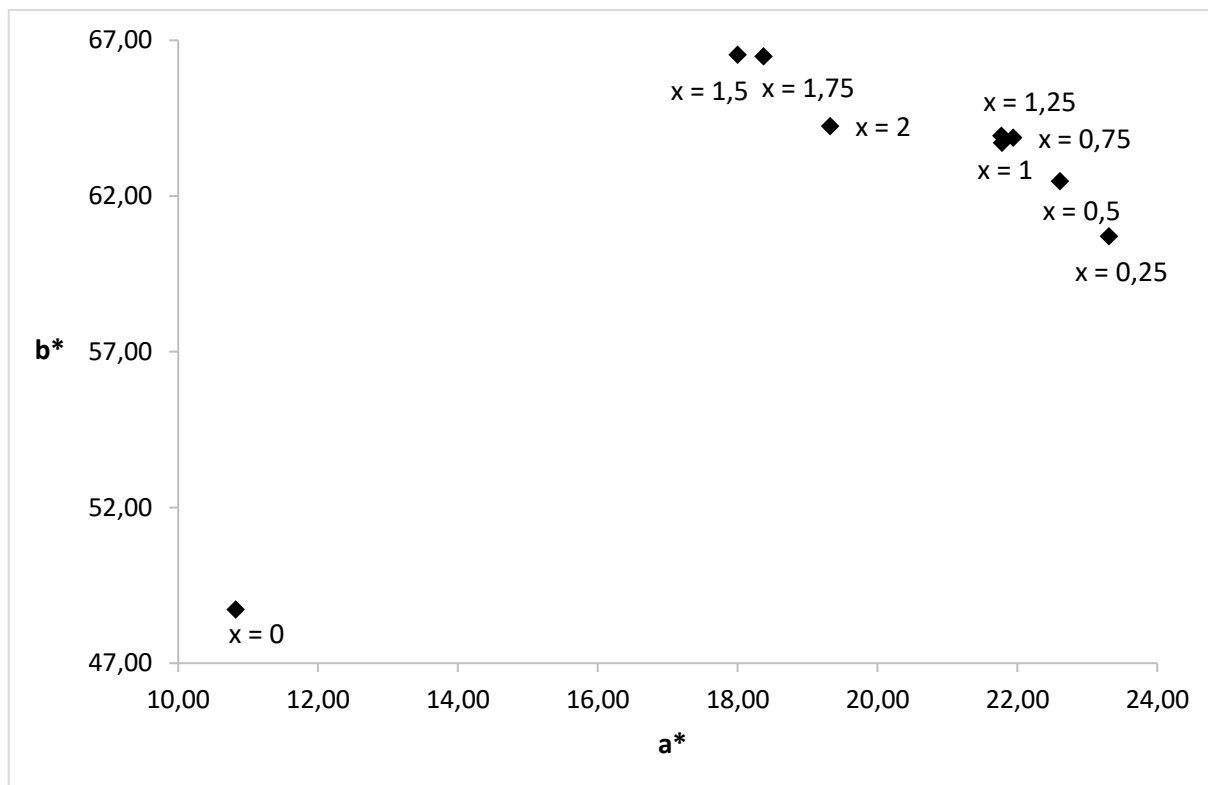
Vliv rostoucího obsahu zirkonia na velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou, vypálených při 950 °C

| x | $d_{10} (\mu\text{m})$ | $d_{50} (\mu\text{m})$ | $d_{90} (\mu\text{m})$ | span |
|------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------|
| 0 | 0,84 | 10,00 | 44,74 | 4,40 |
| 0,25 | 0,71 | 8,25 | 36,02 | 4,28 |
| 0,5 | 0,84 | 9,66 | 42,85 | 4,35 |
| 0,75 | 0,92 | 10,36 | 45,19 | 4,27 |
| 1 | 0,68 | 7,08 | 30,63 | 4,23 |
| 1,25 | 0,80 | 10,31 | 44,65 | 4,25 |
| 1,5 | 0,73 | 8,67 | 38,52 | 4,36 |
| 1,75 | 0,81 | 10,73 | 45,26 | 4,14 |
| 2 | 0,66 | 9,56 | 45,77 | 4,72 |

4.1.5 Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevnost pigmentů $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C

Poslední teplota přípravy pigmentů keramickou metodou byla 1000 °C. Při této teplotě vykazovaly vzorky nejvyšší podíl červené složky a^* ze všech teplot. Barevná souřadnice a^* se pohybovala v intervalu 10,82 – 23,31 (tab. 16, obr. 17). Nejnižší hodnota byla zjištěna pro pigment o složení $x = 0$ a nejvyšší pro $x = 0,25$. Tato souřadnice má s rostoucím podílem zirkonia proměnlivý charakter. Nejdříve z minimální hodnoty vzroste na svou maximální hodnotu při složení $x = 0,25$. Poté má a^* klesající charakter až do složení $x = 1,5$, po kterém následuje nepatrný nárůst. V případě žluté složky b^* jsou naměřené hodnoty v rozmezí 48,73 – 66,54. Průběh souřadnice b^* je v souvislosti s obsahem zirkonia opačný. Nejdříve hodnoty b^* rostou ze své nejnižší hodnoty při složení $x = 0$ až do složení $x = 1,5$, která je maximální. Poté následuje opět pokles hodnot, který není nijak výrazný. Hodnoty jasu L^* se pohybují v intervalu 67,83 – 76,42. Minimální hodnota jasu L^* byla naměřena u pigmentu se složením $x = 0$. Od toho složení má L^* s přibývajícím obsahem zirkonia rostoucí charakter až do $x = 1,5$. Od této hodnoty souřadnice jasu mírně klesá. Pro sytost S byly pro všechna složení zjištěny podobné hodnoty od 65,03 po 68,98. Výjimkou je pouze složení $x = 0$, pro které byla naměřena nejnižší hodnota z celé koncentrační řady a to 49,92. Pro úhel barevného odstínu byly nalezeny hodnoty ležící v rozpětí 69,00 – 77,48. Všechny vzorky pigmentů tak mají žlutě oranžový odstín. Z těchto vzorků pigmentů připravených při 1000 °C byl jako barevně

nejzajímavější vybrán pigment s $x = 1,5$, který obsahoval nejvyšší podíl žluté složky b^* , zároveň i vysokou hodnotu sytosti a také jas.

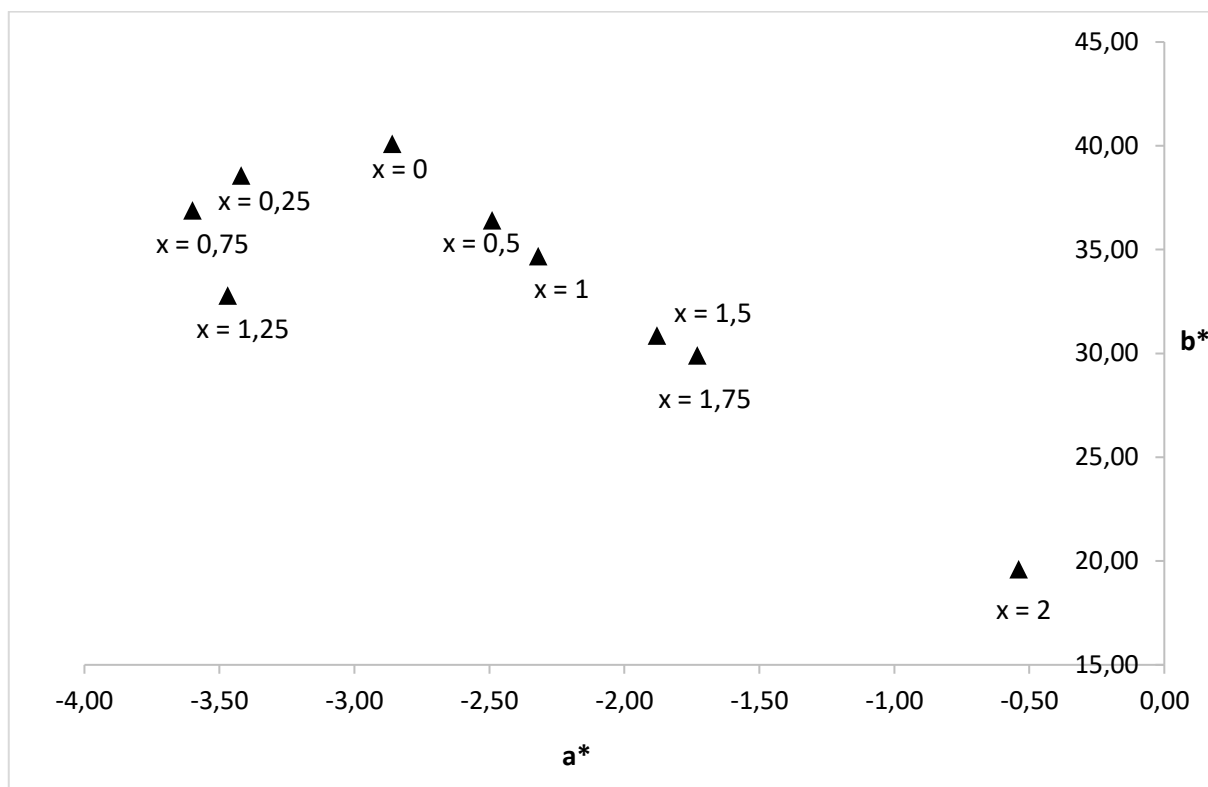


Obr. 17: Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_2Ce_{2-x}Zr_xO_7$ připravených keramickou metodou vypálených při teplotě 1000 °C a aplikovaných do organického pojivového systému

Hodnoty souřadnic a^* a b^* (obr. 18, tab. 16) jsou při této teplotě po aplikaci do keramické glazury srovnatelné s předchozí teplotou kalcinace. Souřadnice a^* opět ve srovnání s aplikací do organického pojivového systému klesla do záporné oblasti. Nejvyšší podíl červené složky je u složení $x = 2$, přičemž nejnižší je pro složení $x = 0,75$. Souřadnice a^* se tak nachází v rozpětí od -3,60 do -0,54. Souřadnice b^* dosahuje svých krajních hodnot při složeních $x = 0$ a $x = 2$, je tak v intervalu 19,60 ($x = 2$) až 40,09 ($x = 0$). Hodnoty vykazují klesající trend, který souvisí s rostoucím obsahem zirkonia. Sytost dosahuje své maximální hodnoty 40,19 při složení $x = 0$ a své minimální hodnoty 19,61 pro $x = 2$. Úhel barevného odstínu byl zjištěn v rozmezí 91,58 – 96,04°. Z těchto hodnot je zřejmé, že vzorky pigmentů aplikované do keramické glazury mají žlutý barevný odstín.

I pro poslední teplotu výpalu byly zjištěny velikosti částic připravených pigmentů. Hodnoty střední velikosti částic byly naměřeny v intervalu 10,05 – 14,14 μm . Oproti předchozí teplotě výpalu došlo opět k nárůstu hodnot d_{50} . Hodnoty naměřené při této teplotě výpalu jsou srovnatelné s hodnotami pigmentů připravených při 900 °C, ovšem interval je užší. Hodnoty

panu byly zjištěny v intervalu 3,96 – 4,82. Toto rozmezí je srovnatelné s intervalem spanu naměřeném při teplotě 900 °C. Všechny naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5.



Obr. 18: Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou vypálených při teplotě 1000 °C a aplikovaných do keramické glazury

Tabulka 5:

Vliv rostoucího obsahu zirkonia na velikost částic pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou vypálených při 1000 °C

| x | d_{10} (μm) | d_{50} (μm) | d_{90} (μm) | span |
|------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------|
| 0 | 0,93 | 11,21 | 52,73 | 4,62 |
| 0,25 | 1,03 | 11,49 | 48,92 | 4,17 |
| 0,5 | 0,98 | 10,75 | 46,21 | 4,21 |
| 0,75 | 1,16 | 13,87 | 57,91 | 4,09 |
| 1 | 1,15 | 12,89 | 55,17 | 4,19 |
| 1,25 | 1,19 | 14,14 | 56,75 | 3,93 |
| 1,5 | 0,93 | 11,97 | 52,17 | 4,28 |
| 1,75 | 0,94 | 12,45 | 55,39 | 4,37 |
| 2 | 0,66 | 10,05 | 49,12 | 4,82 |

4.1.6 Vliv způsobu mletí na velikost částic pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při 1000 °C

Pro porovnání účinnosti jednotlivých metod mletí byl vybrán pigment $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připravený keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C. Naměřené hodnoty velikosti částic jsou uvedeny v tabulkách 6 a 7. Pro porovnání jsou zde uvedeny i hodnoty velikosti částic nemletého pigmentu. V obou případech byl zjištěn pokles střední velikosti částic v závislosti na době mletí. Suchým způsobem mletí bylo dosaženo hodnot d_{50} v intervalu 2,46 – 5,35 μm . Nejvyšší hodnot d_{50} vykazoval vzorek pigmentu, který byl podroben mletí po dobu pěti minut. Naopak nejnižší hodnota střední velikosti částic byla naměřena u vzorku, který byl mlet po dobu 20 minut. Stejný jev byl zaznamenán i u mokrého mletí. Zde se hodnoty střední velikosti částic pohybovaly v rozmezí 5,27 – 9,65 μm . Interval hodnot spanu je užší v případě suchého mletí. Srovnáním naměřených hodnot d_{50} bylo zjištěno, že účinnější z hlediska snížení střední velikosti částic je suché mletí. Proto byla tato varianta vybrána pro další teploty přípravy (950 °C a 900 °C) pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$.

