

VLIV MINERALIZÁTORŮ NA BAREVNÉ VLASTNOSTI KASITERITOVÝCH PIGMENTŮ DOPOVANÝCH IONTY MANGANU

Lucie KAROLOVÁ, Žaneta DOHNALOVÁ

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

ÚVOD

Tento příspěvek je zaměřen na pigmenty typu kasiteritu. Pigmenty, založené na oxidu cíničitým, se vyznačují vysokou chemickou a termickou stabilitou a nacházejí své uplatnění především v keramickém průmyslu [1]. Oxid cíničitý (kasiterit) vykazuje tetragonální strukturu, přesněji tvoří ditetragonální bipyramidy. Parciální substitucí cíničitých iontů ionty vhodných příměsí dochází k barevné změně v původně nebarevném systému [2]. Tento výzkum se zabývá možnostmi a podmínkami přípravy kasiteritových pigmentů, kde jako barvicí příměs byly zvoleny ionty kobaltu a manganu a jako nábojové kompenzující ionty byly do reakčních směsí dodávány ionty P^{5+} . Jelikož syntéza kasiteritových pigmentů probíhá za poměrně vysokých teplot (až 1600 °C), bylo cílem tohoto výzkumu pokusit se snížit teplotu syntézy uvedených pigmentů a rovněž podpořit reakci v tuhé fázi využitím látek s mineralizačním účinkem [3, 4]. Jako vhodné mineralizátory pro syntézu kasiteritových pigmentů byly zvoleny $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ (borax), $MgCl_2$ - MgO (v poměru 1:1) a Li_2CO_3 v množství 5 hm. %.

U pigmentů $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Mn_{0,008}O_2$ byl zkoumán vliv vybraných mineralizátorů na barevné vlastnosti kasiteritových pigmentů. Všechny připravené pigmenty byly hodnoceny z hlediska barevných vlastností s využitím barevných souřadnic L^* , a^* , b^* a rovněž s využitím cylindrických souřadnic pro určení jejich sytosti S a barevného odstínu H° . Pigmenty byly hodnoceny také z hlediska distribuce velikosti jejich částic a také z pohledu fázového složení za pomoci rentgenové difrakční analýzy.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Byly připraveny kasiteritové sloučeniny typu $Sn_{0,752}Co_{0,08}P_{0,16}Mn_{0,008}O_2$. Tyto pigmenty byly nejprve připraveny klasickou keramickou metodou, založenou na reakci v tuhé fázi. Navážky výchozích reakčních komponent – SnO_2 (99,9% Alfa Aesar, SRN), $Co(OH)_2$ (98%, Shepherd Color Company, USA), $NH_4H_2PO_4$ (99,5% Lachema a.s., ČR), MnO_2 (99,9% Lachema a.s., ČR) byly vypočteny ze stechiometrie vzorců. Ty byly poté spolu s 5 hm. % mineralizátorů - $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$, $MgCl_2$ - MgO (v poměru 1:1) a Li_2CO_3 vneseny do homogenizátoru, kde byly homogenizovány po dobu 15 minut. Výchozí směsi byly převedeny do korundových kelímků, ve kterých byly kalcinovány v elektrické laboratorní peci při teplotách 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450 a 1500 °C s řízenou rychlostí ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a výdrží 3 hodiny na finální teplotě. Po vychladnutí byly kalcináty následně mlety ve vibračním mlýnu po dobu 30 sekund a dále pak podrobeny aplikačním zkouškám.

Jednotlivé vzorky byly aplikovány do transparentní bezolovnaté glazury s označením P 074 91 (Glazura, s.r.o., ČR). Tato glazura je charakterizována koeficientem teplotní roztažnosti $\alpha = 56,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Aplikace byla prováděna

v množství 10 hm. % pigmentu k hmotnosti glazury a připravené glazovací směsi byla vždy nanášena na neglazované keramické střeby o velikosti 20 x 20 mm.

