

Wstępne badania wykorzystania drobnej frakcji chalcedonitowej w technologiach ceramicznych

DR HAB. CECYLIA DZIUBAK, PROF. ICiMB, MGR PAULINA TYMOWICZ-GRZYB
INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

1. WPROWADZENIE

Podczas spiekania niektórych surowców naturalnych (kaolin, bentonit, krzemionka) lub syntetycznych (dwutlenek cyrkonu, tlenek glinu, tlenek żelaza III) do struktury faz powstających spieków ceramicznych następuje celowe lub przypadkowe wbudowanie związków o zróżnicowanej charakterystyce. Mogą to być toksyczne odpady (immobilizacja) [4, 5] lub specjalnie dobierane dodatki chemiczne o właściwościach chromoforowych prowadzące do utworzenia okluzyjnych pigmentów ceramicznych [3, 6]. Brak wzajemnej reaktywności spiekanych składników powoduje obudowywanie (okluzję) dodatków chemicznych przez mikrokryształy osnowy, której właściwości, w szczególności trwałość termiczną i chemiczną przyjmują powstające spieki. Zewnętrzna warstwa spieku, odporna na wpływ czynników chemicznych i termicznych, zapobiega uwalnianiu wbudowanych (toksycznych) związków ze struktury podczas składowania spieczonych odpadów lub stosowania jako pigmenty ceramiczne do barwienia szklivi i mas ceramicznych.

Okludowanie chromoforowych związków np.: Fe_2O_3 , CdS , $CdS(Se)$, sadza, o atrakcyjnych lecz nietrwałych zabarwieniach w odpornej termicznie i chemicznie matrycy, np. $ZrSiO_4$, ZrO_2 , SiO_2 jest rozwiązaniem technologicznym prowadzącym do wytworzenia

STRESZCZENIE

Chalcedonit jest unikatowym surowcem krzemionkowym eksploatowanym ze złoża „Teofilów” w Inowłodzu. Specyficzne właściwości surowca, jak wysoka zawartość krzemionki bezpostaciowej oraz duża porowatość (do 25%) sprzyjają wbudowaniu cząstek składnika chromoforowego (Fe_2O_3) do porów i „zamykaniu go” w osnowie z SiO_2 w procesie spiekania wysokotemperaturowego [1–3]. Dla potwierdzenia i ilościowej oceny wbudowania Fe_2O_3 do matrycy z SiO_2 stosowany jest test wymywalności składnika żelazowego ze struktury spieku w środowisku kwaśnym na gorąco [2].

Otrzymany spiek barwny o charakterze kompozytu ma cechy obydwu składników jednocześnie. Podobnie jak kwarc jest odporny na chemiczne wpływy środowiska w wysokiej temperaturze oraz ma czerwono-brązowe zabarwienie pochodzące od barwy cząstek hematytu. Kolorystyka tworzywa ceramicznego (masa na płytki podłogowe) wyrażona za pomocą parametrów L^* , a^* , b^* dowodzi trwałości barwy spieku, który pełni rolę pigmentu.

Przedstawione wyniki badań mające charakter wstępnych, roszą na uzyskanie dobrych efektów okluzji hematytu w matrycy z SiO_2 także w powiększonej skali procesu.

SUMMARY

Preliminary studies on the use of fine fractions of chalcedonit in ceramic technologies

Chalcedonite is a unique siliceous material extracted from the Teofilów deposit in Inowódz, Poland. Specific properties of the material, such as a high content of amorphous silicon dioxide and high porosity (up to 25%) promote an incorporation of the chromophore component (Fe_2O_3) particles into the pores and their “enclosure” in the SiO_2 structure in the process of high-temperature sintering [1–3]. The test method used for verification and quantitative evaluation of Fe_2O_3 incorporation into the SiO_2 matrix is hot leaching of the ferric component from the sinter structure in an acidic environment [2].

The obtained coloured sinter of a composite character displays the properties of both components simultaneously. Like quartz, it is resistant to chemical influences from the environment at high temperatures; also, it is red-brown due to the colour of the hematite particles. The colouration of the ceramic material (floor tile mass) expressed with the parameters: L^* , a^* , b^* , proves colour stability of the sinter employed as a pigment. The presented study results of a preliminary nature promise good effects of hematite occlusion in the SiO_2 matrix, also in large-scale processes.