Tabulka 6:

Vliv suchého způsobu mletí na velikost částic pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C

| <i>Doba mletí (min)</i> | <i>d_{10} (μm)</i> | <i>d_{50} (μm)</i> | <i>d_{90} (μm)</i> | <i>span</i> |
|-------------------------|---|---|---|-------------|
| 0 | 0,98 | 10,75 | 46,21 | 4,21 |
| 5 | 0,58 | 5,35 | 16,12 | 2,91 |
| 10 | 0,42 | 3,13 | 12,74 | 3,93 |
| 15 | 0,38 | 2,47 | 11,81 | 4,62 |
| 20 | 0,40 | 2,46 | 12,12 | 4,77 |

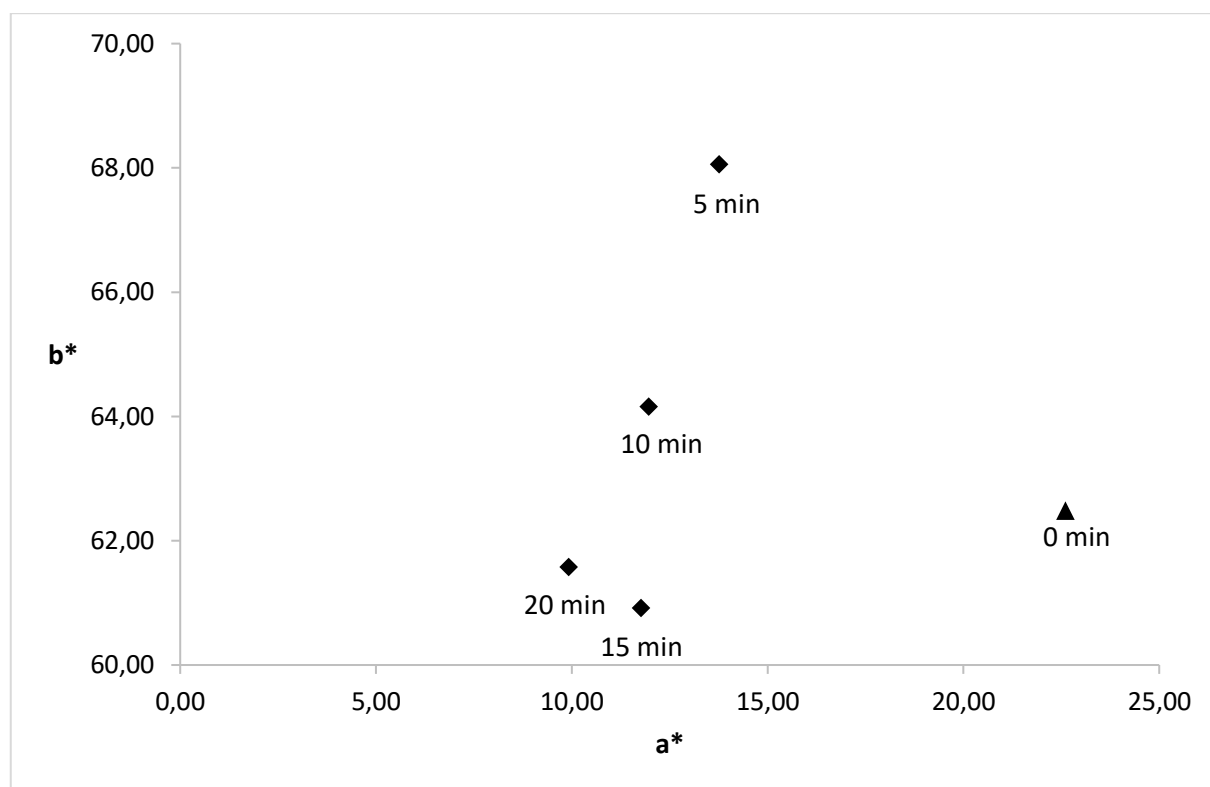
Tabulka 7:

Vliv mokrého způsobu mletí na velikost částic pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C

| <i>Doba mletí (min)</i> | <i>d_{10} (μm)</i> | <i>d_{50} (μm)</i> | <i>d_{90} (μm)</i> | <i>span</i> |
|-------------------------|---|---|---|-------------|
| 0 | 0,98 | 10,75 | 46,21 | 4,21 |
| 5 | 0,94 | 9,65 | 27,64 | 2,77 |
| 10 | 0,82 | 7,57 | 23,46 | 2,99 |
| 15 | 0,80 | 6,78 | 20,35 | 2,88 |
| 20 | 0,60 | 5,27 | 16,73 | 3,06 |

4.1.7 Vliv doby mletí na barevné vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$

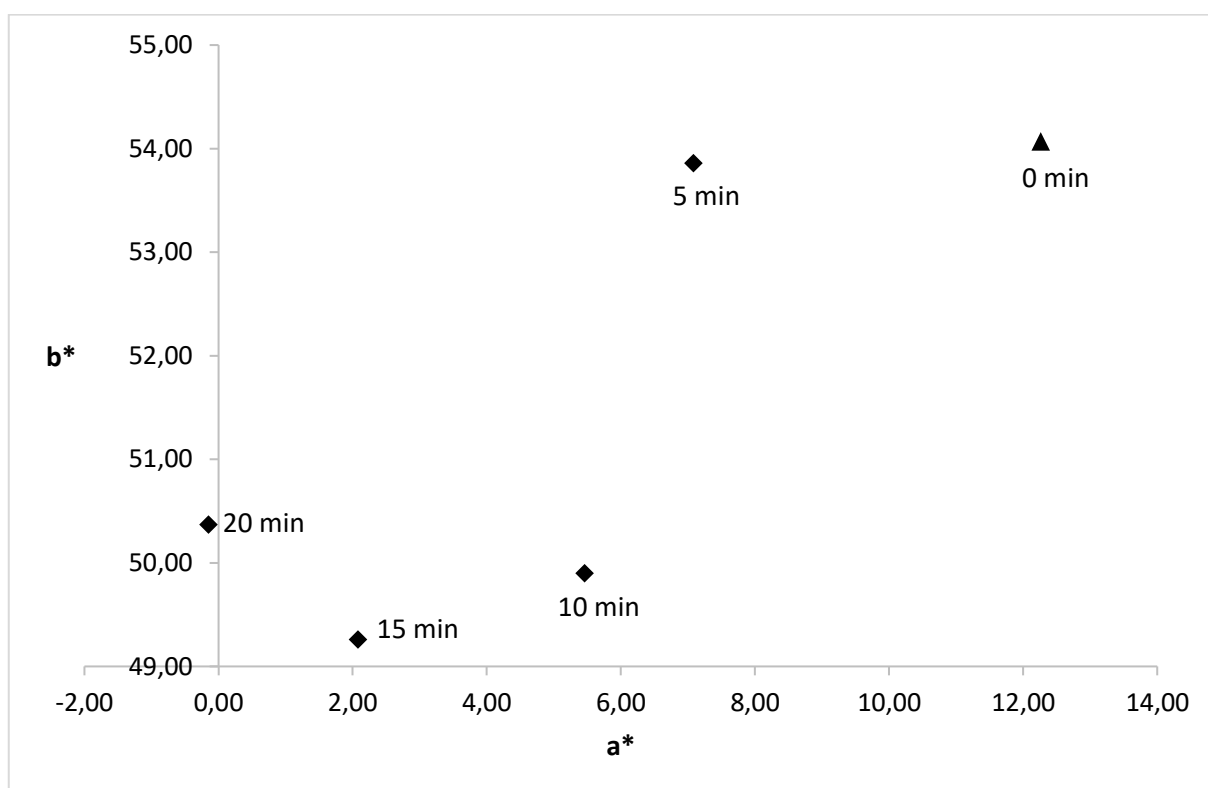
Vliv doby mletí na barevné vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při $1000\text{ }^\circ\text{C}$ byl posuzován po aplikaci do organického pojivového systému (tab. 19). Na obrázku 19 je tento vliv znázorněn. Podíl červené složky a^* se pohybuje v rozpětí $9,92 - 13,76$ a s rostoucí dobou mletí klesá. Nejvyšší hodnoty bylo dosaženo u pigmentu, který byl podroben mletí po dobu 5 minut. Hodnota a^* pro původní nemletý vzorek byla $22,61$. Mletím tak došlo k výraznému poklesu této barevné souřadnice. Opačný trend byl zaznamenán u souřadnice jasů L^* . Vzorky, které byly podrobeny mletí, vykazují nárůst této souřadnice. Tyto vzorky jsou tedy ve srovnání s nemletým pigmentem světlejší. V případě žluté souřadnice b^* nedošlo k výrazné změně hodnot a s delší dobou mletí má klesající charakter. S rostoucí dobou mletí se taktéž snižuje sytost pigmentů. Hodnoty úhlu barevného tónu byly zjištěny v intervalu $78,57 - 80,85^\circ$, kdy nemletý pigment nabýval hodnoty $70,11^\circ$. Je tedy zřejmé, že vlivem mletí dochází u pigmentů ke změně barevného odstínu od žlutě oranžového směrem ke žlutému.



Obr. 19: Vliv doby mletí na barevné vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a po suchém mletí (aplikace do organického pojiva)

4.1.8 Vliv doby mletí na vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu $950\text{ }^\circ\text{C}$

Závislost barevných vlastností pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ vypáleného při $950\text{ }^\circ\text{C}$ a podrobeného suchému mletí na době mletí je zobrazena na obr. 20. Barevnost pigmentů byla opět posuzována z hlediska aplikace do organického pojivového systému (tab.18). S delší dobou mletí dochází u těchto pigmentů ke zvyšování hodnoty jasu L^* . Pro původní vzorek byla zjištěna hodnota $L^* = 77,18$, pro mleté pigmenty se L^* pohybuje v rozmezí $81,62 - 86,39$. Nemletý vzorek je tak ve srovnání s mletými vzorky pigmentů tmavší. Obě barevné souřadnice a^* i b^* vykazují s rostoucí dobou mletí klesající charakter a zároveň mají vzorky oproti předchozí teplotě výpalu hodnoty obou souřadnic nižší. Pro pigment mletý po dobu 20 minut dochází k poklesu souřadnice a^* až do zelené záporné oblasti. Obdobný trend byl zjištěn také pro hodnoty sytosti. Její hodnoty klesají s prodlužující se dobou mletí, přičemž pro úhel barevného odstínu je tento jev přesně opačný. Naměřené hodnoty leží v intervalu $82,51 - 90,17^\circ$ a mleté vzorky tak vykazují žlutě oranžový až žlutý odstín. Vzorky pigmentu, který byl připraven při $950\text{ }^\circ\text{C}$ a podroben mletí, pak mají žlutší odstín, než je tomu v případě teploty přípravy $1000\text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 20: Vliv doby mletí na barevné vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu $950\text{ }^\circ\text{C}$ a po suchém mletí (aplikace do organického pojiva)

Výsledky zjištěné při měření velikosti částic jsou uvedeny v tabulce 8. Z tabulky je zřejmé, že s delší dobou mletí dochází k většímu zmenšení částic a hodnota d_{50} tedy klesá. Střední velikosti částic tak leží v rozmezí 2,41 – 5,47 μm . Tyto hodnoty jsou velmi podobné hodnotám naměřeným pro teplotou výpalu 1000 °C, ovšem se širším intervalem hodnot spanu.

