

CR MALAYAITY DOPOVANÉ DALŠÍMI PŘECHODNÝMI KOVY

Jana LUXOVÁ, Markéta GRULICHOVÁ, Petra ŠULCOVÁ

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Technologický pavilon, Doubravice 41, 532 10 Pardubice, ČR, E-mail: Jana.Luxova@upce.cz

Úvod

Malayaity jsou sloučeniny minerálního původu s obecným vzorcem CaSnSiO_5 , resp. $\text{CaSnO}(\text{SiO}_4)$, jejichž velká naleziště byla objevena v Malajsii. Patří do skupiny sfénů, do které lze také zařadit titanit (CaTiOSiO_4). Sfénová, resp. malayaitová struktura je tvořena sdílením nekonečných řetězců oktaedru SnO_6 , které jsou propojeny samostatnými tetraedry SiO_4 [1]. Sfénové sloučeniny se vyznačují excelentními vlastnostmi, z nichž lze vyzdvihnout vysokou měrnou hmotnost, vysoký index lomu a vysokou tvrdost. Tyto sloučeniny jsou stále, chemicky a mechanicky odolné [2].

V literatuře lze nalézt mnoho příspěvků zabývajících se přípravou sfénových sloučenin pomocí různých metod, např. sol-gelem [3], srážením [4], spalováním [5], sprejovou pyrolýzou [6], vymražováním [7] a hydrotermální syntézou [8]. Atraktivita malayaitových sloučenin dopovaných zejména chromem spočívá v možnostech zkoumání oxidačních stavů zabudovaného chromu, neboť tento kationt může být přítomen v mřížce malayaitu v různých oxidačních stavech (II-VI). Nedávné studie zaměřené na výzkum Cr dopovaných malayaitů poukázaly na to, že většina kationtů chromu jsou ve stavu čtyřmocném a nahrazují oktaedricky koordinované $\text{Sn}(\text{IV})$ místa. Ale velmi malé množství $\text{Cr}(\text{IV})$ je také přítomno na tetraedrálních pozicích $\text{Si}(\text{IV})$, který tímto nahrazují [1,9,10]. Nicméně, elektrochemická práce vycházející z elektrochemických dat naznačuje, že v kasiteritu a sfénových materiálech dopovaných chromem existují centra $\text{Cr}(\text{IV})$ i $\text{Cr}(\text{V})$ [11].

Růžové malayaity dopované Cr patří k nejvýznamnějším chromovým pigmentům používaným v keramickém průmyslu pro barvení glazury a jsou hlavní alternativou za pigmenty obsahující kadmium [12]. Cínové sfény, resp. malayaity s chromem jsou v názvosloví CPMA uvedeny pod katalogovým číslem 12-25-5 [13].

Pro přípravu tohoto pigmentu mohou být použity různé zdroje kationtu chromu, např. Cr_2O_3 [14], $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [1,15], PbCrO_4 [16], CrCl_3 [17]. Z ekologického hlediska je také velmi zajímavý příspěvek autorů Hajjaji a spol., kteří k přípravě anorganických pigmentů použili odpady (eloxovaný kal bohatý na Al, Cr/Ni kaly z galvanizoven, slévárenský písek, tionit a mramorové bláto) [18].

V rámci této práce byly studovány další možnosti dopování již vyšetřovaného pigmentu $\text{CaSn}(\text{Cr})\text{SiO}_{5\pm\delta}$ [19]. Pro tyto účely byly zvoleny oxidy přechodných kovů $\text{M}=\text{Zr}^{4+}$, V^{5+} a Cu^{2+} a byly zkoumány sloučeniny s obecným vzorcem $\text{CaSn}(\text{CrM})\text{SiO}_{5\pm\delta}$ s poměry $\text{Cr}/\text{Sn}=0,015$ a $\text{M}/\text{Sn}=0,051$ [20]. Záměrem této práce bylo posoudit vliv uvedených kationtů přechodných kovů na výsledné barevné vlastnosti s cílem posílit červený příspěvek barvy původního malayaitu s Cr.

