Wpływ stopnia rozdrobnienia na właściwości barwne wybranych pigmentów o strukturze perowskitu oraz fluorytu

EWA STOBIERSKA*, JERZY LIS*, MIROSŁAW M. BUĆKO*, AGNIESZKA GUBERNAT**, KRYSTYNA WODNICKA*

Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
*Katedra Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, **Katedra Ceramiki Specjalnej,
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30

Wprowadzenie

W ostatniej dekadzie pojawiły się nowe, nieorganiczne pigmenty ceramiczne należące do dwóch grup struktur. Pierwsze z nich to pigmenty oparte o strukturę perowskitu, którą tworzą tlenki trójwartościowe, a mianowicie Y_2O_3 i Al_2O_3. Jonem barwiącym jest jon chromu(III), który w sieci perowskitu podstawia jon glinu(III). Do drugiej grupy należą pigmenty o strukturze fluorytu, oparte o CeO_2, w których część jonów ceru(IV) jest podstawiona przez jony prazeodymu(IV). Ich wspólną cechą jest barwa; czerwona w przypadku pigmentów perowskitowych i czerwono-brązowa w przypadku pigmentów cerowo-prazeodymowych. Ponadto, pigmenty te charakteryzują się dobrą odpornością temperaturową (do ~1250°C), są odporne chemicznie na działanie stopionych szkliw i składników mas, do których są dodawane. Charakteryzują się stabilnością barwy, ich składniki nie są toksyczne i nie powodują zanieczyszczenia środowiska.

W produkcji pigmentów ceramicznych, oprócz wymienionych wyżej właściwości fundamentalną rolę odgrywa rozdrobnienie pigmentu ze względu na silny wpływ na barwę, zarówno, jeśli chodzi o rozpraszanie światła jak i reaktywność względem fazy szklistej [1]. Nadmierne rozdrobnienie pigmentu może, bowiem sprzyjać jego rozpuszczaniu a zbyt gruboziarniste – zmniejszać jego siłę barwiącą. Końcowe rozdrobnienie pigmentu ma też zasadniczy wpływ na stabilność barwy [2]. Szczególnie „przemielenie" pigmentu może prowadzić do częściowego lub całkowitego jego rozpuszczenia, a tym samym do drastycznej zmiany barwy.

Na problemy związane z niewłaściwym rozdrobnieniem pigmentów stosowanych w szkliwach czy masach zwracał uwagę Eppler [3]. Większość pigmentów powinna charakteryzować się wielkością ziaren w zakresie 1-10 μm. Wybranie optymalnego rozdrobnienia pigmentu jest kompromisem pomiędzy różnymi zależnościami opisanymi wyżej. Nie jest prawdą, iż najdrobniejszy pigment to najlepszy pigment. Dla każdego rodzaju pigmentu powinno się prowadzić postępowanie pozwalające na uzyskanie najkorzystniejszego rozkładu ziarnowego, co zapewni optymalne parametry barwy i jakość dekoracji [4].

W niniejszej pracy omówiono wpływ stopnia rozdrobnienia pigmentów o strukturze perowskitu i fluorytu na ich właściwości barwne w stanie proszkowym oraz po zastosowaniu tych pigmentów do szkliw transparentnych na fajansowe płytki ścienne.

Doświadczenia

Badania nad wpływem stopnia rozdrobnienia pigmentu na jego barwę w stanie proszkowym i po zastosowaniu do szkliwa przeźroczystego na fajansowe płytki ścienne prowadzono na dwóch pigmentach o całkowicie różnych strukturach. Były to pigmenty o strukturze fluorytu oparte o dwutlenek ceru barwiony prazeodymem (pigment F) oraz o strukturze perowskitu, oparte o perowskit itrowo-glinowy barwiony chromem (pigment P). Oba te pigmenty charakteryzują się barwą czerwoną (pigment P) i czerwono-pomarańczowo-brązową (pigment F), ich trwałość temperaturowa wynosi około 1250°C. Sposób otrzymywania tych pigmentów przedstawiono w publikacjach [5, 6].

Po zestawieniu odpowiednich mieszanin surowcowych przeprowadzono syntezy pigmentów w elektrycznym piecu laboratoryjnym Nabertherm 04/17, po czym otrzymane spieki rozdrobniono w moździerzu agatowym do zerowej pozostałości na sicie 0,06 mm. Każdy z pigmentów podzielono na cztery równe porcje, które poddano intensywnemu mieleniu na mokro, w młynie obrotowo-wibracyjnym, w komorach wykonanych z tarnamidu o pojemności 350 cm^3 w zawiesinie acetonowej. Mielnikami były kulki wykonane z ZrO_2 o średnicy 5 mm. W każdym etapie mielenia w komorze znajdowała się taka sama ilość pigmentu, kul oraz acetonu. Wcześniejsze doświadczenia nad mieleniem pigmentów zarówno perowskitowych jak i o strukturze fluorytu pozwoliły wybrać czasy mielenia, które dla poszczególnych pigmentów przedstawiono w tabeli 1.

