

Synteza, właściwości barwne oraz stabilność nieorganicznych pigmentów o strukturze pirochloru

INŻ. NATALIA MIETŁA, DR INŻ. AGNIESZKA GUBERNAT
AGH – AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STĄSZICA, WYDZIAŁ INŻYNIERII
MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, KATEDRA CERAMIKI I MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH

Jedną ze wspólnych i nieodłącznych cech wszystkich materiałów jest barwa. Poprawa walorów estetycznych wyrobu wymaga zmiany lub polepszenia jego barwy, jednak otrzymanie pożądanej barwy często jest nieopłacalne lub niemożliwe ze względu na parametry procesu otrzymywania wyrobu. Obecnie prowadzi się badania mające na celu otrzymywanie pigmentów o dobrej stabilności, których koszty produkcji będą jak najniższe, a cały proces wytwarzania będzie miał jak najmniejszy wpływ na środowisko. Substancje te muszą charakteryzować się wysoką odpornością temperaturową i chemiczną, co w przypadku niektórych pigmentów jest bardzo trudne do osiągnięcia [1].

Grupą pigmentów, nad którą prowadzone są liczne badania, są pigmenty o strukturze pirochloru. Wzór ogólny tej struktury to $A_2B_2O_6O'$, gdzie O i O' to jony tlenu w różnych pozycjach krystalograficznych, A to kationy na drugim lub trzecim stopniu utlenienia (np. Pb(II), Cd(II), Ti(II), Y(III), Bi(III), Tl(III) i lantanowce), B to kationy na czwartym lub piątym stopniu utlenienia (np. Ti(IV), Sn(IV), Zr(IV), Mn(IV), V(V) czy Sb(V)). Kationy A występują w koordynacji kubicznej (skatlenoedr), a kationy B w koordynacji oktaedrycznej (pryzma trygonalna). Tlen w pozycji 8b (O') jest słabo związany ze strukturą, przy niskim ciśnieniu parcjalnemu tlenu czy też niezbilansowanym ładunku sieci ulega on oderwaniu, co ma duży wpływ na tworzenie się roztworów stałych [2].

Spośród szeregu związków o strukturze pirochloru najbardziej obiecujące z punktu widzenia pigmentów są pirochlory: tytanowy i cynowy. Posiadają one wysoką temperaturę topnienia $\sim 1600^\circ\text{C}$, wysoki współczynnik załamania światła ($2,0 <n> 2,2$) oraz zdolność do podstawień kationów B, w pozycji oktaedrycznej metalami grup przejściowych, a więc najczęściej używanymi chromoforami. Głównym przedstawicielem pigmentów ceramicznych o strukturze pirochloru jest żółty pigment $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ nazywany żółcieniem neapolitańską. Charakteryzuje się on intensywną żółtą barwą, jednakże ze względu na zawartość toksycznych pierwiastków: ołowiu i antymonu jest obecnie rzadko stosowany. Podejmowano próby zastąpienia ołowiu: itrem, wapniem i lantanowcami tj. Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu a antymonu cyrkonem, cyną lub tytanem. Jako barwnych domieszek (chromoforów) używano: wanadu [3-7] oraz chromu [2, 8-9]. Uzyskano w ten sposób roztwory stałe o barwie żółtej $\text{Ca}_y\text{Y}_{2-y}\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$, $\text{Ho}_2\text{Sn}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ i $\text{Ln}_2\text{Zr}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ [3-6], czerwonej $\text{Y}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_7$ [7] a także fioletowej $\text{Y}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_7$ [8, 9].

Celem badań było sprawdzenie czy związek o wzorze $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ domieszkowany manganem będzie barwny. Sprawdzone wpływ dodatku chromoforu w ilości 0,01; 0,02; 0,05 i 0,1 M oraz wpływ różnego rodzaju mineralizatorów takich jak: CaF_2 , Na_2CO_3 i H_3BO_3 na właściwości barwne otrzymanych na drodze reakcji w fazie stałej,

Natalia Mietła



absolwentka studiów pierwszego stopnia na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. W swojej pracy inżynierskiej zajmowała się otrzymywaniem nowych pigmentów ceramicznych. Badania nad otrzymywaniem pigmentów kontynuuje na studiach drugiego stopnia WIMIC AGH.