Tabulka 8:

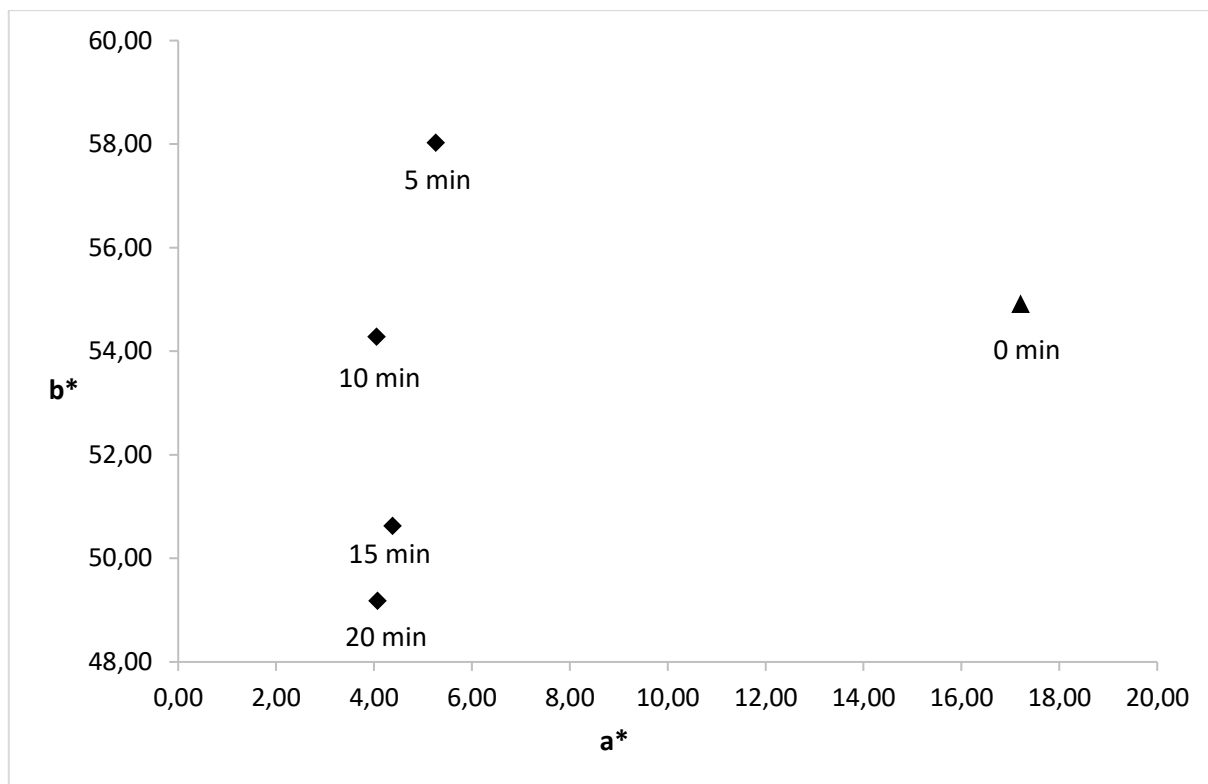
Vliv doby mletí na velikost částic pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 950 °C a po suchém mletí

| Doba mletí (min) | d_{10} (μm) | d_{50} (μm) | d_{90} (μm) | span |
|-------------------------|---|---|---|-------------|
| 0 | 0,84 | 9,66 | 42,85 | 4,35 |
| 5 | 0,59 | 5,47 | 18,75 | 3,32 |
| 10 | 0,43 | 3,51 | 20,04 | 5,58 |
| 15 | 0,37 | 2,57 | 21,82 | 8,33 |
| 20 | 0,37 | 2,41 | 26,96 | 10,92 |

4.1.9 Vliv doby mletí na vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 900 °C

Pigmenty připravené při 900 °C keramickou metodou a podrobené mletí suchým způsobem byly aplikovány do organického pojivového systému. Naměřené hodnoty barevnosti jsou uvedeny v tabulce 17 v tabelární části přílohy a jsou znázorněny na obrázku 21. Tyto pigmenty mají nejvyšší hodnoty jasové složky L^* ze všech tří teplot přípravy. Vliv doby mletí na červenou složku a^* není tak výrazný jako u předchozích teplot výpalu. Žlutá složka b^* má na rozdíl od červené souřadnice klesající charakter, kdy nejnižší hodnota náleží pigmentu mletému po dobu 5 minut a nejvyšší naopak pro pigment, který byl podrobený mletí po dobu 20 minut. Sytost pigmentů se s delší dobou mletí snižuje a srovnáním hodnot sytosti pigmentů s teplotou výpalu 950 °C nedochází k příliš značným změnám. Hodnoty úhlu barevného tónu leží v úzkém intervalu 84,73 – 85,27. Pigmenty tak lze vizuálně popsat jako žlutě oranžové až žluté.

Naměřené hodnoty velikosti částic jsou uvedeny v tabulce 9. Při teplotě výpalu 900 °C byly pro mleté pigmenty zjištěny nejnižší hodnoty střední velikosti částic d_{50} . V tomto případě se pohybují v rozmezí 1,97 – 4,93 μm . Opět je zde zaznamenán klesající trend této hodnoty v souvislosti s dobou mletí.



Obr. 21: Vliv doby mletí na barevné vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$ a po suchém mletí (aplikace do organického pojiva)

Tabulka 9:

Vliv doby mletí na velikost částic pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu $900\text{ }^\circ\text{C}$ po suchém mletí

| Doba mletí (min) | d_{10} (μm) | d_{50} (μm) | d_{90} (μm) | span |
|------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------|
| 0 | 0,88 | 10,10 | 37,88 | 3,62 |
| 5 | 0,53 | 4,63 | 15,64 | 3,27 |
| 10 | 0,42 | 2,71 | 10,64 | 3,77 |
| 15 | 0,36 | 1,99 | 10,38 | 5,02 |
| 20 | 0,36 | 1,97 | 10,89 | 5,36 |

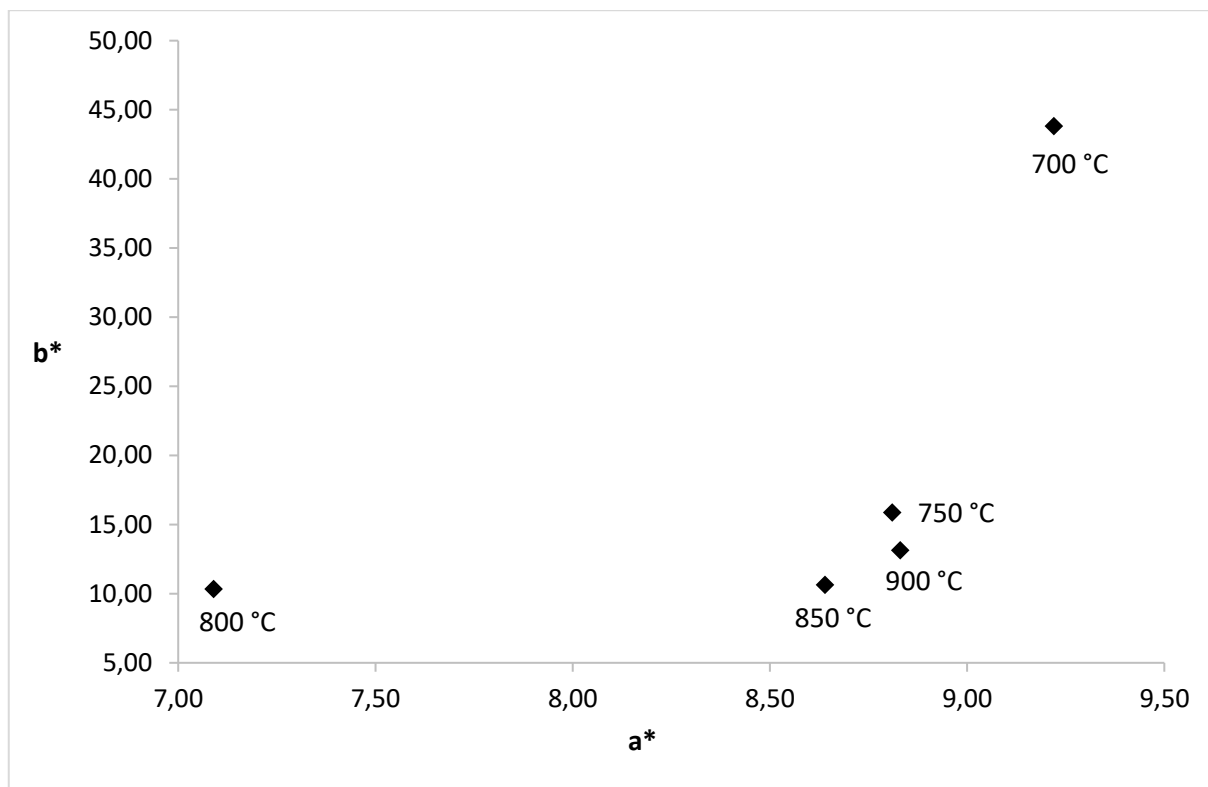
4.2 Hodnocení vlastností pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného srážením

Jako barevně nejzajímavější pigment pro přípravu srážením byl vybrán pigment $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$. Tento pigment byl vypálen při různých teplotách v rozmezí 700 – 900 °C, kdy krok byl po 50 °C. Je zde tedy posuzován vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu aplikovaného jak do organického pojivového systému, tak do keramické glazury. Dále byl studován vliv teploty výpalu na velikost částic připraveného pigmentu.

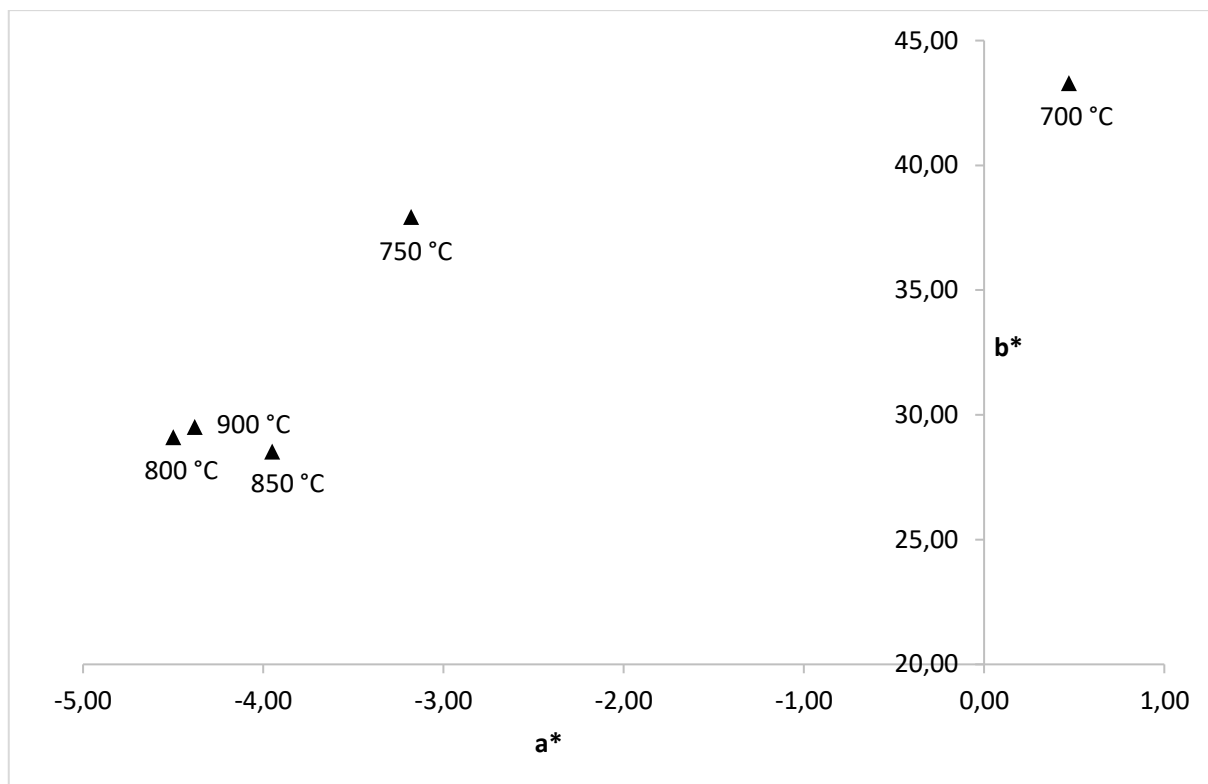
Vliv teploty na barevnost pigmentu aplikovaného do organického pojivového systému je znázorněn na obrázku 22. Barevná souřadnice a^* má s rostoucí teplotou proměnlivě klesající charakter. Naměřené hodnoty leží v intervalu od 7,09 pro teplotu 800 °C až 9,22 pro teplotu 700 °C. Nejvyšší hodnota žluté složky b^* byla zjištěna pro teplotu 700 °C. Se zvyšující se teplotou výpalu dochází k znatelnému poklesu této souřadnice, kdy nejnižší hodnota dosahovala 10,35 a byla naměřena pro pigment připravený při 800 °C. Nejsvětlejší pigment byl z pohledu jasové složky L^* připraven při teplotě 700 °C. Při této teplotě je nejvyšší také hodnota sytosti. Při dalších teplotách výpalu jak u složky jasu L^* , tak u sytosti dochází k výraznému snížení hodnot těchto souřadnic. Nejnižších hodnot jasu i sytosti dosahuje pigment kalcinovaný při teplotě 800 °C. Hodnoty úhlu barevného odstínu se pohybují v širokém intervalu 50,95 – 78,12°. Nejvyšší hodnota H° patří pigmentu připravenému při 700 °C. Je jediným pigmentem z řady, který má žlutý barevný odstín. Všechny další pigmenty připravené při vyšších teplotách pak vykazují hnědý barevný odstín.

