www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 65, 3, (2013), 290-294

Kryteria jakościowe pigmentów ceramicznych

Cecylia Dziubak

Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa
e-mail: c.dziubak@icimb.pl

Streszczenie

Podział pigmentów ceramicznych może być dokonany na wiele sposobów. Ze względu na właściwości użytkowe rozróżnia się trzy grupy pigmentów: do barwienia szkliw ceramicznych, mas (zwłaszcza gresowych) i emalii. Dla każdej z tych grup wyspecyfikowane są użyteczne cechy, a ich zastosowanie zgodnie z zaleceniem producenta zapewnia uzyskanie założonych efektów estetycznych barwionych wyrobów. Właściwości barwiące pigmentu danego rodzaju zależą od warunków wytwarzania, takich jak jakość i ilość mineralizatorów oraz skład ziarnowy pigmentu, a także od warunków stosowania, czyli odpowiedniego stężenia pigmentu, rodzaju barwionego medium i temperatury wypalania. Podstawowym działaniem technologicznym jest wytworzenie charakterystycznej dla danego pigmentu sieci krystalicznej, odpornej na działanie czynników chemicznych w temperaturach wypalania szkliw, emalii i mas ceramicznych. Przedstawiono wpływ wybranych parametrów technologicznych (rodzaj mineralizatora, udział chromoforu, uziarnienie) na właściwości barwiące pigmentów cyrkonowych, spinelowych, o strukturze sfenu i korundu. Ilościowy wpływ tych parametrów zależy od typu struktury krystalicznej pigmentu i jego przeznaczenia.

Słowa kluczowe: pigment ceramiczny, mineralizator, uziarnienie, sieć krystaliczna

QUALITATIVE CRITERIA OF CERAMIC PIGMENTS

Division of ceramic pigments can be done in various ways. There are three groups of pigments distinguished with reference to their application characteristics: (i) pigments for colouring of ceramic glazes, (ii) masses (particularly of gres ones) and (iii) enamels. For each group, there are specified application characteristics, and application in accordance with manufacturer's recommendations ensures obtaining assumed aesthetical effects of coloured products. Colouring characteristics of the pigment of a given type depend on manufacturing conditions such as quantity and quality of mineralizers and grain size distribution of the pigment, and on application conditions that mean a proper concentration, type of coloured medium and firing temperature. The basic technological procedure is production of a crystaline lattice which is characteristic for the given pigment, being resistant to chemical agents at firing temperatures of glazes, enamels and ceramic masses. Effects of technological parameters, including the type of mineralizer, amount of chromophore and granulation, on colouring characteristics of zirconium and spinel pigments with the sphene and corundum structure were presented. The quantitative effect of these parameters depended on the crystal structure and appropriation of the pigment.

Keywords: Ceramic pigments, Mineralizer, Graining, Crystal lattice

1. Wprowadzenie

Pigmenty ceramiczne są to drobnoziarniste, syntetyczne, krystaliczne związki barwne, nierozpuszczalne w wodzie, trudno rozpuszczalne w kwasach i zasadach, przeznaczone do barwienia szkliw, mas ceramicznych oraz emalii. Odporność chemiczna i termiczna pigmentów wynika z właściwości prezentowanej sieci krystalicznej, a barwa zależy od składu chemicznego, w szczególności od rodzaju składników chromoforowych. W wysokotemperaturowym procesie syntezy, do określonej struktury krystalicznej osnowy, chromofory wbudowują się w formie roztworów stałych (np. pigmenty cyrkonowe, korundowe), tworzą strukturalne związki barwne (np. spinele) lub barwią matrycę ($ZrSiO_4$, SiO_2) przez tworzenie wewnątrzkrystalicznych inkluzji i stanowią o barwie pigmentów.