Agnieszka Gubernat



adiunkt w Katedrze Ceramiki i Materiałów Ogniотrwałych Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Zajmuje się ogólnie pojętą ceramiką węglkową, pigmentami ceramicznymi oraz historią ceramiki.

gubernat@agh.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy wykazano możliwość wytworzenia związków barwnych poprzez domieszkowanie pirochloru tytanowego $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ manganem w ilości od 0,01 do 0,1 M. Pigmenty syntezowano techniką reakcji w fazie stałej w temperaturze 1400°C . Właściwości barwne określono w układzie CIEL*a*b* pod względem ilości użytej domieszki manganu i zastosowanych mineralizatorów. Dokonano również charakterystyki składu fazowego pigmentów metodą XRD. Wybrane pigmenty, najlepsze w ilościowej i wizualnej ocenie barwy, zastosowano w szklkach przezroczystym i zmętnionym przeznaczonych na płytki typu gres porcellanato oraz w masie gresowej. Zarówno szklka, jak i masa wypalane były w temperaturze 1200°C . Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że badane związki wykazują barwy pomarańczowo-czerwone. Pigmenty te można stosować do barwienia masy gresowej i szklki zmętnionego, nie nadają się natomiast do barwienia szklki przezroczystego, głównie z powodu odbarwienia.

SUMMARY

Synthesis and properties of inorganic pigments based on titanate pyrochlore compounds

New ceramic pigments based on pyrochlore structure $\text{Y}_2\text{T}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$ ($x=0,01-0,1$ M) were developed employing solid-state reaction synthesis at high temperature 1400°C . The goal was to determine the influence of concentration of chromophore (Mn) and type of mineralizers on the colouring effects of these compounds. The selected pigments were applied into ceramic transparent and opacity glazes as well as into gres mass. Glazes and mass were burned at 1200°C . The results indicated that these pigments can provide red-orange hues and that these compounds are stable in opacity glaze and gres mass.

SŁOWA KLUCZOWE
pigmenty ceramiczne,
pirochlor, parametry
barwy, stabilność
termiczna

KEYWORDS
inorganic pigments,
pyrochlore, colour
properties, thermal
stability

roztworów stałych. Nowością wśród badań nad pigmentami o strukturze pirochloru, jest zastosowanie manganu do wytworzenia barwnych związków.

EKSPERYMENT

Materiały

Materiałami wyjściowymi użytymi do syntez były tlenki: tytanu (IV) i itru (III) *Reachim* oraz manganu (Mn_3O_4) *POCH*, wszystkie o czystości chemicznej 99,9%. Składy surowcowe o masie całkowitej 10 g zestawiano tak, aby w efekcie końcowym otrzymać roztwory stałe o strukturze pirochloru o wzorze ogólnym $Y_2Ti_{2-x}Mn_xO_7$; gdzie: $x=0,01; 0,02; 0,05$ i $0,1$ M (tab. 1). Odważone z dokładnością do 0,001 g tlenki, homogenizowano w moździerzu porcelanowym. Wpierw przez 10 minut homogenizowano na sucho ze sobą tlenki tytanu i itru, a następnie dodawano tlenek manganu i ponownie mieszaninę ujednorodniano przez 10 minut. Do otrzymanych mieszanin tlenkowych wprowadzono mineralizatory: CaF_2 (A), Na_2CO_3 (B) i H_3BO_3 (C) w ilości 3% mas. w stosunku do suchej masy

Tabela 1. Składy roztworów stałych $Y_2Ti_{1-x}Mn_xO_7$

Skład	Bez mineralizatora	Z mineralizatorem (3% mas.)		
		CaF_2	Na_2CO_3	H_3BO_3
$Y_2Ti_{1,99}Mn_{0,01}O_7$	P1	P1-A	P1-B	P1-C
$Y_2Ti_{1,98}Mn_{0,02}O_7$	P2	P2-A	P2-B	P2-C
$Y_2Ti_{1,95}Mn_{0,05}O_7$	P3	P3-A	P3-B	P3-C
$Y_2Ti_{1,9}Mn_{0,1}O_7$	P4	P4-A	P4-B	P4-C

mieszaniny tlenków.

Z powstałych mieszanin uformowano cylindryczne próbki o średnicy ok. 12 mm i wysokości 4-5 mm. Próbki formowano techniką prasowania jednoosiowego, dwustronnego pod ciśnieniem ~90 MPa w matrycy z tlenku cyrkonu.

Synteza

Parametry syntezy techniką reakcji w fazie stałej pirochloru $Y_2Ti_2O_7$ ustalono w pracy [8]. Syntezę prowadzono w piecu firmy NABERTERM LHT 04/17. Zastosowano szybkość ogrzewania $5^\circ C/min$, chłodzenie odbywało się w sposób naturalny. Próbki w trakcie obróbki termicznej umieszczono w tyglach korundowych.

Mieszaniny tlenków itru i tytanu bez dodatku chromoforu syntezowano pierwotnie w temperaturze 1200, 1300, 1400 i $1500^\circ C$, którą utrzymywano przez godzinę. Największy stopień przereagowania uzyskano, gdy mieszaniny tlenkowe syntezowane były w temperaturach 1400 i $1500^\circ C$. Postanowiono zatem zastosować dłuższe czasy wygrzewania tj. 3 i 5 godzin, w niższej temperaturze tj. $1400^\circ C$ i ocenić stopień przereagowania substratów. Na podstawie pomiarów składu fazowego pigmentów zaprezentowanych w tabeli 2, stwierdzono, że pełne przereagowanie układu występuje w temperaturze $1400^\circ C$ i w czasie przetrzymywania 5 godzin oraz w temperaturze $1500^\circ C$ i w czasie przetrzymywania 1 godzinę. W niniejszej pracy do dalszych badań zastosowano temperaturę kalcynacji $1400^\circ C$ i czas przetrzymywania 5 godzin.

