

# Badanie wpływu wybranych tlenków metali na możliwość modyfikacji barwy ceramicznej farby purpurowej

MGR INŻ. ANNA KARAS, DR INŻ. DANUTA CHMIELEWSKA,  
MGR INŻ. BARBARA SYNOWIEC

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

## WPROWADZENIE

Purpura Kasjusza, znana od czasów starożytnego Egiptu, to koloidalne złoto barwy czerwonej osadzone na odpowiednim nośniku. Metodę produkcji koloidalnego kompleksu z chlorku złota (III) i wodorotlenku cyny (II) stosowano już w II-giej połowie XVII w. W Polsce właścicielem Patentu [1] opisującego sposób otrzymywania Purpury Kasjusza jest Mennica Państwowa. Pigmentem Purpury Kasjusza barwiono wglębnie szkło, nadając mu barwę rubinową. W zależności od warunków prowadzenia procesu otrzymywania szkła z udziałem Purpury Kasjusza może ono być jasnożółte, różowe lub purpurowe. Decyduje o tym wielkość cząstek złota [2]. Dla klasycznej purpury wielkość osadzanych na nośniku cząstek złota powinna się zawierać w przedziale 25–30 nm, powyżej 30 nm uzyskuje się odcienie fioleto. Efekt barwy zanika dla cząstek większych niż 100 nm. Odcienie czerwono-pomarańczowe uzyskuje się przy wielkościach cząstek 12–15 nm. Wielkość cząstek uzyskiwanych w trakcie strącania koloidalnego złota zależy głównie od stężenia reagentów, z których powstają cząstki złota i warunków, w których zachodzi strącanie m.in. rodzaj nośnika i jego rozwinięcie powierzchni [3]. Koniec XVIII w. przynosi zmiany w zdobieniu zarówno szkła, jak i ceramiki. Pojawiają się farby, którymi do dnia dzisiejszego maluje się dekoracje na powierzchni wyrobów i utrwała w procesie wypalania.

Ceramiczna farba purpurowa składa się z pigmentu nieorganicznego Purpury Kasjusza i odpowiednio dobranej topnika. Farba znajduje szerokie zastosowanie w zdobieniu porcelany zarówno w technice malarskiej, jak i w technice sitodruku pośredniego (kalki ceramicznej).

Aktualnie na rynku polskim dostępne są farby purpurowe pochodzące z importu. O ich zastosowaniu decyduje czynnik ekonomiczny. Uznano za celowe wykonanie badań wskazujących na możliwość modyfikacji barwy podstawowej farby purpurowej w kierunku otrzymywania różnych odcieni od purpury do fioleto. We współpracy z Mennicą Metale Szlachetne S.A. wytworzono farbę purpurową stanowiącą wzorzec w prowadzonych dalej badaniach. Mennica wytworzyła Purpurę Kasjusza na nośnikach przekazanych przez ICiMB, a następnie zespół ICiMB wykonał farbę purpurową. Farba spełniała wymagania odporności chemicznej i warunki aplikacyjne.

Badania omawiane w niniejszej publikacji miały na celu ustalenie wpływu domieszek tlenków metali na możliwość uzyskiwania różnych odcieni barwy purpurowej i fioletovej. Wyroby z dekoracją w tej kolorystyce należą do wyrobów najwyższej jakości.

Celem publikacji jest przekazanie informacji skierowanej szczególnie do projektantów i technologów tworzących nowe dekoracje, które przez indywidualny dobór kolorystyki mogą być wyróżnikiem producenta na bogatym rynku wyrobów ceramicznych.

## SŁOWA KLUCZOWE

purpura Kasjusza, ceramiczna farba purpurowa, barwa, tlenek srebra, tlenek chromu, tlenek miedzi, tlenek indu, tlenek itru, tlenek kobaltu

## KEYWORDS

Purple of Cassius, ceramic purple colour, colour, silver oxide, chromium oxide, cupric oxide, indium oxide, yttrium oxide, cobaltic oxide

mgr inż. Anna Karas



Absolwentka Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Obecnie zajmuje się technologią wytwarzania i kontrolą jakości farb ceramicznych w Zakładzie Doświadczalnym Środków Zdobniczych Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

e-mail: a.karas@icimb.pl

## STRESZCZENIE

Ceramiczna farba purpurowa składa się z pigmentu nieorganicznego Purpury Kasjusza i odpowiednio dobranej topnika. Farba znajduje szerokie zastosowanie w zdobieniu porcelany zarówno w technice malarskiej, jak i w technice sitodruku pośredniego (kalki ceramicznej). Przeprowadzone badania miały na celu ustalenie wpływu domieszek tlenków metali na możliwość uzyskiwania różnych odcieni barwy purpurowej i fioletovej.