Kryterium jakości pigmentów ceramicznych, oczekiwanej ze strony użytkownika-wytwórcy zdobionych wyrobów ceramicznych, jest atrakcyjna barwa, zgodna z aktualną modą, oraz intensywność, decydująca o wydajności i mająca wpływ na koszty wytwarzania dekorowanych wyrobów. Stosowanie pigmentu zgodnie z przeznaczeniem, które odnosi się do jego udziału ilościowego i rodzaju barwionego medium, gwarantuje uzyskanie zamierzonych efektów dekoracyjnych i uniknięcie błędów technologicznych i wad wyrobów.

W procesie syntezy pigmentów parametrami najważniejszymi, koniecznymi do spełnienia wymogów jakości są: rodzaj i typ struktury krystalicznej, ilościowo-jakościowy skład mineralizatorów potrzebny do jej wytworzenia, skład fazowy i rodzaj chromoforu kształtującego barwę oraz uziarnienie pigmentu.

Do barwienia szkliw nadają się pigmenty reprezentowane przez prawie wszystkie typy sieci krystalicznych i różne w nich kombinacje chromoforów [1, 2]. Do najbardziej popularnych należą pigmenty cyrkonowe i spinelowe ze względu na atrakcyjną, urozmaiconą kolorystykę, trwałość termiczną

sieci krystalicznej, którą się charakteryzują, zapewniającą odporność na chemiczny wpływ składników szkliwa w wysokich temperaturach wypalania.

W doborze pigmentów do barwienia masy, oprócz barwy i intensywności pigmentu [3], decyduje ich cena ze względu na skalę produkcji płytek (np. gresowych) barwionych w całej masie. Pigmenty wykorzystywane do barwienia mas są bardziej rozdrobnione i powinny mieć prawidłowy, zbliżony do sześciennego pokrój krystalitów, co zapewniają tylko niektóre struktury krystalizujące w układzie regularnym czy tetragonalnym.

Przy małym udziale pigmentów w szkliwach czy masach (2% - 5% mas.), oprócz temperatury występuje oddziaływanie środowiska chemicznego, które albo wzmacnia efekty barwiące pigmentu, albo je osłabia na skutek degradacji jego struktury krystalicznej. Dla uniknięcia rozpuszczania przez szkliwo zdyspergowanych cząstek pigmentu konieczne jest dostosowanie ich składów chemicznych [4, 5]. Na przykład pigmenty cyrkonowe na bazie $ZrSiO_4$ zaleca się stosować do barwienia szkliw z dodatkiem ponad 5% krzemianu cyrkonu, który zmniejsza rozpuszczalność pigmentu i działa jak stabilizator barwy.

Barwa spinelowych pigmentów brązowych (o składzie pierwiastkowym Zn-Fe-Cr) jest stabilizowana obecnym w szkliwie tlenkiem cynku już przy udziale wynoszącym około 2% [4]. Natomiast zielone pigmenty chromowe i niebieskozielone kobaltowo-chromowe nie nadają się do barwienia szkliw bogatych w cynk oraz cynę i magnez. W wyniku tworzenia brązowego chromitu ($ZnCr_2O_4$) następuje zmiana barwy szkliwa na brązowozieloną w stosunku do jasnozielonej intensywnej barwy szkliwa bezcynkowego [4, 5].

Oddzielną grupę stanowią pigmenty przeznaczone do barwienia emalii na metale. Mimo niskiej temperatury wypalania szkliwa emalierskie, zawierające duże ilości krzemionki, alkaliów i fluoru charakteryzują się znaczną aktywnością chemiczną. Wymagane jest więc stosowanie pigmentów charakteryzujących się wysoką trwałością termiczną i chemiczną oraz nietoksycznością w przypadku barwienia emalii przeznaczonych na wyroby gospodarstwa domowego [6]. Warunkiem uzyskania dobrych efektów barwiących emalii jest dostosowanie składu chemicznego pigmentu i emalii oraz zastosowanie udziału ilościowego pigmentu wynoszącego od 4% do niekiedy 10% mas.

Powinowactwo chemiczne ze składnikami emalii wykazują pigmenty spinelowe - zawierające w składzie chrom, kobalt, cynk, nikiel, miedź, jako że tlenki tych metali stanowią niezbędne dodatki adhezyjne emalii [7] - oraz związki zawierające w składzie tytan - struktury spinelu odwróconego (Zn_2TiO_4), rutylu i tytanitu [8, 9].

