

Wpływ parametrów procesu wytwarzania na właściwości barwiące różowego pigmentu o strukturze sfenu cynowego

DR HAB. CECYLIA DZIUBAK, PROF. ICIMB

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH
ODDZIAŁ CERAMIKI I BETONÓW

1. WPROWADZENIE

Barwienie na kolor różowy szkliv cynowych wypalanych w obecności niewielkich ilości związków chromu zapoczątkowało rozwój, opartych na związkach cyny, pigmentów różowych zwanych też *pinkowymi* [1–3]. Określenie odnosi się do syntetycznych, krystalicznych związków cyny o strukturze kasyterytu $\text{SnO}_2(\text{Cr})$, cynianu wapnia $\text{CaSnO}_3(\text{Cr})$ i sfenu cynowego (malayaitu) $\text{CaSnSiO}_5(\text{Cr})$ [4–6], których zabarwienie, o różnych odcieniach od różowoliliowego po purpurowoczerwone, pochodzi od chromoforu chromowego wbudowanego do struktury krystalicznej [7–10]. Pigmenty o strukturze malayaitu są obecnie najczęściej stosowane do barwienia szkliv wysokotemperaturowych na kolor różowy [11]. O jakości pigmentu o sieci krystalicznej sfenu decyduje udział fazy $\text{CaSnSiO}_5(\text{Cr})$, która jest nośnikiem chromoforu [12, 13]. Ze wzrostem udziału tej fazy zmniejsza się ilość nieprzereagowanego kasyterytu SnO_2 , co w konsekwencji poprawia parametry barwy pigmentu. Natomiast rozszerzenie kolorystyki pigmentów w tej grupie krystalograficznej uzyskuje się przez podstawianie w obrębie sieci jonami modyfikatorów, np: kobaltu, tytanu, ołowiu, fosforu i manganu [14–19].

Kasyterytowa odmiana pigmentu $\text{SnO}_2(\text{Cr})$ jest najwcześniej poznanym i stosowanym środkiem barwiącym do szkliv, którego barwa różowa, purpurowa i fioletowa zależy od temperatury wypalania, a także od stężenia chromoforu chromowego w strukturze krystalicznej [1, 3, 5]. Struktura cynianu wapnia $\text{CaSnO}_3(\text{Cr})$ o zabarwieniu liliowoczerwonym, ze względu na brak odporności termicznej w temperaturze wypalania szkliv, nie może być ich materiałem barwiącym [1, 2, 4, 5]. Cynian wapnia jest nietrwałym związkiem przejściowym pojawiającym się podczas syntezy, z którego w wyniku reakcji z krzemionką powstaje sfen $\text{CaSnSiO}_5(\text{Cr})$ o zabarwieniu różowym, pochodzącym od chromoforu chromowego. Właściwości barwiące są związane z zawartością sfenu, co utożsamiane jest z intensywnością refleksów tego minerału na rentgenogramie [20, 21]. Intensywność refleksu sfenu dla kąta $27,2^\circ$ [20] oraz ilości nieprzereagowanego kasyterytu i kwarcu służą do wyznaczenia, świadczącej o jakości pigmentu, względnej zawartości fazy sfenowej I_E , obliczanej według wzoru [12]:

$$I_E = \frac{i_E}{i_E + i_S} 100 \quad (1)$$

gdzie i_E jest intensywnością refleksu sfenu dla kąta $27,2^\circ$ [20], a i_S intensywnościami skoincydowanych refleksów kwarcu i kasyterytu dla kąta ok. $26,6^\circ$ [20].

Zawartość sfenu w pigmentcie może być określana na podstawie

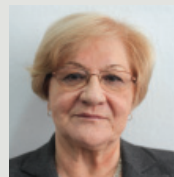
SŁOWA KLUCZOWE

pigment ceramiczny, właściwości barwiące, sfen cynowy, malayait, chromofor, mineralizator

KEYWORDS

Ceramic pigment, colouring properties, sphene, malayaite, chromophore, mineralizer

dr hab. Cecylia Dziubak, prof. ICiMB



Doradca dyrektora w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badania wysokotemperaturowych procesów w fazie stałej, w szczególności syntezy pigmentów ceramicznych.

e-mail: c.dziubak@icimb.pl

STRESZCZENIE

Różowy pigment cynowy zwany „pinkowym”, wytworzony po raz pierwszy w latach 20. XIX w., jest produktem zamierzonej syntezy w temperaturze 1350°C , mieszaniny dwutlenku cyny, kredy i kwarcu z dodatkiem chromoforu chromowego i związków boru jako mineralizatorów. W zależności od ilościowego stosunku wyjściowych surowców produkt syntezy charakteryzuje się strukturą kasyterytu, cynianu wapnia lub sfenu cynowego i ma barwę białą, liliową, różową lub malinową. Ze względu na walory dekoracyjne i właściwości termiczne do barwienia wyrobów ceramicznych preferowany jest różowy pigment o strukturze sfenu cynowego. Przedstawione prace badawcze dotyczące tego pigmentu są ukierunkowane na obniżanie kosztów wytwarzania przy zachowaniu odpowiednich właściwości barwiących.

