www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 65, 2, (2013), 186-191

Otrzymywaniu pigmentów z układu Y_2O_3-Al_2O_3-Cr_2O_3 metodami *soft chemistry*

Katarzyna Kuźmińska, Ewa Stobierska, Dariusz Zientara, Mirosław M. Bućko*

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
*e-mail: bucko@agh.edu.pl

Streszczenie

Zastosowanie metod współstrącenia-prażenia oraz termicznego rozkładu prekursora organo-metalicznego pozwoliło na uzyskanie proszków będących roztworem stałym jonów chromu w perowskicie itrowo-glinowym - $Y(Cr_{0,1}Al_{0,9})O_3$. Przebieg powstawania tej fazy, jej właściwości strukturalne oraz parametry barwy zależne są od rodzaju prekursora, a także od temperatury, czasu i atmosfery, w której prowadzono proces prażenia.

Słowa kluczowe: metody soft chemistry, perowskit itrowo-glinowy, pigment

PREPARATION OF PIGMENTS FROM THE Y_2O_3-Al_2O_3-Cr_2O_3 SYSTEM BY SOFT CHEMISTRY METHODS

The use of wet methods of co-precipitation-calcination and thermal decomposition of an organo-metallic precursor enabled to obtain the powders being solid solutions of chromium ions in yttrium-aluminium perovskite ($Y(Cr_{0.1}Al_{0.9})O_3$). The results of this study show that the formation of such a phase, its structural properties and colour parameters depend on the type of precursor applied as well as on temperature, time and atmosphere of calcination process.

Keywords: pigment, soft chemistry methods, yttrium-aluminium perovskite

1. Wprowadzenie

Zastosowanie nowych mas ceramicznych, głównie *gres porcellanato*, do produkcji wyrobów takich jak np. płytki ceramiczne o polepszonych właściwościach użytkowych stawia wysokie wymagania związkom stosowanym jako pigmenty. Ze względu na wysokie temperatury wypalania tego typu mas, przewyższające nawet 1200 ºC, stosowane w nich pigmenty muszą odznaczać się zarówno wysoką stabilnością termiczną, jak i niską reaktywnością chemiczną. W przypadku pigmentów obejmujących zakres barw od różowego, poprzez czerwony, do czerwono-brązowych o wysokiej intensywności w dalszym ciągu poszukuje się nowych rozwiązań. Jednym z nich jest zastosowanie podwójnego tlenku itrowo-glinowego o strukturze typu perowskitu, w którym część jonów glinu podstawiana jest jonami chromu(III), $Y(Cr_xAl_{1-x})O_3$ [1–5].

Występowanie czerwonej barwy w tego typu związkach przypisywane jest pojawieniu się niskoenergetycznych elektronów $3d^3$, związanych z wprowadzeniem jonów chromu(III) w położenia oktaedryczne struktury perowskitowej [1–3, 5]. W takim przypadku, wynikiem oddziaływania silnego pola ligandów jest pojawienie się poziomów energetycznych opisywanych w ujęciu spektroskopowym jako $^4A_2$, $^4T_1$, $^4T_2$ oraz ^2E. Poziomy te, w zależności od energii pola ligandów, zmieniają swoje wartości, co w konsekwencji prowadzi do pojawienia się szerokich pasm absorpcji w obszarze promieniowania o długości fal odpowiadających barwie niebieskiej. W obszarze odpowiadającym barwie czerwonej (energia powyżej 2 eV) absorpcja jest praktycznie zerowa. Mechanizm powstawania czerwonej barwy w perowskicie $YAlO_3$ zawierającym jony chromu(III) jest analogiczny do mechanizmu występującego w rubinie, tj. tlenku glinu odmiany alfa dotowanym chromem(III).

Proszki $YAlO_3$, stosowane jako pigmenty, otrzymywano zazwyczaj poprzez wysokotemperaturową, bezpośrednią reakcję w ciele stałym, zazwyczaj z zastosowaniem substancji wspomagających tworzenie się roztworu stałego, określanych jako mineralizatory [4, 5]. Oczywistym warunkiem wystąpienia barwy w roztworze stałym typu $Y(Cr_xAl_{1-x})O_3$ jest obecność jonów chromu(III). Co więcej, warunkiem określenia korelacji pomiędzy intensywnością i udziałem barwy czerwonej, a ilością chromu(III) jest precyzyjna kontrola stechiometrii badanego związku. W tym kontekście przy ustalaniu warunków procesu prażenia proszków musi zostać wzięte pod uwagę dobrze znane zjawisko parowania związków chromu, które jest wynikiem ich powierzchniowego utlenienia do łatwo lotnych, tlenowych połączeń chromu(VI). Co więcej, duże rozwinięcie powierzchni swobodnej prekursorów otrzymanych w prezentowanej pracy intensyfikuje to

zjawisko. Możliwymi sposobami opanowania takiej sytuacji jest np. obniżenie ciśnienia parcjalnego tlenu bądź wprowadzenie do środowiska czynnika redukcyjnego.