Pigmenty rutylowe charakteryzujące się wyjątkowo dużą siłą krycia sprawdziły się także jako środki barwiące do mas ceramicznych (zwłaszcza gresowych), obok pigmentów o strukturze hematytu (np. czarny $(Fe, Cr)_2O_3$ [10, 11]), korundu (różowy $(Al, Mn)_2O_3$ [12]), spinelu (błękit królewski, $CoAl_2O_4$ [13]) i mullitu [14, 15].

Fizycznym parametrem technologicznym wytwarzania pigmentów jest uziarnienie. Pochodną uziarnienia natomiast jest intensywność barwy, a rozkład wielkości ziaren wpływa na czystość. Uziarnienie jest indywidualną cechą każdego pigmentu, jakkolwiek optymalne może mieć dla kilku z nich jednakowe wartości d_{50}.

Warunkiem uzyskania pozytywnych efektów barwienia za pomocą pigmentów ceramicznych jest stosowanie ich w odpowiedniej ilości, zgodnie z przeznaczeniem (do barwienia szkliwa, masy i emalii) w zakresie temperatur wyznaczonym trwałością sieci krystalicznej.

Przytoczono wyniki badań własnych, przedstawiających wpływ wybranych parametrów technologicznych (rodzaj i ilość mineralizatora, ilość chromoforu i uziarnienie) na właściwości barwiące wybranych pigmentów: niebieskiego cyrkonowo-wanadowego i różowego sfenowego, przeznaczonych do barwienia szkliw, oraz spinelowych i o strukturze korundu, przeznaczonych do barwienia mas ceramicznych i emalii.

2. Metodyka badawcza

Na przykładzie niebieskiego pigmentu cyrkonowo-wanadowego i różowego o strukturze sfenu analizowano wpływ rodzaju i ilości mineralizatora. Wykorzystując pigmenty spinelowe i korundowe badano zależność barwy od ich uziarnienia. Mielenie pigmentów wykonywano w ciągu 15, 30, 45, 60, 120 i 180 minut w laboratoryjnych młynkach agatowych wypełnionych kulami, spiekiem i wodą w stosunku wagowym 1,5:1:0,6. Po zbadaniu uziarnienia pigmentów metodą laserową i wyznaczeniu średniego rozmiaru cząstek d_{50} za pomocą aparatu Mastersizer Microplus (Malvern), wykonywano próbki szkliw, mas i emalii do pomiaru barwy, stosując odpowiednio bezcynkowe szkliwo transparentne borowo-alkaliczne, białą masę ceramiczną produkcyjną (na płytki typu gres) i transparentną emalię na metale. Szkliwo z dodatkiem 5 % pigmentu w postaci zawiesiny nanoszono na porowaty czerep za pomocą specjalnego wzornika i wypalano w cyklu szybkim (40 minut) w temperaturze 1100 °C. Z masy kolorowej otrzymywanej z dodatkiem 2% odpowiedniego pigmentu formowano krążki o średnicy 50 mm, które wypalano w temperaturze 1180 °C. Zawiesinę emalii, uśrednioną z dodatkiem 4% pigmentu, nanoszono na podłoże metalowe (stalowe) i wypalano w temperaturze 820 °C w ciągu 4 minut. Pomiar barwy tak przygotowanych barwionych powierzchni wykonano spektrofotometrem Miniscan (HunterLab), a otrzymane wyniki wyrażane były za pomocą parametrów L^*, a^*, b^*, które w systemie CIELab oznaczają: L^* - jasność, jaskrawość, a^* dodatnie - barwę czerwoną, a^* ujemne – zieloną, b^* dodatnie oznacza barwę żółtą i b^* ujemne - niebieską. C^*_{ab} oznacza chromatyczność, która jest obliczana według wzoru: $C^*_{ab} = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$. Wzór $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ wyraża różnicę barwy dwóch porównywanych próbek, lub próbki badanej i wzorca.