Pigmenty zastosowano do zabarwiania szkliwa przeźroczystego na fajansowe płytki ścienne. Szkliwo było pochodzenia przemysłowego; poszkliwione płytki wypalono w laboratoryjnym piecu Nabertherm do szybkościowego wypalania, wg przemysłowej krzywej wypalania. Temperatura

Pigment o strukturze fluorytu, $(Pr,Ce)O_2$		Pigment o strukturze perowskitu, $Y(Cr,Al)O_3$	
Nr próby	Czas mielenia	Nr próby	Czas mielenia
F 1	nie mielony	P 1	nie mielony
F 2	10 minut	P 2	10 minut
F 3	30 minut	P 3	20 minut
F 4	50 minut	P 4	30 minut

Tab. 1. Czasy mielenia pigmentów o strukturze fluorytu i perowskitu

wypalania wynosiła 1120°C, czas wypalania – 36 minut. Pigmenty serii F dodawano w ilości 10% w stosunku do suchej masy szkliwa, a pigmenty serii P w ilości 15% w stosunku do suchej masy szkliwa.

Rozdrobnione pigmenty poddano analizie składu granulometrycznego. W tym celu wykorzystano analizator rentgenowski Sedigraph 5100 Firmy Micrometrics. Pomiary prowadzono na drodze sedymentacji ziaren pigmentów w stałej temperaturze z uwzględnieniem lepkości i gęstości cieczy sedymentacyjnej w tej temperaturze. Pomiary prowadzono w zakresie uziarnienia 0,2÷100 µm. Przed przystąpieniem do pomiarów próbki pigmentów starannie zdyspergowano przy użyciu sondy ultradźwiękowej.

Dla wszystkich pigmentów w stanie proszkowym przeprowadzono pomiary parametrów barwy w układzie $L^*a^*b^*$. Użyto spektrofotometr SP-62, firmy X-Rite. Obserwacje mikroskopowe mielonych pigmentów prowadzono w mikroskopie skaningowym Nova NanoSEM 200 firmy FEI Company. Badania składu fazowego pigmentów przeprowadzono, korzystając z dyfraktometru X'Pert firmy Panalytical; ilościowy skład fazowy, a także parametry komórki elementarnej poszczególnych faz wyznaczono stosując metodę Rietvelda, a do obliczeń wykorzystano oprogramowanie X'Pert HighScore Plus.

Wyniki i dyskusja

Pigment o strukturze fluorytu

W tabeli 2 podano udziały procentowe wybranych frakcji ziarnowych oraz wartości mediany, tj. wartości środkowej, poniżej i powyżej której w populacji znajduje się 50% ziaren oraz wartości mody, tj. wartości, która w zbiorowości występuje najczęściej. Na rys. 1 i 2 zestawiono krzywe kumulacyjne i populacyjne składów ziarnowych pigmentów serii F otrzymane z analiz granulometrycznych.

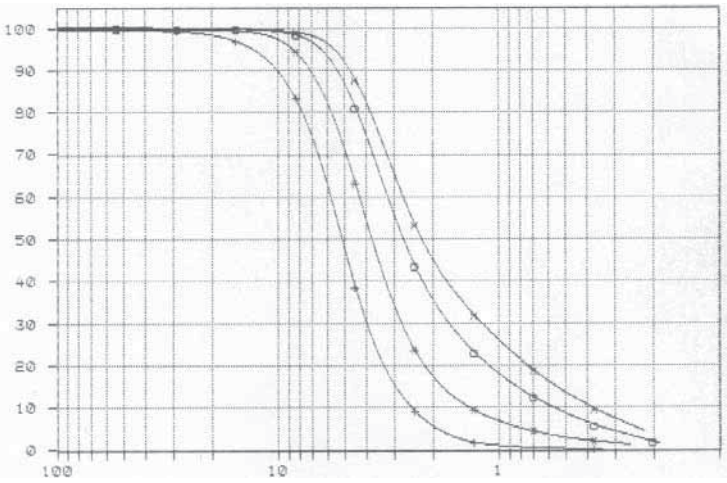
Wyniki analiz granulometrycznych pigmentów powiązano z obserwacjami ich morfologii w mikroskopie skaningowym. Rys.5-F1 przedstawia morfologię pigmentu F1 rozdrobnionego w moździerzu. Widoczne jest, że pojedyncze ziarna pigmentu tworzą silnie spieczone agregaty. Konsekwencją spieczenia ziaren pigmentu jest znikoma zawartość pojedynczych osobników, o rozmiarach poniżej 1 µm, która wynosi zaledwie 1% (tabela 2). Elementarne ziarna mają postać form sferycznych lub regularnych wielościanów o zaokrąglonych krawędziach, o rozmiarach około 1 µm i mniejszych. Zastosowany w eksperymencie proces mielenia pigmentów serii F na mokro doprowadził w pierwszej kolejności (czas mielenia 10 min) do rozbijania agregatów na mniejsze. W wyniku zastosowania dłuższych czasów mielenia (30 i 50 min) nastąpiło dalsze rozbijanie agregatów oraz rozdrabnianie ziaren wskutek uderzania i ścierania (rys. 5-F2, F3, F4).