W pierwszej części niniejszej pracy opisano wyniki badań nad otrzymywaniem proszków czystej fazy $YAlO_3$ wybranymi metodami określanymi zazwyczaj jako *soft chemistry* [6]. Prezentowana, druga część pracy zawiera wyniki badań nad otrzymywaniem oraz właściwościami proszków roztworów stałych $Y(Cr_xAl_{1-x})O_3$, będących potencjalnymi pigmentami do zastosowań wysokotemperaturowych.

2. Eksperyment

Do syntezy fazy perowskitowej zawierającej chrom wybrano dwa sposoby preparatyki: metodę współstrącania-prażenia w wersji z odmywaniem współproduktów reakcji (WP) oraz metodę cytrynianową z użyciem glikolu etylenowego (CG). Kryterium doboru metody była z jednej strony jak najniższa temperatura syntezy fazy YAP i jak najniższa temperatura osiągnięcia stanu jednofazowego, zaś z drugiej strony obecność czynnika redukcyjnego (węgiel i jego związki) w prekursorze.

W metodzie współstrącenia-prażenia sporządzono roztwór azotanów itru, glinu oraz chromu w proporcjach odpowiadających stechiometrii $Y(Cr_{0,1}Al_{0,9})O_3$. W metodzie WP roztwór ten wprowadzano kroplami do energicznie mieszanego roztworu amoniaku (1:1), którego ilość była dobrana, tak aby końcowe pH wynosiło ok. 9. Żel będący produktem współstrącenia przemywano wodą destylowaną przez dekantację, a następnie na lejku próżniowym do całkowitego usunięcia azotanu amonu. Przemyty żel suszono przez 12 h w temperaturze 70 °C.

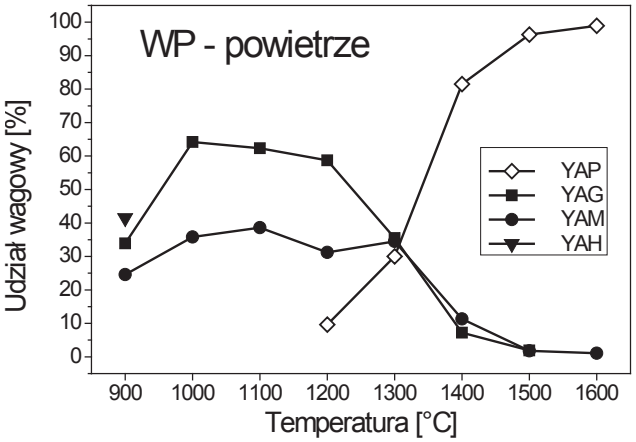
W metodzie cytrynianowej (CG) do takiego samego jak uprzednio roztworu azotanów wprowadzono porcjami stały, jednowodny kwas cytrynowy oraz glikol etylenowy, których ilości odpowiadały 50-procentowemu nadmiarowi w stosunku do całkowitej ilości kationów. Odczyn roztworu ustalano na pH ≅ 8, dodając odpowiednie porcje stężonego roztworu amoniaku. Roztwór przetrzymywano w temperaturze pokojowej przez 24 h, po czym umieszczono na 12 h w suszarce, w temperaturze ok. 150 °C. W trakcie odparowywania cieczy roztwór zmieniał zabarwienie od bezbarwnego, poprzez żółte, do ciemnobrązowego, po czym ulegał rozkładowi, przechodząc w czarne, mocno porowate ciało stałe.