Experimentální část

Pro přípravu malayaitů typu $\text{CaSn}(\text{CrM})\text{SiO}_{5\pm\delta}$ byly použity komerčně dostupné prášky: srážený CaCO_3 (Merck Group KGaA, SRN), SnO_2 (Alfa Aesar GmgH&KG, SRN), přírodní mikromletý SiO_2 (Sklopísek Střeleč, a.s., CZ), Cr_2O_3 , V_2O_5 , CuO (Lachema n.p., CZ) a ZrO_2 (Sepr, FR). Čistota všech výchozích látek se pohybovala v rozmezí 98,5-99,9 %. Množství surovin bylo naváženo tak, aby dopování uvedeným kationtem odpovídalo stechiometrickým poměrům $\text{Cr}/\text{Sn}=0,015$ a $\text{M}/\text{Sn}=0,051$ ($\text{M}=\text{Cu}^{2+}$, Zr^{4+} a V^{5+}). Po navážení následovala první homogenizace v třecí misce. Ta byla podpořena navazující druhou homogenizací, která byla prováděna v planetovém mlýnu Pulverisette 5 (Fritsch, SRN) v achátových miskách za přítomnosti 4 velkých (2 cm) a 10 malých (1 cm) achátových kuliček po dobu 30 min a za rychlosti 200 ot./min. Homogenizace byla uskutečněna v prostředí acetonu. Po uplynutí homogenizační doby byla vzniklá pasta usušena, poté rozetřena v třecí misce a připravena k výpalu.

Takto připravené iniciační směsi byly podrobeny kalcinačnímu procesu ve dvou stupních. První kalcinace byla provedena při 1000 °C s výdrží 4 h na maximální teplotě a po rozmělnění zchladlých výpalků byla uskutečněna druhá kalcinace při 1400 °C po dobu 4 hodin. Po finální kalcinaci byly výpalky ručně rozmělněny v achátové třecí misce a připraveny pro další výzkum.

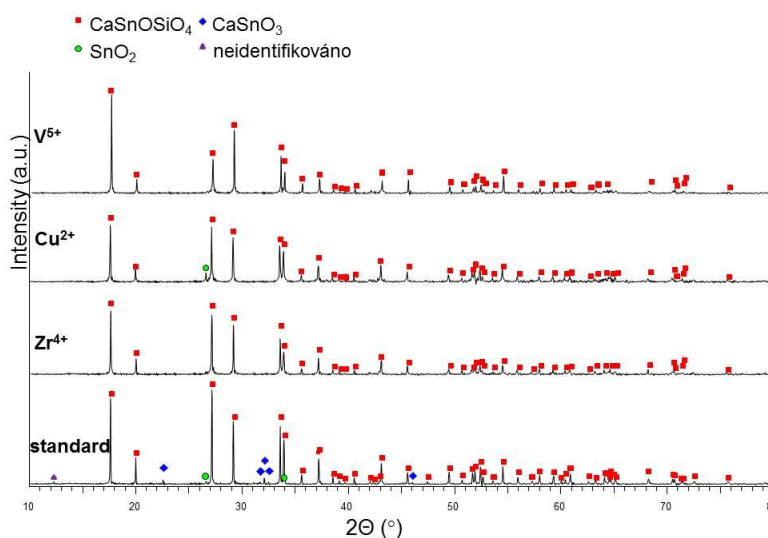
Barevné vlastnosti byly sledovány po dispergaci ve dvou pojivových systémech, a to v organické matrici, kam byly pigmenty aplikovány v plném tónu, a v bezolovnaté transparentní glazuře P 07410 při dávkování pigmentu 10 hm. % za využití přístroje spektrofotometr ColourQuest XE (HunterLab, USA). Barva byla hodnocena v barevném prostoru $\text{CIE}^*a^*b^*$. Pro lepší zhodnocení barevných vlastností byly vypočítány další charakteristické veličiny, pomocí nichž lze vyhodnotit barevnost dané látky. Jedná se o sytost barvy S ($S=(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$), celkovou barevnou diferencii ΔE^*_{CIE} ($\Delta E^*_{\text{CIE}}=((\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2)^{1/2}$, kde (ΔL^*) jsou rozdíly v jasové složce a (Δa^*) , (Δb^*) v barevných souřadnicích mezi standardem (Cr malayait) a studovaným vzorkem) i barevný odstín H° ($H^\circ=\arctg(b^*/a^*)$). Důležité regiony barevných odstínů, kterých se týkají pigmenty s obsahem chromu, jsou 35-350° (červeň) a 285-350° (violet) [21].