dr hab. Cecylia Dziubak, prof. ICiMB



Sekretarz naukowy w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badania wysokotemperaturowych procesów w fazie stałej, w szczególności syntezy pigmentów ceramicznych. Obecnie uczestniczy w realizacji projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, poświęconego wytwarzaniu i badaniom nad propankami ceramicznymi o specjalnych właściwościach.
e-mail: c.dziubak@icimb.pl

mgr Paulina Tymowicz-Grzyb



Absolwentka Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Od 2010 roku jest asystentem, obecnie w Zakładzie Technologii Ceramiki ICiMB. Opiekun Pracowni Mikroskopii Skaningowej i Pracowni Szlifierskiej.
Prowadzi prace naukowo-badawcze związane tematycznie z profilem Zakładu.
e-mail: p.grzyb@icimb.pl

SŁOWA KLUCZOWE

chalcedonit, okluzja, hematyt, porowatość, kompozyt

KEYWORDS

chalcedonite, occlusion, hematite, porosity, composite

wysokotemperaturowych pigmentów okluzyjnych o właściwościach użytkowych uzależnionych od typu warstwy okluzyjnej [7–11].

Najbardziej rozpowszechnione okluzyjne pigmenty o strukturze krzemianu cyrkonu ($ZrSiO_4$): żelazowo-cyrkonowe, selenowo-kadmo-cyrkonowe są przeznaczone głównie do barwienia szkliv ceramicznych. Natomiast na osnowie SiO_2 powstają konkurencyjne cenowo, czerwono-brązowe trwałe termicznie produkty przeznaczone do barwienia tworzyw ceramicznych wypalanych w temperaturze do $1220^\circ C$. Łatwość spiekania SiO_2 , polimorficzne przemiany we względnie niskich temperaturach stwarzają korzystne warunki dla okluzji w tej osnowie nietrwałych termicznie cząstek hematytu [12, 13]. Wykorzystana tu jest interesująca czerwona barwa hematytu, który w czystej postaci ma ograniczone zastosowanie ze względu na małą odporność na działanie środowiska chemicznego i temperatury. Niezależnie od zastosowanej metody przygotowania składników do spiekania (ceramiczna, chemiczna), warunkiem wytwarzania takich pigmentów jest duża wydajność obudowywania nietrwałych cząstek hematytu przez osnowę SiO_2 zanim nastąpi degradacja ich struktury. Do podstawowych warunków procesu należą: relatywnie niska temperatura spiekania 1000 – $1220^\circ C$, drobne uziarnienie lub amorficzna forma osnowy SiO_2 , odpowiednia chemiczna postać chromoforu żelazowego. Zalecane są sole żelaza jako nietrwałe termicznie surowce chromoforowe będące źródłem reaktywnego nanometrycznego hematytu [2, 14–15]. Najwyższą wydajność okluzji i najlepszą barwę pigmentów $SiO_2(Fe_2O_3)$ zapewnia bardzo drobne, najkorzystniej nanometryczne uziarnienie surowców, zwłaszcza SiO_2 , co w konsekwencji ma wpływ na ich siłę krycia i intensywność barwienia [16, 17].

Specyficzne właściwości chalcedonitu, jak: wysoka zawartość krzemionki (84 – 98% wag. SiO_2), duża porowatość do 25% w zależności od miejsca eksploatacji złoża oraz szczególna zdolność do absorbowania związków żelaza (oraz manganu) wskazuje na możliwość wykorzystania go jako surowca krzemionkowego w procesie wytwarzania okluzyjnych pigmentów ceramicznych [1, 18]. W wyniku obróbki termicznej mieszaniny chalcedonitu i związków żelaza, w porowatym podłożu chalcedonitowym zostają zamknięte cząstki hematytu i powstaje swoisty barwny kompozyt. Od powłoki SiO_2 pochodzi duża trwałość termiczna i chemiczna spieków, a czerwono-brązowa, trwała barwa jest uwarunkowana obecnością cząstek Fe_2O_3 o czerwonej barwie. Przez analogię do właściwości pigmentów okluzyjnych badano możliwość uzyskania podobnych produktów do barwienia wyrobów ceramicznych, wykorzystując specyficzne właściwości chalcedonitu jako osnowy [1, 18].

Właściwości skrytokrystalicznej odmiany krzemionki zostały do tychczas wykorzystane między innymi w projektowaniu składu surowcowego porowatej masy ceramicznej oraz do produkcji sztucznie barwionego kruszywa łamanego stanowiącego grys dla elewacji budowlanych, a także w procesach filtracyjnych i sorpcyjnych [19].