Niewielkie ilości prekursorów prażono w temperaturach od 900 °C do 1600 °C, z jednogodzinnym okresem przetrzymywania, a następnie określano zmiany składu fazowego proszków i właściwości strukturalne poszczególnych faz. W oparciu o uzyskane w ten sposób wyniki ustalono warunki prażenia proszków. Prekursory otrzymane obydwoma metodami prażono w różnych warunkach, w których zmienne były zarówno temperatura (1500 °C i 1600 °C), czas trwania procesu (od 2 do 6 h), jak i rodzaj atmosfery (powietrze, argon). Podstawowy proces obróbki cieplnej proszków prowadzono w 1500 °C przez 2 h w obu atmosferach. W kolejnym etapie podwyższano temperaturę do 1600 °C, a w następnym wydłużano czas do 6 h.

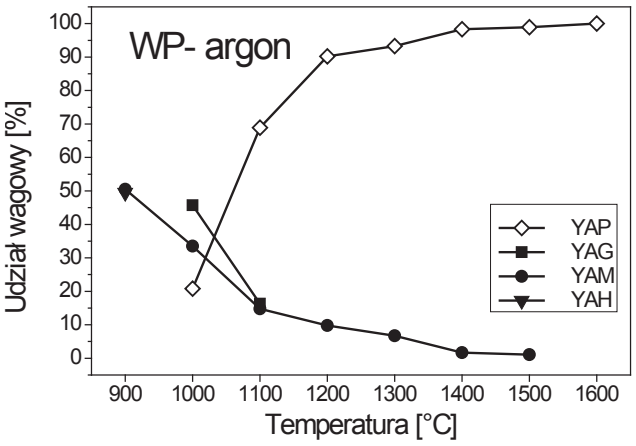
Rentgenowska analiza dyfrakcyjna wykonana za pomocą dyfraktometru X`Pert Pro (PANalytical) posłużyła do określenia składu fazowego prażonych proszków oraz metodą Rietvelda ilości poszczególnych faz i ich parametrów sieciowych. Zmiany parametrów barwy określano w układzie L*a*b*, używając spektrofotometru SP-62 (X-Rite). Obserwacji morfologii proszków dokonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Nova 200 NanoSEM (FEI Company).

3. Wyniki i dyskusja

Skład fazowy proszku WP o nominalnym składzie chemicznym $Y(Al_{0,9}Cr_{0,1})O_3$, prażonego w powietrzu przez 1 h w przedziale temperatur od 900 °C do 1600 °C (Rys. 1a) nie różni się istotnie od składu fazowego obserwowanego w przypadku proszku stechiometrycznego $YAlO_3$, nie zawierającego chromu [6]. Jak wynika z wykresu zamieszczonego na Rys. 1b prażenie tego samego prekursora w atmosferze argonu powoduje istotne zmiany w zależności udziału poszczególnych faz od temperatury. Reakcja pomiędzy fazami $Y_3Al_5O_{12}$ (granat itrowo-glinowy – YAG) i $Y_4Al_2O_9$ (YAM) z utworzeniem perowskitu zachodzi już w temperaturze 1000 °C; nie obserwuje się również przejściowego wzrostu



a)



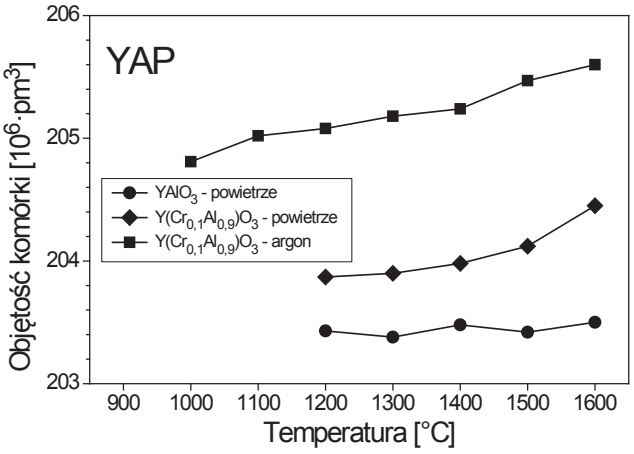
b)