K měření barevných vlastností aplikovaných pigmentů byl použit spektrofotometr ColorQuest XE (HunterLab Inc., USA). Měřené vzorky byly osvětlovány difúzně a pozorovány pod úhlem 8° od kolmice a jako bílé smluvní světlo bylo použito mezinárodně doporučené normalizované světlo s označením D 65. Byl použit 10° doplňkový pozorovatel. K objektivnímu hodnocení barevnosti byl využit tzv. prostor stejných barevných diferencí *CIE L*a*b** (1976), který k popisu barvy využívá tří barevných souřadnic. Souřadnice *L** vyjadřuje jasovou složku barvy ($L^* = 0 \rightarrow$ černá, $L^* = 100 \rightarrow$ bílá), *a** vyjadřuje barevný tón v rozmezí červená (+*a**) až zelená (-*a**), souřadnice *b** pak v rozmezí žlutá (+*b**) až modrá (-*b**). Barevné vlastnosti byly rovněž vyjádřeny pomocí souřadnice *S*, která je mírou sytosti, *H°* pak vyjadřuje barevný odstín. Souřadnice *H°* vyjadřuje úhel, jež svírá příímka procházející místem v *a* b** diagramu a bodem 0 s kladnou souřadnicí *a**. Charakterizuje míru barevného tónu, kdy jednotlivé barevné tóny leží pod úhly *H°*: 350 - 35° červeň, 35 - 70° oranž, 70 - 105° žluť, 105 - 195° zeleň, 195 - 285° modř, 285 - 350° violeť. Sytost (čistota) barvy *S* a barevný odstín *H°* byly vypočítány z následujících vztahů:

$$S = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$
$$H^\circ = \arctg b^*/a^* [^\circ]$$

Distribuce velikosti částic byla měřena na přístroji Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments, VB), jenž využívá rozptylu event. ohybu světla, dopadajícího záření na pigmentovou částici dispergovanou v daném prostředí. Měřený signál je poté vyhodnocován pomocí Mieho teorie rozptylu či Fraunhoferovy teorie difrakce. Vzorek byl nejprve dispergován v ultrazvukové lázni po dobu 2 minut v roztoku $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Po dispergaci byl vzorek převeden do měřící cely, kde probíhalo vlastní měření ve třech cyklech. Výsledky měření jsou prezentovány jako hodnoty d_{10} , d_{50} a d_{90} . Šíři distribuce částic charakterizuje parametr *span*, který lze vypočítat z následující rovnice [5, 6].

$$\text{span} = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$$

Fázová analýza připravených pigmentů byla studována pomocí rentgenové difrakční analýzy. K vlastnímu měření byl použit difraktometr MiniFlex 600 (Rigaku, Japan) s poloměrem goniometru 15 cm. Bylo využito rentgenového záření mědi a sekundárního monochromátoru. Rozsah měření činil od 10° do 80° pro úhel 2 θ .

VÝSLEDKOVÁ ČÁST

Připravené práškové materiály byly podrobeny rentgenové difrakční analýze. Difraktogramy pigmentů prokázaly dvoufázové, eventuálně třífázové při všech teplotách syntézy. Hlavní krystalická fáze odpovídala tetragonálnímu SnO_2 s tetragonální strukturou a P42/mnm symetrií. Sekundární, případně terciární fáze byly detekovány ve velmi nízkých intenzitách, které se s rostoucí teplotou neměnily. Z výsledků měření barevnosti a měření distribuce velikosti částic je patrné, že přítomnost těchto sekundárních (případně terciárních) fází mohla

ovlivnit barevnost finálních aplikací a velikost pigmentových částic i přes velmi nízkou intenzitu s jakou byly detekovány.