2. MATERIAŁY ORAZ SPOSÓB PROWADZENIA BADAŃ

Do badań wykorzystano naturalny surowiec chalcedonitowy pochodzący z selektywnej eksploatacji złoża w kopalni „Inowódz”, którego drobnoziarniste frakcje wydzielone w procesie płukania są magazynowane w osadnikach w charakterze odpadu. Dwie drobnoziarniste odmiany surowca chalcedonitowego zastosowane w pierwotnej, naturalnej postaci, bez dodatkowej obróbki mechanicznej miały uziarnienie: poniżej $0,06$ mm (CD) i poniżej $0,30$ mm (CG), będące naturalną konsekwencją warunków procesu płukania. Te frakcje chalcedonitu różnią się ponadto składem chemicznym i mineralnym. Jako surowce chromoforowe zastosowane były nietrwałe termicznie związki żelaza: $FeO(OH)$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (o czystości cz.).

Przeprowadzono analizę chemiczną obu odmian surowców chalcedonitowych metodą XRF według normy PN-EN ISO 12677:2011

„Analiza chemiczna wyrobów ogniotrwałych techniką fluorescencji (XRF) – Metoda perły”.

Rentgenowską analizę fazową surowców chalcedonitowych oraz spieków wykonano metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego Bruker-AXS D8 DAVINCI wyposażonego w lampę z elektrodą miedzianą. Dyfraktogramy zostały zarejestrowane w zakresie kątowym od 5 do $120^\circ 2\theta$ (CuK_α), krok pomiarowy $0,01^\circ$, czas pomiaru $1s$ /krok, a identyfikacji faz dokonano poprzez porównanie zarejestrowanych dyfraktogramów z wzorcami znajdującymi się w bazie ICDD PDF-2 2013 z wykorzystaniem programu DIFFRACplus EVA-SEARCH. Ilościowa analiza fazowa surowców i produktów została przeprowadzona w programie TOPAS v5, z wykorzystaniem metody Rietvelde.

Obserwacje różnicowania składu chemicznego na powierzchni próbek przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową. Badania wykonano w warunkach niskiej próżni, przy użyciu detektora vCD (obrazowanie elektronami wstecznie rozproszonymi). Bezwzorcową analizę składu chemicznego wykonano spektrometrem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS).

Celem ustalenia temperaturowych przemian surowców wykonano analizę termiczną w zakresie 20 – $1200^\circ C$ i 20 – $1400^\circ C$, która została przeprowadzona zgodnie z procedurą badawczą PBS-6-2 wyd. 3. Badanie wykonano przy użyciu analizatora termicznego STA 409 PC (Netzsch) sprzężonego z kwadrupolowym spektrometrem masowym QMS 403 C Aëolos. Analizie poddawano próbkę o masie 100 g, którą umieszczano w tyglu z tlenku glinu i ogrzewano z szybkością $10^\circ C/min$. do temperatury $1400^\circ C$. W trakcie badania przez komorę pieca przepływało powietrze z szybkością 30 ml/min. Rejestrowano zmianę masy i efekty cieplne towarzyszące zachodzącym przemianom oraz widmo masowe wydzielających się gazów.

Zestawy surowcowe przygotowano poprzez mieszanie sproszkowanych reagentów w zawiesinie wodnej. Po wysuszeniu wypalanie tych zestawów w temperaturze $1200^\circ C$ oraz próbek masy kolorowej w temperaturze $1190^\circ C$ odbywało się w laboratoryjnym piecu komorowym z kantalowymi elementami grzejnymi. Przyrost temperatury wynosił $150^\circ C/godz.$, przetrzymanie izotermiczne – 1 godzina, studzenie – z bezwładnością pieca.

Do oceny efektywności okluzji hematytu w osnowie z SiO_2 zastosowano test wymywalności spieków na gorąco w roztworze kwasu solnego o stężeniu 18% . Po zmieleniu spieków oceniano ich zdolności barwiące przy udziale 6% w masie na płytki podłogowe typu „gres”. Wykonano pomiar barwy próbek badawczych (krążki o średnicy 45 mm i grubości 7 mm) wypalonych w temperaturze $1190^\circ C$ poprzez wyznaczenie parametrów L^* , a^* , b^* za pomocą spektrofotometru (Mastersizer Micro Plus). Interpretację wyników przeprowadzono porównawczo do masy niebarwionej z wykorzystaniem założeń systemu CIELab, w którym L^* oznacza jasność o wartości 0 – 100 , a^* dodatnie – udział barwy czerwonej, a^* ujemne – zielonej, b^* dodatnie oznacza udział barwy żółtej, b^* ujemne – niebieskiej.

3. WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

3.1. Właściwości surowców

Surowce chalcedonitowe wykorzystane w badaniach stanowiły materiał odpadowy powstający w procesie przeróbki chalcedonitu, magazynowany w osadnikach ziemnych. Ten materiał charakteryzuje się dużym różnicowaniem najdrobniejszych frakcji pod względem składu ziarnowego, mineralnego i chemicznego, co potwierdzają przedstawione wyniki badań. Wyniki analizy chemicznej dwóch odmian surowca chalcedonitowego pokazują duże różnicowanie szczególnie w zawartości SiO_2 – $11,88\%$, Al_2O_3 – $6,71\%$, K_2O – $0,87\%$ wag. (tab. 1).

Tab. 1. Wyniki analizy chemicznej surowców chalcedonitowych [% wag.].

Skład chem.	Strata praż.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
CG(30)	0,99	96,16	1,96	0,36	0,17	0,05	0,09	0,25	0,02
CD(06)	3,51	84,28	8,67	1,12	0,41	0,21	0,48	1,12	0,23

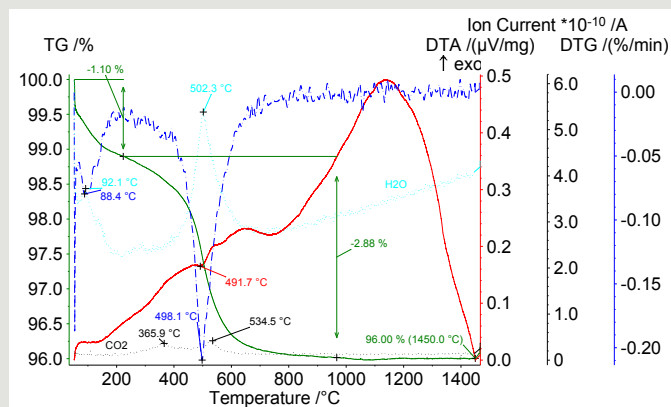
Odpowiednio do ilościowego składu chemicznego występują także różnice w składzie fazowym. Ilościowy udział zidentyfikowanych faz zestawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Ilościowy skład fazowy surowców chalcedonitowych.

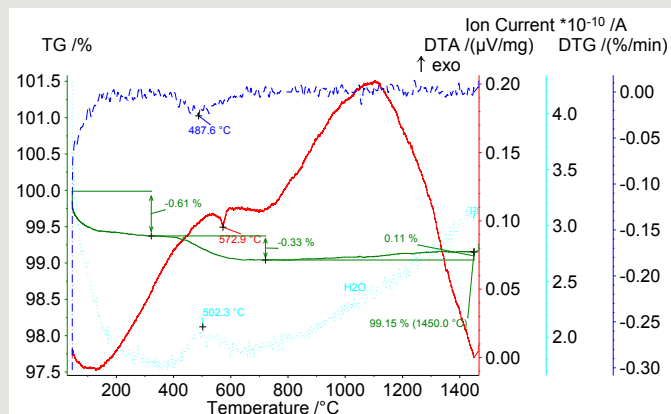
Gatunek surowca	Skład fazowy	Udział ilościowy, [%]
CG(30)	Kwarc SiO ₂	96,5±1,2
	Kaolinit Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	3,5±1,2
CD(06)	Kwarc SiO ₂	75,7±0,7
	Kaolinit Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	17,5±0,6
	Illit K _{0,7} Na _{0,02} Ca _{0,02} Mg _{0,15} Fe _{0,4} Al _{2,59} Si _{3,27} O ₁₀ (OH) ₂	6,8±0,6

W surowcu gruboziarnistym CG(30) zidentyfikowano 96,5% kwarcu i 3,5% kaolinitu. Natomiast w surowcu drobniejszym CD(06) stwierdzono trzy fazy krystaliczne: kwarc w ilości 75,7%, kaolinit – 17,5% oraz illit – 6,8% wag.

Na termogramie próbki CD(06) występują dwa efekty cieplne (rys. 1). Pierwszy w temperaturze około 100°C związany jest z wydzieleniem wody i ubytkiem masy 1,10%. Ubytek masy – 2,88% z maksimum w temperaturze 491,7°C odnosi się do wydzielenia wody międzypakietowej (grupy OH pochodzące z kaolinitu i illitu).



Rys. 1. Termogram próbki chalcedonitu CD(06).



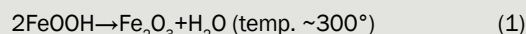
Rys. 2. Termogram próbki chalcedonitu CG(30).

W temperaturze 365,9°C i 534,5°C obserwowane jest wydzielanie CO₂ świadczące o obecności substancji organicznej w badanej próbce surowca.