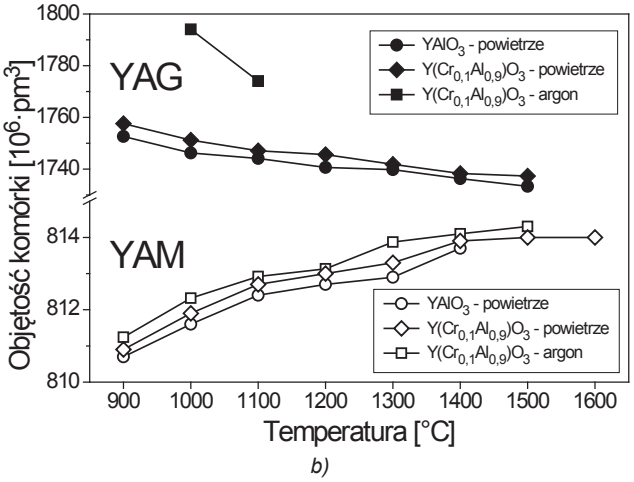
Rys. 1. Zmiany składu fazowego proszków $Y(Cr_{0,1}Al_{0,9})O_3$ otrzymanych metodą WP prażonych przez 1h w atmosferze powietrza (a) lub argonu (b) w przedziale temperatury 900–1600 °C; YAG – $Y_3Al_5O_{12}$ o strukturze typu granatu, YAM – jednoskośny $Y_4Al_2O_9$, YAP – $YAlO_3$ o strukturze typu perowskitu, YAH – heksagonalny $YAlO_3$.

Fig. 1. Changes of phase composition of $Y(Cr_{0,1}Al_{0,9})O_3$ powders of WP series calcinated for 1h in air (a) or in argon (b) at the temperature range of 900–1600 °C; YAG – $Y_3Al_5O_{12}$ with the garnet structure, YAM – monoclinic $Y_4Al_2O_9$, YAP – $YAlO_3$ with the perowskite structure, YAH – heksagonal $YAlO_3$.

ilości tych faz. Co więcej, powyżej temperatury 1100 °C obok fazy perowskitowej obserwuje się jedynie obecność jednoskośnego $Y_4Al_2O_9$, a więc związku o wyższym stosunku stechiometrycznym Y:Al niż w przypadku perowskitu i granatu. Wynika to z faktu, że w przypadku deficytu glinu w układzie, w stosunku do itru, uprzywilejowana jest synteza faz o takim właśnie stosunku stechiometrycznym. Obserwowane zmiany wskazują również na wyższą reaktywność roztworu stałego zawierającego chrom o strukturze granatu w stosunku do innych faz.

Rys. 2 prezentuje zmiany objętości komórek elementarnych wszystkich faz występujących w prażonych proszkach $Y(Cr_{0,1}Al_{0,9})O_3$ oraz, jako odniesienie, analogiczne wielkości dla faz w proszkach $YAlO_3$ prażonych w powietrzu [6]. Zmiany wielkości komórek elementarnych faz YAG i YAM wraz z temperaturą prażenia mają taki sam charakter bez względu na skład chemiczny proszków i atmosferę prowadzenia procesu. W każdym przypadku obserwuje się dążenie do stanu odpowiadającemu stechiometrii odpowiedniej dla danej fazy. Nieco inna jest specyfika zmian objętości komórki elementarnej fazy perowskitowej (Rys. 2b). W przypadku proszku $YAlO_3$ prażonego w powietrzu zmiany parametrów sieciowych nie zależą od temperatury prażenia i odpowiadają





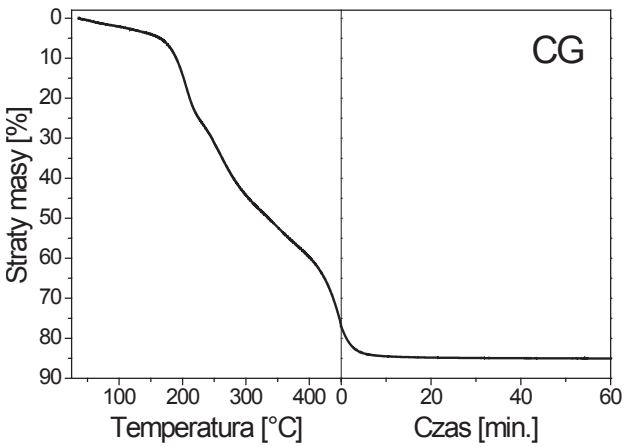
Rys. 2. Zmiany objętości komórek elementarnych fazy YAP (a) oraz faz YAG i YAM (b) w proszkach $Y(Cr_{0,1}Al_{0,9})O_3$ oraz $YAlO_3$, otrzymanych metodą WP prażonych przez 1 h w różnych temperaturach.
Fig. 2. Changes of unit cell volume for the YAP (a), YAG and YAM (b) phases in $Y(Cr_{0,1}Al_{0,9})O_3$ and $YAlO_3$ powders of the WP series calcined for 1 h at different temperatures.

składowi stechiometrycznemu tego związku [6]. Pojawienie się w układzie chromu w miejsce glinu prowadzi do wzrostu objętości komórki elementarnej wraz ze wzrostem temperatury. Ponieważ promień jonowy chromu(III) w otoczeniu oktaedrycznym, wynoszący 75,5 pm [7], jest większy niż promień jonowy glinu (67,5 pm), efekt ten może być spowodowany postępującym wbudowywaniem się coraz większych ilości chromu w strukturę perowskitu.