Pigmenty připravené srážením byly dále aplikovány do keramické glazury (obr. 23). U všech pigmentů došlo ke zvýšení jasové složky. Rozmezí hodnot jasu L^* je při aplikaci do glazury od 83,64 pro teplotu 700 °C až 88,10 pro teplotu 800 °C. Barevná souřadnice a^* se postupně se zvyšující se teplotou kalcinace posouvá do záporné oblasti, kdy pouze pro pigment připravený při 700 °C vykazuje kladnou hodnotu. Podíl žluté složky oproti aplikaci do organického pojivového systému vzrostl. Nejvyšší hodnota souřadnice b^* byla naměřena u teploty výpalu 700 °C. Nejsytější pigment byl z hlediska aplikace do keramické glazury připraven při 700 °C. Zvyšující teplota má pak za následek pokles sytosti. Pro úhel barevného tónu byly zjištěny hodnoty v rozmezí 89,38 – 98,79° a se zvyšující se teplotou výpalu má rostoucí charakter. Vzorky pigmentů aplikované do keramické glazury mají žlutý barevný odstín. Jako barevně nejzajímavější vzorek pigmentu připravený srážením se jeví pigment připravený při teplotě 700 °C, který jako jediný má při aplikaci do organického pojivového systému žlutý barevný odstín. Všechny naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 20.

Zjištěné hodnoty velikosti částic pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného srážením je srážení při různých teplotách výpalu jsou uvedeny v tabulce 10. Střední hodnota velikosti částic má v souvislosti se zvyšující se teplotou výpalu proměnlivý charakter. Hodnoty d_{50} byly naměřeny v intervalu 1,54 – 2,30 μm .



Obr. 22: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného srážením a po aplikaci do organického pojivového systému



Obr. 23: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného srážením a po aplikaci do keramické glazury

Tabulka 10:

Vliv teploty výpalu na velikost částic pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného srážením

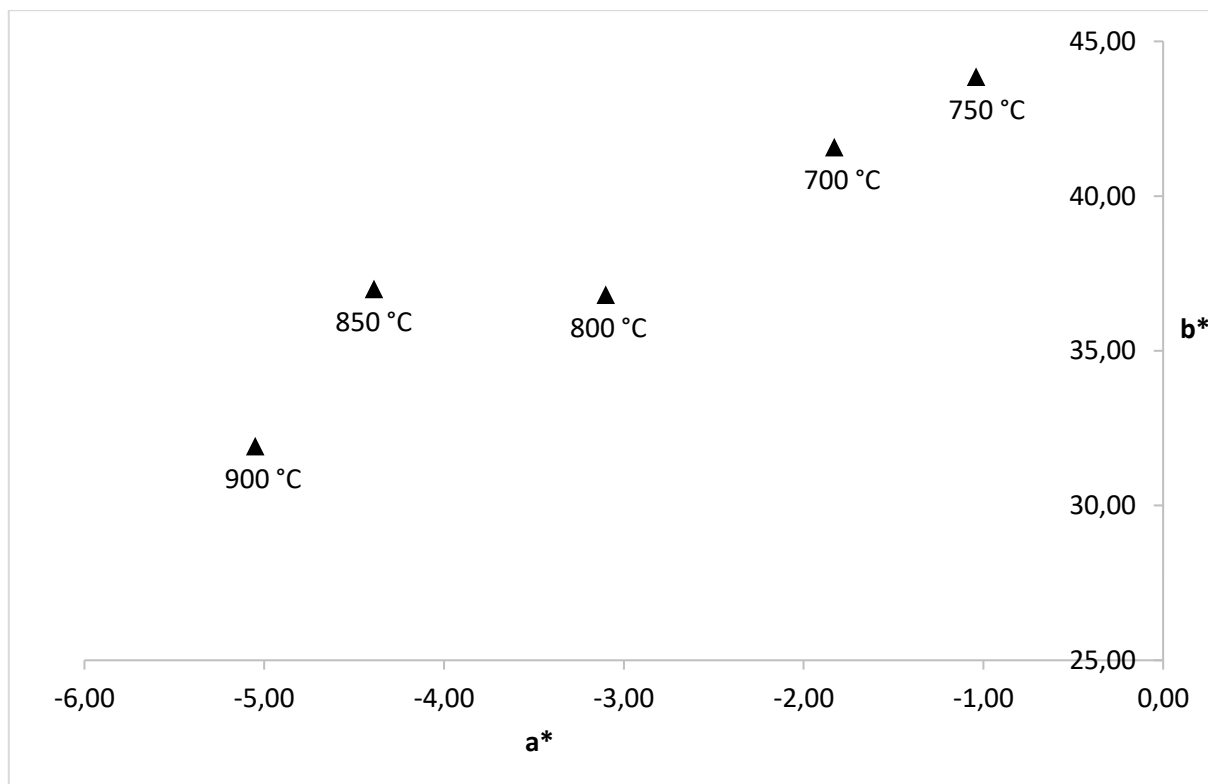
| Teplota (°C) | d_{10} (μm) | d_{50} (μm) | d_{90} (μm) | span |
|--------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| 700 | 0,37 | 1,54 | 12,31 | 7,76 |
| 750 | 0,30 | 2,17 | 22,29 | 10,18 |
| 800 | 0,37 | 1,52 | 18,02 | 11,61 |
| 850 | 0,51 | 2,30 | 20,12 | 8,52 |
| 900 | 0,40 | 1,67 | 19,00 | 11,12 |

4.3 Hodnocení vlastností pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného suspenzním mísením surovin

Suspenzním mísením surovin byl připraven pigment $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ při různých teplotách výpalu v rozpětí 700 °C až 900 °C. Pigmenty připravené touto metodou nebylo možné hodnotit z hlediska barevnosti v organickém pojivovém systému. Důvodem je, že nebylo možné připravit pastu, která by byla schopná tečení. Tato pasta neměla vhodné vlastnosti, a proto bylo nemožné provést nátěr definované tloušťky. Z tohoto důvodu byl studován pouze vliv teploty výpalu na barevnost pigmentů aplikovaných do keramické glazury. Dále byla zkoumána velikost částic připravených pigmentů v souvislosti s rostoucí teplotou výpalu.

Vliv zvyšující se teploty na barevnost pigmentů v glazure je zobrazen na obrázku 24. Barevná souřadnice a^* se pro všechny připravené pigmenty pohybuje v záporné oblasti. Nejvyšší hodnoty je dosaženo u pigmentu připraveného při teplotě 750 °C. Zvyšující se teplota výpalu má pak za následek pokles této souřadnice dále do zelené oblasti. Hodnoty barevné souřadnice b^* byly naměřeny v intervalu 31,92 – 43,86. Nejvyšší podíl žluté složky b^* byl zaznamenán u teploty kalcinace 750 °C. Teplota výpalu má vliv na tuto souřadnici a to takový, že s rostoucí teplotou podíl žluté složky klesá. Sytost pigmentů aplikovaných do keramické glazury vykazuje proměnlivě klesající trend, přičemž nejvyšší hodnota byla zjištěna pro pigment připravený při teplotě 750 °C. Barevný odstín pigmentů lze popsat jako žlutý, čemuž odpovídají i hodnoty úhlu barevného tónu v rozmezí 91,36 – 98,99. Vzhledem k aplikaci do glazury lze za barevně nejzajímavější pigment považovat pigment připravený při teplotě 750 °C.

Hodnoty velikosti částic jsou uvedeny v tabulce 11. Střední velikost částic d_{50} vykazuje s rostoucí teplotou výpalu nejprve rostoucí charakter, ovšem pouze do teploty 800 °C. Od této hodnoty následuje s dalším zvyšováním teploty pokles těchto hodnot. Hodnoty d_{50} leží v intervalu 0,88 – 1,92 μm .



Obr. 24: Vliv teploty výpalu na barevné souřadnice pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného suspenzním mísením surovin a po aplikaci do keramické glazury

Tabulka 11:

Vliv teploty výpalu na velikost částic pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného suspenzním mísením surovin

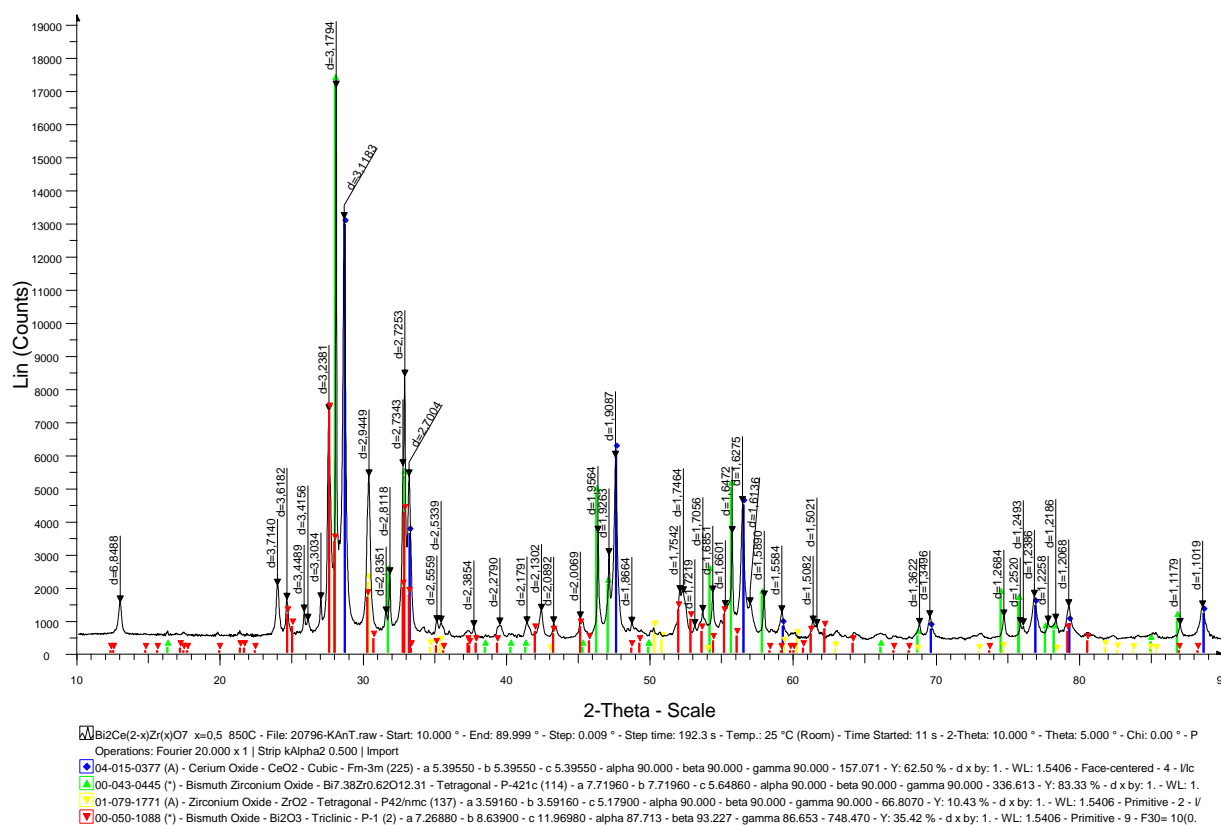
| Teplota (°C) | d_{10} (μm) | d_{50} (μm) | d_{90} (μm) | span |
|--------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------|
| 700 | 0,38 | 1,33 | 10,05 | 7,28 |
| 750 | 0,40 | 1,46 | 11,26 | 7,46 |
| 800 | 0,30 | 1,92 | 16,82 | 8,59 |
| 850 | 0,28 | 1,53 | 13,05 | 11,14 |
| 900 | 0,26 | 0,88 | 12,38 | 13,82 |

4.4 Výsledky rentgenové difrakční analýzy pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou

Vzorek s $x = 0,5$ připravený keramickou metodou byl barevně nejzajímavější, a z toho důvodu byl vybrán ke studiu jeho fázového složení.