Do ceramicznej farby purpurowej na bazie bezołowiowego topnika, na różnych etapach jej wytwarzania, dodawano następujące tlenki metali: tlenek srebra  $Ag_2O$ , tlenek chromu  $Cr_2O_3$ , tlenek miedzi  $CuO$ , tlenek indu  $In_2O_3$ , tlenek itru  $Y_2O_3$ , tlenek kobaltu  $Co_3O_4$  i określano parametry barwy  $L^*a^*b^*$  uzyskanych farb w stosunku do farby wzorcowej, bez żadnych dodatków. W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że stosując domieszki tlenkami metali na różnych etapach wytwarzania farby purpurowej, można uzyskać różne odcienie purpury i fioleto, a przy modyfikacji barwy farby ważny jest również etap dodawania domieszek.

## SUMMARY

**Examination of selected metal oxides' effect on the possibility of modifying the color of purple ceramic paint**

Ceramic purple colour consists of Purple of Cassius inorganic pigment and properly chosen flux. The colour is widely used for decoration of porcelain both in painting technique as well as in technique of indirect screen printing (decal). The aim of the carried out tests was to settle influence of metal oxides' admixtures upon possibility of obtaining various shades of purple and violet colour. The following metal oxides were being added to the ceramic purple colour on the base of its leadless flux, at various stages of its manufacturing: silver oxide  $Ag_2O$ , chromium oxide  $Cr_2O_3$ , cupric oxide  $CuO$ , indium oxide  $In_2O_3$ , yttrium oxide  $Y_2O_3$ , cobaltic oxide  $Co_3O_4$ , and parameters of colour  $L^*a^*b^*$  of the obtained colours were defined comparing to the pattern colour, without any admixtures. As the result of the carried out tests it was shown, that performing admixtures of metal oxide at different stages of purple colour's manufacturing, various shades of purple and violet can be obtained, and during modification of colour the stage of admixtures' addition is important as well.

## OPIS PRZEDMIOTU BADAŃ I ZASTOSOWANYCH METOD BADAWCZYCH

Przedmiotem badań była ceramiczna farba purpurowa składająca się z bezolowiowego topnika oraz 20% wag. pigmentu Purpury Kasjusza o zawartości 5,5% wag. złota Au.

Parametry charakteryzujące topnik to:

- temperatura punktu rogow (mięknienia) 635°C, temperatura punktu półkuli 740°C,
- współczynnik rozszerzalności cieplnej  $WRC 62,9 \times 10^{-7} / ^\circ C$ ,
- rozkład ziarnowy:  $D(v,0.5) 4,32 \mu m$ ,  $D(v,0.9) 13,87 \mu m$ .

Badania wpływu wybranych związków metali na zmianę barwy prowadzono na etapie:

1. strącania pigmentu Purpury Kasjusza [1, 4],
2. dodatku tlenku do pigmentu Purpury Kasjusza na etapie syntezy farby,
3. dodatku tlenku do gotowej farby.

Do syntezy pigmentu (1 etap badań) udało się wprowadzić jedynie jony srebra i chromu stosując chemicznie czyste sole:  $AgNO_3$  i  $CrCl_3$ . Domieszki soli czy tlenków innych metali (również tlenków srebra i chromu) powodowały powstawanie żelowych wodorotlenków, które uniemożliwiały efektywną filtrację zawiesiny pigmentu [4].

Jako domieszki do 2-go i 3-go etapu badań zastosowano chemicznie czyste tlenki metali: tlenek srebra  $Ag_2O$ , tlenek chromu  $Cr_2O_3$ , tlenek miedzi  $CuO$ , tlenek indu  $In_2O_3$ , tlenek itru  $Y_2O_3$  i tlenek kobaltu  $Co_3O_4$ . Ze względu na dodatki metali w postaci soli do etapu strącania pigmentu, wszystkie dodatki tlenków metali w dalszych badaniach zostały przeliczone jako dodatek pierwiastkowy [w % wag.] w stosunku do ilości pigmentu Purpury Kasjusza.

