

VLIV ZPŮSOBU PŘÍPRAVY NA PIGMENTOVĚ–APLIKAČNÍ VLASTNOSTI SMĚSNÉHO OXIDICKÉHO PIGMENTU $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{CeNbO}_7$

Kateřina TĚŠITELOVÁ, Petra ŠULCOVÁ, Martina ŠNAJDAROVÁ

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

Úvod

V současné době dochází k výraznému nárůstu poptávky po barevných pigmentech obzvláště v oblasti keramiky, nátěrových hmot, plastů a stavebnictví. V 90. letech minulého století došlo ke změně legislativního rámce pro výrobu a použití pigmentů, a tak se z důvodu ekologické nepřijatelnosti stala celá řada anorganických pigmentů nevyhovujícími. Komerčně používané žluté pigmenty PbCrO_4 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ a CdS obsahují těžké kovy, a proto jsou z hlediska ochrany životního prostředí a zdraví jedinců nevyhovující [1]. Rostoucí spotřeba pigmentů a vyvíjený tlak na výrobu ekonomicky přijatelných pigmentů vede ke studiu nových kvalitních a ekonomicky zajímavých sloučenin.

Studovaný směsný oxidický pigment na bázi Bi-Zn-Ce-Nb lze zařadit mezi sloučeniny s kubickou pyrochlorovou strukturou. Tato krystalická struktura, zapsaná ve tvaru $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ se čtyřmi krystalograficky neekvivalentními druhy atomů A, B, O a O', je uspořádána do vzájemně propojených AO_8 a BO_6 polyedrů. Pyrochlorové sloučeniny mají širokou škálu substitučních možností, které se mohou uplatňovat na místech příslušejících kationtů A i B. Na místě A kationtů se mohou nacházet jednomocné alkalické kovy, dvojmocné kovy alkalických zemin, trojmocné prvky vzácných zemin či přechodné kovy jako Bi^{3+} a Pb^{2+} . B kationty mohou být tvořeny čtyřmocnými, pětimocnými či šestimocnými ionty přechodných kovů. Stabilita pyrochlorové struktury silně závisí na poměru poloměru kationtu A a B čili r_A/r_B . Existuje jistá horní hodnota poměru těchto dvou poloměrů, která určuje hranici stability sloučenin s pyrochlorovou strukturou ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{Fd}3\text{m}$), a spodní hranice, pod níž již vzniká struktura fluoritového typu (AO_2 , $\text{Fm}3\text{m}$) [2, 3].

Cílem této práce bylo prozkoumat barevné možnosti směsného oxidického pigmentu typu $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{CeNbO}_7$, věnovat pozornost vlivu různého způsobu přípravy a teploty kalcinace na pigmentově–aplikační vlastnosti tohoto práškového materiálu.

Experimentální část

Směsný oxidický pigment $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{CeNbO}_7$ byl připraven klasickou keramickou metodou (KKM) založenou na reakci v tuhé fázi a keramickou metodou s využitím suché (SM) a mokré mechanické aktivace (MM). Jako výchozí práškové suroviny byly použity oxid bismutitý Bi_2O_3 (99,8%, Lachema Pliva, a.s., ČR), oxid zinečnatý ZnO (>99%, The Shepherd Color Company, USA), oxid ceričitý CeO_2 (99,9%, ML-Chemica, ČR) a oxid niobičný Nb_2O_5 (99,8%, Bochemie, a.s., ČR). Výchozí suroviny v množstvích určených stechiometrií reakce byly homogenizovány v porcelánové třecí misce. V případě metod využívající mechanické aktivace byla reakční směs po důkladné homogenizaci převedena do achátových mlecích misek s obsahem kulových mlecích těles o průměru 10 mm.