Velikost částic byla studována pomocí přístroje Mastersizer 2000/MU (Malvern Instr., VB), který umožňuje hodnocení na základě Fraunhoferova ohybu nebo Mieho teorie. V tomto případě bylo hodnocení prováděno na základě Fraunhoferova ohybu. Složení studovaných pigmentů bylo ověřeno difrakční rentgenovou analýzou, tj. difraktometrem Advance D8 (Brucker, VB).

Jelikož bylo při měření velikostí částic zjištěno, že připravené pigmenty nesplňují požadavky pro aplikaci do organického pojiva (doporučená střední velikost okolo 2 μm), byly sloučeniny podrobeny mletí. Tato operace byla uskutečněna v planetovém mlýnu Pulverisette 5, přičemž podmínky mletí byly následující: mlecí nádoba- achát; mlecí kuličky- achátové o průměru 1 cm, počet- 10 kusů; mlecí prostředí-ethanol; otáčky-200 ot./min.; doba mletí-90 min. Po ukončení mletí byly suspenze pigmentů vysušeny a po té rozmělněny. U mletých pigmentů byly opět studovány velikost částic a barevné vlastnosti po aplikaci do výše zmiňovaných prostředí.

Výsledky a diskuze

Jedním z úkolů této práce bylo zjistit fázové složení studovaných prášků. Proto byly vzorky podrobeny práškové difrakční analýze. Na obrázku 1 jsou uvedeny záznamy z RDX analýzy, z nichž je patrné, že posuzované pigmenty jsou jedno až čtyř složkové. Standard, tzn. malayaitový pigment dopovaný pouze chromem obsahovat čtyři sloučeniny, a to malayait s monoklinickou strukturou, který byl zastoupen nejvíce, dále pak CaSnO_3 krystalizující v orthorhombické soustavě, tetragonální kassiterit. Byly ale nalezeny i difrakční čáry, které nebyly přiřazeny žádné sloučenině a proto byly označeny jako neidentifikované. Pigment dopovaný chromem a kationty Cu^{2+} byl dvoufázový, přičemž vedle malayaitu bylo nalezeno malé množství kassiteritu. Ostatní vzorky (Cr pigmenty s Zr^{4+} a V^{5+}) byly jednofázové. Při porovnání jednotlivých záznamů je patrné, že intenzity difrakčních čar nejsou velké, pro získání lepších RDX záznamů malayaitových sloučenin je pravděpodobně potřebné uskutečnit kalcinaci s delší dobou výdrže.



