

VLIV SUROVIN NA VLASTNOSTI PIGMENTŮ

$\text{Ba}(\text{Sn}_{0,8}\text{Tb}_{0,1}\text{M}_{0,1})\text{O}_3$

Petra Luňáková, Miroslav Trojan, Jana Luxová a Jakub Trojan

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,
Doubravice 41, 532 10 Pardubice, +420 466 037 181, LunakovaPetra@email.cz*

Abstrakt

Byly připraveny bílé a žluté pigmenty na základě směsi oxidu SnO_2 s BaCO_3 a BaSO_4 . Do směsi pro syntézu pigmentů byl přidáván také Tb_4O_7 a sloučeniny poskytující ionty Ti^{4+} (případně Zr^{4+}). Pigmenty byly získány klasickým způsobem vypalováním práškových výchozích směsí při teplotě 1300, 1400, 1500, 1600 °C. Poté aplikovány do organického pojiva. Barevné vlastnosti těchto produktů byly měřeny v barevném prostoru CIE $L^*a^*b^*$ ve viditelné oblasti světla.

Klíčová slova: vysokoteplotní anorganické pigmenty; žluté pigmenty; BaSnO_3 ; BaTiO_3

Úvod

Současným zájmem výrobců pigmentů je syntetizovat stabilnější produkty, které mají intenzivnější barevný tón a zároveň splňují požadavky technologicko-aplikační a environmentální [1].

V dnešní době se používané pigmenty hodnotí nejen z hlediska termické a chemické stability či barevného odstínu, ale i z hlediska možné kontaminace životního prostředí, v němž se pigmenty nacházejí, a to především těžkými kovy. Mezi dosud nejpoužívanější žluté, oranžové a červené pigmenty se řadí chromové pigmenty, jejichž základem jsou z chemického hlediska chromany olovnaté. Dalšími v tomto smyslu nevhodnými pigmenty jsou žluté až červené sulfid-selenidy kadmáté. Jsou proto hledány nové anorganické pigmenty, které eliminují použití těžkých kovů, a jenž by svojí barevností i ostatními pigmentovými vlastnostmi dosavadní žluté a oranžové pigmenty nahradily. Za takové sloučeniny lze označit látky, jejichž podstatou je BaSnO_3 , u kterého lze vhodným dopováním, zejména lanthanoidy, docílit výrazné změny barevných vlastností a také zvýšené termické stability.

Keramické pigmenty jsou práškové anorganické látky s pigmentovými vlastnostmi a s vysokou termickou stabilitou a chemickou odolností. Právě tyto dvě vlastnosti je řadí do skupiny speciálních anorganických pigmentů. Musí být také barevně stabilní během výpalu glazury a také vůči roztaveným sklovinám a musí dobře odolávat atmosféře ve vypalovacích, glazovacích a smaltových pecích. Keramické pigmenty se často, označují jako „barvítka“, protože jejich hlavním úkolem je vybarvovat nebo krýt prostředí, do kterého jsou dispergovány. Jsou připravovány v práškové mikrokrytalické podobě odpovídající svou krystalovou strukturou minerálům a to tak, aby byly barevné, což znamená, aby obsahovaly vhodné příměsi (v podobě poruch v krystalové mřížce) tzv. chromofory, nebo aby některá jejich složka byla nahrazena jinou [2].

Materiál a metody

Klasickým způsobem byly připraveny pigmenty typu $\text{Ba}(\text{Sn}_{0,8}\text{Tb}_{0,1}\text{M}_{0,1})\text{O}_3$ kde $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$. Jako výchozí suroviny byly použity BaCO_3 (případně BaSO_4), SnO_2 , Tb_4O_7 . Jako suroviny obsahující titan byly použity TiO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zirkoniové ionty byly použity ve formě ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZrSiO_4 . Obecné stechiometrické rovnice jsou uvedeny níže (příklad TiO_2).





Všechny pigmenty byly připraveny klasickým suchým způsobem, tj. reakcí v tuhé fázi. Jednotlivé navážky výchozích surovin byly vypočítány podle uvedených stechiometrických rovnic, kdy se vycházelo z potřebného množství konečného produktu, které činilo 20 g. Použité suroviny byly ve formě jemného prášku, a proto je nebylo nutné mlít ve vibračním mlýnu. Navažovány byly s přesností na dvě desetinná místa.

Výchozí suroviny byly homogenizovány v porcelánové třecí misce a následně rozděleny do korundových kelímků a podrobeny výpalu v elektrické peci při teplotách 1300, 1400, 1500, 1600 °C po dobu 3 hodin s rychlostí náběhu teploty 10 °C/min. Pigmenty obsahovaly na první pohled hrubší částice, proto byly po vychladnutí ještě důkladně roztírány v porcelánové třecí misce.