SUMMARY

The effect of the manufacturing process parameters on the colouring properties of the pink pigment with tin sphene structure

The pink tin pigment (called „pinkowy”) manufactured for the first time in the 1820s, is obtained in the course of deliberate synthesis at the temperature of 1350°C of the mixture of tin dioxide, chalk and quartz with an addition of chromium chromophore and boron compounds as a mineralizers. Depending on the quantitative proportion of the initial materials the product of the synthesis displays the structure of cassiterite, calcium stannate or Sn-sphene (identified with malayaite) and is lilac, lily, pink or raspberry in colour. Due to its decorative qualities and thermal properties, the pink pigment with the Sn-sphene (malayaite) structure is preferred for colouring of ceramic products. The present research on this pigment focuses on reducing its manufacturing costs while retaining its adequate colouring properties.

stosunku intensywności refleksu sfenowego przy kącie $27,2^\circ$ [20] i kasyterytowego przy kącie $26,6^\circ$ [20] z wykorzystaniem następującej formuły [22]:

$$Sfen (\%) = \frac{I_{200}(CaSnSiO_5)}{I_{110}(SnO_2) + I_{121}(CaSnO_3) + I_{200}(CaSnSiO_5)} \quad (2)$$

gdzie: $I_{hkl}(X)$ – intensywność refleksu fazy X.

Metoda ta bardzo dobrze nadaje się zwłaszcza do porównywania jakości różnych partii pigmentu.

Ilość utworzonego sfenu cynowego będąca miernikiem jakości pigmentu w przypadku stechiometrycznego składu surowców strukturotwórczych zależy od temperatury procesu, ilości chromoforu i zastosowanych mineralizatorów. Ilość tej fazy zwiększa się odpowiednio do wzrostu temperatury syntezy w zakresie od 1150°C do 1400°C [12, 20, 23]. Temperatura syntezy powyżej 1400°C jest niekorzystna, ponieważ w tych warunkach następuje rozkład powstałego malayaitu odpowiedzialnego za jakość barwy pigmentu [24]. Pozytywnego wpływu na barwę nie ma również dwukrotne wypalanie zestawu surowcowego [24, 25]. Natomiast wydłużenie czasu przetrzymania izotermicznego przy stałej temperaturze syntezy powoduje wzrost ilości sfenu w pigmentcie (intensywność refleksu dla kąta $27,2^\circ$ [20]) co przejawia się zwiększeniem intensywności i chromatyczności barwy pigmentu (tab. 1) [17].

Tab. 1. Wybrane właściwości różowych pigmentów sfenowych wytworzonych z dodatkiem $PbCrO_4$ jako składnikiem chromoforowym w temperaturze 1400°C , przy różnym czasie przetrzymania izotermicznego [17].

Przetrzymanie izotermiczne, h	Intensywność, j. u. refleksu malayaitu $27,2^\circ$ [20]	Parametry barwy szklawa				
		L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	ΔE^*
4	370	39,21	23,55	5,27	24,13	-
6	440	37,50	23,94	5,31	24,52	1,75
8	487	37,81	24,31	5,61	24,95	2,13
10	520	37,65	25,51	6,79	26,40	2,93

Ważnym parametrem procesu wytwarzania pigmentu jest stężenie chromoforu chromowego w syntezowanym zestawie; optymalna ilość według różnych autorów wynosi $0,011$ – $0,05$ mola Cr_2O_3 lub $0,3$ – $0,5\%$ mas. Cr_2O_3 [9, 10, 25–28]. Zwiększone ilości związków chromu, ze względu na jego inhibujące właściwości, mają ujemny wpływ na efektywność syntezy i na ilość utworzonego malayaitu [20]. Niewbudowane ilości chromoforu chromowego adsorbują się na ziarnach pigmentu, toteż powodują niekorzystną zmianę barwy, tj. obniżenie jasności (L^*) i chromatyczności (C^*) pigmentu. Pozostała część nadmiarowych ilości związków chromu pozostaje w odpadach (ściekach) technologicznych, powodując ich toksyczność [12].