Badania zmian barwy prowadzono przyjmując jako wzorec farbę, w której Purpura Kasjusza zawierała wyłącznie koloidalne złoto Au i do której nie wprowadzono żadnych domieszek.

Dla oceny efektu zmian kolorystycznych określano parametry barwy poszczególnych próbek farb w układzie CIE  $L^*a^*b^*$  oraz różnice barwy  $\Delta E^*$  pomiędzy daną próbką a próbką przyjętą za wzorec. Pomiary prowadzono przy pomocy spektrofotometru LabScan XE f-my Hunter Lab o geometrii  $45^\circ/0$ , w oświetleniu D65 w warunkach obserwacji  $10^\circ$ , z zastosowaniem szczeliny pomiarowej  $1,0''$ . W płaskim układzie współrzędnych  $a^*b^*$ , gdzie środkiem układu są wartości  $a^*b^*$  próbki wzorcowej, generowana jest elipsa pola tolerancji barwy, wewnątrz której różnice barwy są niedostrzegalne dla przeciętnego obserwatora. Obszar tolerancji jest wyznaczony również na osi jasności  $L^*$ , gdzie punkt zerowy stanowi wartość  $L^*$  próbki wzorcowej.

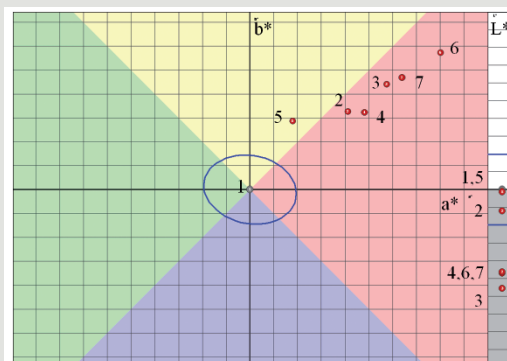
Próbki do pomiaru barwy przygotowywano metodą kalki sitodrukowej, stosując sito 120T i zaprawiacz 80820 firmy Ferro, kalkę nanoszono na porcelanowe podłoże i wypalano w temperaturze  $860^\circ C$ , z przetrzymaniem izotermicznym 10 min.

Na przedstawionych dalej rysunkach pokazano położenie poszczególnych badanych próbek w układzie CIE  $L^*a^*b^*$  oraz różnice w odcieniach barwy badanych próbek w odniesieniu do próbki farby wzorcowej.

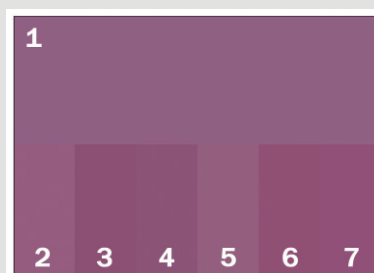
## BADANIA ODDZIAŁYWANIA WYBRANYCH TLENKÓW METALI NA BARWĘ FARBY PURPUROWEJ WRAZ Z OCENĄ TEGO ODDZIAŁYWANIA

### Badanie możliwości modyfikacji barwy farby purpurowej dodatkiem srebra Ag/tlenku srebra $Ag_2O$

Na podstawie uzyskanych parametrów barwy można stwierdzić, że dodatki srebra powodują zmianę barwy farby purpurowej w kierunku barwy żółto-czerwonej, czyli pomarańczowej. Ponadto dodatki srebra na etapie syntezy farby lub do gotowej farby powodują obniżenie parametru jasności (próbki 3, 4, 6, 7). Największe zmiany



Rys. 1. Wpływ obecności srebra na barwę ceramicznej farby purpurowej.