Obr. 1: Záznamy z rentgen-difrakční analýzy pro vzorky kalcinované při 1400 °C

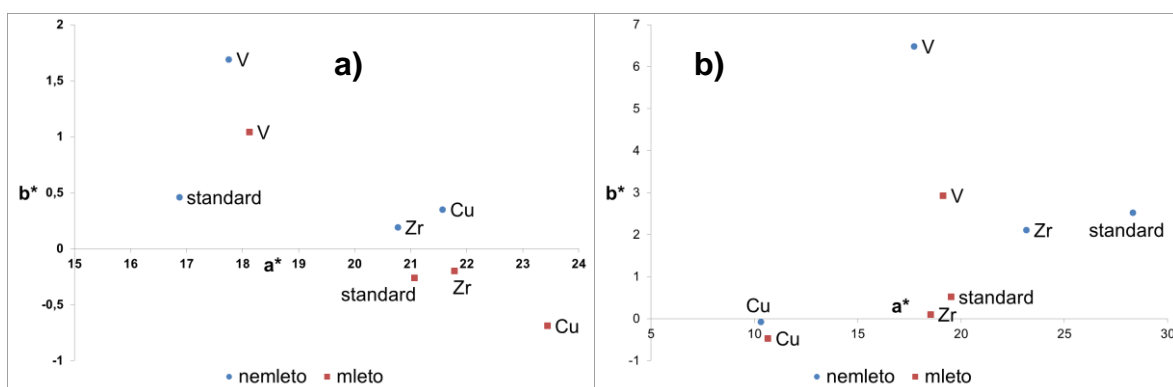
Znalost distribuce a velikosti částic patří mezi základní charakteristiky anorganických pigmentů. Proto byla u práškových pigmentů provedena tato analýza a získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce I. Střední velikost částic neupraveného malayaitového pigmentu s chromem, značeného jako standard, se pohybovala okolo hodnoty 8,44 μm . Dalším dopováním malayaitu s Cr pomocí sloučenin Cu^{2+} , Zr^{4+} a V^{5+} se d_{50} snížila na hodnoty okolo 5 μm . Šíře distribučního pásma všech pigmentů je však podle uvedených d_{10} - d_{90} velmi široká a vypovídá o tom, že použitelnost studovaných pigmentů není optimální. Doporučená velikost částic se liší podle způsobu aplikace pigmentů. Pro keramické účely se velikost pigmentů pohybuje mezi 5 – 15 μm . Ale pro aplikace do organických pojiv je nutná 2 μm velikost. Z dat uvedených pro nemleté sloučeniny je tedy patrné, že výše uvedené aplikační podmínky pigmenty nesplňují, resp. pro aplikaci do glazury jsou použitelné pouze vzorky s Zr^{4+} a V^{5+} . Proto byly studované sloučeniny podrobeny operaci mletí s cílem připravit částice blízké doporučené velikosti pro aplikaci do organických pojiv, tj. okolo 2 μm . Souhrn hodnot d_{10} , d_{50} a d_{90} stanovených pro mleté pigmenty je také uveden v tabulce I. Je zřejmé, že mletím upravené částice vykazují d_{50} blízkou 2 μm , navíc hodnoty d_{90} se u pigmentů snížily dvojnásobně

(pro standard více než trojnásobně). Toto zmenšení částic se projevilo lepší aplikovatelností pigmentové pasty, lepší kryvostí nátěru a v případě vzorků dispergovaných do keramické glazury lepším rozprostřením pigmentových částic v roztavené glazuře.

Tabulka I: Distribuce velikosti částic nemletých a mletých prášků

Značení vzorku	Nemleté vzorky		Mleté vzorky	
	d ₅₀ [μm]	d _{10-d90} [μm]	d ₅₀ [μm]	d _{10-d90} [μm]
Standard	8,44	1,19-27,59	2,15	0,57-7,00
Cu ²⁺	5,51	0,80-16,89	2,06	0,58-7,76
Zr ⁴⁺	4,12	0,68-12,93	2,14	0,55-6,95
V ⁵⁺	5,07	0,80-13,97	2,26	0,59-7,01

Jelikož malayaity s chromem jsou uváděny jako alternativní pigmenty za kadmiové sloučeniny a patří k významným pigmentům používaným zejména v keramickém průmyslu, byla velká pozornost této práce věnována právě posouzení barevných možností studovaných sloučenin po aplikaci do keramické glazury. Obrázek 2a uvádí grafické znázornění stanovených barevných vlastností pro nemleté a mleté vzorky po dispergaci v bezolovnaté glazuře. Cíl práce, pomocí zvolených dopantů posílit červený příspěvek v Cr-malayaity, byl splněn. Ve všech případech byl oproti standardu zaznamenán posun souřadnice a* směrem k vyšším hodnotám. Nejmenší změna byla zjištěna u vzorku obsahující V⁵⁺, kdy došlo k navýšení hodnoty a* z 16,87 na 17,75. Avšak jako u jediného pigmentu byl v tomto případě zaznamenán i růst souřadnice b* (pigment získal oproti standardu více žlutého podtónu). Po mletí došlo u většiny ještě k dalšímu růstu souřadnice a*. Negativní stránkou bylo, že pro mleté sloučeniny byl zaznamenán příspěvek záporné souřadnice b*. Tento fakt je dobře viditelný i z hodnot H° (tabulka II), kdy barevný odstín přecházel z červené oblasti do modročervené, resp. blízko fialové. Sytost barvy, pomocí níž je možné určit čistotu barvy, se přidáním dalšího přechodného prvku oproti původnímu malayaity zvýšila. Navíc zlepšení bylo zaznamenáno i po mletí, kdy došlo opět k růstu této hodnoty.