Wyniki przedstawione w tabeli 2 wykazały, że o ile w próbce F1 obecnych było ok. 10% agregatów o rozmiarach powyżej 10 µm, to w wyniku mielenia, w próbkach F2, F3 i F4 ich zawartość uległa zdecydowanie zmniejszeniu, odpowiednio do: 2,8, 0,8 i 0,6%. Jednocześnie, procesy rozdrabniania i ścierania ziaren pigmentów wraz z przedłużaniem czasów mielenia znalazły odbicie we wzroście zawartości frakcji najdrobniejszej tj. poniżej 1 µm. Zawartość tej frakcji w próbkach F2, F3 i F4 wzrasta odpowiednio do: 6,7, 17,8 oraz 25,8%. Fakt ten potwierdzają również obrazy SEM przedstawione na rys. 5 oraz krzywe kumulacyjne i populacyjne składów ziarnowych (rys. 1 i 2). Krzywa populacyjna pigmentu F1 charakteryzuje się monomodalnym, symetrycznym i wąskim przebiegiem. Krzywe pigmentów F2, F3 i F4 mają przebieg również monomodalny, lecz wykazują asymetrię od strony ziaren najdrobniejszych.

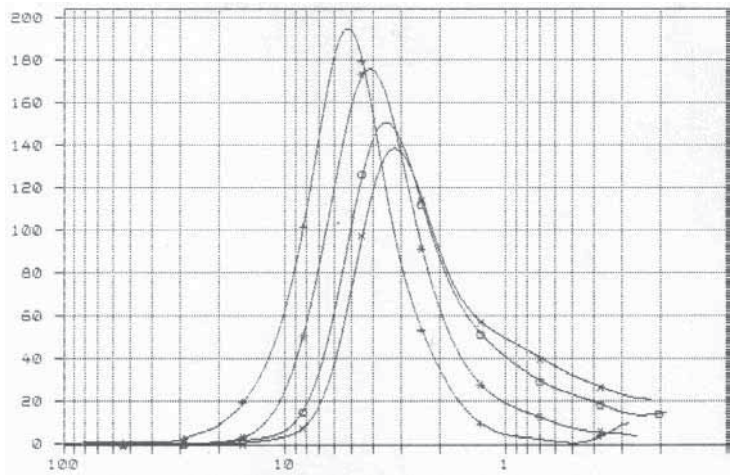
Analiza wyników przedstawionych w tabeli 2 pokazuje, że wydłużanie procesu mielenia prowadzi do dalszego rozbijania agregatów i tak: ilość agregatów o rozmiarach 10÷5 µm zmniejszyła się w próbkach F2, F3 i F4 odpowiednio do: 26,2, 12,6 oraz 7,6% podczas gdy w próbce F1 wynosiła ona 42,6%; ilość agregatów o rozmiarach 5÷2 µm wzrosła, przy czym największy wzrost obserwuje się po czasie mielenia wynoszącym 10 min; ilość agregatów o rozmiarach 2÷1 µm po 10 min mielenia podwoiła się, po 30 min wzrosła 3,5- krotnie, a po 50 min 4-krotnie w stosunku do ich zawartości w próbce F1.

Frakcja, µm	F1	F2	F3	F4	P1	P2	P3	P4
powyżej 10	10,5	2,8	0,8	0,6	34,0	11,0	4,0	0,8
10-5	42,5	26,2	12,6	7,6	35,7	39,9	28,4	25.1
5-2	41,5	53,8	51,1	46,8	27,2	41,5	52,5	55,4
2-1	4,5	10,5	17,7	19,2	2,8	5,7	10,0	11,4
poniżej 1	1,0	6,7	17,8	25,8	0,3	1,9	5,1	7,3
Mediana, µm	5,18	3,79	2,73	2,25	7,46	5,06	3,87	3,60
Moda, µm	5,22	4,17	3,52	3,20	7,86	5,43	4,11	4,02

Tab. 2. Zawartości procentowe wybranych frakcji ziarnowych oraz wartości mediany i mody pigmentów serii F i P



Rys. 1. Krzywe kumulacyjne pigmentów serii „F”



Rys. 2. Krzywe populacyjne pigmentów serii „F”