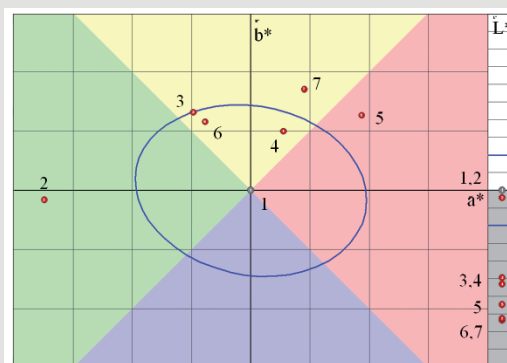


Rys. 2. Wpływ obecności srebra na odcień barwy ceramicznej farby purpurowej. Oznaczenia: 1. farba wzorcowa 2. dodatek 1% wag. Ag do syntezy pigmentu, 3. dodatek 1% wag. Ag do syntezy farby, 4. dodatek 1% wag. Ag do gotowej farby, 5. dodatek 3% wag. Ag do syntezy pigmentu, 6. dodatek 3% wag. Ag do syntezy farby, 7. dodatek 3% wag. Ag do gotowej farby.

w parametrach barwy występują w przypadku dodatku srebra do syntezy farby (próbki 3 i 6), najmniejsze w przypadku dodatku srebra do syntezy pigmentu (próbki 2 i 5). Dla próbek 2 i 5, czyli dla dodatku srebra do syntezy pigmentu – wpływ na odcień barwy jest niewielki. Największy wpływ na odcień barwy widać dla próbek 3 i 6, czyli dla dodatku srebra do syntezy farby. Dodatek tlenku srebra do gotowej farby ma również znaczący wpływ na zmianę barwy (próbki 4 i 7).

Zmiany odcienia barwy otrzymanych farb purpurowych modyfikowanych dodatkami srebra/tlenku srebra przedstawiono na rys. 2.

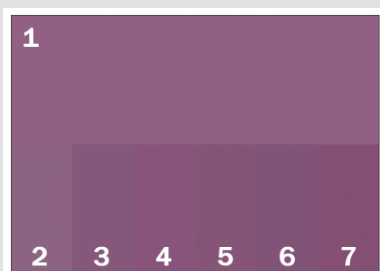
### Badanie możliwości modyfikacji barwy farby purpurowej dodatkiem chromu Cr/tlenku chromu $Cr_2O_3$



Rys. 3. Wpływ obecności chromu na barwę ceramicznej farby purpurowej.

W przypadku dodatku chromu wykonano tylko jedną próbę wprowadzenia chromu do syntezy pigmentu, i to w ilości 5% wag. Jak wynika z rysunku 4, wprowadzenie chromu do syntezy pigmentu (próbka 2) spowodowało przesunięcie parametrów barwy  $a^*b^*$  farby w stronę barwy zielonej bez zmiany parametru jasności  $L^*$  farby.

Dodatki tlenku chromu na etapie zarówno syntezy farby, jak i do



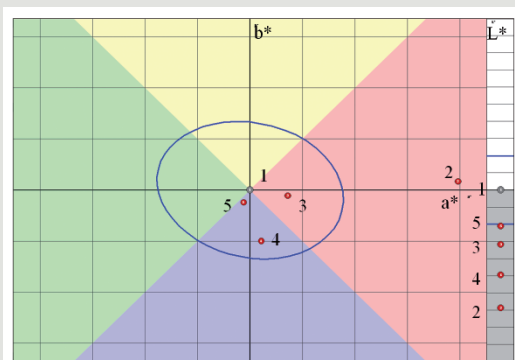
Rys. 4. Wpływ obecności chromu na odcień barwy ceramicznej farby purpurowej. Oznaczenia: 1. farba wzorcowa 2. dodatek 5% wag. Cr do syntezy pigmentu, 3. dodatek 5% wag. Cr do gotowej farby, 4. dodatek 1% wag. Cr do syntezy farby, 5. dodatek 1% wag. do gotowej farby, 6. dodatek 3% wag. Cr do syntezy farby, 7. dodatek 3% wag. Cr do gotowej farby.

gotowej farby powodują znaczne obniżenie parametru jasności  $L^*$ , jak i przesunięcie parametrów  $a^*b^*$  farby głównie w stronę barwy żółtej.

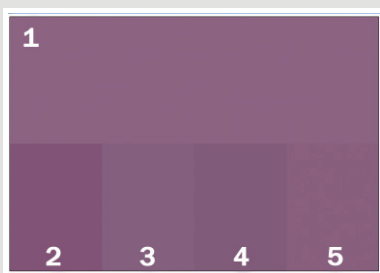
W tym przypadku większe zmiany parametrów barwy odnotowano dla dodatku tlenku chromu do gotowej farby purpurowej (próbki 3, 5, 7). Zwiększanie ilości chromu w farbie powoduje zmianę od barwy żółto-czerwonej (pomarańczowej) dla próbki 5 (1% wag. dodatku), poprzez barwę żółtą dla próbki 7 (3% wag. dodatku) do barwy żółto-zielonej dla próbki 3 (5% wag. dodatku).