Dodatek mineralizatorów sprzyja syntezie sfenu jako podstawowej, krystalicznej fazy pigmentu. Mineralizatorami są zwykle: kwas borowy (H_3BO_3), sole litu i potasu ($LiBO_2$, Li_2CO_3 , KNO_3), PbO stosowane pojedynczo lub w mieszaninie (tab. 2), a także $K_2Cr_2O_7$ występujący w podwójnej roli jako mineralizator i jednocześnie nośnik chromoforu [5, 12, 20, 23, 26, 29]. Istotnym działaniem niektórych z tych dodatków jest tworzenie utleniającego środowiska reakcji. Utleniony chromofor chromowy łatwiej wbudowuje się do struktury bazowego minerału, co sprzyja kształtowaniu odpowiedniej barwy pigmentu.

Mineralizujące właściwości względem malayaitu wykazuje także tlenek kobaltu. Badania rentgenowskie wskazują, że wraz ze wzrostem w zestawie surowcowym ilości CoO w zakresie $0,036$ – $0,107$ mola zwiększa się intensywność refleksów $CaSnSiO_5$ [12]. Brak

Tab. 2. Właściwości cynowych pigmentów różowych wypalanych w temperaturze $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$ z dodatkiem 2% mas. różnych mineralizatorów [12].

Mineralizatory	I_E	Parametry barwy proszku				
		L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	ΔE^*
Zestaw bez mineralizatora	b.d.	63,70	4,50	0,05	4,50	-
H_3BO_3	84	47,90	12,80	3,47	13,26	1,75
$LiBO_2$	76	55,60	18,80	2,20	18,93	1,75
$LiCO_3$	40	67,20	12,90	4,10	13,54	2,13
$H_3BO_3 + LiCO_3$	67	59,20	15,30	1,80	15,41	2,93

b.d. – brak danych

refleksów charakterystycznych dla CoO na rentgenogramie produktu syntezy, interpretuje się jako przejaw tworzenia się roztworu stałego $CaSnSiO_5-Co$, który stanowi pigment o zmodyfikowanej (fioletowej) barwie, potwierdzającej chromoforowe właściwości tlenku kobaltu [14, 19].

Do homogenizacji zestawu surowcowego w procesie wytwarzania pigmentu sfenowego stosuje się zwykle tradycyjną metodę ceramiczną, tj. mieszanie składników w zawiesinie wodnej, która następnie jest poddawana suszeniu w wysokoenergetycznym procesie [5, 10, 23]. W literaturze coraz częściej prezentowane są zaawansowane metody przygotowania zestawu surowcowego do syntezy [5, 7, 14, 22, 23, 29]. Metody te, takie jak współstrącanie czy zol-żel, zapewniają wysoki stopień homogenizacji surowców i prowadzą do uzyskania produktu o zakładanej strukturze krystalicznej w obniżonej temperaturze, niekiedy bez dodatku mineralizatorów [7]. Preferowane są głównie do otrzymywania pigmentów o określonej, specyficznej morfologii i uziarnieniu. Metody te są skomplikowane i czasochłonne, a po syntezie pozostają znaczne ilości odpadów. To powoduje, że w produkcji wielkotonażowej stają się nieekonomiczne i nieekologiczne.

Poszukiwanie możliwości obniżania kosztów wytwarzania pigmentów bez pogorszenia ich właściwości użytkowych jest stałą praktyką producenta prowadzącą do uatrakcyjnienia oferty handlowej. Jedną z wielu metod spełniających kryterium ekonomiczne jest zastosowanie w metodzie ceramicznej homogenizacji zestawu surowcowego „na sucho” [30–32]. Przy tym wymagane jest spełnienie pewnych warunków dobieranych indywidualnie w zależności od struktury oczekiwanego pigmentu. Przeprowadzone badania wskazują, że najważniejszymi z nich są skład chemiczny i właściwości surowców.

Przy założeniu nie pogorszenia właściwości barwiących różowego pigmentu sfenowego badano możliwości zastąpienia w jego procesie wytwórczym tradycyjnego sposobu mieszania zestawu surowcowego energooszczędnym sposobem homogenizacji „na sucho”.