Analizę ilościową i jakościową składu fazowego pigmentów cyrkonowych wykonywano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego D8 Discover w laboratorium Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Do analizy jakościowej wykorzystano program HighScore, a identyfikację poszczególnych faz przeprowadzono w oparciu o standardy zawarte w bazie danych dyfrakcyjnych ICDD. Skład ilościowy poszczególnych faz został określony metodą Rietvelda.

Tabela 1. Wybrane właściwości niebieskich pigmentów cyrkonowo-wanadowych syntezowanych w temperaturze 1000 °C w zależności od rodzaju mineralizatora przy jego udziale 0,15 mola w zestawie surowcowym.
Table 1. Selected properties of zirconium-vanadium pigments synthesized at 1000 °C in relation to the type of mineralizer at 0,15 mole in a raw material batch.

Rodzaj mineralizatora	Udział $ZrSiO_4$ w pigmencie [%]	Stężenie chromoforu w pigmencie, V [%]	Parametry barwy szkliwa	
			Chromatyczność C^*_{ab}	Jasność L^*
Na_2CO_3	76,9	0,29	24,08	76,48
NaCl	88,5	0,86	30,81	67,09
NaF	98,0	1,05	33,10	64,88
KF	91,2	0,81	32,54	69,14

3. Wyniki badań

3.1. Wpływ mineralizatorów na parametry jakościowe pigmentów

W procesie wytwarzania pigmentów cyrkonowych (typ sieci krystalicznej $ZrSiO_4$) mineralizatorami są fluorowce i węglany metali alkalicznych. Inne struktury syntezowane są w obecności kwasu borowego o różnym jego udziale ilościowym w zestawie surowcowym.

Pigment niebieski cyrkonowo-wanadowy syntezowano ze stechiometrycznych z krzemianem cyrkonu 1-molowych ilości ZrO_2 i SiO_2, z udziałem 0,085 mola NH_4VO_3 i 0,15 mola różnych mineralizatorów (Tabela 1). Badania wykazały, że od rodzaju mineralizatora zależy ilość utworzonego krzemianu cyrkonu, stężenie chromoforu wanadowego w jego sieci i oczywiście parametry barwy (Tabela 1)

Największa ilość krzemianu cyrkonu tworzy się w obecności NaF, co wynika z mechanizmu syntezy za pośrednictwem fazy gazowej SiF_4 [16, 17]. Odpowiednio do ilości $ZrSiO_4$ pigment ten ma też najwyższe stężenie chromoforu i najlepsze właściwości barwiące (parametry C^*_{ab} = 33,10, L^* = 64,88).

W obecności innych mineralizatorów (o jednakowym kationie Na^+) tworzy się mniej krzemianu cyrkonu, maleje koncentracja chromoforu wanadowego i następuje pogorszenie jakości pigmentu. To świadczy, że krzemian cyrkonu jest nośnikiem chromoforu i decyduje o jakości barwy proporcjonalnie do jego udziału w strukturze niebieskiego pigmentu wanadowego [18]. Porównanie wyników dla pigmentów otrzymanych z NaF i KF pokazuje, że ilościowy przebieg syntezy zależy od kationu mineralizatora; optymalny jest Na^+.

Kwas borowy jest mineralizatorem podczas syntezy między innymi struktur spineli. W przypadku spinelowych pigmentów brązowych i beżowych jest stosowany w ilości (1-6)% mas. [19], kobaltowo-chromowe reagują zmianą barwy powyżej 3% mas. H_3BO_3 w zestawie surowcowym [20].

Wyniki przeprowadzonych badań pokazują wpływ ilości H_3BO_3 w zestawie na barwę pigmentu różowego o sieci krystalicznej sfenu cynowego syntezowanego w temperaturze 1320 °C (Tabela 2). Najlepsze parametry barwy mają pigmenty wytworzone z udziałem (2-3)% mas. kwasu borowego. Wyższe zawartości H_3BO_3 oddziałują ujemnie na barwę, co ujawnia się obniżeniem chromatyczności pigmentu (ΔC^*_{ab} = 4,02) i zwiększeniem jego jasności (ΔL^* = 1,45).