Zmiany odcienia barwy otrzymanych farb purpurowych modyfikowanych dodatkami chromu/tlenku chromu przedstawiono na rys. 4.

#### Badanie możliwości modyfikacji barwy farby purpurowej dodatkiem tlenku miedzi CuO



Rys. 5. Wpływ obecności tlenku miedzi na barwę ceramicznej farby purpurowej.



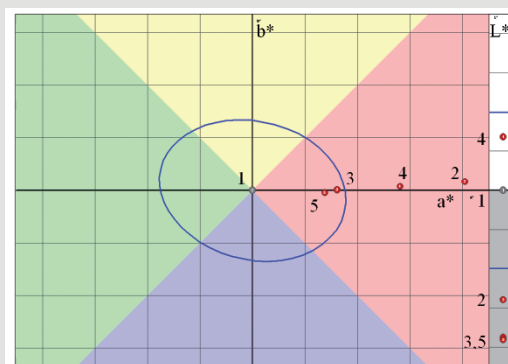
Rys. 6. Wpływ obecności tlenku miedzi na odcień barwy ceramicznej farby purpurowej. Oznaczenia: 1. farba wzorcowa 2. dodatek 1% wag. Cu do syntezy pigmentu, 3. dodatek 1% wag. Cu do gotowej farby, 4. dodatek 3% wag. Cu do syntezy farby, 5. dodatek 3% wag. Cu do gotowej farby.

W przypadku wprowadzania tlenku miedzi do farby purpurowej, dodatek 1% wag. miedzi powoduje zmiany parametrów barwy farby w stronę barwy czerwonej (próbki 2 i 3), przy czym dodatek tlenku miedzi do syntezy farby daje zdecydowanie bardziej zauważalny efekt (próbka 2). W przypadku dodania 3% wag. miedzi, barwa farby przesuwa się w kierunku barwy niebieskiej (próbki 4 i 5), i – tak jak

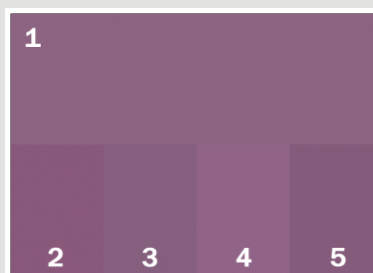
dla jednoprocentowego dodatku – wprowadzenie tlenku miedzi do syntezy farby daje znacznie większy efekt (próbka 4). Dla próbek 3 i 5, czyli dla dodatku tlenku miedzi do gotowej farby, niezależnie od ilości, zmiana odcienia barwy jest minimalna.

Zmiany odcienia barwy otrzymanych farb purpurowych modyfikowanych dodatkami tlenku miedzi CuO przedstawiono na rys. 6.

#### Badanie możliwości modyfikacji barwy farby purpurowej dodatkiem tlenku indy $In_2O_3$



Rys. 7. Wpływ obecności tlenku indy na barwę ceramicznej farby purpurowej.



Rys. 8. Wpływ obecności tlenku indy na odcień barwy ceramicznej farby purpurowej. Oznaczenia: 1. farba wzorcowa 2. dodatek 1% wag. In do syntezy pigmentu, 3. dodatek 1% wag. In do gotowej farby, 4. dodatek 3% wag. In do syntezy farby, 5. dodatek 3% wag. In do gotowej farby.

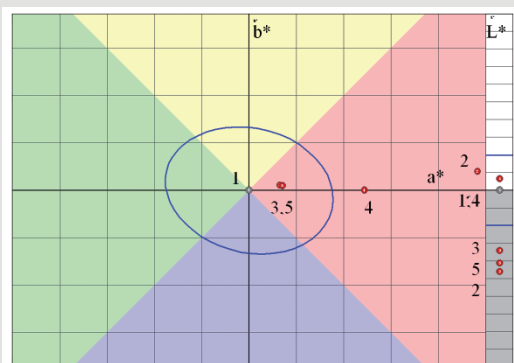
W przypadku dodatku tlenku indy wszystkie próbki wykazują zmianę parametrów barwy  $a^*b^*$  dokładnie wzdłuż osi  $a^*$ , czyli w stronę barwy czerwonej. Największe przesunięcie w stronę czerwieni odnotowano dla jednoprocentowego dodatku indy do syntezy farby (próbka 2), przy trzyprocentowym dodatku przesunięcie jest znaczne, ale farba wyraźnie jest jaśniejsza w stosunku do jednoprocentowego dodatku (próbka 4).