2. WYKONANIE BADAŃ

2.1. Preparatyka i metodyka pomiarowa

Syntezę pigmentów prowadzono metodą ceramiczną. Surowce (tab. 3) zestawiane w odpowiednich ilościach zgodnie ze stechiometrią reakcji tworzenia sfenu cynowego $CaSnSiO_5$ homogenizowano „na mokro” i „na sucho”. Chromofor chromowy wprowadzano w różnej ilości $0,008$ – $0,011$ mola w postaci tlenku chromu (III). Jako mineralizator stosowano kwas borowy w ilości 3% mas., a SiO_2 wprowadzano do zestawu surowcowego w postaci mielonego piasku kwarcowego i krzemionki bezpostaciowej (arsilu). Zestawy syntezowano w warunkach zapewniających otrzymanie struktury krystalicznej sfenu jako fazy głównej, a otrzymany spiek mielono do uziarnienia $d_{50} = 6,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Taki drobnoziarnisty barwny proszek stanowił próbkę badaną.

Tab. 3. Surowce zastosowane do badania syntezy pigmentu sfenowego metodą ceramiczną.

Nazwa handlowa surowca	Wzór chemiczny	Czystość, %	Uziarnienie, d_{50} , μm
Tlenek cyny	SnO_2/A SnO_2/B	min. 99,8	0,96 0,66
Piasek kwarcowy (mielony)	SiO_2	min. 99,4	6,21
Krzemionka bezpostaciowa (arsil)	$\text{SiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$	min. 90,0	14,9 (aglomeraty)
Kreda	CaCO_3	min. 97,0	b.d.
Trójtlenek chromu	Cr_2O_3	min. 99,0	1,43
Kwas borowy	H_3BO_3	min. 99,5	b.d.

Zestawy surowcowe przygotowane „na mokro” były suszone w suszarni komorowej, a następnie deaglomerowane w celu usunięcia ewentualnych niejednorodności pojawiających się podczas suszenia stacjonarnego. Homogenizacja surowców „na sucho” odbywała się bez udziału wody, w cylindrycznym mieszadle z szybkoobrotowym śmigłem. Przygotowane różnym sposobem zestawy surowcowe były wypalane jednocześnie w piecu laboratoryjnym w temperaturze $1330^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, przy przetrzymaniu izotermicznym wynoszącym 2 godziny. Spieki mielono „na mokro” w młynkach agatowych do uziarnienia $d_{50} = 6,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$, określanego za pomocą aparatu Mastersizer Microplus. Po wysuszeniu próbek pigmentu określano skład fazowy, szczególnie intensywność refleksów sfenu (dla kąta $27,2^\circ$ [20]) i kasyterytu (dla kąta $26,6^\circ$ [20]) za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego D8 Discover.

W celu oceny właściwości barwiących pigmentów, z udziałem 5% mas. każdego z nich sporządzano szkliva testowe na bazie transparentnej, sodowo-borowej fryty na płytki ściennie. Zawieszoną szkliva pokrywano biskwitowe kształtki, które wypalono w temperaturze $1100 \pm 10^\circ\text{C}$ w cyklu szybkim (40 minut).

Parametry barwy tych szkliw wyznaczono za pomocą spektrofotometru Miniscan XE zgodnie z obowiązującymi normami. Wyniki interpretowano w stosunku do szkliva przyjętego za wzorzec, w systemie CIELab, w którym barwa jest charakteryzowana za pomocą trzech liczb, oznaczających: L^* (jasność), a^* (udział czerwieni (+) lub zieleni (-)), b^* (udział żółci (+) lub barwy niebieskiej (-)), a różnicę barwy ΔE^* dwóch porównywanych próbek wyraża wzór:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Chromatyczność C^*_{ab} obliczano według wzoru:

$$C^*_{ab} = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

3. WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Z licznych danych literaturowych wynika, że właściwości barwiące różowego pigmentu sfenowego zależą od udziału w nim sfenu cynowego – malayaitu CaSnSiO_5 , którego ilość zależy między innymi od stężenia chromoforu w zestawie surowcowym. W procesie wytwarzania pigmentu zwiększanie udziału chromoforu w zestawie surowcowym, mogące prowadzić do wzrostu jego stężenia w strukturze produktu syntezy, negatywnie oddziałuje na tworzenie sfenu ze względu na inhibujące względem niego właściwości związków chromu [10, 18, 24]. Przeprowadzone badania wskazują, że w przypadku pigmentu sfenowego już niewielkie ilości chromoforu rzędu 0,008–0,011 mola Cr_2O_3 mają znaczący wpływ na jakość struktury krystalicznej, na ilościowy udział sfenu (I_E) w pigmentcie (tab. 4: A, B, C^a).

Z porównania parametrów barwy szkliw wykonanych z próbkami A i D oraz B i E o jednakowym udziale 0,008 i 0,010 mola Cr_2O_3

Tab. 4. Charakterystyka zestawów surowcowych przeznaczonych do otrzymania pigmentu różowego o strukturze sfenu.