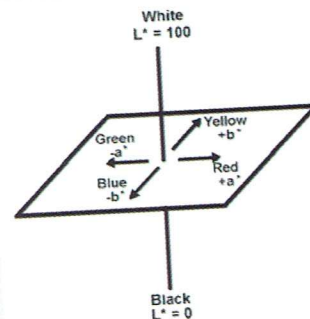
Tabela 2. Skład fazowy mieszaniny $Y_2O_3-TiO_2$ w zależności od temperatury i czasu syntezy [8]

Skład fazowy	$1200^\circ C/1h$	$1300^\circ C/1h$	$1400^\circ C/1h$	$1400^\circ C/3h$	$1400^\circ C/5h$	$1500^\circ C/1h$
$Y_2Ti_2O_7$ [% mas.]	73,4	89,2	95,8	96,4	100	100
Y_2O_3 [% mas.]	15,6	5,9	2,2	2,0	-	-
TiO_2 [% mas.]	11,0	4,9	2,0	1,5	-	-

Techniki pomiarowe

Pomiary barwy wykonano zgodnie z układem CIEL*a*b*, w którym +a jest miarą czerwieni; -a jest miarą zieleni; +b jest miarą żółci; -b jest miarą barwy niebieskiej, zaś L jest miarą intensywności barwy. W trójwymiarowym układzie L*a*b*, L równe 0 odpowiada barwie czarnej, a gdy L jest równe 100 to barwa jest biała (rys. 1). Pomiary barwy na pigmentach proszkowych wykonano zgodnie z przyjętą procedurą badawczą przy pomocy spektrofotometru firmy X-Rite SP62 o geometrii pomiaru $d/8^\circ$ dla oświetlenia D_{65} , obserwatora 10° .

Jakościową jak i ilościową (metoda Rietvelde) analizę składu fazowego wybranych próbek przeprowadzono metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD, posługując się dyfraktometrem Philips, X'Pert.



Rys. 1. Trójwymiarowy układ CIEL*a*b* [10]

Stabilność pigmentów

Stabilność pigmentów sprawdzono w szklivach i masie gresowej o zastrzeżonym przez producenta składzie chemicznym. Do badań wybrano szkliwa: przezrocyste (ST) i zmętnione (SY) przeznaczone na płytki gresowe. Maksymalna temperatura wypalania płytek gresowych z oboma szklivami podawana przez producenta wynosiła $1200^\circ C$. Stabilność pigmentów sprawdzono także w masie gresowej (MG) o maksymalnej temperaturze wypalania wynoszącej również $1200^\circ C$. Mieszaniny szkliv z pigmentami w ilości 5% mas. homogenizowano na mokro, w wodzie, w stosunku 70:30% mas. fazy stałej do wody, w młynku kulowym Gabbrielli, w czasie 5 minut. Szkliwo na płytce naniesiono metodą zanurzeniową. Po wysuszeniu próbki wypalono w piecu do wypału szybkościowego NABERTERM L12/13, stosując przemysłową krzywą wypalania. Zarówno płytki szkliwione, jak i masy przetrzymywano w maksymalnej temperaturze wypalania przez 5 minut.

Masę gresową homogenizowano z pigmentami, których ilość w każdym przypadku wynosiła 5% mas. w stosunku do suchej masy, w wodzie w stosunku 60:40% mas. fazy stałej do wody, w młynku kulowym Gabbrielli, w czasie 10 minut. Wysuszone mieszaniny rozdrobiono w moździerzu porcelanowym i przetarto przez sito o oczku 1,6 mm. Następnie dodano 8% mas. wody i przetarto przez sito, otrzymując granulaty. Cylindryczne próbki o średnicy 20 mm i wysokości 8 mm, wykonano techniką prasowania jednoosiowego dwustronnego pod ciśnieniem 100 MPa w matrycy z tlenku cyrkonu. Wypalanie próbek prowadzono w temperaturze $1200^\circ C$ w piecu firmy NABERTERM LHT 04/17. W trakcie wypalania próbki znajdowały się w tyglach korundowych.

Na powierzchniach szkliwionych płytek i powierzchniach próbek masy gresowej, po ich wypaleniu, przeprowadzono pomiary barwy zgodnie z układem CIEL*a*b*, w warunkach opisanych wyżej.