Pro zjištění barevnosti a krycí schopnosti pigmentů byla použita stahovací zkouška. Tato zkouška využívá pouze jednoduchého nástroje a poskytuje přijatelné výsledky. V případě plného tónu se na vahách odvážílo 1 g pigmentu, který se jemně rozetřel v achátové misce. Poté se přidalo přibližně 2 cm³ akrylátového disperzního laku. Pomocí tloučku se pigment spolu s pojivem převedl na pastu, která byla hustá, avšak schopná tečení. Následně se pasta přenesla ocelovou špachtlí na neabsorbující bílý lesklý papír na jeho horním okraji. Tažením Birdova aplikátoru o šířce 100 µm přes pastu dolů ve směru papíru došlo k vytvoření hladké rovné vrstvy nátěrové hmoty. Takto připravený nátěrový film se nechal schnout na vzduchu 1–2 hodiny. Poté se takto připravené nátěry proměřily na spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA). Průměr měřicího otvoru je 9 mm a geometrie měření d/8°. Měření vzorky byly tedy osvětlovány difúzně a pozorovány pod úhlem nepřesahujícím 8° od kolmice. Jako bílé smluvní světlo bylo využíváno mezinárodně doporučené normalizované denní světlo označené D 65. Pro toto měření byl zvolen kolorimetrický prostor CIEL*a*b*.

K měření distribuce velikosti částic byl použit přístroj Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments, VB). Jedná se o kompaktní a vysoce integrovaný laserový měřicí systém pro analýzu velikosti částic. Tento přístroj využívá rozptylu dopadajícího světla na částicích a umožňuje vyhodnotit měřený signál buď na základě Mieho rozptylu, nebo Fraunhoferova ohybu. Velikost částic byla vyhodnocována pomocí He-Ne laseru a druhého pomocného zdroje.

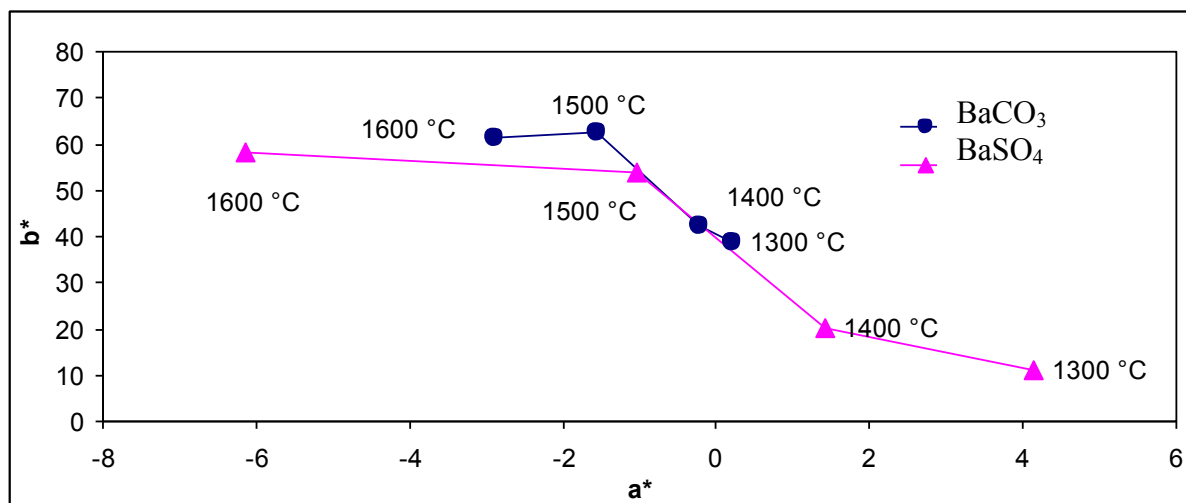
Výsledky a diskuse

Tabulka 1. Vliv teploty výpalu na barevné souřadnice Ba(Sn_{0,8}Tb_{0,1}Ti_{0,1})O₃ připravených syntézou v tuhé fázi z BaCO₃ a TiO₂, (respektive BaSO₄ a TiO₂)

T/°C	BaCO ₃			BaSO ₄		
	L*	S	H ⁰	L*	S	H ⁰
1300	80,50	42,78	81,99	90,34	9,63	87,08
1400	91,80	56,31	82,76	103,79	12,56	95,12
1500	81,99	56,72	79,99	85,30	59,89	84,53
1600	80,66	59,41	82,23	85,29	70,52	84,04

Klasickou keramickou metodou byly připraveny pigmenty typu Ba(Sn_{0,8}Tb_{0,1}M_{0,1})O₃, kdy jako výchozí suroviny byly použity uhlíkatý barnatý (případně síran barnatý) a oxid titaničitý (a včetně dalších surovin SnO₂, Tb₄O₇). Z tabulky 1 je patrné, že při použití uhlíkatého barnatého, jako výchozí suroviny, dochází ke zvyšování hodnoty sytosti S. Hodnoty jasu L* a barevný odstín H⁰ nevykazují žádnou změnu. Lze pouze říci, že pigmenty mají vysokou hodnotu jasu L* a barevný odstín H⁰ se nachází ve žluté oblasti. Síran barnatý má především vliv na výrazné zvýšení hodnoty sytosti S. Barevná souřadnice jasu L* a

hodnota barevného odstínu H^0 opět nevykazují žádnou změnu. Lze říci, že hodnoty jasu L^* jsou vysoké a barevný odstín H^0 se nachází ve žluté oblasti.