Analiza składu fazowego pigmentów serii F wykazuje obecność jednej fazy, jaką stanowi roztwór stały tlenku prazeodymu w CeO_2 o strukturze fluorytu. Parametr sieciowy tej fazy wzrasta nieznacznie wraz z wydłużeniem czasu mielenia od wartosci 5,4145 Å (F1) do 5,4151 Å (F4). Jednocześnie obserwuje się wzrost szerokości połówkowej refleksu (111) roztworu stałego $(Pr,Ce)O_2$, co świadczy o spadku średniej wielkości krystalitów tej fazy. Połączenie obu tych faktów wskazuje na to, że odsłaniane w trakcie mielenia wnętrza ziaren mają nieco inny skład chemiczny niż ich powierzchnie. Parametr komórki elementarnej czystego dwutlenku ceru użytego do syntez wynosi 5,4115 ± 0,001 Å zaś promienie jonowe, w otoczeniu oktaedrycznym, wynoszą odpowiednio Pr^{4+} = 0,99 Å i Ce^{4+} = 1,01 Å oraz Pr^{3+} = 1,13 Å i Ce^{3+} = 1,15 Å. Wielkości te wskazują na to, że wnętrza ziaren wykazują względnie większe stężenie kationów na niższych stopniach utlenienia niż ich powierzchnie. Efekt ten może wpływać istotnie na parametry barwy ze względu na dobrze znane zjawisko zmiany zabarwienia z białego na żółte w czystym dwutlenku ceru podczas redukcji tego związku.

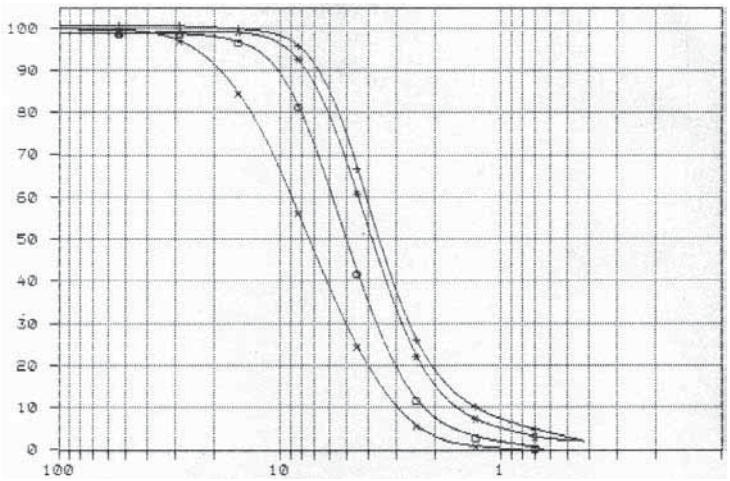
Zmierzone parametry barwy pigmentów serii F i szkliw barwionych nimi podano w tabeli 3. Pigment o strukturze fluorytu, nie poddawany procesowi mielenia na mokro (F1) ma najkorzystniejsze parametry barwy i najwyższą intensywność (najniższa wartość Å). Po 10 minutach mielenia na mokro ma zbliżone parametry barwy. Dalsze etapy mielenia przynoszą większe różnice barwy z tym, iż po czasie mielenia równym 30 minut (F3) i 50 minut (F4) są one nieznaczne. Tak, więc, pigmenty o drobniejszym uziarnieniu i największej zawartości frakcji poniżej 1 µm charakteryzują się gorszymi parametrami barwy. Wzrost żółtego odcienia w tych szkliwach, wyrażony wzrostem parametru b^*, można skorelować z opisanym wzrostem parametru sieciowego roztworu stałego. Podobnie zmienia się barwa tych pigmentów po zastosowaniu ich do transparentnego szkliwa na fajansowe płytki ścienne, wypalonego w temperaturze 1120°C w czasie 36 minut. Najlepszymi parametrami barwy charakteryzuje się szkliwo, do którego dodano pigment niepoddany dodatkowemu procesowi mielenia na mokro. Szkliwo posiada ładną, czerwonawo-pomarańczową barwę, co wyraża się wysoką wartością parametru a^* i najniższą z badanych wartością parametru b^*; jest ona również najbardziej intensywna. Pozostałe pigmenty, niezależnie od stopnia zmielenia, nadają szkliwu zbliżone, ale mniej intensywne, jaśniejsze barwy (rys. 7).