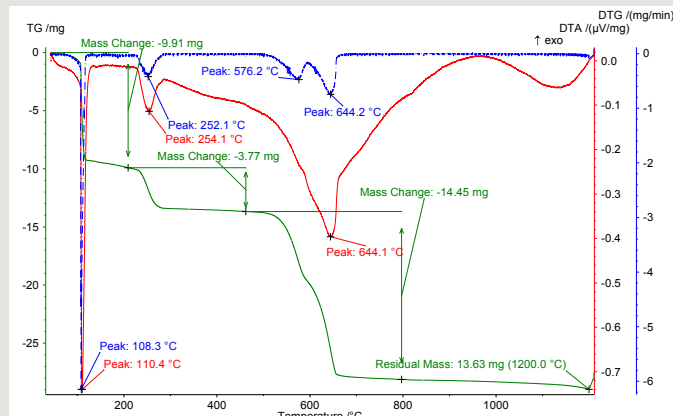
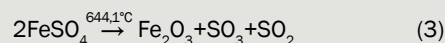
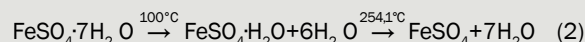
Analiza termiczna próbki chalcedonitu CG(30) wskazuje na wysoką czystość surowca (rys. 2). Potwierdzeniem są małe ubytki masy (0,61% + 0,33%) w temperaturze ~100°C i 572,9°C, odpowiednio do niskiej zawartości fazy ilastej.

Z dwu odmian surowca chalcedonitowego zastosowanych jako baza do wytworzenia materiałów okluzyjnych jeden ma wysoką zawartość SiO₂, ale jest bardziej gruboziarnisty, drugi jest drobniejszy, ale mniej czysty. Dla celów porównawczych zastosowano również krzemionkę bezpostaciową o nazwie handlowej *arsil* (90% SiO₂) o charakterystyce określonej atestem producenta.

Jako surowce chromoforowe zastosowano hydroksytlenek i siarczan żelaza, które w procesie termicznym ulegają rozkładowi, dając drobnoziarnisty hematyt o wysokiej reaktywności. Różne warunki przemian termicznych tych surowców powodują, że właściwości (m in. morfologia) Fe₂O₃ są zróżnicowane, co powoduje różną efektywność okluzji. Podczas spiekania hydroksytlenek żelaza (III) ulega rozkładowi już w temperaturze ok. 300°C (rys. 3):



podczas gdy etapowy rozkład siarczanu żelaza (II) zachodzi w temperaturze ponad 600°C:

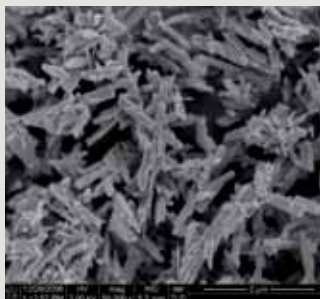


Rys. 3. Termogram siarczanu żelaza II (FeSO₄·7H₂O).

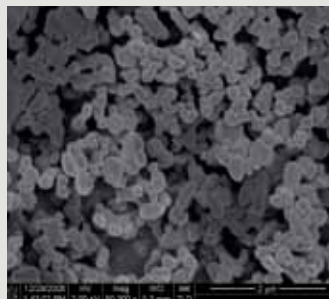
Hematyt stanowiący produkt rozkładu tych surowców chromoforowych charakteryzuje się ponadto zróżnicowaną morfologią i związaną z tym reaktywnością [20, 21] (rys. 4, 5).

Wydłużony kształt ziaren hematytu, którego źródłem jest hydroksytlenek żelaza (rys. 4) zasadniczo odróżnia ten produkt od hematytu (o równomiernych wymiarach krystalitów) otrzymanego w wyniku prażenia siarczanu żelaza II (FeSO₄·7H₂O) (rys. 5).

Efektywność okluzji i związane z tym właściwości pigmentu zależą od morfologii hematytu, a ta od źródła jego pochodzenia. Wydłużone kształty ziaren hematytu trudniej ulegają obudowywaniu niż krystality regularne.



Rys. 4. Obraz SEM hematytu otrzymanego w wyniku prażenia FeO(OH) w temperaturze 500°C. (powiększenie 50000x) [20, 21].



Rys. 5. Obraz SEM hematytu otrzymanego w wyniku prażenia FeSO₄·7H₂O w temperaturze 800°C (powiększenie 50000x) [20, 21].

3.2. Charakterystyka produktów spiekania

Zestawy surowcowe miały jednakowy skład chemiczny, różniły się rodzajem użytych surowców (tab. 3). Chromofor żelazowy w ilości 17,98% w przeliczeniu na Fe₂O₃ wprowadzony był do zestawu surowcowego za pośrednictwem hydroksytlenku (FeOOH) i siarczanu żelaza (FeSO₄·7H₂O).