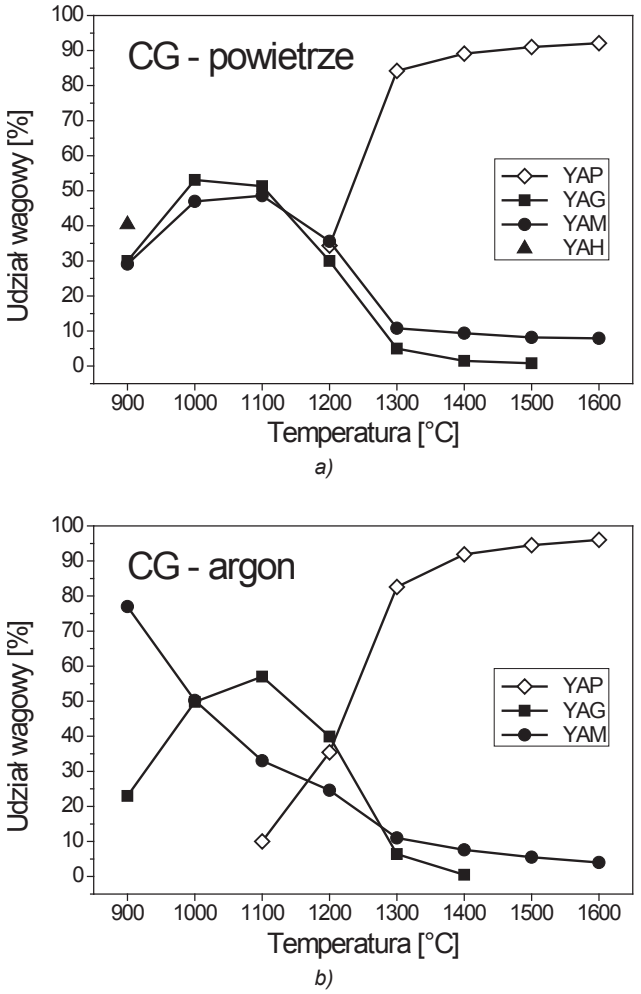
Charakterystyczne jest, że objętości komórek elementarnych wszystkich faz w proszkach zawierających chrom i prażonych w powietrzu są bliższe odpowiednim wartościom w proszkach nie zawierających chromu niż w proszkach z chromem prażonych w argonie. Świadczy to wyraźnie o parowaniu chromu z prekursora w trakcie procesu obróbki cieplnej w powietrzu. Dodatkowymi, przemawiającymi za tym faktem argumentami są: obecność niewielkich (ok. 1% mas.) ilości fazy YAM w proszku prażonym w najwyższej temperaturze (por. Rys. 1a), a także przedstawione w dalszym tekście wartości określające barwę proszków WP prażonych w powietrzu.

W przypadku metody cytrynianowej (CG) proszek prekursora również poddano obróbce cieplnej tak w powietrzu, jak i w argonie. Prosty eksperyment pokazał, że obecność węgla i innych niezidentyfikowanych pozostałości organicznych ma silnie destrukcyjny wpływ na syntezę fazy perowskitowej. Proszek CG prażony przez 1 h w 1600 °C w atmosferze argonu składał się jedynie w ok. 20-procentach z fazy perowskitowej, uzupełnieniem były YAG, YAM oraz grafit. Wynik ten był przyczyną wprowadzenia dodatkowego etapu związanego z usuwaniem węgla z prekursora. Proces ten prowadzono przez 3 h w temperaturze 450 °C. Przebieg strat masy, w zależności od temperatury przy ogrzewaniu próbki do 450 °C z prędkością 10 °C /min, a następnie w zależności od czasu przy wygrzewaniu w maksymalnej temperaturze, przedstawia wykres na Rys. 3.