Tabela 2. Parametry barwy szkliw w zależności od udziału H_3BO_3 w zestawie surowcowym różowego pigmentu o strukturze sfenu syntezowanego w temperaturze 1320 °C w czasie 2 h.
Table 2. Glaze colour parameters in relation to H_3BO_3 concentration in a raw material batch for a pink sphene pigment synthetized at 1320 °C for 2 h.

Udział H_3BO_3 w zestawie [% mas.]	Parametry barwy				
	L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	ΔE^*
1	40,81	22,83	-1,37	22,87	-
2	41,20	23,40	-0,98	23,42	0,79
3	42,21	23,33	0,18	23,33	2,14
5	43,66	19,18	-2,21	19,31	5,85

Spotykane są informacje o stosowaniu w syntezie tego pigmentu innych mineralizatorów, takich jak boraks, fluorek wapnia i sodu [21]. W naszym przypadku ich stosowanie nie dało zadowalającej barwy pigmentu.

Dobry czarny pigment żelazowo-chromowy był wytworzony z dodatkiem 1% mas. kwasu borowego. W produkcie syntezy zidentyfikowano 99,02% mas. fazy $(Cr_xFe_{(1-x)})_2O_3$ i małe ilości (0,98% mas.) kwarcu, pochodzącego prawdopodobnie z domielenia się mielników krzemiennych. Podczas mielenia pigmentu na mokro zaobserwowano małe stężenie rozpuszczalnych związków chromu w ściekach, co jest pozytywnym zjawiskiem technologicznym. Umożliwia to mielenie spieku na sucho z pominięciem odmywania i wpływa na obniżenie kosztów wytwarzania pigmentu skali produkcyjnej. Jakość takiego pigmentu nie budzi zastrzeżeń, a potwierdzają to badania jego przydatności do barwienia szkliwa, masy i emalii na metale (Tabela 3).

Tabela 3. Parametry barwy szkliwa, masy i emalii z udziałem mielonego na sucho pigmentu czarnego $(Cr_xFe_{(1-x)})_2O_3$ o uziarnieniu d_{50} = 3,42 μm.
Table 3. Colour parameters for glaze, body and email stained with a dry ground black pigment $(Cr_xFe_{(1-x)})_2O_3$ with a grain size d_{50} of 3,42 μm.

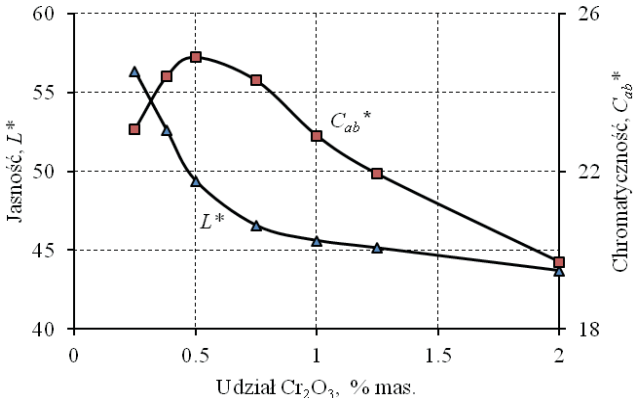
Rodzaj barwionego tworzywa	Udział pigmentu [% mas.]	Parametry barwy			
		L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}
Transparentne szkliwo ceramiczne	5	9,91	0,73	2,22	2,2
Próbka proszkowa	-	25,10	-1,11	0,20	1,20
Masa ceramiczna (gresowa)	2	29,02	0,53	0,37	0,65
Emalia transparentna	4	13,40	-1,81	2,32	2,90

3.2. Wpływ chromoforu na barwę pigmentu różowego

Przy ustalonych właściwościach chromoforu (forma chemiczna, stopień utlenienia, uziarnienie), niezależnie od rodzaju struktury syntezowanych pigmentów ceramicznych, o jakości stanowi optymalny jego udział w zestawie surowcowym. W przypadku nadmiaru chromoforu, gdy niewbudowany ma inną barwę niż pigment, na barwionych wyrobach pojawią się wady w postaci odbarwień.