Tabulka 1:
Výsledky XRD analýzy $\text{Sn}_{0.752}\text{Co}_{0.08}\text{P}_{0.16}\text{Mn}_{0.008}\text{O}_2$ pigmentů, syntetizovaných při teplotě 1200 – 1450 °C s využitím mineralizátorů

Mineralizátor	Detekované fáze	Krystalová struktura	č. JPDF karty
MgO.MgCl₂ (1:1)	SnO ₂	tetragonální	00-041-1445
	Co ₂ SnO ₄	kubická	04-006-5703
	Mg ₃ (P ₂ O ₈)	monoklinická	01-079-8260
Li₂CO₃	SnO ₂	tetragonální	00-041-1445
	LiCoPO ₄	ortorombická	01-078-5576
borax	SnO ₂	tetragonální	00-041-1445
	MnPO ₄ ·H ₂ O	monoklinická	00-044-0071

Barevné souřadnice dosažené u pigmentů syntetizovaných s využitím mineralizátorů MgO.MgCl₂ (1:1), Li₂CO₃ a boraxu jsou uvedeny v tabulce (Tab. 2). Při použití MgO.MgCl₂ jako mineralizační přísady, byly získány převážně modré až modrofialové odstíny. Nejvyšší sytosti u tohoto typu mineralizátoru bylo dosaženo při teplotě kalcinace 1250 °C ($S = 25,73$). Na nárůstu sytosti má značný podíl vyšší hodnota barevné souřadnice $-b^*$, stejně tak se zde projevuje i příspěvek červené složky $+a^*$. U toho typu pigmentu však nedochází k výraznějšímu nárůstu červené složky pravděpodobně díky přítomnosti sekundární fáze - kubického Co₂SnO₄, který sám o sobě poskytuje odstíny modrozelené a právě z tohoto důvodu, se barevnost pigmentů (dle hodnot H°) pohybuje na hranici barvy modré a modrofialové.

Z hodnot H° je patrné, že přidávkem Li₂CO₃ byly získány modrofialové až fialové odstíny ($H^\circ = 286 - 289^\circ$). Jako barevně nejzajímavější, lze vyhodnotit pigment připravený při teplotě syntézy 1450 °C. Tento pigment poskytuje modrofialové odstíny a je tmavší i sytější než pigmenty připravené při nižších teplotách syntézy. Avšak z hlediska ekonomického a energetického se jako nejvhodnější jeví pigment syntetizovaný při teplotě 1250 °C, neboť při této kalcinační teplotě byly získány (dle hodnot H°) velmi obdobné barevné odstíny jako u pigmentu syntetizovaného při teplotě 1450°C.

S využitím Na₂B₄O₇·10 H₂O (boraxu) jako mineralizátoru byly rovněž získány modrofialové odstíny a to při všech kalcinačních teplotách. U těchto pigmentů docházelo s rostoucí teplotou k mírnému poklesu jasové složky L^* . Příspěvek červené složky $+a^*$ byl téměř konstantní. Měnil se pouze příspěvek modrého tónu, který při teplotě kalcinace 1350 °C dosáhl svého maxima a dále s rostoucí teplotou zvolna klesal.

Tabulka 2:
Barevné souřadnice a distribuce velikosti částic pigmentu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$
syntetizovaných s využitím mineralizátorů MgO.MgCl_2 (1:1), Li_2CO_3 a boraxu