Pigment o strukturze perowskitu

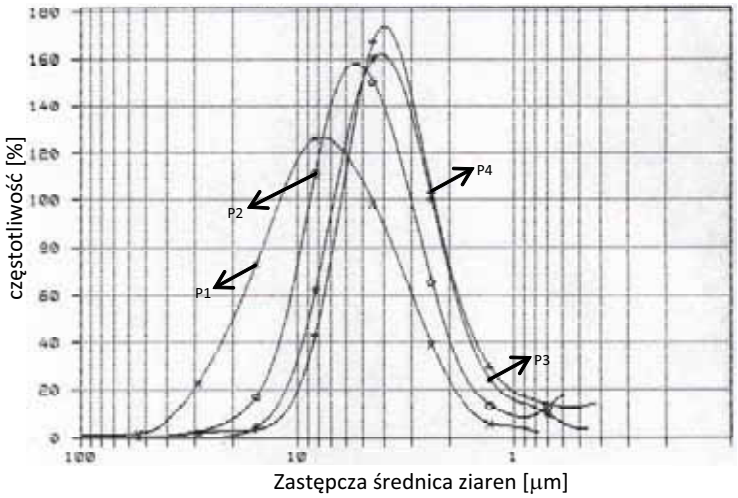
Krzywe składu granulometrycznego pigmentu itrowo-glinowego o strukturze perowskitu przedstawiają rys. 3 i 4. Największe różnice zawartości wybranych frakcji ziarnowych występują pomiędzy pigmentem niemielonym na mokro (P1) a pigmentem mielonym przez najkrótszy, ze stosowanych czasów mielenia (P2). Zachodzi wyraźne zmniejszenie mediany z wartości 7,46 µm (dla pigmentu P1) do wartości 5,06 µm (dla pigmentu P2). Przedłużenie czasu mielenia na mokro do 20 i 30 minut, odpowiednio, nie wyraża się już tak dużymi zmianami składu ziarnowego. Pigmenty mielone 20 minut (P3) i 30 minut (P4) posiadają prawie identyczną wartość mediany (3,87 i 3,60 µm) oraz mody (4,11 i 4,02 µm), jak również zbliżone zawartości wybranych

Pigmenty o strukturze fluorytu, $(Pr,Ce)O_2$				Szkliwo fajansowe, temperatura wypalania 1120°C			
Nr próby	L^*	a^*	b^*	Ilość pigmentu [%]	L^*	a^*	b^*
F 1	29,3	15,1	5,5	10	45,6	28,7	23,6
F 2	32,3	18,1	9,6	10	53,7	26,9	26,7
F 3	37,2	20,4	14,5	10	52,9	29,7	32,0
F 4	40,2	20,8	15,9	10	54,9	26,3	29,3

Tab. 3. Parametry barwy pigmentów serii F oraz szkliw barwnych zawierających te pigmenty



Rys. 3. Krzywe kumulacyjne pigmentów serii „P”



Rys. 4. Krzywe populacyjne pigmentów serii „P”

Składnik [%] /Nr pigmentu	P1	P2	P3	P4
YAP	92,1	88,9	89,5	89,2
YAG	3,6	5,7	5,2	5,2
CaF_2	3,9	4,7	4,3	4,8
YOF	0,4	0,7	0,9	0,8

Tab. 4. Skład fazowy mielonych pigmentów o strukturze perowskitu (w % mas.)

Pigmenty o strukturze perowskitu, $Y(Al,Cr)O_3$				Szkliwo fajansowe, temperatura wypalania 1120°C			
Nr próby	L*	a*	b*	Ilość pigmentu [%]	L*	a*	b*
P 1	45,2	36,8	27,3	15	34,6	43,6	27,2
P 2	50,4	34,7	25,8	15	38,3	43,6	27,9
P 3	53,7	33,3	24,4	15	47,4	39,9	29,6
P 4	54,8	32,8	24,3	15	52,2	36,7	30,3

Tab. 5. Parametry barwy pigmentów serii P oraz szkliw barwnych zawierających te pigmenty

frakcji ziarnowych (tabela 2). Przebieg zmian składu granulometrycznego tych pigmentów obrazowany przez krzywe populacyjne (rys. 3) i kumulacyjne (rys. 4) jest prawie identyczny.

Obraz SEM morfologii pigmentu P1 rozdrobnionego w moździerzu (rys. 6-P1) przedstawia silnie spieczone agregaty. Elementarne ziarna mają postać regularnych wielościanów o nieco mniej zaokrąglonych krawędziach, w porównaniu do ziaren pigmentu F1, oraz są nieco większych rozmiarów. Zawartość agregatów o rozmiarach powyżej 10 µm wynosi 34% w próbce ucieranej w moździerzu (P1) i trudniej ulegają one rozbijaniu w procesie mielenia na mokro. Większość elementarnych osobników zaobserwować można dopiero po najdłuższym z zastosowanych czasie mielenia tj. 30 min (rys. 6-P4). Powierzchnie i krawędzie ziaren ulegają w mniejszym stopniu ścieraniu niż miało to miejsce w przypadku serii F. Zawartość frakcji najdrobniejszej tj. poniżej 1 µm w pigmentach serii P wynosi odpowiednio: 0,3; 1,9; 5,1 i 7,3%. Generalnie, pigmenty serii P są bardziej gruboziarniste niż pigmenty serii F.