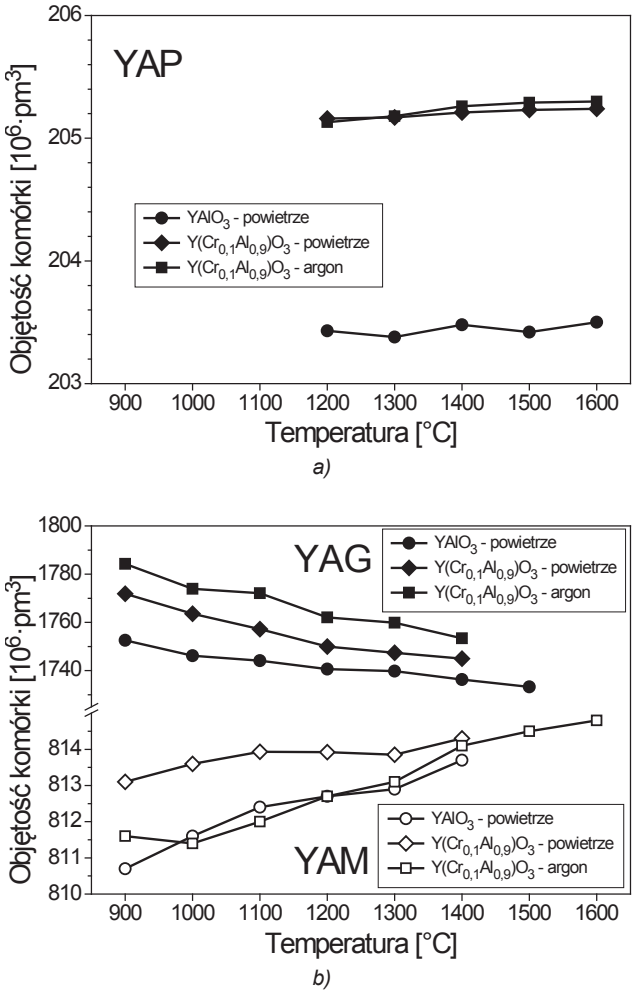
Rys. 4a przedstawia zmiany składu fazowego wstępnie odwęglonego proszku CG prażonego przez 1 h w powietrzu w przedziale temperatur od 900 °C do 1600 °C. Jak wynika z wykresu, prażenie w powietrzu odwęglonego proszku CG zawierającego chrom daje podobne wyniki jak w przypadku materiałów bez dodatku chromu [6]. Obserwowany jest przejściowy wzrost zawartości faz YAG i YAM, a następnie,



Rys. 3. Straty masy proszku CG w trakcie prażenia do temperatury 450 °C z 60-minutowym przetrzymaniem w tej temperaturze.
Fig. 3. Weight loss of the CG powder during heating up to 450 °C with 60 min. treatment at the maximum temperature.



Rys. 4. Zmiany składu fazowego proszków $Y(Cr_{0,1}Al_{0,9})O_3$ otrzymanych metodą CG prażonych przez 1 h w atmosferze powietrza (a) lub argonu (b) w przedziale temperatury 900–1600 °C.
Fig. 4. Changes of phase composition of $Y(Cr_{0,1}Al_{0,9})O_3$ powders of the CG series calcinated in air (a) or in argon (b) for 1 h in the temperature range of 900–1600 °C.



Rys. 5. Zmiany objętości komórek elementarnych fazy YAP (a) oraz faz YAG i YAM (b) w proszkach $Y(Cr_{0,1}Al_{0,9})O_3$ oraz $YAlO_3$ otrzymanych metodą CG prażonych przez 1 h w różnych temperaturach.
Fig. 5. Changes of unit cel volume for the YAP (a), YAG and YAM (b) phases in $Y(Cr_{0,1}Al_{0,9})O_3$ and $YAlO_3$ powders of the CG series calcined for 1 h at different temperatures.

w temperaturze 1200 °C, powstanie fazy YAP. W odróżnieniu od układu czystego, w proszkach zawierających chrom, prażonych nawet w najwyższej temperaturze, obecne są niewielkie ilości $Y_4Al_2O_9$, co może być spowodowane odparowaniem pewnej ilości chromu. W proszkach prażonych w atmosferze ochronnej widoczny jest przejściowy wzrost ilości granatu itrowo-glinowego (Rys. 4b) zaś faza perowskitowa pojawia się w niższej temperaturze, 1100 °C, kosztem fazy YAM.