Tabela 4. Parametry barwy szkliw w zależności od udziału chromoforu w zestawie surowcowym różowego pigmentu o strukturze sfenu, syntezowanego w temperaturze 1320 ± 20 °C.
Table 4. Glaze colour parameters in relation to chromophore concentration in a raw material batch for a sphene pink pigment synthetized at 1320 ± 20 °C.

Cr_2O_3 [% mas.]	Parametry barwy				
	L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	ΔE
0,25	56,34	23,06	-0,70	23,07	7,34
0,38	52,62	24,40	0,01	24,40	3,36
0,50	49,39	24,88	0,81	24,89	-
0,75	46,56	24,30	0,32	24,30	2,93
1,00	45,60	22,90	0,18	22,90	4,32
1,25	45,13	21,88	-0,80	21,93	5,45
2,00	43,69	19,64	-1,55	19,70	8,09



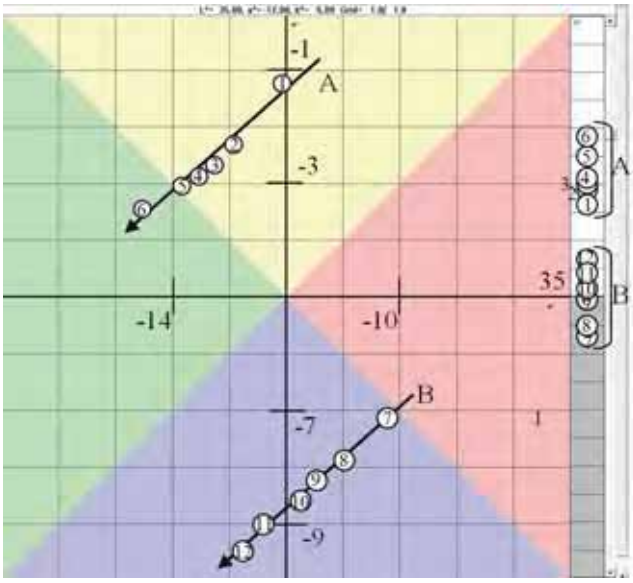
Rys. 1. Wykres zależności jasności i chromatyczności różowego pigmentu sfenowego od ilości Cr_2O_3 w zestawie surowcowym.
Fig. 1. Brightness and chromaticity of pink sphene pigment as a function of Cr_2O_3 concentration in a raw material batch.

W przypadku różowego pigmentu sfenowego barwa pojawia się już przy udziale 0,25% Cr_2O_3 w zestawie. W zakresie od (0,38-0,75)% mas. Cr_2O_3 w zestawie pigment ma najwyższe wartości chromatyczności (C^*_{ab} = 24,30÷24,89) i to odpowiada dobrej jakości pigmentu (Tabela 4, Rys. 2). Większy udział Cr_2O_3 powoduje obniżenie wartości a^*, (składowa czerwona) i gwałtowne obniżanie jasności, będące konsekwencją szarzenia szkliwa, pod wpływem nie wykorzystanego do budowy struktury, „zielonego" chromoforu Cr_2O_3.