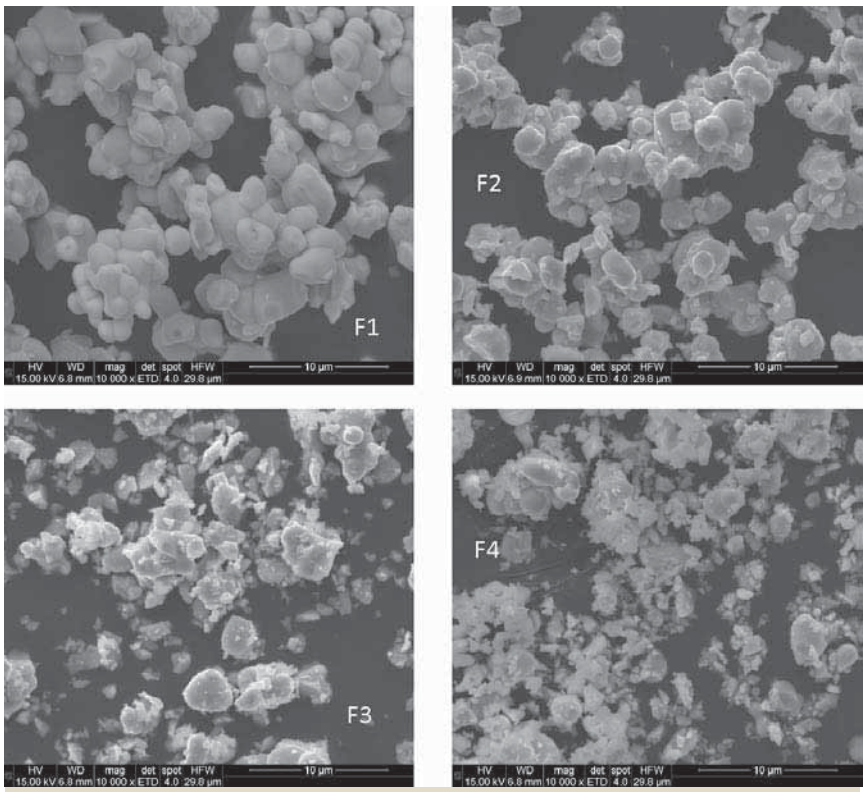
Skład fazowy mielonych pigmentów itrowo-glinowych przedstawiono w tabeli 4. Z danych przedstawionych w niej wynika, iż zawartość perowskitu itrowo-glinowego YAP w pigmencie nie poddawanym mieleniu na mokro (P1) jest najwyższa, następnie maleje a wraz ze wzrostem czasu mielenia ilość tej fazy stabilizuje się i nie ulega zmianie. Z kolei w pigmencie P1 występuje najniższa zawartość granatu (YAG), która po pierwszym etapie mielenia na mokro rośnie i po kolejnych etapach mielenia na mokro pozostaje na stałym, prawie niezmienionym poziomie. Zmiany składu fazowego nie powodują zmian składu chemicznego poszczególnych faz, które mogłyby się przejawiać w zmianach objętości komórek elementarnych YAP i YAG. Również analiza szerokości połówkowych refleksów fazy perowskitowej pozwoliła stwierdzić, że proces mielenia na mokro nie zmienia wielkości krystalitów YAP.

Obserwowane zmiany składu fazowego pigmentu perowskitowego mogą znaleźć uzasadnienie w ich specyficznej morfologii wynikającej z mechanizmu powstawania $YAlO_3$. W pracy [7] wykazano, że faza perowskitowa powstaje w wyniku bezpośrednich reakcji dwóch pozostałych faz występujących w układzie Y_2O_3-Al_2O_3, czyli granatu itrowo-glinowego ($Y_3Al_5O_{12}$) i jednoskośnego podwójnego tlenku itrowo-glinowego ($Y_4Al_2O_9$):

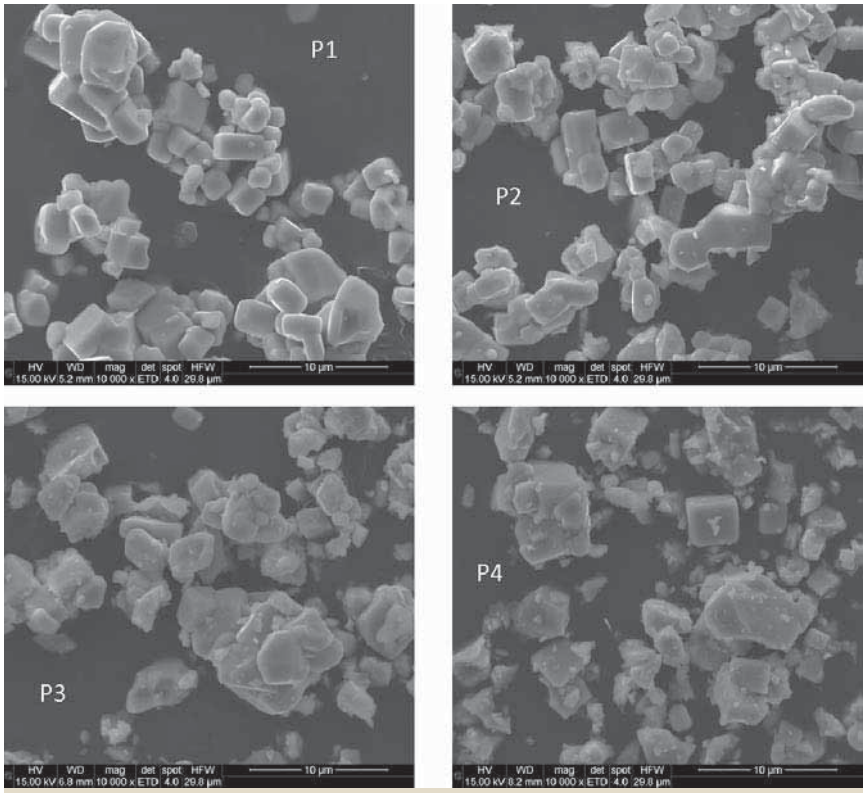
$$Y_3Al_5O_{12} + Y_4Al_2O_9 = 7\ YAlO_3 \quad (1)$$