Obr. 2: Vliv dalších dopantů na barevné vlastnosti mletého a nemletého $\text{CaSn}(\text{CrM})\text{SiO}_{5\pm\delta}$ pigmentu po aplikaci do: a) keramické glazury P 07410 (10 hm.%); b) organického pojiva v plném tónu

Obrázek 2b, v němž jsou zaznamenány barevné vlastnosti pigmentů po aplikaci do organického pojiva, poukazuje na ztrátu červeného podtónu. V případě této dispergace dochází po dopování ke snížení barevných souřadnic a^* a b^* . Opět výjimkou byl pigment s V^{5+} , u kterého došlo oproti standardu k velkému růstu b^* . Snížení velikosti částic napomohlo lepší roztíratelnosti a kryvosti pigmentové pasty, ale bylo zjištěno, že mletím pigmenty ještě více ztrácely na hodnotách a^* i b^* . To se projevilo snížením sytosti barvy S. Negativní aspekt mletí byl patrný i z hodnot H° . V případě nemletých pigmentů se dle hodnot H° nátěry nacházely spíše v oblasti červené, ale mletím se barevný odstín posouval spíše do oblasti modročervené.

Tabulka II: Barevné charakteristiky nemletých a mletých pigmentů

	Aplikace do keramické glazury							
	nemleto				mleto			
	L^*	S	H°	ΔE^*_{CIE}	L^*	S	H°	ΔE^*_{CIE}
Standard	36,86	16,88	1,50	-	46,05	21,07	359,29	-
V^{5+}	47,70	17,83	5,44	10,94	54,65	18,15	358,31	9,02
Zr^{4+}	42,97	20,77	0,52	7,25	47,47	21,78	359,47	1,57
Cu^{2+}	41,22	21,57	0,93	6,41	48,19	23,45	358,31	3,26
	Aplikace do organického pojiva							
	nemleto				mleto			
	L^*	S	H°	ΔE^*_{CIE}	L^*	S	H°	ΔE^*_{CIE}
Standard	45,28	28,43	5,08	-	39,87	19,54	1,53	-
V^{5+}	45,15	18,87	20,09	11,35	49,21	19,35	8,71	9,47
Zr^{4+}	39,50	23,27	5,20	8,28	38,99	18,53	0,31	1,40
Cu^{2+}	34,06	10,32	359,56	21,74	36,21	10,67	357,71	9,65

Závěr

V této práci byly prezentovány výsledky hodnotící vliv použitých dopantů na barevné, aplikační a strukturální vlastnosti malayaitového pigmentu s Cr. Zkoumání byly podrobeny sloučeniny odpovídající chemickému složení $CaSn(CrM)SiO_{5\pm\delta}$, kde $M = V^{5+}$, Zr^{4+} a Cu^{2+} s poměry kationtů $Cr/Sn=0,015$ a $M/Sn=0,051$. Iniciační směsi s uvedenou stechiometrií byly kalcinovány při $1000\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ a $1400\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$. V rámci této práce byly studovány aplikační, strukturální a barevné vlastnosti. Za tímto účelem byly pigmenty dispergovány do keramického (10 hm. %) a organického pojiva (plný tón). Bylo zjištěno, že pomocí vhodných dopantů je možné posílit červený příspěvek malayaitového pigmentu s Cr, a to zejména v případě pigmentů aplikovaných do glazury. Tento pozitivní výsledek byl zjištěn u Cr malayaitů s Cu^{2+} a Zr^{4+} . Dopováním těmito kationty do původního Cr malayaitu došlo k růstu souřadnice a^* a pigment ztrácel barvu tmavého burgundského vína a stával se barevně zajímavějším, v obou případech světlejším a spíše růžovým. Chromový malayait dopovaný V^{5+} byl velmi světle růžový s odstínem do oranžova. Kryvost pigmentů v glazuře byla ještě více zvýšena po mletí, kdy došlo k lepšímu rozprostření pigmentových částic v roztavené glazuře. Studováním výsledků z druhé aplikace, tj. v organickém pojivu, vyšlo najevo, že tento druh pigmentů (malayaity) je pro organickou matici nevhodný, neboť docházelo ke ztrátě barevných vlastností, sytosti i barevného odstínu. Studium RTG záznamů bylo