Dla jedno- i trzyprocentowego dodatku indy do gotowej farby (próbki 3 i 5) zmiany parametrów  $a^*$  są zdecydowanie mniejsze, jednak parametr jasności  $L^*$  uległ zdecydowanemu obniżeniu.

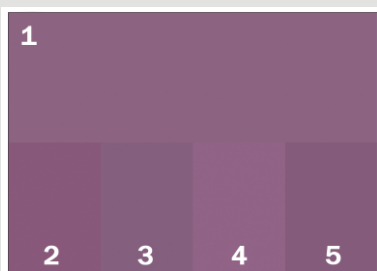
Zmiany odcienia barwy otrzymanych farb purpurowych modyfikowanych dodatkami tlenku indy przedstawiono na rys. 8.

#### Badanie możliwości modyfikacji barwy farby purpurowej dodatkiem tlenku itru $Y_2O_3$

W przypadku dodatku do farby purpurowej tlenku itru sytuacja jest identyczna jak dla tlenku indy. Wszystkie próbki wykazują zmianę parametrów barwy  $a^*b^*$  dokładnie wzdłuż osi  $a^*$ , czyli w stronę barwy czerwonej. I tak jak dla tlenku indy największe przesunięcie w stronę czerwieni odnotowano dla jednoprocentowego dodatku itru do syntezy farby (próbka 2), przy trzyprocentowym dodatku przesunięcie jest znaczne, ale farba wyraźnie jest jaśniejsza w stosunku do jednoprocentowego dodatku (próbka 4). Dla jedno- i trzyprocentowego dodatku itru do gotowej farby (próbki 3 i 5) zmiany parametru



Rys. 9. Wpływ obecności tlenku itru na barwę ceramicznej farby purpurowej.

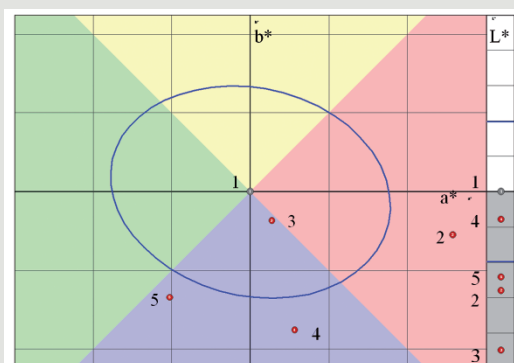


Rys. 10. Wpływ obecności tlenku itru na odcień barwy ceramicznej farby purpurowej. Oznaczenia: 1. farba wzorcowa, 2. dodatek 1% wag. Y do syntezy pigmentu, 3. dodatek 1% wag. Y do gotowej farby, 4. dodatek 3% wag. Y do syntezy farby, 5. dodatek 3% wag. Y do gotowej farby.

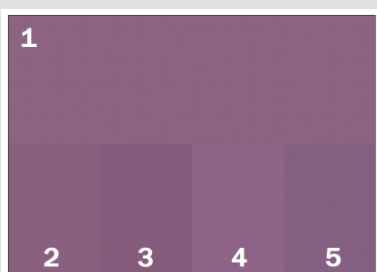
$a^*$  są zdecydowanie mniejsze, jednak parametr jasności  $L^*$  uległ zdecydowanemu obniżeniu.

Zmiany odcienia barwy otrzymanych farb purpurowych modyfikowanych dodatkami tlenku itru przedstawiono na rys. 10.

#### Badanie możliwości modyfikacji barwy farby purpurowej dodatkiem tlenku kobaltu $Co_3O_4$



Rys. 11. Wpływ obecności tlenku kobaltu na barwę ceramicznej farby purpurowej.



Rys. 12. Wpływ obecności tlenku kobaltu na odcień barwy ceramicznej farby purpurowej. Oznaczenia: 1. farba wzorcowa, 2. dodatek 1% wag. Co do syntezy pigmentu, 3. dodatek 1% wag. Co do gotowej farby, 4. dodatek 3% wag. Co do syntezy farby, 5. dodatek 3% wag. Co do gotowej farby.