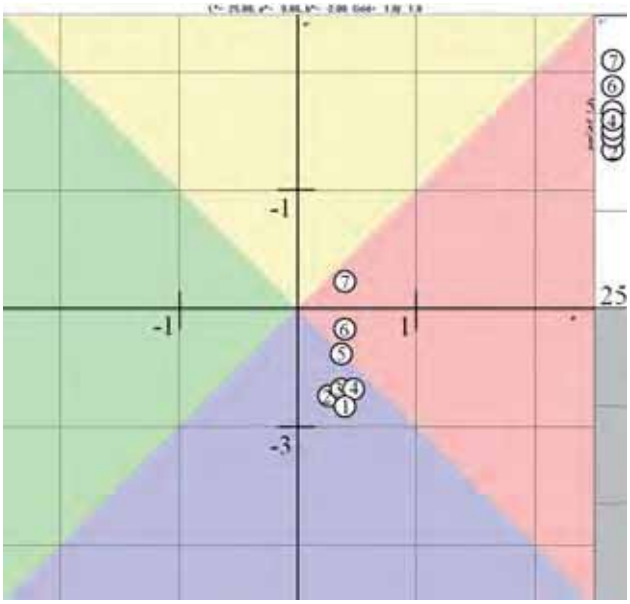
W przypadku różowego pigmentu sfenowego barwa pojawia się już przy udziale 0,25% Cr_2O_3 w zestawie. W zakresie od (0,38-0,75)% mas. Cr_2O_3 w zestawie pigment ma najwyższe wartości chromatyczności (C^*_{ab} = 24,30-24,89) i to odpowiada dobrej jakości pigmentu (Tabela 4, Rrys. 1). Większy udział Cr_2O_3 powoduje obniżenie wartości a^*, (składowa czerwona) i gwałtowne obniżanie jasności, będące konsekwencją szarzenia szkliwa pod wpływem nie wykorzystanego do budowy struktury, „zielonego" chromoforu Cr_2O_3.

3.2. Wpływ uziarnienia na barwę

Uziarnienie jest charakterystyczną cechą fizyczną danego pigmentu i decyduje o intensywności barwy otrzymywanych szkliw. Uziarnienie jako obowiązujący producenta parametr technologiczny zależy od rodzaju pigmentu i jego przeznaczenia i charakteryzowane jest zazwyczaj jako ściśle określony zakres średnicy zastępczej d_{50}. Z pigmen-



Rys. 2. Zmiany barwy spinelowych pigmentów A (Co-Cr-Zn) i B (Co-Cr) w zależności od uziarnienia w zakresie d_{50} = 10,44-3,45 µm.
Fig. 2. Colour changes of spinel pigments A (Co-Cr-Zn) and B (Co-Cr) in relation to grain size in the range d_{50} = 10.44-3.45 µm.



Rys. 3. Zmiany barwy pigmentu czarnego Cr-Fe w zależności od uziarnienia w zakresie d_{50} = 8,53-2,67 µm.
Fig. 3. Colour changes of black (Fe-Cr) pignent in relation to grain size in the range d_{50} = 8.53-2.67 µm.

Tabela 5. Zależność barwy szkliwa od uziarnienia czarnego pigmentu (Fe-Cr) o strukturze korundu.
Table 5. Relation between glaze colour and grain size of a black corundum (Fe-Cr) pigment.

Numer próbki	Uziarnienie pigmentu, d_{50}, µm	Parametry barwy				
		L^*	a^*	b^*	C^*_{ab}	ΔE^*
1	8,53	26,82	0,37	-2,77	2,79	-
2	6,43	26,71	0,33	-2,73	2,75	0,12
3	5,53	26,84	0,38	-2,71	2,74	0,06
4	4,20	26,89	0,40	-2,67	2,70	0,13
5	3,80	27,01	0,38	-2,38	2,41	0,43
6	3,45	27,30	0,41	-2,19	2,22	0,75
7	2,67	27,50	0,41	-1,80	1,85	1,18

tów o uziarnieniu wyznaczonym przez skrajne wartości d_{50} tego zakresu otrzymuje się szkliwa, których różnica barwy $\Delta E^* < 0,75$. Spełnienie tego parametru zapewnia stabilność barwy pigmentu.

Pigmenty spinelowe, np. kobaltowo-chromowe i kobaltowo-glinowe mogą być rozdrabniane do bardzo małych cząstek przy nieznacznym zwiększeniu jasności, i niewielkiej zmianie wartości parametrów a^* i b^*.

Spinelowe pigmenty kobaltowo-chromowe w zakresie uziarnienia d_{50} = 10,44-3,45 µm mają różnicę barwy zaledwie ΔE_{max} = 4,22, przy czym tendencja zmian dla różnych składów chemicznych pigmentów A (Co-Cr-Zn) i B (Co-Cr) jest podobna (Rys. 2).