Oznaczenie próbki	Udział w zestawie chromoforu, mol Cr_2O_3 /mol sfenu	Modifikacja zestawu krzemionką bezpostaciową	Sposób homogenizacji	I_E względna zawartość fazy sfenowej w spieku
Wzorzec	b.d.	-	b.d.	75,6
A	0,008	-	„na mokro”	65,5
B	0,010	-	„na mokro”	71,6
C ^a	0,012	-	„na mokro”	52,9
C ^b	0,012	-	„na sucho”	53,5
D	0,008	-	„na sucho”	72,1
E	0,010	-	„na sucho”	70,3
F	0,011	Połowa udziału SiO_2 w zestawie zastąpiona arsilem	„na sucho”	72,6
G	0,011		„na mokro”	71,9
H ^{*)}	0,011		„na sucho”	74,9

a) zwiększona ilość mineralizatora: H_3BO_3 – 5% mas.

*) uziarnienie tlenku cyny $d_{50} = 0,66 \mu\text{m}$

w zestawie surowcowym (tab. 4) wynika, że sposób mieszania („na mokro”, „na sucho”) nie ma istotnego wpływu na jakość pigmentu. Świadczą o tym parametry barwy szkliw próbek A, D oraz B, E porównywalne w granicach błędów pomiaru (tab. 5). Zjawiskiem niekorzystnym w obu przypadkach jest niższa niż we wzorcu intensywność barwy szkliva: $\Delta L^* = 2,12; 2,21$, co jest konsekwencją mniejszej zawartości w pigmentcie sfenu jako nośnika chromoforu chromowego. Wzrost udziału chromoforu do 0,010 mola Cr_2O_3 w zestawie surowcowym (próbki B, E) nieznacznie wpływa na poprawę parametrów barwy (tab. 5), ale dalsze zwiększanie jest ograniczone do 0,011 mola Cr_2O_3 . Przy zawartości 0,012 mola Cr_2O_3 zmniejsza się bowiem ilość sfenu: $I_E = 52,9$, co powoduje w rezultacie pogorszenie właściwości barwiących pigmentu C^a: wysoka jasność (L^*) i niska wartość parametru a^* (21,94). Na poprawę jakości pigmentu C^a nie ma wpływu również zwiększona do 5% mas. ilość kwasu borowego H_3BO_3 [10, 18, 27].

Niezależnie od sposobu mieszania zestawów surowcowych otrzy-

Tab. 5. Właściwości barwiące sfenowego pigmentu różowego wyrażone jako parametry barwy szkliva transparentnego.

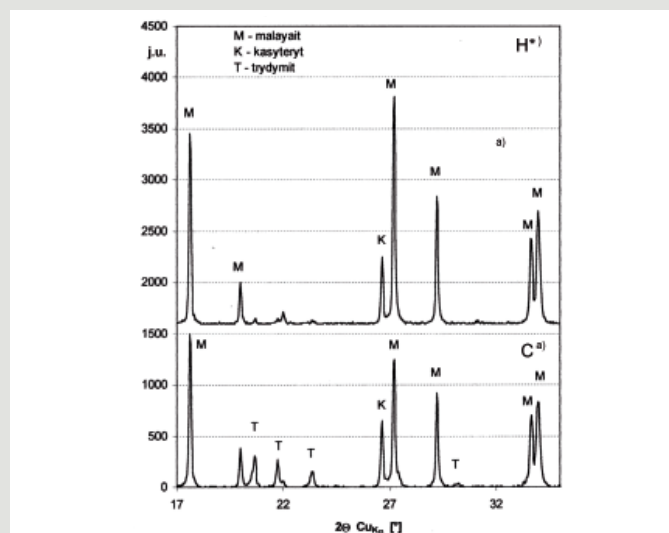
Oznaczenie próbki	Sposób mieszania zestawu surowcowego	Parametry barwy szkliva transparentnego			
		L^*	a^*	b^*	ΔE^*
Wzorzec	b.d.	40,43	23,42	-1,03	-
A	„na mokro”	42,64	24,66	-1,38	2,56
B	„na mokro”	41,76	23,45	-1,12	1,33
C ^a	„na mokro”	42,73	21,94	-0,52	2,78
C ^b	„na sucho”	42,01	22,30	0,71	1,96
D	„na sucho”	42,55	24,64	-0,88	2,45
E	„na sucho”	39,70	22,17	-0,92	1,45
F	„na sucho”	40,83	24,00	-0,79	0,74
G	„na mokro”	41,85	24,77	-0,79	1,97
H ^{*)}	„na sucho”	40,47	23,43	-1,26	0,23

a) zwiększona ilość mineralizatora: H_3BO_3 – 5% mas.