W przypadku wprowadzania tlenku kobaltu do farby purpurowej, jednoprocentowy dodatek kobaltu spowodował znaczne obniżenie parametru jasności  $L^*$  (próbki 2 i 3). Przy takim dodatku kobaltu do syntezy farby widać znaczne przesunięcie parametrów  $a^*b^*$  farby purpurowej w stronę czerwieni (próbka 2), a przy dodatku do gotowej farby minimalne przesunięcie w stronę barwy niebiesko-czerwonej (próbka 3). Wyraźne przesunięcie w stronę barwy niebieskiej uzyskano przy trzyprocentowym dodatku kobaltu (próbki 4 i 5), przy czym domieszka kobaltu do syntezy farby w praktyce nie spowodowała obniżenia parametru jasności (próbka 4), a wprowadzenie kobaltu do gotowej farby obniżyło parametr  $L^*$  (próbka 5).

Zmiany odcienia barwy otrzymanych farb purpurowych modyfikowanych dodatkami tlenku itru przedstawiono na rys. 12.

#### PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonych badań wynika, że dodatków modyfikujących barwę farby purpurowej nie należy wprowadzać na etapie syntezy pigmentu. Do syntezy pigmentu udało się wprowadzić jedynie jony srebra i chromu, a ich wpływ na barwę ceramicznej farby purpurowej jest niewielki (domieszki Ag) lub wręcz szkodliwy (domieszka Cr).

Dodatki tlenków metali w większości przypadków spowodowały obniżenie parametru jasności  $L^*$ . Wpływ na parametry  $a^*$  i  $b^*$  jest różny w zależności od tlenku metalu, ale dla indu i itru jest w praktyce identyczny.

Największe efekty zmiany barwy uzyskano w przypadku dodatku tlenku srebra na etapie syntezy farby. Zmiany te idą w kierunku barwy żółto-czerwonej (pomarańczowej).

W wyniku przeprowadzonych badań okazało się, że przy modyfikacji barwy farby ważny jest również etap dodawania domieszek. Dla tlenków chromu i kobaltu lepszy efekt uzyskano domieszkując gotową farbę, w przypadku tlenków srebra, miedzi, indu i itru zdecydowanie większe zmiany barwy uzyskuje się wprowadzając domieszki na etapie syntezy farby, przy czym wpływ dodatków tlenków indu i itru, dający największą różnicę w barwie farby purpurowej, jest przy zawartości 1% wag. pierwiastka.

Z punktu widzenia wytwórcy farb purpurowych – stosując domieszkowanie tlenkami metali na różnych etapach wytwarzania farby purpurowej, można uzyskać różne odcienie purpury i fioleto.

Z punktu widzenia użytkownika farb purpurowych – można modyfikować odcień barwy farby purpurowej, wprowadzając domieszki tlenków metali, jednak zakres ten jest ograniczony do tlenków takich jak  $Ag_2O$ ,  $Cr_2O_3$  czy  $Co_3O_4$ , czyli do tlenków, których wprowadzenie do gotowej farby daje zauważalną różnicę w barwie.

Należy jednak zwrócić uwagę na odporność chemiczną domieszkowanej farby (jeśli jest wymagana) – w zależności od użytego do wytworzenia farby topnika odporność chemiczna farby po wypaleniu może ulec zmianie. Wszystkie uzyskane w trakcie badań farby purpurowe charakteryzowały się odpornością chemiczną po wypaleniu.

#### LITERATURA

- [1] PL 177180: Sposób otrzymywania purpurowego pigmentu opartego na koloidalnym złocie, Mennica Polska, WUP 10/99, 29.10.1999
- [2] Nowotny W. (1969), *Szkła barwne*, Warszawa, 125–153
- [3] Gąsiorowski Z., Petlińska A. (2011), *Badanie wpływu zastosowanego nośnika ceramicznego na jakość pigmentu purpurowego*, sprawozdanie, Warszawa, wrzesień
- [4] Mennica Metale Szlachetne (2011), *Badanie warunków strącania koloidalnego złota w obecności wytypowanych nośników*, sprawozdanie, Warszawa, wrzesień