Mineralizátor	T [°C]	L*	a*	b*	S	H°	d_{50} [μm]	span
MgO.MgCl ₂ (1:1)	1200	55,17	6,22	-23,78	24,58	284,66	2,1	7,2
	1250	51,18	7,23	-24,69	25,73	286,32	2,1	5,1
	1300	50,54	6,96	-23,95	24,94	286,20	2,4	2,6
	1350	51,19	6,83	-23,98	24,93	285,90	2,9	6,6
	1400	51,12	7,07	-24,50	25,50	286,10	2,1	2,8
	1450	51,91	6,80	-24,35	25,28	285,60	2,4	4,5
Li ₂ CO ₃	1200	51,69	7,23	-24,62	25,66	286,37	1,6	2,2
	1250	48,60	7,82	-24,92	26,12	287,42	1,6	2,5
	1300	50,14	7,69	-24,92	26,08	287,15	1,7	3,3
	1350	47,62	8,49	-25,96	27,31	288,11	1,9	4,0
	1400	46,83	8,59	-26,24	27,61	288,13	1,8	4,0
	1450	45,94	9,00	-26,78	28,25	288,58	2,1	3,1
borax	1200	50,03	7,13	-24,30	25,32	286,35	4,2	4,0
	1250	50,62	7,51	-25,62	26,70	286,34	3,9	4,1
	1300	49,77	7,57	-25,56	26,66	286,50	2,1	3,3
	1350	48,29	7,96	-26,14	27,33	286,94	2,8	3,3
	1400	49,03	7,78	-26,08	27,22	286,61	2,2	2,6
	1450	48,60	7,33	-25,31	26,35	286,15	3,6	6,1

Střední velikost částic d_{50} připravených pigmentů (Tab. 2) se pohybovala v rozmezí 1,6 – 4,2 μm. Z hlediska distribuce velikosti částic lze tedy usoudit, že připravené pigmenty je možné aplikovat do keramické glazury. Nejužší distribuci velikosti částic poskytují pigmenty s mineralizační přísadou Li_2CO_3 při nejnižších teplotách syntézy ($T = 1200 - 1250$ °C). V porovnání s předchozím výzkumem, kde byly pigmenty připravovány klasickou keramickou metodou bez využití mineralizátorů, je možné konstatovat, že z hlediska distribuce velikosti částic se mineralizátory projevily příznivě [7]. Došlo ke zmenšení střední velikosti částic a zúžení její distribuce za současného získání barevně zajímavých odstínů při nižších teplotách syntézy.

ZÁVĚR

V rámci studie byly připraveny $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Mn}_{0,008}\text{O}_2$ pigmenty s využitím různých typů mineralizátorů. Rentgenová difrakční analýza prokázala přítomnost hlavní fáze – tetragonálního SnO_2 , dále také sekundárních, případně terciárních fází. Přítomnost těchto fází ovlivnila barevnost finálních aplikací a stejně tak ovlivnila velikost pigmentových částic. Pigmenty připravené s využitím mineralizátoru MgO.MgCl_2 poskytovaly modrofialové odstíny s nejnižším podílem červené složky ve výsledné barvě pigmentu, naopak u pigmentů připravených s využitím Li_2CO_3 byl příspěvek červené složky nejvyšší. Pro oba typy mineralizátorů se jeví jako nejvhodnější teplota syntézy 1250 °C. Pokud bylo k přípravě využito jako mineralizátoru boraxu, byly získány modrofialové odstíny pigmentů, které prokazovaly nejvyšší sytost při teplotě 1350 °C. Použití mineralizátorů mělo za následek také zúžení distribuce velikosti pigmentových částic, které bylo nejvíce patrné u pigmentů připravených s Li_2CO_3 .

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

LITERATURA

- [1] Buxbaum G., Pfaff G.: Industrial Inorganic Pigments, 1. vydání, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [2] Batzill M. Diebold U.: Progress in Surface Science, 79 (2005) 47 – 49.
- [3] Šolc Z., Trojan M.: Speciální anorganické pigmenty I, 1. vydání, Univerzita Pardubice, Pardubice, 1987.
- [4] Cordoncillo E., del Río F., Carda J., Llusar M., Escribano P.: Journal of the European Ceramic Society, 18 (1998) 1115 – 1120.
- [6] Šulcová P., Dohnalová Ž.: Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení, 1. vydání, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2015.
- [7] Völz H.G.: Industrial Color Testing: Fundamentals and Techniques, 2. vydání, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002.
- [8] Karolová L., Trojan M., Trojan J.: Sborník SVK PŘF OU 2015, Ostravská Univerzita v Ostravě, Ostrava, 2015.