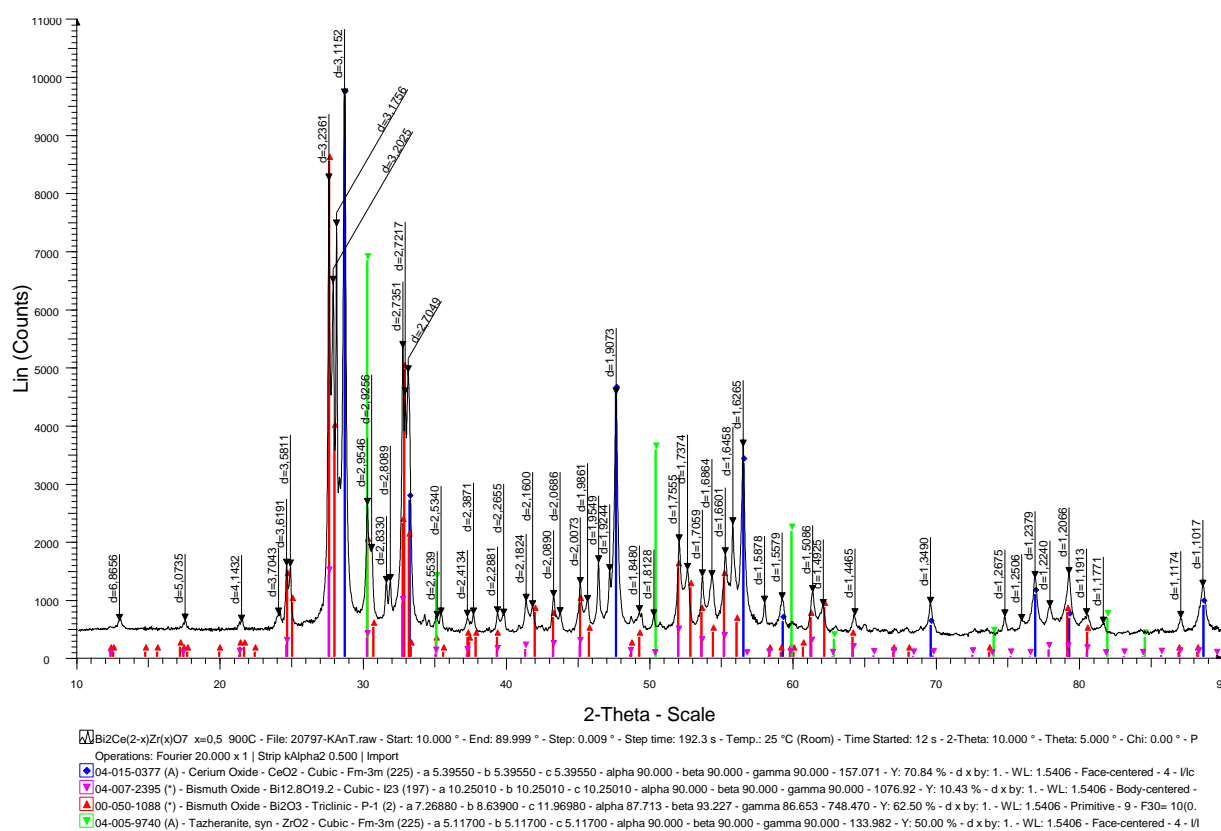
Pro pigment $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připravený keramickou metodou při teplotě výpalu 850 °C bylo studováno fázové složení. Difraktogram je znázorněn na obrázku 25. Rentgenovou difrakční analýzou bylo zjištěno, že připravený vzorek pigmentu je vícefázový. Byly nalezeny

4 fáze. Nejvyšší relativní intenzita (83,33%) byla stanovena u směšného oxidu $\text{Bi}_{7,38}\text{Zr}_{0,62}\text{O}_{12,31}$, který je v obrázku znázorněn zelenou barvou. Tento směsný oxid má tetragonální krystalovou strukturu. Druhou nejvyšší relativní intenzitu (62,50 %) má kubický CeO_2 s mřížkovým parametrem $a = 5,39550 \text{ \AA}$ (modrá barva). Tato fáze je spjata se strukturou pyrochlorových sloučenin, které jsou charakteristické defektní fluoritovou strukturou. Oxid ceričitý má kubickou strukturu fluoritového typu.¹⁶ Reakcí s příměsí může docházet ke změně mřížkových parametrů, a proto je možné, že nově vzniklé, ještě nepopsané sloučeniny pyrochlorového typu, mohou být při rentgenové difrakční analýze považovány za kubický CeO_2 .¹³ Dalšími fázemi, které se nacházely ve vzorku, byly oxidy Bi_2O_3 (červená barva), který měl triklinickou krystalovou strukturu, kdy původní Bi_2O_3 měl monoklinickou krystalovou strukturu a tetragonální oxid zirkoničitý, který také původně vykazoval monoklinickou strukturu.



Obr. 25: Difraktogram pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 850 °C

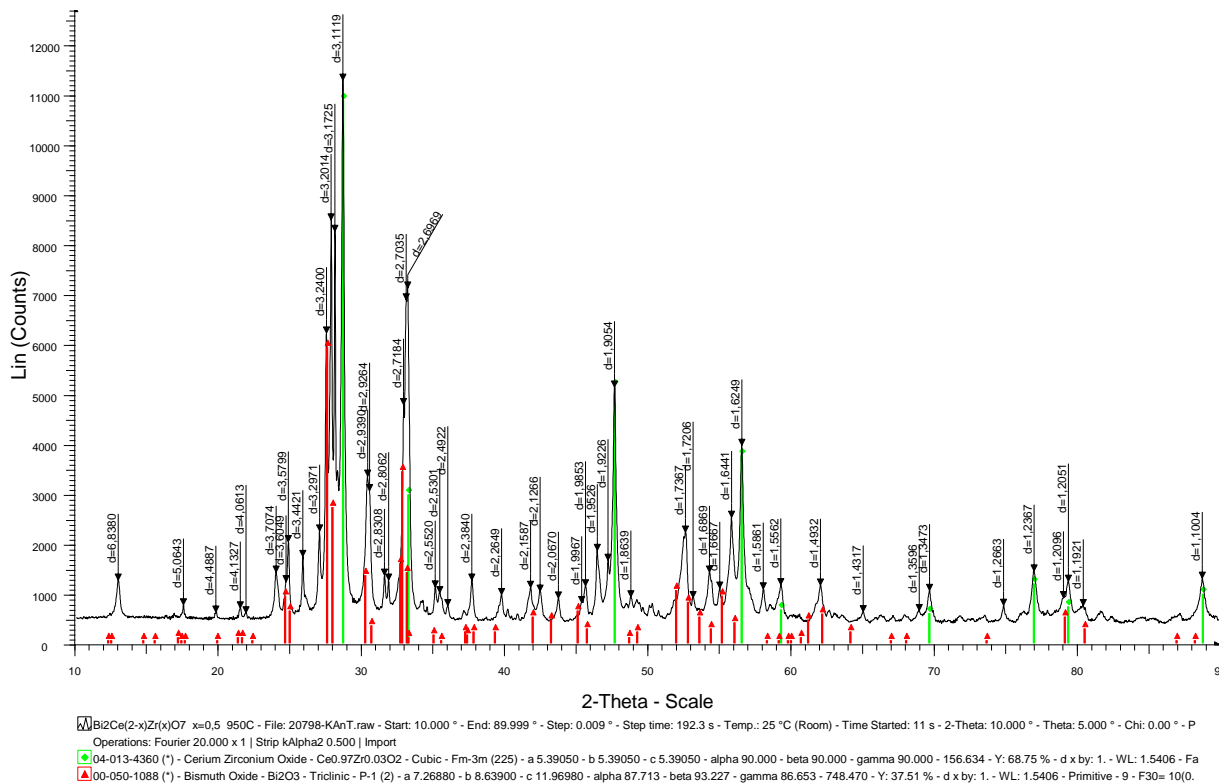
Pro vzorek pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připravený s teplotou kalcinace $900\text{ }^\circ\text{C}$ bylo opět zjištěno vícefázové složení (obr. 26). Stejně jako u předchozí teploty, i zde byly popsány 4 fáze. Hlavní fází byl kubický CeO_2 (označen modře) s relativní intenzitou 70,84 %. Poměrně vysoké relativní intenzity (62,50 %) dosahuje fáze Bi_2O_3 (červená barva), vyskytujícího se v triklinické krystalové soustavě (krystalová struktura před reakcí byla monoklinická). Vedle těchto fází byla zjištěna přítomnost $\text{Bi}_{12,8}\text{O}_{19,2}$ s relativní intenzitou 10,63 %. Poslední identifikovanou fází byl kubický oxid zirkoničitý (označen zeleně) s $a = 5,11700\text{ \AA}$. Oproti předešlé teplotě tak došlo u ZrO_2 ke změně krystalové struktury, a to z tetragonální na kubickou.



Obr. 26: Difraktogram pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu $900\text{ }^\circ\text{C}$

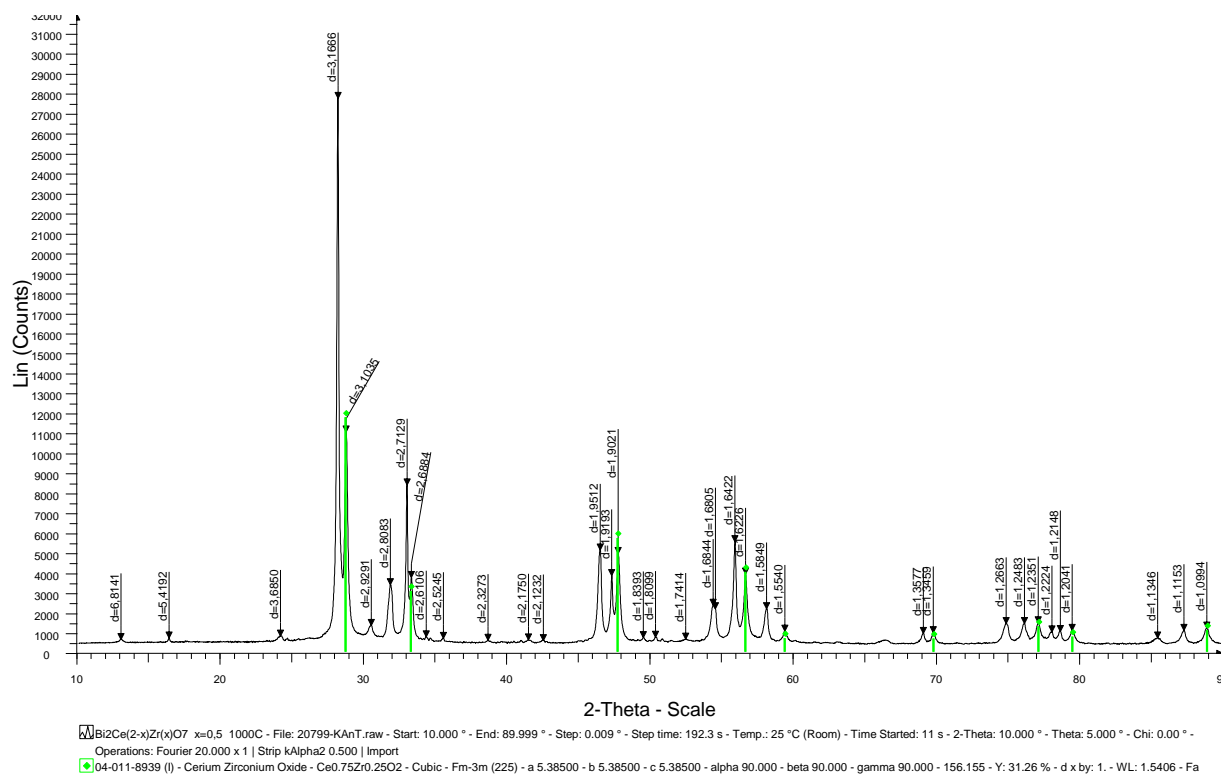
Při rentgenové difrakční analýze pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného při teplotě výpalu $950\text{ }^\circ\text{C}$ bylo zaznamenáno snížení počtu fází ve srovnání s předchozí teplotou $900\text{ }^\circ\text{C}$. Tento fakt je zobrazen na obrázku 27. Nárůstem teploty kalcinace o $50\text{ }^\circ\text{C}$ tak došlo k poklesu počtu fází. Hlavní fází je v tomto případě směsný oxid $\text{Ce}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}\text{O}_2$ s mřížkovým parametrem $a = 5,39050$ a relativní intenzitou 68,75 %, kdy krystalová struktura této fáze je kubická (zeleně zbarven). Vedle této hlavní fáze byl pak identifikován i triklinický Bi_2O_3 s relativní intenzitou

37,51 % (červená barva). Ze záznamu je také patrné, že obsahuje ještě píky, které se nepodařilo identifikovat. Jedná se např. o difrakční čáry při úhlu 2θ např. 13, 24, 26, 27 a 47.