*) uziarnienie tlenku cyny $d_{50} = 0,66 \mu\text{m}$

mane pigmenty A, D i C^a, C^b) miały małą intensywność. Ta wada została usunięta poprzez modyfikację zestawu surowcowego krzemionką bezpostaciową (arsilem); pigmenty F, G (tab. 5) oraz zastosowanie drobniejszego surowca cynowego $d_{50} = 0,66 \mu\text{m}$ w syntezie

pigmentu H*. Współczynniki I_E (tab. 4) wskazują na wysoką zawartość malayaitu jako fazy odpowiedzialnej za barwę pigmentu (rys. 1).



Rys. 1. Skład fazowy pigmentów sfenowych: H* - dobrej jakości, jako rezultat modyfikacji jakości surowców, C* - syntezowanego przy zwiększonym udziale chromoforu (0,012 Cr₂O₃) i kwasu borowego (5% mas.)

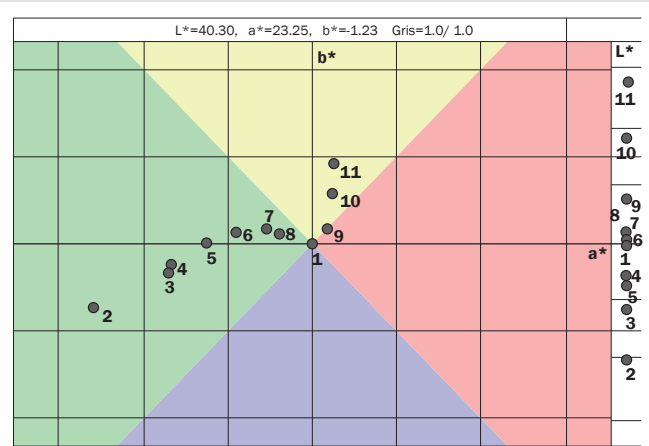
Poprawa właściwości barwiących pigmentów o zmodyfikowanym składzie przejawia się zwłaszcza wzrostem intensywności barwy i dopasowaniem jej do parametru zmierzonego dla wzorca $L^*=40,43$ (wzorec), 40,83 (F), 40,47 (H*). Świadczy to o tym, że w przypadku zastosowania homogenizacji zestawu „na sucho” rozdrobnienie surowców ma decydujący wpływ na efektywność i wynik syntezy pigmentu sfenowego [11, 23]. Powstający spiek jest jednorodny zarówno pod względem składu, jak i barwy, a co szczególnie ważne, jest porowaty i kruchy. W efekcie proces mielenia tego pigmentu może być skrócony o ¼ czasu w stosunku do tradycyjnego mielenia. Charakterystyczne są niewielkie zmiany barwy, max. $\Delta E^*=3,37$ przy zmianie uziarnienia pigmentu w zakresie $d_{50}=11,8-3,5 \mu\text{m}$ (tab. 6, rys. 2).

Tab. 6. Parametry barwy szklów z udziałem pigmentu H* o różnym uziarnieniu.

Lp.	Uziarnienie pigmentu d_{50} , μm po różnym czasie mielenia	Parametry barwy szklwa				
		L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	ΔE^*
1	Wzorec, 6,1	40,30	23,25	-1,23	23,28	-
2	11,8	38,24	20,70	-2,00	20,80	3,37
3	10,7	39,14	21,59	-1,60	21,65	2,06
4	9,2	39,70	21,61	-1,50	21,66	1,77
5	8,8	39,57	22,02	-1,10	22,06	1,43
6	8,3	40,37	22,35	-0,83	22,38	0,91
7	7,7	40,50	22,62	-1,06	22,76	0,57
8	6,3	40,52	22,88	-1,12	22,91	0,44
9	5,7	41,04	23,45	-1,08	23,47	0,78
10	3,9	42,11	23,71	-0,66	23,52	1,92
11	3,5	43,08	23,52	-0,30	23,52	2,94

Widoczny jest ponadto szeroki przedział uziarnienia ($d_{50}=7,7-6,3 \mu\text{m}$), przy którym obliczone różnice barwy szklwa: $\Delta E^*=0,57, 0,44$ są mniejsze od kryterialnej wartości $\Delta E^*<0,7$, co interpretuje się dobrą stabilnością termiczną struktury pigmentu.

W oparciu o przedstawione wyniki można bez wpływu na jakość



Rys. 2. Położenie na płaszczyźnie a^*b^* zależności barwy szklwa od uziarnienia różowego pigmentu sfenowego wytworzonego metodą ceramiczną przez mieszanie „na sucho”.

szklwa zweryfikować wymagania odnośnie uziarnienia pigmentu do wartości $d_{50}=7,0\pm 0,5 \mu\text{m}$.