Rys. 5 przedstawia zmiany objętości komórek elementarnych wszystkich faz itrowo-glinowych w proszkach zawierających chrom prażonych w powietrzu i w argonie oraz, jako odniesienie, w czystych proszkach prażonych w powietrzu [6]. Podobnie jak poprzednio, widoczne są zmiany stechiometrii poszczególnych faz wynikające zarówno ze składu chemicznego, jak i warunków prowadzenia procesu prażenia. Zgodnie z oczekiwaniami, objętości komórki elementarnej granatu itrowo-glinowego w proszkach zawierających chrom i prażonych w argonie mają największe wartości (Rys. 5a). Te same wielkości w proszkach z chromem prażonych w powietrzu są nieco mniejsze, lecz wyraźnie różne od proszków czystych. Fakt ten, jak również bezwzględne wartości objętości komórek elementarnych YAG mogą świadczyć o nieco niższych stratach chromu niż w przypadku proszków otrzymywanych metodą WP. Zmienność parametrów sieciowych jednoskośnego $Y_4Al_2O_9$ wskazuje z kolei na praktyczny brak wbudowania się jonów chromu do struktury tej fazy, obecnej w proszkach prażonych w powietrzu. Również i w tym przypadku bezwzględne wartości objętości komórek elementarnych YAM mogą wskazywać na stosunkowo niewielkie ubytki chromu podczas prażenia. W obydwu tych fazach wyraźne zależności temperaturowe parametrów strukturalnych wskazują na zmiany w stechiometrii odpowiednich związków, czego przyczyną mogą być zarówno zmienny stosunek molowy Y_2O_3 do Al_2O_3 (por. [6]), jak i zmienna ilość chromu w roztworze stałym.

Nieco inaczej niż w przypadku proszków WP przedstawiają się temperaturowe zmiany objętości komórki elementarnej fazy perowskitowej (Rys. 5b). Niewielki wzrost stałych sieciowych YAP wraz z temperaturą prażenia, spowodowany zapewne wzrastającą ilością chromu w roztworze stałym, jest praktycznie taki sam bez względu na rodzaj atmosfery, w której przeprowadzano obróbkę cieplną proszków.

Należy zauważyć, że przy przedstawionej powyżej interpretacji niezwykle trudne jest uwzględnienie różnic w możliwości tworzenia roztworów stałych z chromem przez poszczególne fazy (YAP, YAG i YAM), jak również możliwo-

Tabela 1. Parametry barwy proszków prażonych w różnych warunkach oraz objętości komórki elementarnej perowskitu itrowo-glinowego.
Table 1. Colour parameters of powders calcinated under different conditions, and yttria-alumina perovskite unit cell volumes.

WP						
	powietrze	powietrze		argon	powietrze	
	1500 °C, 2 h	1600 °C, 2 h	1600 °C, 6 h	1500 °C, 2 h	1600 °C, 2 h	1600 °C, 6 h
L*	76,86	72,67	69,13	74,25	71,58	67,64
a*	6,89	11,62	11,26	12,14	13,99	13,51
b*	10,96	13,60	13,32	13,43	14,74	14,29
V_{YAP} [$10^6 \cdot pm^3$]	205,21	205,23	205,27	205,21	205,23	205,23
CG						
	powietrze			argon	powietrze	
	1500 °C, 2 h	1600 °C, 2 h	1600 °C, 6 h	1500 °C, 2 h	1600 °C, 2 h	1600 °C, 6 h
L*	83,65	73,46	70,36	83,94	80,53	80,17
a*	3,12	11,37	10,17	0,78	1,26	0,27
b*	10,20	14,97	13,92	8,30	9,39	8,01
V_{YAP}, [$10^6 \cdot pm^3$]	205,30	205,31	205,33	205,91	205,92	205,95

ści ich odtlenienia w trakcie obróbki cieplnej w atmosferze argonu. Fakt ten uniemożliwia praktycznie jakiekolwiek oszacowanie ilościowe rzeczywistej zawartości chromu w prażonych proszkach.

Przedstawione powyżej wyniki stanowiły podstawę do określenia warunków prażenia obydwu prekursorów w kontekście określenia ich wpływu na intensywność i udział barwy czerwonej. Proszki obu serii wyprażono początkowo przez 2 h w 1500 °C w powietrzu oraz argonie, po czym zmierzono ich parametry barwy. Dalsze prażenie obu proszków przebiegało tylko w powietrzu przez 2 h w temperaturze 1600 °C, a po zmierzeniu parametrów barwy w tej samej temperaturze, wydłużając czas procesu do 6 h. Zmierzone parametry barw poszczególnych proszków, a także objętości komórki elementarnej fazy perowskitowej zawiera Tabela 1.