Obr. 27: Difraktogram pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 950°C

Při analýze fázového složení pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného při teplotě kalcinace 1000°C byla identifikována pouze jedna fáze (obr. 28). Tato fáze byla kubické krystalové struktury a složení $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ s relativní intenzitou 31,26 %. V záznamu jsou opět zřetelné neidentifikovatelné píky, které nebylo možné z dostupné databáze identifikovat. Ze srovnání všech výsledků RTG analýzy je zřejmé, že krystalinita při teplotě výpalu 1000°C byla nejvyšší, neboť maximální výška píku byla cca 31 000.



Obr. 28: Difraktogram pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připraveného keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C

5. ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo prozkoumat vliv řady faktorů na vlastnosti směsných oxidických pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$, kde $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,25, 1,5, 1,75, \text{ a } 2$. Pro syntézu uvedených pigmentů byly použity tři metody syntézy, a to konvenční keramická metoda, suspenzní mísení surovin a srážení. Pigmenty byly připraveny kalcinací při různých teplotách.

Prvním způsobem přípravy pigmentů byla keramická metoda. Při této metodě byl studován vliv teploty kalcinace a vliv proměnlivého obsahu ceru a zirkonia na barevné vlastnosti připravených pigmentů po aplikaci do organického pojiva a keramické glazury. Teploty výpalu pro keramickou metodu byly v rozmezí $800 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (krok po $50 \text{ }^\circ\text{C}$). Pigmenty byly kalcinovány po dobu 2 hodin v elektrické peci. Poté byly aplikovány do organického pojivového systému a keramické glazury G 07091. Barevné vlastnosti pigmentů byly změřeny na přístroji ColorQuest XE a vyhodnoceny prostřednictvím barevného prostoru CIE $L^*a^*b^*$. Po charakterizaci barevných vlastností byla proměřena také velikost částic připravených vzorků, a to na přístroji MasterSizer 2000/MU. U vybraného barevně nejzajímavějšího vzorku připraveného při několika teplotách kalcinace bylo studováno jeho fázové složení.

Jako barevně nejzajímavější pigmenty se jeví vzorky připravené při nejvyšší teplotě výpalu, tj. $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Tyto vzorky mají po aplikaci do organického pojiva v plném tónu sytý žlutě oranžový barevný odstín. To koresponduje se zjištěnými hodnotami jak červené složky a^* , pro kterou byly při této teplotě kalcinace a této metodě přípravy naměřeny nejvyšší hodnoty, tak s hodnotami sytosti, které svých maximálních hodnot nabývají také při zmiňované teplotě výpalu. Zároveň byly naměřeny i nejnižší hodnoty jasové složky L^* , což se projevilo tím, že ze všech připravených pigmentů keramickou metodou, jsou tyto nejtmavší. Žlutá souřadnice b^* poskytovala při teplotě kalcinace $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ srovnatelné výsledky s hodnotami zjištěnými pro pigment připravený při teplotě výpalu $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné vlastnosti pigmentu aplikovaného do organického pojiva není tak zřetelný, jako je to v případě teploty výpalu. Při teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$ byl zaznamenán s rostoucím obsahem zirkonia rostoucí charakter obou barevných souřadnic, hodnot sytosti a zároveň klesající trend souřadnice jasu L^* . Ovšem při dalších teplotách výpalu ($850, 900 \text{ a } 950 \text{ }^\circ\text{C}$) se vyskytuje převážně proměnlivý charakter barevných souřadnic a^* , b^* i jasové složky L^* a sytosti S . Při teplotě výpalu $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ pak lze pozorovat v souvislosti s obsahem zirkonia rostoucí trend žluté složky b^* a souřadnice L^* . Hodnoty červené souřadnice a^* pak vykazují nejprve nárůst a následně

pozvolný pokles. Jako barevně nejzajímavější pak byl vybrán vzorek s $x = 0,5$. Pigment o tomto složení poskytoval při všech teplotách výpalu sytý žlutě oranžový barevný odstín.

Po aplikaci pigmentů do keramické glazury došlo ve všech případech k poklesu barevné souřadnice a^* do záporné, tedy zelené oblasti. Dále došlo u všech vzorků k poklesu jak souřadnice b^* tak sytosti. Byl ale zaznamenán růst jasové souřadnice L^* i úhlu barevného odstínu. Vzorky tak při aplikaci do glazury změnilly barevný odstín ze sytě žlutého až žlutě oranžového na světle žlutý.

Nejvhodnější distribuci velikosti částic vykazují pigmenty při teplotách 800 a 850 °C. Při dalších teplotách pak dochází k nárůstu velikosti částic, přičemž se ale s rostoucí teplotou kalcinace snižuje interval hodnoty spanu, kdy nejmenší rozmezí těchto hodnot bylo zjištěno pro pigmenty připravené při teplotě výpalu 1000 °C. Po vyhodnocení všech teplot výpalu byl vybrán barevně nejzajímavější vzorek s $x = 0,5$ bude podroben mletí za účelem zjištění vlivu doby mletí na velikost částic a také na barevné vlastnosti těchto pigmentů. Pro určení podmínek mletí byl vybrán pigment připravený při 1000 °C. Byl podroben suchému a mokrému mletí po dobu 5 – 20 minut. Srovnání velikosti částic dosažené při obou metodách je uvedeno v tabulkách 6 a 7. Pro pigmenty syntetizované při dalších dvou teplotách výpalu (950 a 900 °C) bylo vybráno suché mletí. Důvodem byla vyšší účinnost tohoto mletí. Vliv doby mletí na barevné vlastnosti je zřetelný z obr. 19, 20 a 21. S prodlužující se dobou mletí dochází u při všech třech teplotách k poklesu barevných souřadnic a^* i b^* , dále pak k poklesu sytosti a nárůstu hodnot L^* a H° . Mleté pigmenty mají tak v porovnání s nemletým vzorkem světlejší žlutě oranžovou barvu.

Fázové složení bylo studováno u pigmentu s $x = 0,5$, připraveného při teplotě kalcinace 850, 900, 950 a 1000 °C. Při prvních dvou teplotách výpalu bylo zjištěno vícefázové složení vzorku obsahující 4 fáze. Při teplotě 850 °C byla nejvyšší relativní intenzita byla stanovena u směsného oxidu tetragonální struktury $\text{Bi}_{7,38}\text{Zr}_{0,62}\text{O}_{12,31}$. Při této a druhé teplotě 900 °C pak byl detekován také kubický CeO_2 , který měl v obou fázích poměrně velkou relativní intenzitu. Při dalším nárůstu teploty o 50 °C (tj. teplota kalcinace 950 °C) došlo ke snížení počtu fází na dvě. Fází s nejvyšší relativní intenzitou je směsný oxid $\text{Ce}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}\text{O}_2$ krystalující v kubické struktuře. Fázové složení vzorku syntetizovaného při 1000 °C bylo určeno jako jednofázové. Touto fází je kubický $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$. Při posledních dvou teplotách kalcinace pak byla v záznamech získaných z RTG analýzy zřejmá i přítomnost neidentifikovatelných píků.

Jak již bylo zmíněno, jako barevně nejzajímavější vzorek připravený keramickou metodou byl zvolen pigment s $x = 0,5$, tj. $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$. Tento pigment tak byl připraven ještě dalšími dvěma metodami – suspenzním mísením surovin a srážením. V porovnání s keramickou

metodou, kdy teplota výpalu byla v intervalu 800 – 1000 °C, byla teplota kalcinace u obou dalších metod snížena na rozmezí 700 – 900 °C. Důvodem k této úpravě byly nevyhovující barevné odstíny pigmentů připravených při vyšších teplotách. I u těchto vzorků byl zkoumán vliv rostoucí teploty výpalu na barevné vlastnosti a velikost částic. Pigmenty připravené srážením byly, stejně jako u keramické metody, aplikovány do organického pojiva a keramické glazury. Pouze vzorek připravený při teplotě kalcinace 700 °C vykazoval žlutý barevný odstín, čemuž odpovídá i naměřená hodnota úhlu barevného tónu $H^\circ = 78,12$. Pigmenty podrobené kalcinaci při vyšší teplotách pak lze vizuálně popsat jako hnědé. Vzorky připravené srážením a aplikované do glazury vykazovaly obdobný trend jako vzorky z keramické metody. Opět došlo k poklesu barevné souřadnice a^* až do záporné oblasti. Oproti tomu žlutá složka b^* zaznamenala nárůst a lze konstatovat, že po aplikaci do keramické glazury má s rostoucí teplotou výpalu zvyšující se charakter. Pigmenty aplikované do glazury mají žlutý barevný odstín. Barevné vlastnosti pigmentů připravených suspenzním mísením surovin byly charakterizována pouze po aplikaci do keramické glazury. Barevnost pigmentů v organickém pojiva nebyla zkoumána, protože z daných pigmentů nebylo možné připravit pastu vhodných vlastností, a tedy ani zkušební nátěry definované tloušťky. Hodnoty velikosti částic jsou při obou metodách obdobné. Ve srovnání s keramickou metodou jsou hodnoty d_{50} srovnatelné s hodnotami zjištěnými pro pigmenty z keramické metody připravené při teplotě kalcinace 800 °C.

Cílem práce bylo prozkoumat vliv způsobu přípravy pigmentů na jejich barevnost. Z uvedeného shrnutí je patrné, že za nejvhodnější metodu přípravy pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ lze považovat klasickou keramickou metodu. Tento způsob přípravy poskytoval barevně velmi zajímavé vzorky se sytými žlutě oranžovými odstíny.

LITERATURA

1. ŠULCOVÁ, Petra a Žaneta DOHNALOVÁ. *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 978-80-7395-947-0.
2. TROJAN, Miroslav, KALENDA, Petr a Zdeněk ŠOLC. *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. ISBN 80-851-1339-2.
3. DANA, J. Dwight. *The system of mineralogy of James Dwight Dana*. 6th ed. 4th thousand, (1911): 1837-1868 New York: J. Wiley.
4. ATENCIO, D., M. B. ANDRADE, A. G. CHRISTY, R. GIÈRE a P. M. KARTASHOV. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *The Canadian Mineralogist*. (2010), 48(3): 673-698. ISSN 0008-4476.
5. Pyrochlore. In: *Dakota Matrix Minerals* [online]. [cit. 2017-05-03]. Dostupné z: <https://www.dakotamatrix.com/products/6578/pyrochlore>
6. VANDERAH, Terrell A., Igor LEVIN a Michael W. LUFASO. An Unexpected Crystal-Chemical Principle for the Pyrochlore Structure. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2005, 2005(14): 2895-2901. ISSN 1434-1948.
7. MANDAL, B. P., TYAGI, A. K. Pyrochlores: Potential multifunctional materials. *In the Forthcoming issue*, 2010 (6): 6-13
8. MINERVINI, Licia, Robin W. GRIMES a Kurt E. SICKAFUS. Disorder in Pyrochlore Oxides. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000, 83(8), 1873-1878. ISSN 00027820.
9. SUBRAMANIAN, M.A., G. ARAVAMUDAN a G.V. SUBBA RAO. Oxide pyrochlores—A review. *Progress in Solid State Chemistry*. (1983), 15(2): 55-143. ISSN 00796786.
10. SAHA, Dipankar, Giridhar MADRAS a Tayur N. GURU ROW. Synthesis and structure of Bi₂Ce₂O₇: a new compound exhibiting high solar photocatalytic activity. *Dalton Transactions*. 2012, 41(32): 9598-9600. ISSN 1477-9226.
11. BESIKIOTIS, Vasileios, Sandrine RICOTE, Molly Hjorth JENSEN, Truls NORBY a Reidar HAUGSRUD. Conductivity and hydration trends in disordered fluorite and pyrochlore oxides: A study on lanthanum cerate–zirconate based compounds. *Solid State Ionics*. 2012, 229, 26-32. ISSN 01672738.
12. ZHOU, Hongming, Danqing YI, Zhiming YU a Lairong XIAO. Preparation and thermophysical properties of CeO₂ doped La₂Zr₂O₇ ceramic for thermal barrier coatings. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, 438(1-2): 217-221. ISSN 09258388.