4. PODSUMOWANIE

W procesie produkcyjnym wytwarzania pigmentów ceramicznych praktyczne znaczenie ma nadal metoda ceramiczna, tj. mieszanie tlenkowych surowców w zawiesinie wodnej, a następnie suszenie. Uzasadnienie ekonomiczne ma odmiana tej metody polegająca na homogenizacji zestawów surowcowych „na sucho”, czyli bez dodatku wody. W przypadku różowego pigmentu o strukturze sfenu cynowego (malayaitu) przeprowadzone badania potwierdzają, że homogenizacja surowców „na sucho” jest skuteczna i prowadzi do produktu o parametrach fizykochemicznych i użytkowych zgodnych z przyjętym wzorcem.

Zastosowanie takiego sposobu mieszania surowców, w którym nie występuje wysokoenergetyczny proces odparowania wody, znacząco obniża koszty oraz powoduje skrócenie technologicznego czasu wytwarzania pigmentu. Specyficzne właściwości spieku sprawiają, że mimo skróconego czasu jego mielenia uzyskuje się pigment o żądanym uziarnieniu.

Częściowa zamiana kwarcu przez amorficzną krzemionkę oraz zastosowanie drobniejszego tlenku cyny nie powoduje żadnych nieoczekiwanych problemów technologicznych oraz nie ma ujemnego wpływu na parametry fizykochemiczne różowego pigmentu sfenowego.

LITERATURA

- Hurd B. M., *Chrom-Tin Pinks and Maroons*, „Ceramic Bulletin” 1961, Vol. 40, No. 1, s. 11–12
- Dupuis T., *Etude analytique des pinks et des metastannates de metaux bivalents*, „Chimie Analytique” 1968, Vol. 50, No. 6, s. 302–309
- Regnier R., *L'Emalliage et la decoration*, „L'Industrie Ceramique” 1971, No. 1, s. 21–32
- Shaw K., *Colour Technology and Decoration of Ceramics-3, Chrom-Tin Pink and Red*, „Colours Pottery and Glass” 1960, October, s. 731–735
- Stefani R., Longo E., Escribano P., Cordocillo E., Carda J.B., *Developing a Pink Pigment for Glazes*, „American Ceramic Society Bulletin” 1997, Vol. 76, No. 9, s. 61–64
- Tumanov S. G., Filippova E. A., *Polučenje roznookrašennych pigmentov pinkovo rjada*, „Steklo i Keramika” 1968, No. 10, s. 24–27
- López-Navarette E., Ocaña M., *A simple procedure for the preparation of Cr-doped Tin sphen pigments in the absence of fluxes*, „Journal of the European Ceramic Society” 2002, Vol. 22, No. 3, s. 353–359
- López-Navarette E., González-Elipe A. R., Ocaña M., *Non-conventional synthesis of Cr-doped SnO₂ pigments*, „Ceramic International” 2003, Vol. 29, No. 4, s. 385–392
- Heyns A. M., Harden P. M., *Evidence for the existence of Cr(IV) in*