Při využití metody mechanické aktivace dochází vlivem rázů mlecích těles a vlivem třecích sil k lokálnímu nárůstu teploty v blízkosti zrn reakční směsi. Tím dochází k jisté aktivaci reaktantů a vlastní syntéza pak může probíhat efektivněji. Mechanoaktivace reakčních směsí probíhala v planetárním mlýnu Pulverisette 5 (FRITSCH GmbH, Německo) po dobu 5 hodin s rychlostí 200 otáček za minutu (v případě mokré mechanoaktivace s přídavkem roztoku ethanol–voda 1:1 obj. %). Po mechanické aktivaci byla směs převedena do korundových kelímků a postupně kalcinována v elektrické laboratorní peci v teplotním intervalu 850–1050 °C s krokem 50 °C (s rychlostí ohřevu 10 °C/min a výdrží 2 hodiny na maximální teplotě).

Pro posouzení barevnosti a krycích schopností připraveného pigmentu byla provedena tzv. stahovací zkouška. K přibližně 1 g rozetřeného pigmentu bylo přidáno 1,5 ml akrylátového disperzního laku. Systém byl pomocí tloučku zhomogenizován až do vytvoření husté pasty schopné tečení. Pasta byla převedena pomocí ocelové špachtle na lesklý bílý papír a pomocí Birdova aplikátoru (o šířce štěrbin 100 µm) rozetřena po celé ploše papíru. Tím se vytvořila hladká vrstva nátěrového filmu. Po vyschnutí za laboratorní teploty na vzduchu byl získán nátěr v tzv. plném tónu.

Měření barevnosti vzorků nátěrů bylo realizováno pomocí spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA), který poskytuje hodnoty spektrálních dat i trichromatických hodnot. Pro naše účely měření byl využíván kolorimetrický prostor CIE $L^*a^*b^*$, hodnoty 10° pozorovatele, geometrie měření d/8° a normalizované denní světlo D65. Prostor stejných barevných diferencí CIE $L^*a^*b^*$ je popsán barevnými souřadnicemi a^* (diference mezi zelenou a červenou) a b^* (diference mezi modrou a žlutou). Hodnota L^* (jasová složka) vystihuje světlost či tmavost barvy a nabývá hodnot od 0 (černá) do 100 (bílá). Ke kompletnímu popisu barvy je vedle již uvedených barevných souřadnic používána tzv. sytost S , která je dána dle vzorce: $S = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ a také barevný odstín H° , jenž je definován podle následujícího vztahu: $H^\circ = \arctan b^*/a^*$. Barevný odstín H° má pro červenou barvu hodnotu 350–35°, pro oranžovou 35–70° a pro žlutou 70–105°.

Velikost částic připraveného směsného oxidického pigmentu byla z hlediska velikosti a distribuce jeho velikosti měřena přístrojem MasterSizer 2000/MU (Malvern Instruments Ltd., VB), který vyhodnocuje velikost částic pomocí tzv. červeného světla (He-Ne laser) o vlnové délce 633 nm a tzv. modrého světla (laserová dioda) o vlnové délce 466 nm. Pro vlastní měření bylo naváženo 0,2–0,5 g vzorku pigmentu, který byl upraven na kapalnou disperzi rozptýlením ve 40 ml difosforečnanu tetrasodného (o koncentraci 0,15 g/l) použitím ultrazvukového generátoru po dobu 2 minut. Poté byla disperze dávkována do roztoku 800 ml destilované vody obsahující 4,8 ml difosforečnanu tetrasodného (o koncentraci 3 g/l). Vhodnou koncentraci vzorku pigmentu v dispergační kapalině vyhodnotil přístroj automaticky. Disperze kapaliny se vzorkem byla přiváděna do měřící cely, kde probíhalo vlastní měření, a to ve třech cyklech po 24 s [4].

Výsledky a diskuze

Hlavní pozornost byla věnována hodnocení barevných vlastností směsného oxidického pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{CeNbO}_7$ [5]. Barevné vlastnosti vzorků připravených klasickou keramickou metodou jsou uvedeny v tabulce 1. Práškový materiál aplikovaný do organického pojivového systému v plném tónu je charakteristický žlutou až žlutě-oranžovou barvou. V celém teplotním rozsahu se pigment