zjištěno, že se podařilo připravit malayaitovou strukturu ve všech studovaných případech, avšak pouze u vzorků s V^{5+} a Zr^{4+} byla sloučenina pravděpodobně jednofázová. Vzorek s Cu^{2+} obsahoval malayait a kassiterit. Intenzity difrakčních čar ale nejsou velké, proto pro získání lepších RTG záznamů malayitových sloučenin je pravděpodobně nutné uskutečnit kalcinaci s delší dobou výdrže. Na základě shrnutí všech dostupných výsledků lze konstatovat, že úkol této práce byl splněn pouze u Cr malayaitu s Zr^{4+} .

LITERATURA

- [1] Heyns A.M., Harden P.M.: J. Phys. Chem. Solids, 60 (1999) 277.
- [2] mineralogie.sci.muni.cz. Dostupný z: <http://mineralogie.sci.muni.cz/>.
- [3] Ou-benmmou I., Ahamdane H., El idrissi Raghni M. A., Bensamka F., Mosset A., El idrissi Moubtasim M. L., Jumas J. C.: J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 2159.
- [4] Stefani R., Longo E., Escribano P., Cordoncillo E., Carda J.: Am. Cer. Soc. Bull. 76 (1997) 61.
- [5] Halefoglu Y.Z., Kusvuran E.: J. Ceram. Proces. Research. 11 (2010) 92.
- [6] López-Navarrete E., Ocaña M.: J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 353.
- [7] Stoyanova Lyubenova T., Matteucci F., Costa A., Dondi M, Carda J.: Powder Technol. 193 (2009) 1.
- [8] Bondioli F., Leonelli C., Manfredini T., Ferrari A.M., Caracoche M.C., Rivas P.C., Rodríguez A.M: J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 633.
- [9] Pavlov R.S., Marzá V.B., Carda J.B.: J. Mater. Chem. 12 (2002) 2825.
- [10] Lopez-Navarrete E., Caballero A, Orera V.M., Lázaro F.J, Ocaña M.: Acta Mater. 51 (2003) 2371.
- [11] Doménech A., Torres F.J., Ruiz de Sola E., Alarcón J.: Eur. J. Inor. Chem. (2006) 638.
- [12] Costa G., Ribeiro M.J., Labrincha J.A., Dondi M., Matteucci F., Cruciani G.: Dyes Pigm. 78 (2008) 157.
- [13] CPMA, Classification and chemical description of the complex inorganic color pigments, 4th ed. Alexandria, Virginia: Color Pigments Manufacturers Association, Inc. (2010), str. 24.
- [14] Cordoncillo E., del Río D., Carda J., Llusar M., Escribano P.: J. Eur. Ceram Soc. 18 (1998) 1115.
- [15] Farel X., Vanderperre A., Colomban P.: J. Raman Spectrosc. 34 (2003) 290.
- [16] Harisanov V., Pavlov R.S., Marinova I.T., Kozhukharov V., Carda J.B.: J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 429.
- [17] Hyun-Soo L., Byung-Ha L.: J. Korea Ceram. Soc. 46 (2009) 405.
- [18] Hajjaji W., Costa C., Zanelli C., Ribeiro M.J., Seabra M.P., Dondi M., Labrincha J.A.: J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 753.
- [19] Havlík M.R.: Diplomová práce, Univerzita Pardubice, Pardubice (2014).
- [20] Grulichová M.: Diplomová práce, Univerzita Pardubice, Pardubice (2015).
- [21] Šulcová P.: Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení, Pardubice (2008).