Obr. 1. Závislost pravoúhlé barevné souřadnice b^* na a^* pigmentů připravených z oxidu zirkoničitého a uhličitanu barnatého (případně síranu barnatého).

Ze závislosti je patrné (Obr. 1), že u pigmentů připravených ze síranu barnatého a oxidu zirkoničitého dochází k výrazné změně pravoúhlých barevných souřadnic. Barevná souřadnice a^* se přesouvá z kladných hodnot do záporných hodnot, tzn. dochází k přesunu z červené oblasti do zelené. U barevné souřadnice b^* dochází k výraznému zvýšení její hodnoty, ale stále zůstává ve žluté oblasti (kladné hodnoty). Uhličitan barnatý nevykazuje tak výrazné změny. Přesto z grafu vyplývá, že zvýšením teploty dochází ke zvýšení hodnoty barevné souřadnice b^* a ke snížení hodnoty barevné souřadnice a^* .

Tabulka 2. Vliv teploty výpalu na velikost částic pigmentů $Ba(Sn_{0,8}Tb_{0,1}Ti_{0,1})O_3$ připravených syntézou v tuhé fázi z $BaCO_3$ a TiO_2 .

T/°C	$d_{10}/\mu m$	$d_{50}/\mu m$	$d_{90}/\mu m$
1300	0,52	2,54	10,76
1400	1,14	7,48	28,84
1500	3,99	14,61	37,95
1600	3,54	16,87	56,06

Z tabulky 2 je vliv teploty výpalu prokazatelný. Se zvyšující se teplotou se zvyšuje střední velikost částic $d_{50}/\mu m$. Možnou příčinou může být vytváření shluků částic. Vzhledem k aplikovatelnosti do keramické glazury lze konstatovat, že většina pigmentů splňuje požadovaný interval (cca 5 – 15 μm). Pigment vypálený při teplotě 1600 °C tuto podmínku mírně nesplňuje, a proto by bylo vhodné dále sledovat vliv mletí na velikost částic pigmentu.

Tabulka 3. Vliv použité titaničité suroviny na velikost částic pigmentů $Ba(Sn_{0,8}Tb_{0,1}Ti_{0,1})O_3$ připravených syntézou v tuhé fázi z $BaCO_3$ (eventuálně $BaSO_4$) a vypálených při teplotě 1500 °C.

	$BaCO_3$			$BaSO_4$		
	$d_{10}/\mu m$	$d_{50}/\mu m$	$d_{90}/\mu m$	$d_{10}/\mu m$	$d_{50}/\mu m$	$d_{90}/\mu m$
TiO_2	1,35	8,20	26,89	3,82	12,09	27,82
$Na_2Ti_4O_9$	1,81	9,52	32,36	3,93	15,65	43,38
$TiOSO_4 \cdot 2H_2O$	1,32	7,63	28,23	4,56	16,50	50,54

Z tabulky 3 vyplývá, že pigmenty připravené z uhličitanu barnatého a titaničitých surovin splňují podmínku aplikovatelnosti do keramické glazury. Pigmenty připravené ze síranu barnatého tuto podmínku splňují pouze v případě pigmentu připraveného z oxidu titaničitého. Proto bude další výzkum zaměřen na snížení velikosti částic mletím pigmentů připravených ze síranu barnatého.

Závěr

Klasickou keramickou metodou byly připraveny pigmenty typu $\text{Ba}(\text{Sn}_{0,8}\text{Tb}_{0,1}\text{Ti}_{0,1})\text{O}_3$, které měly zajímavé zbarvení ve škále od bílé přes světle žlutou až středně žlutou. Barevně vynikly všechny pigmenty vypálené při teplotě od 1400 ° C a výše. Teplota 1300 ° C byla příliš nízká na dostatečné proreagování výchozích komponent a vznikaly pouze bílé pigmenty. Pigmenty připravené z uhličitanu barnatého vytváří jasnější žluté odstíny než při použití síranu barnatého.

Poděkování

Tato práce je podporována IGA Univerzity Pardubice (SGFChT04).

Literatura

[1.] MARINOVA, Y. HOHEMBERGER, J.M. CORDONCILLO, E. ESCRIBANO, P. CARDA, J.B. *Study of solid solutions, with perovskite structure, for applications in the field of the ceramic pigments*. Journal of the European Ceramic Society, 2003, roč. 23, s. 213.

[2.] TROJAN, M. KALENDA, P. ŠOLC, Z. *Technologie anorganických pigmentů*. Univerzita Pardubice, 1991. 221 stran, s. 3. ISBN 80-85113-39-2.

Abstract

White and yellow pigments based on SnO_2 with BaCO_3 and BaSO_4 were prepared. Mixtures for pigments synthesis were supplemented with Tb_4O_7 and Ti^{4+} ions (alternatively Zr^{4+}). Pigments were obtained by conventional method by calcinating at 1300, 1400, 1500, 1600 °C and were further applied into organic matrix. Colour properties of the starting materials were measured in colour space CIE $L^*a^*b^*$ in the visible light spectrum.