Niewielkie zmiany objętości komórki elementarnej fazy YAP wskazują na brak większych zmian składu chemicznego tej fazy, wynikających np. ze zróżnicowania atmosfery, podwyższenia temperatury prażenia lub wydłużenia czasu trwania tego procesu. W przypadku proszków otrzymanych metodą CG nie uzyskano zadawalających parametrów barwy. Proszki charakteryzowały się niską intensywnością (wysokie wartości L*) i małym udziałem barwy czerwonej (niskie wartości a*). Widoczne jest również, że w przypadku metody CG prowadzenie obróbki cieplnej w atmosferze argonu ma destrukcyjny wpływ na właściwości barwne proszków. Proszki serii WP mają nieco lepsze parametry barwy tak pod względem jej intensywności, jak i udziału barwy czerwonej. W tym przypadku wstępne prażenie w argonie jednoznacznie wpływa na poprawę barwy.

4. Wnioski

Przedstawione wyniki wskazują na możliwość otrzymania proszków będących roztworem stałym jonów chromu w perowskicie itrowo-glinowym metodą współstrącenia-prażenia oraz metodą termicznego rozkładu prekursora organo-metalicznego. Przebieg powstawania fazy YAP, jej właściwości strukturalne oraz parametry barwy zależne są od rodzaju prekursora, a także od temperatury, czasu i atmosfery, w której prowadzono proces prażenia. Nie stwierdzono prostej korelacji pomiędzy właściwościami strukturalnymi, np. wielkością komórki elementarnej YAP, a intensywnością i udziałem barwy czerwonej. Sugeruje to, że równie silne działanie jak ilość chromu w roztworze stałym mają inne, nie badane w tej pracy, czynniki np. morfologia proszku. Parametry barwy uzyskanych proszków nie są w pełni zadowalające i konieczne jest zastosowanie nowych rozwiązań takich jak np. dodatek mineralizatorów. Inne badania autorów niniejszej pracy jednoznacznie wskazują na ich pozytywne działanie [4, 8, 9].

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Katedry Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych WIMiC AGH (umowa nr 11.11.160.603).

Literatura

[1] Baldini, G., Dolen, N.: Synthesis of a new class of red pigments based on perovskite – type lattice $A_xB_{(2-x-y)}Cr_yO_3$ with 0.90<x<1.1 0.05<y<0.12 A=Y, lanthanides, B=Al for use in body stain and high temperature glazes. Effect of Cr^{+++} and metal A on the colour of ceramic pigment, *Mat. Eng.* 10, (1999), 151-164.

[2] Marinova, I., Kozhukharov, V., Cordoncillo, E., Escribano, P., Carda, J.B.: Emission spectroscopy study of ceramic pigments with perovskite structure, *Key Eng. Mat.*, 206-213, (2002), 2145-2148.

[3] Marinova, Y., Hohemberger, J.M., Cordoncillo, E., Escribano, P., Carda, J.B.: Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, (2003), 213-220.

[4] Stobierska, E., Lis, J., Bućko, M., Gubernat, A.: Ceramic pigments with perovskite structure, *Adv. Sci. Tech.*, 45, (2006), 276-280.

[5] Shirpour, M., Faghihi-Sani, M.A., Mirhabibi, A.: Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite $YAlO_3$ structure, *Ceram. Int.*, 33, (2007), 1427-1433.

[6] Bućko, M.M., Stobierska, E., Lis, J., Gubernat, A.: Otrzymywanie i właściwości czerwonych pigmentów o strukturze perowskitu. Część I: Synteza $YAlO_3$, *Materiały Ceramiczne*, 60, (2008), 20-27.
[7] Shannon, R.D., Prewitt, C.T.: Revised values of effective ionic radii, *Acta Cryst.*, B26, (1970), 1046-1048.
[8] Stobierska, E., Lis, J., Bućko, M.M., Gubernat, A., Gajek, M., Wołczyńska, M.: Thermal and chemical durability of ceramic pigments with perovskite structure, *Ceramika/Ceramics*, 97, (2006), 257-264.
[9] Stobierska, E., Lis, J., Bućko, M.M., Gubernat, A.: Durability of ceramic pigments with perovskite structure, *Proceedings of the 10th International Conference of the European Ceramic Society, June 17–21, Berlin 2007.*

♦

Otrzymano 6 listopada 2012, zaakceptowano 25 stycznia 2013