vyznačuje kladnými hodnotami barevné souřadnice a^* , jež leží v intervalu 1,87–17,76. Výjimkou je vzorek vypálený při 900 °C, jehož hodnota barevné souřadnice a^* je záporná (-1,85), a tudíž jako jediný má ve výsledné barvě nepatrný příspěvek zeleného tónu. Z tabulky 1 je také patrné, že s rostoucí teplotou kalcinace roste žlutý odstín pigmentu (barevná souřadnice b^* od 41,50 do 56,32) i sytost (S od 41,54 do 59,05). Opačný trend se zvyšující se teplotou výpalu, tzn. pokles svých hodnot, zaznamenává jasová složka L^* (86,49–74,14), a proto pigment při 1050 °C lze charakterizovat nejtmavším žlutě–oranžovým odstínem. Stejně tak i barevný odstín H° , který leží v intervalu od 87,42 do 72,50.

Tab. 1: Vliv teploty kalcinace na barevné vlastnosti směsného oxidického pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{CeNbO}_7$ připraveného klasickou keramickou metodou

T [°C]	L^*	a^*	b^*	S	H°
850	86,49	1,87	41,50	41,54	87,42
900	89,28	-1,85	45,07	45,11	92,35
950	87,37	3,14	51,35	51,45	86,50
1000	78,08	12,54	50,21	51,75	75,98
1050	74,14	17,76	56,32	59,05	72,50

Klasický keramický způsob s využitím suché mechanoaktivace způsobil v celém teplotním rozsahu nepatrný nárůst červeného odstínu ve výsledné barvě pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{CeNbO}_7$ (Tab. 2). Tomu odpovídají hodnoty barevné souřadnice a^* v rozsahu od 7,32 do 15,17. Tato metoda přípravy studovaného směsného oxidického pigmentu pozitivně ovlivnila hodnoty L^* , které se pohybují v intervalu 84,17–72,09 a tudíž vzorky poskytují tmavší odstín oproti předchozí metodě přípravy pigmentu. V důsledku výraznějšího poklesu hodnot H° (80,40–71,63) vykazují vzorky pigmentu s rostoucí teplotou kalcinace oranžový odstín.

Tab. 2: Vliv teploty kalcinace na barevné vlastnosti směsného oxidického pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{CeNbO}_7$ připraveného klasickou keramickou metodou s využitím suché mechanoaktivace

T [°C]	L^*	a^*	b^*	S	H°
850	84,17	7,32	43,28	43,89	80,40
900	83,70	8,01	44,40	45,12	79,77
950	80,82	10,59	46,72	47,91	77,23
1000	78,19	14,03	50,58	52,49	74,50
1050	72,09	15,17	45,67	48,12	71,63

Třetí použitý způsob syntézy pigmentu – klasická keramická metoda s využitím mokré mechanické aktivace nepřinesla příliš velké barevné rozdíly v porovnání s mechanoaktivací za sucha (Tab. 3). Nicméně při nejnižší teplotě 850 °C byla získána záporná hodnota barevné souřadnice a^* = -0,33. Barevná souřadnice b^* leží v intervalu od 40,43 do 50,18. Při nejvyšší teplotě výpalu bylo dosaženo nejtmavšího (L^* = 71,79) oranžového odstínu (H° = 69,90) ze všech zvolených způsobů syntéz pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{CeNbO}_7$.

Tab. 3: Vliv teploty kalcinace na barevné vlastnosti směsného oxidického pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{CeNbO}_7$ připraveného klasickou keramickou metodou s využitím mokré mechanoaktivace

T [°C]	L^*	a^*	b^*	S	H°
850	89,86	-0,33	40,43	40,43	90,47
900	86,61	3,57	44,16	44,30	85,38
950	82,67	8,47	47,73	48,48	79,94

1000	78,66	11,64	50,18	51,51	76,94
1050	71,79	17,60	48,10	51,22	69,90

V tabulce 4 jsou uvedeny výsledky měření distribuce velikosti pigmentových částic. Střední velikost pigmentových částic d_{50} je velmi důležitým parametrem, který předurčuje aplikační použití pigmentů v různých oblastech (např. keramický průmysl, nátěrové hmoty a plasty, stavební hmoty, metalurgie, elektrotechnika, atd.). Pro aplikaci pigmentů do organických pojiv a plastů by měla být d_{50} menší než 2 μm . Směsný oxidický pigment $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{CeNbO}_7$ připravený klasickou keramickou metodou (KKM) poskytuje d_{50} v intervalu od 3,1 do 9,2 μm s rostoucí teplotou výpalu. U keramické metody s využitím suché mechanoaktivace (SM) nastal pokles střední velikosti pigmentových částic d_{50} , která se pohybuje v rozsahu 2,0–6,8 μm . Nejnižší interval hodnot $d_{50} = 1,5\text{--}5,7$ μm poskytuje metoda syntézy pigmentu s využitím mokré mechanoaktivace (MM).