Przebieg reakcji pomiędzy tlenkami Y_2O_3 i Al_2O_3 w zależności od miejscowych fluktuacji składu chemicznego prekursora można schematycznie przedstawić jak na rys. 9a i b.

W sytuacji, gdy lokalnie we fragmencie próbki przeważa tlenek itru, powstaje faza o większej molowej zawartości tego pierwiastka ($Y_4Al_2O_9$),



Rys. 5. Obrazy SEM pigmentów serii F



Rys. 6. Obrazy SEM pigmentów serii P

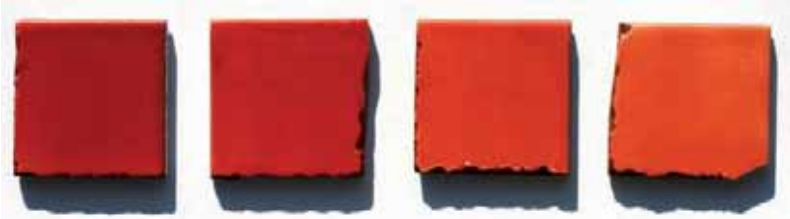
a gdy przeważa tlenek glinu, powstaje granat itrowo-glinowy ($Y_3Al_5O_{12}$). Z przedstawionego schematu wynika, że w zależności od stopnia homogenizacji prekursorów oraz od warunków prowadzenia procesu syntezy YAP, ziarna powstającego proszku mogą być niejednorodne – ich środek może mieć różny skład chemiczny i fazowy niż powierzchnia. Zmniejszenie się ilości fazy perowskitowej w pigmentach mielonych na mokro może być spowodowane uwolnieniem pewnych ilości granatu, którego ziarna pokryte były fazą perowskitową, jak to schematycznie przedstawiono na rys. 11.b. Brak fazy YAM wynika z „niedoboru" tlenku itru w stosunku do składu stechiometrycznego $YAlO_3$, czego z kolei przyczyną jest reakcja pomiędzy użytym mineralizatorem (CaF_2) a tlenkiem itru z utworzeniem tlenofluorku itru (YOF).

Jak wynika z tabeli 5 parametry barwy pigmentów mielonych na mokro (P2 – P4) są prawie takie same lub gorsze od pigmentu P1, który nie był poddawany mieleniu na mokro. Kolejno mielone pigmenty wykazują stopniowe obniżenie wartości a^* (przedstawiającej udział czerwieni), przy prawie niezmienionej wartości b^*. Pigmenty są coraz mniej intensywne (wartość L^* rośnie). Podobny charakter zmian parametrów barwy zachowany jest w szkliwie transparentnym na fajansowe płytki ścienne wypalonym w temperaturze 1120°C w czasie 36 minut, do którego badane pigmenty dodano w ilości 15%. Pigment rozdrobniony na sucho (P1) nadaje szkliwu bardzo ładną, czerwoną barwę. Mielony na mokro 10 minut (P2) powoduje zabarwienie szkliwa na odcień nieco jaśniejszy. Dalsze mielenie prowadzi do powstania pigmentów, które po dodaniu do szkliwa powodują nieco gorsze parametry barwy czerwonej; szkliwa te są dużo jaśniejsze (rys. 8). Z przedstawionych faktów wynika, że zjawisko zmiany składu fazowego i zmniejszania się udziału perowskitu w pigmencie wraz z przedłużaniem czasu mielenia, może być odpowiedzialne za zmianę barwy pigmentu.