13. Cie chromaticity diagram wavelength. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/40/Cie_chromaticity_diagram_wavelength.png
14. CIE Lab color space. In: *Color Space Color Model* [online]. [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: <https://8b474631b5f90854d5d529274c1ddc54cee4fa6f1b98374e5715.ssl.cf1.rackcdn.com/cie-lab.jpeg>
15. ŠULCOVÁ, Petra a Ludvík BENEŠ. *Experimentální metody v anorganické technologii*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
16. GUPTA, Asha, Anil KUMAR, U. V. WAGHMARE a M. S. HEGDE. Activation of Oxygen in Ce₂Zr₂O_{7+x} across Pyrochlore to Fluorite Structural Transformation: First-Principles Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017, 121(3), 1803-1808. ISSN 1932-7447.

PŘÍLOHA

Tabelární část

Tabulka 12:

Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou vypálených při 800 °C a aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury

| <i>x</i> | <i>Organické pojivo</i> | | | | | <i>Keramická glazura</i> | | | | |
|----------|-------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|--------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| | <i>L*</i> | <i>a*</i> | <i>b*</i> | <i>S</i> | <i>H°</i> | <i>L*</i> | <i>a*</i> | <i>b*</i> | <i>S</i> | <i>H°</i> |
| 0 | 85,10 | 3,94 | 53,25 | 53,40 | 85,77 | 89,06 | -4,25 | 30,52 | 30,81 | 97,93 |
| 0,25 | 83,34 | 7,65 | 62,66 | 63,13 | 83,04 | 89,10 | -3,97 | 30,42 | 30,68 | 97,44 |
| 0,5 | 79,38 | 12,18 | 59,75 | 60,98 | 78,48 | 89,36 | -3,67 | 30,30 | 30,52 | 96,91 |
| 0,75 | 80,72 | 11,06 | 60,66 | 61,66 | 79,67 | 88,98 | -3,44 | 28,90 | 29,10 | 96,79 |
| 1 | 81,91 | 10,19 | 64,58 | 65,38 | 81,03 | 88,34 | -1,98 | 27,37 | 27,44 | 94,14 |
| 1,25 | 79,00 | 11,63 | 61,68 | 62,77 | 79,32 | 88,65 | -3,02 | 28,29 | 28,45 | 96,09 |
| 1,5 | 79,89 | 11,65 | 65,06 | 66,09 | 79,85 | 88,43 | -2,11 | 27,62 | 27,70 | 94,37 |
| 1,75 | 78,40 | 13,45 | 65,25 | 66,62 | 78,35 | 87,48 | -1,75 | 28,35 | 28,40 | 93,53 |
| 2 | 76,63 | 15,30 | 66,21 | 67,95 | 76,99 | 87,67 | -0,76 | 21,43 | 21,44 | 92,03 |

Tabulka 13:

Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou vypálených při 850 °C a aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury

| <i>x</i> | <i>Organické pojivo</i> | | | | | <i>Keramická glazura</i> | | | | |
|----------|-------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|--------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| | <i>L*</i> | <i>a*</i> | <i>b*</i> | <i>S</i> | <i>H°</i> | <i>L*</i> | <i>a*</i> | <i>b*</i> | <i>S</i> | <i>H°</i> |
| 0 | 77,70 | 11,78 | 58,27 | 59,45 | 78,57 | 87,15 | -2,99 | 38,95 | 39,06 | 94,39 |
| 0,25 | 80,42 | 10,33 | 54,17 | 55,15 | 79,20 | 89,24 | -3,70 | 32,06 | 32,27 | 96,58 |
| 0,5 | 80,35 | 9,57 | 55,98 | 56,79 | 80,30 | 89,01 | -3,45 | 31,05 | 31,24 | 96,34 |
| 0,75 | 80,03 | 9,75 | 56,98 | 57,81 | 80,29 | 88,97 | -3,78 | 30,46 | 30,69 | 97,07 |
| 1 | 80,28 | 10,74 | 59,93 | 60,88 | 79,84 | 88,79 | -3,18 | 29,56 | 29,73 | 96,14 |
| 1,25 | 78,63 | 10,51 | 58,98 | 59,91 | 79,90 | 88,62 | -2,80 | 29,10 | 29,23 | 95,50 |
| 1,5 | 79,32 | 11,55 | 61,83 | 62,90 | 79,42 | 87,79 | -1,80 | 27,63 | 27,69 | 93,73 |
| 1,75 | 78,81 | 10,52 | 62,00 | 62,89 | 80,37 | 87,59 | -1,51 | 28,17 | 28,21 | 93,07 |
| 2 | 79,26 | 10,62 | 61,05 | 61,97 | 80,13 | 87,47 | -0,20 | 23,47 | 23,47 | 90,49 |

Tabulka 14:

Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou vypálených při 900 °C a aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury

| <i>x</i> | <i>Organické pojivo</i> | | | | | <i>Keramická glazura</i> | | | | |
|----------|-------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|--------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| | <i>L*</i> | <i>a*</i> | <i>b*</i> | <i>S</i> | <i>H°</i> | <i>L*</i> | <i>a*</i> | <i>b*</i> | <i>S</i> | <i>H°</i> |
| 0 | 76,51 | 7,29 | 55,70 | 56,18 | 82,54 | 87,47 | -3,70 | 37,49 | 37,67 | 95,64 |
| 0,25 | 74,18 | 17,42 | 56,10 | 58,74 | 72,75 | 86,91 | -2,71 | 37,22 | 37,32 | 94,16 |
| 0,5 | 73,82 | 17,21 | 54,92 | 57,55 | 72,60 | 87,61 | -2,68 | 35,15 | 35,25 | 94,36 |
| 0,75 | 76,79 | 14,45 | 57,56 | 59,35 | 75,91 | 86,99 | -2,66 | 35,13 | 35,23 | 94,33 |
| 1 | 74,72 | 14,68 | 51,98 | 54,01 | 74,23 | 86,99 | -2,51 | 33,35 | 33,44 | 94,30 |
| 1,25 | 76,02 | 12,91 | 55,36 | 56,85 | 76,87 | 87,52 | -2,35 | 33,43 | 33,51 | 94,02 |
| 1,5 | 76,17 | 11,56 | 52,39 | 53,65 | 77,56 | 87,50 | -2,99 | 31,13 | 31,27 | 95,49 |
| 1,75 | 74,60 | 10,89 | 48,91 | 50,11 | 77,45 | 87,23 | -1,47 | 28,58 | 28,62 | 92,94 |
| 2 | 75,54 | 5,94 | 44,58 | 44,97 | 82,41 | 87,27 | -0,35 | 22,08 | 22,08 | 90,91 |

Tabulka 15:

Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné souřadnice pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou vypálených při 950 °C a aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury

| <i>x</i> | <i>Organické pojivo</i> | | | | | <i>Keramická glazura</i> | | | | |
|----------|-------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|--------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| | <i>L*</i> | <i>a*</i> | <i>b*</i> | <i>S</i> | <i>H°</i> | <i>L*</i> | <i>a*</i> | <i>b*</i> | <i>S</i> | <i>H°</i> |
| 0 | 70,63 | 1,13 | 35,11 | 35,13 | 88,16 | 87,01 | -3,35 | 40,24 | 40,38 | 94,76 |
| 0,25 | 76,60 | 13,46 | 53,36 | 55,03 | 75,84 | 87,31 | -2,99 | 37,82 | 37,94 | 94,52 |
| 0,5 | 77,18 | 12,26 | 54,07 | 55,44 | 77,22 | 86,70 | -2,64 | 37,69 | 37,78 | 94,01 |
| 0,75 | 71,45 | 21,32 | 60,62 | 64,26 | 70,62 | 86,48 | -2,44 | 34,31 | 34,40 | 94,07 |
| 1 | 74,05 | 11,48 | 50,62 | 51,91 | 77,22 | 86,47 | -1,52 | 32,42 | 32,46 | 92,68 |
| 1,25 | 75,28 | 8,38 | 49,38 | 50,09 | 80,37 | 87,26 | -2,62 | 34,03 | 34,13 | 94,40 |
| 1,5 | 77,45 | 8,67 | 49,32 | 50,08 | 80,03 | 87,28 | -2,07 | 32,68 | 32,75 | 93,62 |
| 1,75 | 76,26 | 5,81 | 43,24 | 43,63 | 82,35 | 87,41 | -1,80 | 29,25 | 29,31 | 93,52 |
| 2 | 75,93 | 1,59 | 35,06 | 35,10 | 87,40 | 87,13 | -0,28 | 21,95 | 21,95 | 90,73 |

Tabulka 16:

Vliv rostoucího obsahu zirkonia na barevné souřadnice pigmentů typu $Bi_2Ce_{2-x}Zr_xO_7$ připravených keramickou metodou vypálených při 1000 °C a aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury

| <i>x</i> | <i>Organické pojivo</i> | | | | | <i>Keramická glazura</i> | | | | |
|----------|-------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|--------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| | <i>L*</i> | <i>a*</i> | <i>b*</i> | <i>S</i> | <i>H°</i> | <i>L*</i> | <i>a*</i> | <i>b*</i> | <i>S</i> | <i>H°</i> |
| 0 | 67,83 | 10,82 | 48,73 | 49,92 | 77,48 | 86,56 | -2,86 | 40,09 | 40,19 | 94,08 |
| 0,25 | 70,86 | 23,31 | 60,71 | 65,03 | 69,00 | 87,00 | -3,42 | 38,57 | 38,72 | 95,07 |
| 0,5 | 71,83 | 22,61 | 62,48 | 66,45 | 70,11 | 86,81 | -2,49 | 36,41 | 36,50 | 93,91 |
| 0,75 | 72,84 | 21,94 | 63,88 | 67,54 | 71,04 | 87,00 | -3,60 | 36,88 | 37,06 | 95,58 |
| 1 | 72,70 | 21,78 | 63,72 | 67,34 | 71,13 | 86,59 | -2,32 | 34,68 | 34,76 | 93,83 |
| 1,25 | 71,87 | 21,77 | 63,94 | 67,54 | 71,20 | 87,31 | -3,47 | 32,79 | 32,97 | 96,04 |
| 1,5 | 76,42 | 18,00 | 66,54 | 68,93 | 74,86 | 86,59 | -1,88 | 30,86 | 30,92 | 93,49 |
| 1,75 | 76,09 | 18,37 | 66,49 | 68,98 | 74,56 | 87,21 | -1,73 | 29,90 | 29,95 | 93,31 |
| 2 | 74,29 | 19,32 | 64,25 | 67,09 | 73,26 | 88,07 | -0,54 | 19,60 | 19,61 | 91,58 |

Tabulka 17:

Vliv doby mletí na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_2Ce_{1,5}Zr_{0,5}O_7$, připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 900 °C podrobených suchému mletí a aplikovaných do organického pojivového systému

| <i>Doba mletí (min)</i> | <i>L*</i> | <i>a*</i> | <i>b*</i> | <i>S</i> | <i>H°</i> |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 5 | 84,10 | 5,26 | 58,03 | 58,27 | 84,82 |
| 10 | 85,34 | 4,05 | 54,28 | 54,43 | 85,73 |
| 15 | 85,06 | 4,38 | 50,63 | 50,82 | 85,06 |
| 20 | 85,64 | 4,07 | 49,18 | 49,35 | 85,27 |

Tabulka 18:

Vliv doby mletí na barevné vlastnosti pigmentů typu $Bi_2Ce_{1,5}Zr_{0,5}O_7$, připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 950 °C podrobených suchému mletí a aplikovaných do organického pojivového systému

| <i>Doba mletí (min)</i> | <i>L*</i> | <i>a*</i> | <i>b*</i> | <i>S</i> | <i>H°</i> |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 5 | 81,62 | 7,08 | 53,86 | 54,32 | 82,51 |
| 10 | 83,19 | 5,46 | 49,90 | 50,20 | 83,76 |
| 15 | 85,46 | 2,08 | 49,26 | 49,30 | 87,58 |
| 20 | 86,39 | -0,15 | 50,37 | 50,37 | 90,17 |