Tab. 4: Vliv teploty kalcinace na střední velikost pigmentových částic d_{50} [μm] směsného oxidického pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{CeNbO}_7$ připraveného klasickou keramickou metodou (KKM), keramickou metodou s využitím suché (SM) a mokré mechanické aktivace (MM)

T [°C]	KKM	SM	MM
850	3,1	2,0	1,5
900	3,5	2,1	1,9
950	3,8	2,4	2,1
1000	4,6	3,8	3,0
1050	9,2	6,8	5,7

Závěr

Cílem práce bylo prozkoumat pigmentově–aplikační vlastnosti směsného oxidického pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{CeNbO}_7$ v závislosti na použitém způsobu přípravy a vzrůstající kalcinační teplotě. Vedle koloristických vlastností byla vyhodnocena i distribuce velikosti pigmentových částic. Objektivně byla zhodnocena kvalita syntetizovaných vzorků. V neposlední řadě byly ověřeny aplikační vlastnosti sloučeniny v organickém pojivovém systému v plném tónu.

Prozkoumáním barevných možností vzorků připravených klasickou keramickou metodou lze konstatovat, že takto připravený pigment poskytuje v celém rozsahu kalcinační řady sytý žlutý až žlutě–oranžový odstín. Syntézy s využitím suché a mokré mechanické aktivace posouvají barevný odstín pigmentu do oranžové oblasti. Nejzajímavějších odstínů bylo dosaženo při nejvyšších teplotách výpalu, tj. 1050 °C a zejména v případě použití mokré mechanoaktivace, kdy byla získána sytá oranžová barva pigmentu v důsledku nízké hodnoty jasové složky ($L^* = 71,79$), barevného odstínu ($H^\circ = 69,90$) a vysoké hodnoty sytosti ($S = 51,22$). Střední velikost pigmentových částic d_{50} , která byla proměřena u všech připravených vzorků pigmentu $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{CeNbO}_7$, se pohybuje v rozmezí pro KKM $d_{50} = 3,1\text{--}9,2$ μm , pro SM $d_{50} = 2,0\text{--}6,8$ μm a pro MM $d_{50} = 1,5\text{--}5,7$ μm . V případě použití studovaného pigmentu do nátěrových hmot by tedy byla nutná úprava velikosti částic mletím.

Závěrem lze konstatovat, že připravený směsný oxidický pigment $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{CeNbO}_7$ poskytuje v případě použití všech tří zvolených metod syntézy zajímavý žlutý, žlutě–oranžový až oranžový odstín a je tudíž vhodným kandidátem pro pigmentářské aplikace.

Tato práce vznikla za podpory IGA Univerzity Pardubice SGS_2016_014.

LITERATURA

- [1] Buxbaum G., Pfaff G.: Industrial inorganic pigments, 3rd ed., Weinheim: Wiley; 2005.
- [2] Wuensch B. J., Eberman K. W. J.: Order–disorder phenomena in A(2)B(2)O(7) pyrochlore oxides, Minerals Metals and Materials Society, 52 (2000) 19–21.
- [3] Zhou Q., Blanchard P. E. R., Kennedy B. J., Ling Ch. D., Liu S., Avdeev M., Aitken J. B., Tadich A., Brand H. E. A.: Diffraction and spectroscopic study of pyrochlores $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, Journal of Alloys and Compounds, 589 (2014) 425–430.
- [4] Šulcová P., Dohnalová Ž.: Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení, Univerzita Pardubice, 1. vydání, 2015.
- [5] Šnajdarová M.: Směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Zn-Ce-Nb, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, 2016.