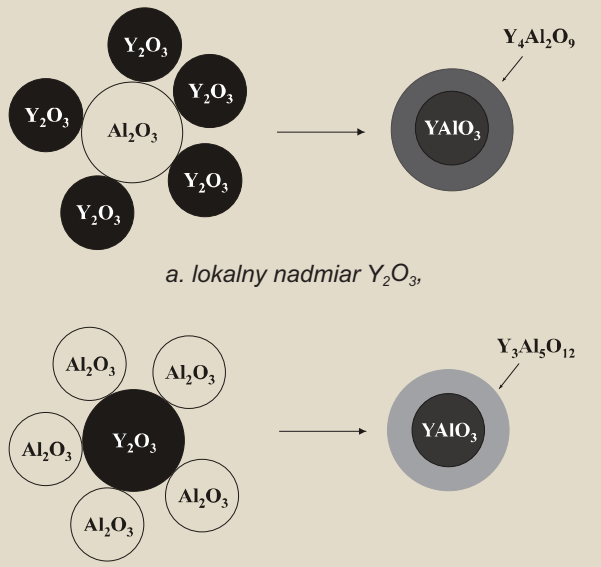
Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, iż pigmenty oparte o całkowicie różne struktury krystalograficzne, jakimi są struktura perowskitu i struktura fluorytu, zachowują się podobnie, jeśli chodzi o wpływ stopnia rozdrobnienia pigmentów na barwę. W przypadku pigmentu cerowo-prazeodymowego o strukturze fluorytu, prawie 90% ziaren mieści się w zakresie uziarnienia zalecanego przez badaczy, jako optymalne [3, 8] tj. w zakresie 1-10 μm. W przypadku pigmentu o strukturze perowskitu itrowo-glinowego ilość ziaren mieszczących się w tym przedziale wynosi ~70%. Takie właśnie uziarnienie, w przypadku obu badanych pigmentów

Rys. 7. Szkliwa barwione pigmentami serii F



Rys. 8. Szkliwa barwione pigmentami serii P



a. lokalny nadmiar Y_2O_3,

b. lokalny nadmiar Al_2O_3,

Rys. 9. Schemat przebiegu reakcji pomiędzy Y_2O_3 i Al_2O_3 w zależności od lokalnych fluktuacji składu chemicznego:
a. lokalny nadmiar Y_2O_3,
b. lokalny nadmiar Al_2O_3,

uznać należy za optymalne, jeśli chodzi o barwę. Większe rozdrobnienie tych pigmentów nie poprawia barwy, jak to ma miejsce przy niektórych pigmentach o innych strukturach [9]. Przedstawione wyniki pozwalają na stwierdzenie, że proces mielenia, w zależności od rodzaju pigmentu, może wpływać na parametry jego barwy zmieniając zarówno jego właściwości fizyczne jak i fazowe. Wydaje się, iż jeszcze raz znalazła potwierdzenie opinia producentów i badaczy [1, 10], że dla każdego pigmentu najkorzystniejsze rozdrobnienie w celu uzyskania najlepszych parametrów barwy, należy dobierać doświadczalnie. Przeprowadzone badania potwierdziły, iż skład granulometryczny nieorganicznych pigmentów ceramicznych ma istotny wpływ na ich barwę oraz na barwę szkliw i mas do których zostały zastosowane. Niekorzystnie odbija się na barwie zarówno zbyt drobne zmielenie pigmentu jak i jego zbyt gruboziarniste uziarnienie.

Praca finansowana w ramach projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego – Nr 3 T08D 051 27.

Literatura

[1] Colour, pigments and colouring in ceramics. S.A.L.A. ed., Modena, Italia, 2003.
[2] Khan M.: A brief summary of ceramic stains. Test, methods and applications. Interceram, 45, 1998, 299-302.
[3] Eppler R.A.: Selecting ceramic pigments. Ceramic Bulletin, 66, 1987, 1600-1604.
[4] Kielski A., Stobierska E., Wodnicka K.: Uwagi do składu ziarnowego barwników ceramicznych. Szkło i Ceramika, 47, 1996, 6-10.
[5] Stobierska E., Lis J., Bućko M.M., Piegowska E.: Właściwości pigmentów o strukturze fluorytu. Ceramika/Ceramics, w druku.
[6] Stobierska E., Lis J., Bućko M.M., Gubernat A., Cichy E.: Wpływ niektórych mineralizatorów na barwę perowskitu itrowo-glinowego barwionego chromem. Ceramika/Ceramics, w druku.
[7] Bućko M.M., Stobierska E., Lis J., Gubernat A.: Synthesis of $YAlO_3$-based red pigments via wet chemical methods. Part I: Preparation of pure $YAlO_3$. in press.
[8] Ullmann's Encyklopedia of Industrial Chemistry, A-5, 1986, 545-554.
[9] Dziubak C., Gebel R., Gąsiński A.: Rozdrabnianie pigmentów a barwa szkliw ceramicznych. Szkło i Ceramika, 55, 2004, 18-22.
[10] Eppler D.R., Eppler R.A.: The relative stability of ceramic pigments. Ceram.Eng.Sci.Proc, 18, 2, 1997, 139-149.