Tabulka 19:

Vliv doby mletí na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$, připravených keramickou metodou při teplotě výpalu 1000 °C, podrobených suchému mletí a aplikovaných do organického pojivového systému

| Doba mletí (min) | L^* | a^* | b^* | S | H° |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 5 | 76,61 | 13,76 | 68,06 | 69,44 | 78,57 |
| 10 | 78,11 | 11,96 | 64,16 | 65,27 | 79,44 |
| 15 | 78,11 | 11,77 | 60,92 | 62,05 | 79,06 |
| 20 | 79,04 | 9,92 | 61,58 | 62,37 | 80,85 |

Tabulka 20:

Vliv rostoucí teploty na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{1,5}\text{O}_7$ připravených metodou srážení, aplikovaných do organického pojivového systému a keramické glazury




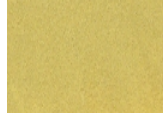







































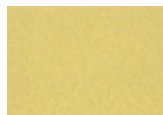

| T (°C) | Organické pojivo | | | | | Keramická glazura | | | | |
|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| | L^* | a^* | b^* | S | H° | L^* | a^* | b^* | S | H° |
| 700 | 75,10 | 9,22 | 43,83 | 44,79 | 78,12 | 83,64 | 0,47 | 43,29 | 43,29 | 89,38 |
| 750 | 50,62 | 8,81 | 15,88 | 18,16 | 60,98 | 86,60 | -3,18 | 37,93 | 38,06 | 94,79 |
| 800 | 38,17 | 7,09 | 10,35 | 12,55 | 55,59 | 88,10 | -4,50 | 29,10 | 29,45 | 98,79 |
| 850 | 39,81 | 8,64 | 10,65 | 13,71 | 50,95 | 86,87 | -3,95 | 28,52 | 28,79 | 97,89 |
| 900 | 40,77 | 8,83 | 13,15 | 15,84 | 56,12 | 87,79 | -4,38 | 29,51 | 29,83 | 98,44 |

Tabulka 21:

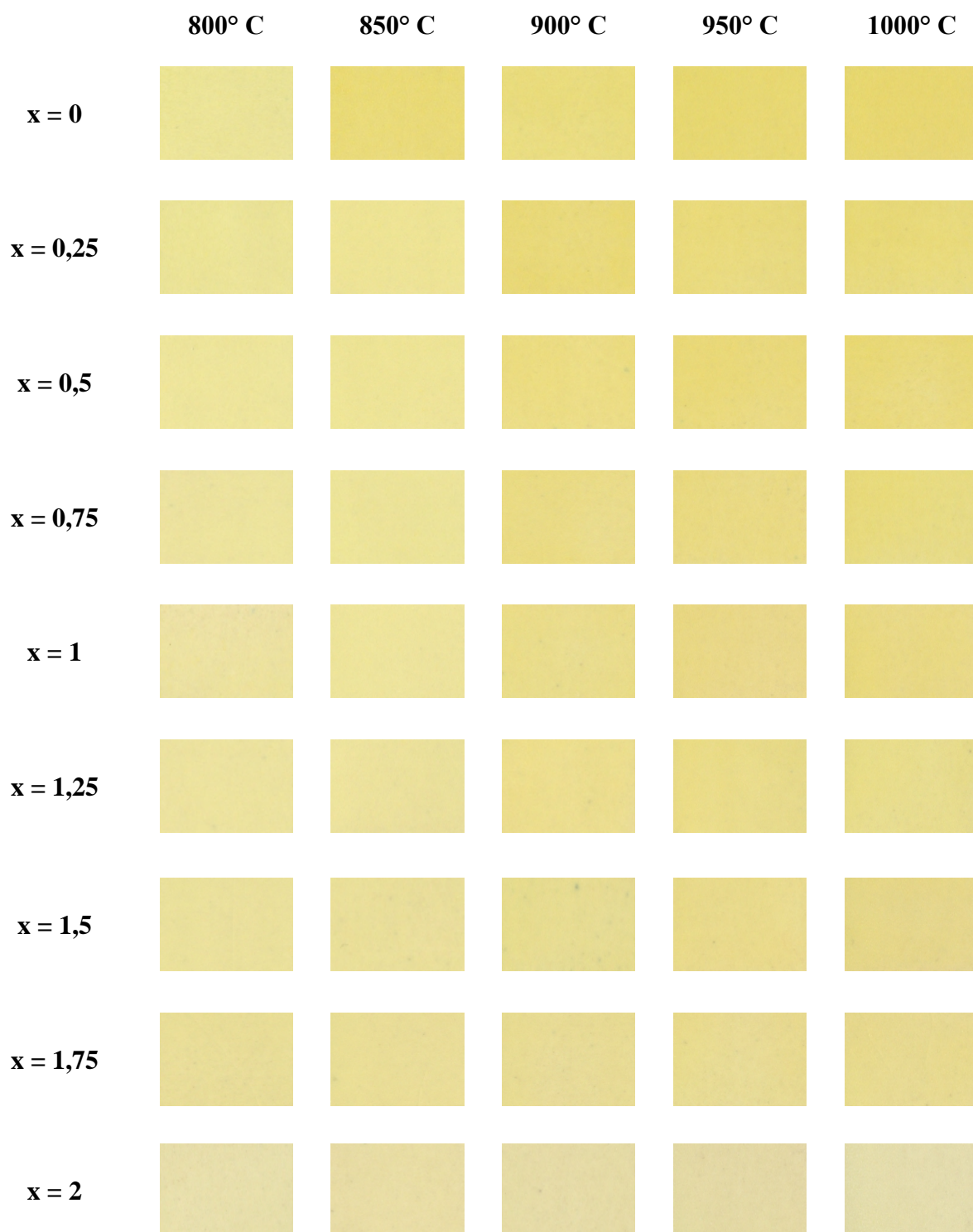
Vliv rostoucí teploty na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připravených metodou suspenzního mísení surovin a aplikovaných do keramické glazury

| T (°C) | Keramická glazura | | | | |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| | L^* | a^* | b^* | S | H° |
| 700 | 84,22 | -1,83 | 41,58 | 41,62 | 92,52 |
| 750 | 84,17 | -1,04 | 43,86 | 43,87 | 91,36 |
| 800 | 86,15 | -3,10 | 36,81 | 36,94 | 94,81 |
| 850 | 86,57 | -4,39 | 37,00 | 37,26 | 96,77 |
| 900 | 87,48 | -5,05 | 31,92 | 32,32 | 98,99 |

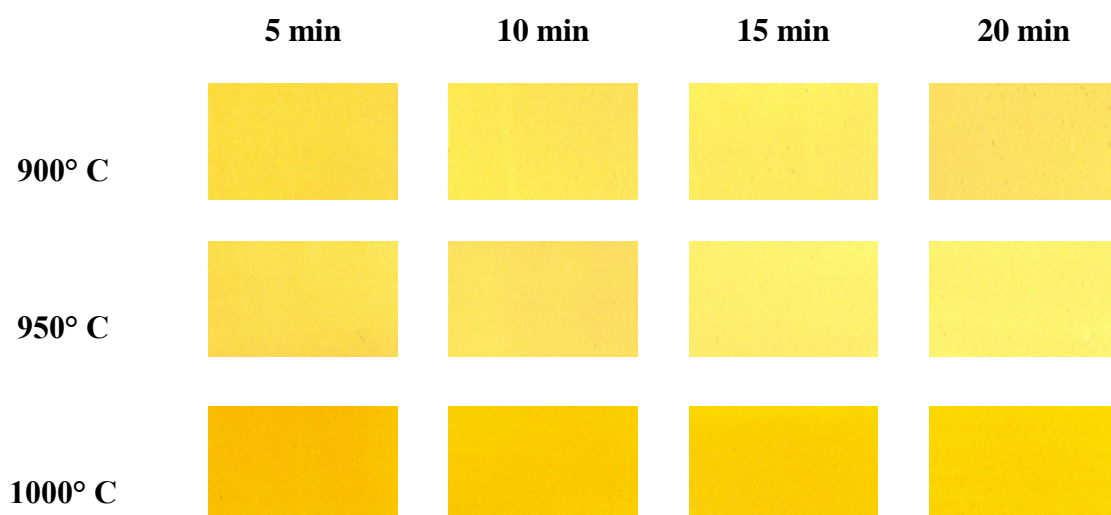
Vzorníky

| | 800° C | 850° C | 900° C | 950° C | 1000° C |
|----------|---|---|--|---|---|
| x = 0 |  |  |  |  |  |
| x = 0,25 |  |  |  |  |  |
| x = 0,5 |  |  |  |  |  |
| x = 0,75 |  |  |  |  |  |
| x = 1 |  |  |  |  |  |
| x = 1,25 |  |  |  |  |  |
| x = 1,5 |  |  |  |  |  |
| x = 1,75 |  |  |  |  |  |
| x = 2 |  |  |  |  |  |

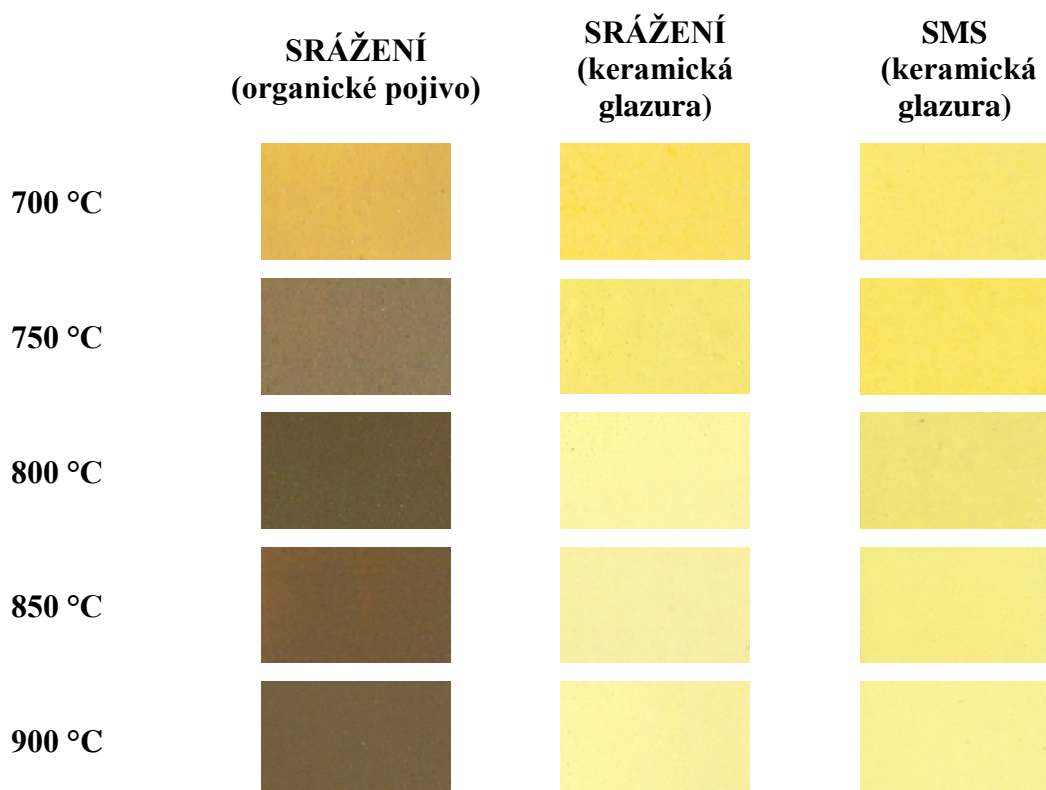
Obr. 29: Vliv rostoucího obsahu zirkonia a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou aplikovaných do organického pojivového systému



Obr. 30: *Vliv rostoucího obsahu zirkonia a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ připravených keramickou metodou aplikovaných do keramické glazury*



Obr. 31 : Vliv doby mletí na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ připravených keramickou metodou při různých teplotách výpalu, podrobené mletí suchým způsobem a aplikované do organického pojiva



Obr. 32: Vliv teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentu $\text{Bi}_2\text{Ce}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_7$ aplikovaného do organického pojivového systému a do keramické glazury připraveného metodami srážení a suspenzního mísení surovin