- chromium-doped malayaite $\text{Cr}^{3+}:\text{CaSnOSiO}_4$; a resonance Raman Study, „Journal of Physics and Chemistry Solids” 1999, No. 60, s. 277–284
10. Dziubak C., *Pigmenty ceramiczne – wytwarzanie i stosowanie*, Wydawnictwo Instytut Śląski, Opole – Warszawa, 2016
 11. Chronister S. A., Wei-Shi C., *Using Lead-Free Glaze with Chrom-Tin Colour Underglaze*, „Ceramic Society Bulletin” 1994, Vol. 73, No. 9, s. 71–74
 12. Cordoncillo E., del Rio F., Carda J., Lyser M., Escibano P., *Influence of some Mineralizers in the Synthesis of Sphene Pink Pigments*, „Journal European Ceramic Society” 1998, No. 18, s. 1115–1120
 13. Dziubak C., *Różowe pigmenty ceramiczne o strukturze krystalicznej sfenu cynowego – malayaitu*, „Szkło i Ceramika” 2003, nr 1, s. 22–27
 14. Carda J., Escibano P., Monros G., Rodrigo M. D., Alarcon J., *Co-SnO₂-CaO-SiO₂ Based Ceramic Pigments*, „Interceram” 1990, Vol. 39, No. 3, s. 22–24
 15. Tena M. A., Mesenguer S., Gargori C., Forés A., Badenes J. A., Monrós G., *Study of Cr-SnO₂ ceramic pigment and of Ti/Sn ratio on formation and coloration of these materials*, „Journal European Ceramic Society” 2007, Vol. 27, No. 1, s. 215–221
 16. Karolová L., Dohnalová Ž., Luxová J., Trojan J., *Vliv způsobu přípravy na barvné vlastnosti modrofialových kasiteritových pigmentu*, „Sklář a Keramik” 2016, No. 7–8, s. 147–152
 17. Harisonov V., Pavlov R. S., Marinova I. T., Kozhukharov V., Carda J. B., *Influence of crystallinity on chromatic parameters of enamels coloured with malayaite pink pigment*, „Journal of the European Ceramic Society” 2003, No. 23, s. 429–435
 18. Karolová L., Dohnalová Ž., Luxová J., *The effect of preparation method on pigmentary properties of manganese doped cassiterite pigments*, „Materiały Ceramiczne” 2016, t. 68, nr 3, s. 199–203
 19. Filippova E. A., Glebyčeva A. I., Kazakova N. N., *Kobal’ tsoderžaščie keramičeskie pigmenty sfenovogo tipa*, „Neorganičeskie Materijaly” 1976, t. 12, s. 22–41
 20. Sanghani D. V., Abrams G. R., Smith P. J., *Structural investigation of some Tin-Based Coloured Ceramic Pigments*, „Transaction Journal British Ceramic Society” 1981, No. 80, s. 210–214
 21. Eppler R. A., *Lattice Parameters of Tin Sphene*, „Journal American Ceramic Society” 1976, Vol. 59, No. 9–10, s. 455–456
 22. Ou-benmmou I., Ahamdane H., El idrissi Raghni M. A., Bensamka F., Mosset A., El Idrissi Moubtasim M. L., Jumas J. C., *Tin sphene micron-sized powders*, „Journal of the European Ceramic Society” 2000, nr 20, s. 2159–2163
 23. Stefani R., Longo E., Escibano P., Condorcillo E., Carda J. B., *Study of Malayaite Synthesis CaSnSiO₄*, „Key Engineering Materials” 1997, Vol. 132–136, s. 277–280
 24. Luxová J., Havlík M. R., Šulcová P., *The effect of firing temperature on colour and structural properties of malayaite with Cr*, „Materiały Ceramiczne” 2016, t. 68, nr 3, s. 193–198
 25. Tumanov S. G., Filippova E. A., *Izučenie uslovij obrazovania i struktury pinkovykh pigmentov*, „Steklo i Keramika” 1968, No. 4, s. 37–39
 26. Endress R., Rohm A., Salge H., *Farbkörper und Pigment emit Sphenstruktur, Verfahren zu ihren Herstellung und deren Verwendung*, Patentschrift No. DE 32 24 861 A1 C.09 C 1/00, Bayer AG 5090 Leverkusen, 12.01.1984
 27. Dziubak C., *Kryteria jakościowe pigmentów ceramicznych*, „Materiały Ceramiczne” 2013, nr 3, s. 290–294
 28. Costa G., Ribeiro M. J., Labrincha J. A., Dondi M., Matteucci F., Cruciani G., *Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge*, „Dyes and Pigments” 2008, nr 78, s. 157–164
 29. Martens A. W., *Veränderte Verfahrenstechniken in der Sanitärindustrie und ihr Einfluss auf die Einfärbung von Glasuren*, „Keramische Zeitschrift” 1986, 38, Jahrgang nr 7 s. 368–372
 30. Dziubak C., Pieczarowski H., *A new technology of manufacturing a beige ceramic dye*, „Polish Technical Review” 1984, nr 4, s. 21–22
 31. Dziubak C., Kycia H., Pieczarowski H., *Low Cost Production of Ceramic Pigments*, „Industrial Ceramic” 1987, Vol. 7, No. 4, s. 205–206
 32. Dziubak C., *Wady i zalety mieszania „na sucho” zestawu surowcowego niebieskozielonych spinelowych pigmentów ceramicznych z udziałem kobaltu*, „Szkło i Ceramika” 2018, nr 6, s. 6–11

ARTYKUŁY NAUKOWE

Nowe technologie, odkrycia historyczne, prace badawcze – artykuły naukowe w naszym czasopiśmie są recenzowane i otrzymują 7 pkt. w ocenie MNiSW.

Informacje dla autorów: www.szklo-ceramika.pl

Materiały można przysyłać na: redakcja@szklo-ceramika.pl

S+C
Szkło i Ceramika

7 PKT
w ocenie MNiSW

**Nie wystarczy czytać czasopismo,
trzeba z nim współpracować**

SiC nr 12 (1962), s. 33