Tab. 3. Ilościowo-jakościowe zestawy surowcowe w cz. wag.

Surowce/symbol próbki	F1/CD	F2/CD	F3/CG	F4/CD	F5/CG	F6/A
Chalcedonit CD(06)	80,0	100,0	-	80,0	-	-
Chalcedonit CG(30)	-	-	80,0	-	80,0	-
Arsil	-	-	-	-	-	89,9
FeOOH	20,0	20,0	20,0	-	-	20,0
FeSO ₄ ·7H ₂ O	-	-	-	62,5	62,5	-
Udział chromoforu żelazowego w zestawie surowcowym, w przeliczeniu na Fe ₂ O ₃ [%]	17,98	15,00	17,98	17,98	17,98	17,98

Produktami spiekania zestawów surowcowych w standardowych warunkach: temperatura spiekania 1200°C, przetrzymanie izotermiczne – 2 godziny, były czerwono-brązowe spieki o różnej intensywności barwy, będącej wypadkową wpływu hematytu wbudowanego oraz zaadsorbowanego powierzchniowo na ziarnach SiO₂. Zawartość fazy hematytowej identyfikowanej w produktach wynosi 7,1–15,8% wag. Fe₂O₃ i jest związana z jakością nośnika krzemionkowego, w mniejszym stopniu z chemiczną formą zastosowanego składnika chromoforowego (tab. 4). W otrzymanych spiekach występuje ponadto kwarc i krystalalit, a w próbce na bazie chalcedonitu (CD) zawierającego zwiększony udział Al₂O₃ – także mullit w ilości 7,4–8,4% wag. Nie stwierdzono występowania tego związku w próbce na bazie surowca CG, o małej zawartości Al₂O₃, jak i w spieku syntezowanym z arsilem (tab. 4).

Tab. 4. Skład fazowy wybranych spieków wypalonych w temperaturze 1200°C na bazie chalcedonitu i arsilu z różnymi odmianami chromoforu żelazowego.

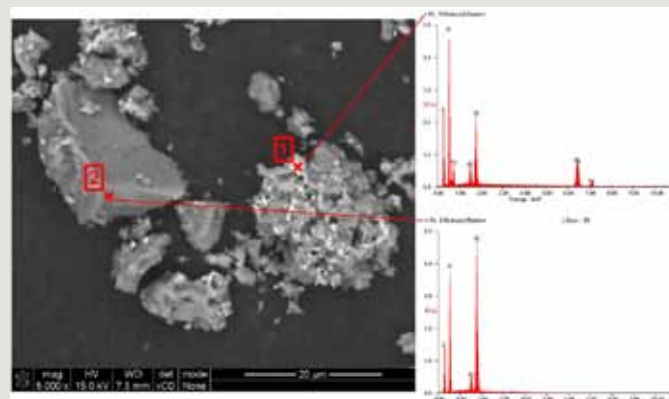
Zidentyfikowana faza krystaliczna	Oznaczenie próbki badawczej			
	F-1/CD/FeOOH	F-3/CG/FeOOH	F-4/CD/FeSO ₄	F-6/A/FeSO ₄
SiO ₂ – kwarc	23,9±0,3	21,4±0,3	16,9±0,2	nie wykryto
SiO ₂ – krystalalit	52,8±0,8	57,4±0,3	62,1±0,6	92,9±0,4
Hematyt	15,8±0,3	11,2±0,3	12,6±0,2	7,1±0,4
Mullit Al _(4+2x) Si _(2-2x) O _(10-x)	7,4±0,1	nie wykryto	8,4±0,3	nie wykryto

Hematyt zaadsorbowany powierzchniowo na ziarnach SiO₂ został usunięty ze spieku roztworem HCl (stężenie 18% wag.) na gorąco. Czerwono-brązowe zabarwienie spieków pozostające po operacji wykwaszania świadczy o zaokludowaniu części hematytu przez mikrokryształy SiO₂ podczas spiekania, któremu były poddawane zestawy surowcowe (tab. 5).

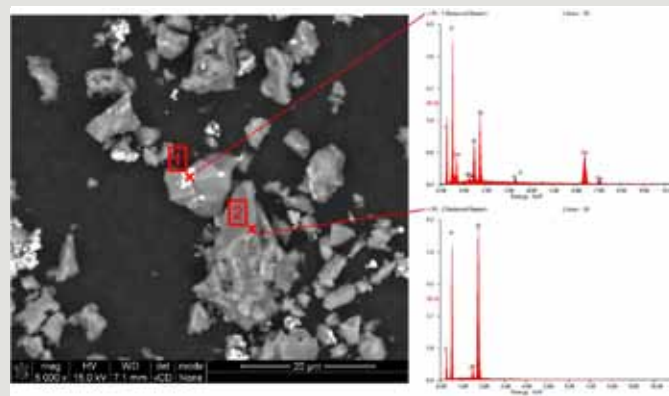
Tab. 5. Efekty procesu okluzji chromoforu żelazowego w zależności od jakości surowców krzemionkowych oraz żelazowych.