Dużą stabilnością barwy charakteryzuje się pigment czarny (Tabela 5, Rys. 3). W przypadku zakresu uziarnienia d_{50} = 8,53-3,45 µm maksymalna różnica barwy ΔE_{max} = 0,75 i mieści się w kryterium dopuszczalnej różnicy barwy zapewniającej dobre parametry użytkowe pigmentu. Widoczna różnica występuje dopiero przy uziarnieniu d_{50} < 3 µm (Rys. 3).

4. Podsumowanie

Dla wybranych pigmentów ceramicznych przedstawiono wpływ mineralizatorów na ich barwę. W zależności od typu syntezowanej struktury krystalograficznej pigmentu dobierany jest odpowiedni rodzaj mineralizatora. Natomiast w obrębie jednej grupy na barwę pigmentu ma wpływ jego ilość.

W zależności od typu struktury pigmenty różnie zmieniają barwę w wyniku rozdrabniania. Niektóre pigmenty spinelowe np. kobaltowo-chromowe i korundowe żelazowo-chromowe mogą być rozdrabniane do bardzo małych cząstek (rzędu d_{50} ~3 µm) bez znaczącego podwyższania jasności, jedynie z niewielką zmianą wartości parametrów a^* i b^*.

Literatura

[1] *Classification and Chemical Description of the Mixed-Metal Inorganic Colored Pigments*, 2nd ed., Dry Color Manufacturers Assoc. (DCMA), Alexandria, Va, USA, (1982).
[2] Bondoli, F., Manfredini, T., Pellacani, G. C.: *Interceram*, 6, (1999), 414.
[3] Nowa kolekcja barwników do mas, ETC. IT/OT/2.03/wyd. 3/01.2002.
[4] Eppler, D. R., Eppler, R. A.: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 18, 2, (1997), 139.
[5] Dziubak, C.: *Szkło i Ceramika*, 1, (1989), 12.
[6] Sroczyński, P.: *Szkło i Ceramika*, 9, (1979), 233.
[7] Synowiec, B.: *Ceramika*, 84, (2004), 487.
[8] Eppler, R. A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, 11, (1983), 794.
[9] Dziubak C.: *Szkło i Ceramika*, 3, (2003), 7.
[10] Eppler, R. A.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60, 5, (1981), 562.
[11] Bondioli, F., Manfredini, T., Romagnoli, M.: *Ceramika Informazione*, Luglio-Agosto no 390, (1999), 562.
[12] Hudson, K., Winbow, H., Cowley, J.: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 17, 1, (1996), 102.
[13] Ferrari, A. M., Leonelli, C., Manfredini, T., Miselli, P., Monari, G., Pellacani, G. C.: *Ceramurgia*, 3, (1995), 132.
[14] Maslennikova, G. N., Pyrkov, W. P., Fomina, N. P., Czerepanina, L. U.: *Steklo i Keramika*, 1, (1981), 23.
[15] Birgitta, G.: *Ceramika*, 60, (2000), 57.
[16] Eppler, R. A.: *Ceram. Bull.* 56, 2, (1977), 213.
[17] Trappen, K. M., Eppler, R. A.: *Eng. Sci. Proc.*, 10, 1-2, (1989), 293.
[18] Dziubak, C.: *Fizykochemiczne podstawy syntezy ceramicznych pigmentów cyrkonowych*, Ceramika vol. 112, Wyd. PTCer Kraków (2012).
[19] Dziubak, C., Pieczarowski, H., Mońko, B.: *Szkło i Ceramika*, 34, 1, (1983), 17.
[20] Dziubak, C.: *Ceramika*, 96, (2006), 131.
[21] Filippowa, E. A., Glebyczewa, A. I., Kazakowa, N. N.: *Steklo i Keramika*, 7, (1982), 22.

♦

Otrzymano 6 marca 2013, zaakceptowano 14 maja 2013