Lp.	Funkcja chromoforu żelazowego w procesie badawczym	Symbol próbki		
		F1/CD/FeOOH	F4/CD/FeSO ₄	F6/A/FeSO ₄
1	Chromofor żelazowy w zestawie surowcowym, % Fe ₂ O ₃	17,98	17,98	17,98
2	Związki żelaza rozpuszczone w wyniku wykwaszania na gorąco, % Fe ₂ O ₃	9,03	8,50	8,14
3	Żelazo oznaczone w osadzie po odmyciu, % Fe ₂ O ₃	8,18	9,13	9,73
4	Udział chromoforu wbudowanego w stosunku do wprowadzonego do zestawu surowcowego, %	47,53	51,79	54,12

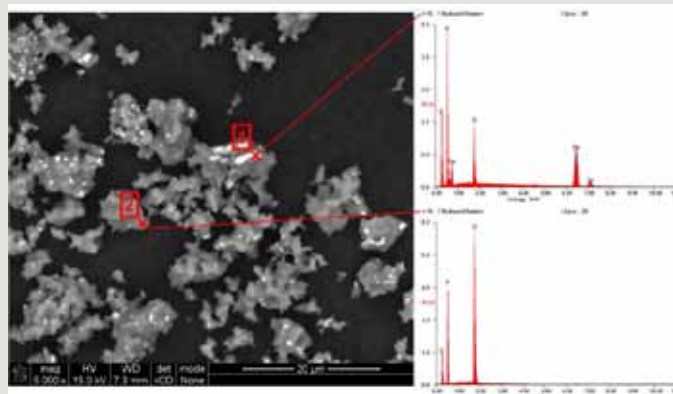
Efektywność procesu rozumiana jako ilość hematytu zaokludowana pomiędzy kryształami SiO₂ częściowo zależy od chemicznej postaci chromoforu żelazowego (korzystny jest siarczan FeSO₄·7H₂O), ale w większym stopniu od właściwości, głównie uziarnienia surowca krzemionkowego pełniącego funkcję matrycy. W temperaturze spiekania 1200°C otrzymany produkt na bazie arsilu (krzemionka bezpostaciowa) jest drobniejszy niż produkty uzyskane z chalcedonitu (rys. 6, 7, 8).



Rys. 6. Obrazowanie BSE próbki F1/CD/FeOOH.



Rys. 7. Obrazowanie BSE próbki spieku F4/CD/FeSO₄.

Rys. 8. Obrazowanie BSE próbki F6/A/FeSO₄.

Zbadano właściwości barwiące zmielonych spieków przy udziale 4% do masy gresowej. Zabarwienie masy uzyskanej po wypaleniu (w temperaturze 1190 °C) odpowiednich kształtek wyrażone za pomocą parametrów L^* , a^* , b^* przedstawiono w tabeli 6.

Tab. 6. Parametry barwy masy gresowej wypalanej w temperaturze 1190°C zabarwionej produktami spiekania zestawu o składzie SiO₂-Fe₂O₃ w ilości 4%.

Lp	Oznaczenie próbek masy	Parametry barwy		
		Jasność, L^*	Udział barwy czerwonej, a^*	Udział barwy żółtej, b^*
	Masa nie barwiona	72,07	3,35	12,44
1	F1/CD/FeOOH	46,55	9,91	15,66
2	F3/CG/FeOOH	48,16	8,94	14,19
3	F4/CD/FeSO ₄	50,83	10,99	16,11
4	F6/A/FeSO ₄	52,40	9,06	13,72

W stosunku do pigmentów SiO₂-Fe₂O₃ pochodzących z importu [2], właściwości barwiące otrzymanych produktów – pigmentów ocenia się na poziomie średnim. Znacząco wyższe wartości parametrów b^* niż parametrów a^* powodują brązową kolorystykę masy gresowej, dla której wykonano testy barwienia.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wstępne potwierdzają właściwości sorpcyjne drobnych frakcji chalcedonitowych względem hematytu. Absorpcja hematytu i okludowanie go w matrycy SiO₂ podczas spiekania prowadzi do powstania barwnych czerwono-brązowych spieków, których potwierdzona trwałość termiczna i chemiczna stwarza możliwość wykorzystania ich jako środków do barwienia tworzyw ceramicznych, wypalanych w wysokiej temperaturze (~1200°C).

LITERATURA

- [1] Nziemiec Z., Dziubak C., Najduchowska M., Wykorzystanie oczyszczonych frakcji chalcedonitu z kopalni „Inowódz” w przemyśle ceramiki i materiałów budowlanych, Sprawozdanie ICI MB, 2015 r. (niepublikowane)
- [2] Dziubak C., Gasiński A., Pigmenty nieorganiczne nowej generacji do barwienia mas ceramicznych, Sprawozdanie ISIC 2004, (niepublikowane)
- [3] Dziubak C., Nieorganiczne pigmenty inkluzyjne, „Szkło i Ceramika” 2005, nr 2, ss. 2–5
- [4] Cieczińska M., Szklą do immobilizacji odpadów radioaktywnych, „Szkło i Ceramika” 2010, nr 1, ss. 16–19
- [5] Zawada A., Łęgowik I., Strzelecka M., Immobilizacja nieorganicznych odpadów stałych w materiałach spiekanych, „Szkło i Ceramika” 2013, nr 2, ss. 14–18.
- [6] Dziubak C., Ekologiczny pigment cyrkonowo-żelazowy, „Materiały Ceramiczne” 2008, R. 60, nr 4, ss. 149–152
- [7] Trojan M., Oranżowy ceramiczny pigment typu ZrSiO₄-Cd(S,Se), „Sborník Vedeckých Práci. Scientific Papers” 1986, nr 49, ss. 251–269
- [8] Berry F.J., Eadon D., Holloway J., Smart L.E., Iron-doped zircon: the mechanism of formation, „Journal of Materials Science” 1999, nr 34, ss. 3631–3638
- [9] Broll A., Zirkonfarbkörper – durch Neuen twicklungen eine lücken lose Farb palette für die Keramische Industrie, „Keramische Zeitschrift” 1978, Jg. 30, H. 6, ss. 324–325
- [10] Lambies Lavilla V., Rincon Lopez J.M., Study of Mechanism of Formation of Zircon-Cadmium Sulfoselenide Pigment, „Transaction Journal British Ceramic Society” 1981, nr 3, ss. 105–108
- [11] Li D., Wu D., Wang X., Lu L., Yang X., Rapid preparation of porous Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites via an organic precursor, „Materials Research Bulletin”, R. 36, 2001, nr 2, ss. 2437–2442
- [12] Bondioli F., Manfredini T., Siligardi C., Ferrari A. M., A new glass-ceramic red pigment, „Journal of the European Ceramic Society” 2004, nr 24, ss. 3593–3601
- [13] Gualtieri A.F., Natural red pigment for single-fired ceramic glaze, „American Ceramic Society Bulletin” 2002, R. 81, nr 12, ss. 48–52
- [14] Hosseini-Zori M., Taheri-Nassaj E., Mirhabibi A.R., Effective factors on synthesis of the hematite-silica red inclusion pigment, „Ceramics International” 2008, nr 34, ss. 491–496
- [15] Yang-Su Han, Seon-Mi Yoon, Dong-Kuk Kim, Synthesis of Monodispersed and Spherical SiO₂-coated Fe₂O₃ Nanoparticle, „Bulletin Korean Chemical Society” 2000, R. 21, nr 12, ss. 1193–1198
- [16] Llusar M., Royo V., Badenes J.A., Tena M.A., Monrós G., Nanocomposite Fe₂O₃-SiO₂ inclusion pigments from post-functionalized mesoporous silicas, „Journal of the European Ceramic Society” 2009, R. 29, nr 16, ss. 3319–3329
- [17] Chanéac C., Tronc E., Jolivet J.P., Magnetic iron oxide-silica nanocomposites. Synthesis and characterization, „Journal Material Chemistry” 1996, R. 6, nr 12, ss. 1905–1911
- [18] Dziubak C., Pigmenty ceramiczne – wytwarzanie i stosowanie, Wydawnictwo Instytut Śląski, Opole-Warszawa 2016
- [19] Puff Z., Dziubak C., Jehn-Olszewski R., Zastosowanie młku chalcedonitowego do wytwarzania ceramiki budowlanej, „Materiały Międzynarodowej Konferencji”, Mądralin 1997, ss. 97–104
- [20] Dziubak C., Fizykochemiczne podstawy syntezy pigmentów cyrkonowych, „Ceramika” 2012, tom 112, Kraków 2012
- [21] Dziubak C., Jakość surowca chromoforowego a właściwości barwiące pigmentu cyrkonowo-żelazowego, „Szkło i Ceramika” 2009, nr 1, ss. 5–9