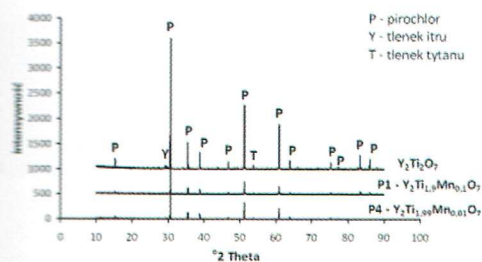


Fig. 2. Jakościowy skład fazowy: (a) pirochloru syntezowanego w temperaturze 1400/5h w zestawieniu z pigmentami: P1 i P4; (b) pigmentów: P3-C; P1-B i P4-A

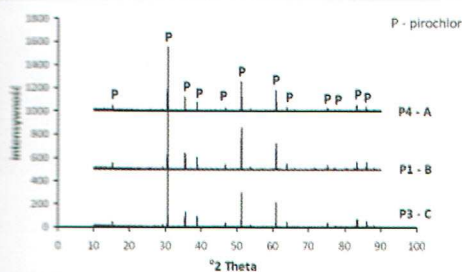


Tabela 3. Skład fazowy i wartości parametru sieciowego a pirochloru tytanowego domieszkowanego manganem, syntezowanego w obecności różnych mineralizatorów

Skład	Parametr sieciowy a [Å] ilościowy skład fazowy [% mas.]			
	$Y_2Ti_2O_7$, $a=10,096$			
	Bez mineralizatorów	Z mineralizatorem (3% mas.)		
		CaF ₂ (A)	Na ₂ CO ₃ (B)	H ₃ BO ₃ (C)
$Y_2Ti_{1,98}Mn_{0,02}O_7$ (P1)	100% pirochlor $a=10,093$	100% pirochlor 10,107	-	-
$Y_2Ti_{1,95}Mn_{0,05}O_7$ (P3)	-	-	100% pirochlor 10,093	100% pirochlor 10,087
$Y_2Ti_{1,9}Mn_{0,1}O_7$ (P4)	100% pirochlor $a=10,089$	100% pirochlor 10,108	-	-

parametr sieciowy a (tab. 3) jest większy od parametru a idealnej struktury pirochlorowej. Obserwacja ta pozwala sugerować, że w tym przypadku możliwe są również podstawienia kationów itru przez kationy wapnia, których promień jonowy 1,12 Å jest większy od promienia jonowego itru 1,02 Å.

Barwa pigmentów

Parametry barwy pigmentów proszkowych, bez dodatku mineralizatorów i z mineralizatorami zebrano w tabeli 4. Barwę pigmentów proszkowych zobrazowano na fot. 1. Na podstawie wyników pomiarowych dla pigmentów otrzymanych bez dodatku mineralizatorów stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia manganu w roztworze stałym itrowo-tytanowym spada jasność pigmentów (parametr L^*), wzrasta udział czerwieni (+a) i udział żółci (+b) (tab. 4 i fot. 1). Zgodnie z układem $L^*a^*b^*$ wartości te charakterystyczne są dla barw żółto-brązowych.

Dodatek mineralizatorów: fluorku wapnia (A) i węgla sodu (B) nie spowodował większych zmian w jasności pigmentów (parametr L). Zmieniły się natomiast znacząco parametry opisujące miarę czerwieni (+a) i żółci (+b). Odnotowano wzrost obu parametrów, tym większy, im większy był dodatek chromoforu (tab. 4). Dzięki dodatkowi obu mineralizatorów uzyskano pigmenty w ciepłych pomarańczowo-czerwonych tonach (fot. 1.). Najlepszymi parametrami barwy zarówno w ocenie jakościowej, jak i wizualnej odznaczały się pigmenty:

- P2-A $Y_2Ti_{1,98}Mn_{0,02}O_7$ z dodatkiem 3% mas. fluorku wapnia,
- P4-A $Y_2Ti_{1,9}Mn_{0,1}O_7$ z dodatkiem 3% mas. fluorku wapnia,
- P3-B $Y_2Ti_{1,95}Mn_{0,05}O_7$ z dodatkiem 3% mas. węgla sodu,
- P4-B $Y_2Ti_{1,9}Mn_{0,1}O_7$ z dodatkiem 3% mas. węgla sodu.

We wszystkich najlepszych pigmentach stężenie chromoforu jest znaczne i wynosi od 0,02 do 0,1 M. Znaczna ilość domieszki może być związana z faktem, że w temperaturach syntezy tlenek manganu Mn_2O_3 wykazuje wysokie prężności parcyjne i dlatego część wprowadzonego manganu może ulec odprowadzeniu z układu. Z drugiej strony można zauważyć (tab. 4, fot. 1), że im więcej wprowadzonego manganu, tym więcej pozostaje go w strukturze, o czym świadczy intensywność barwy pigmentów proszkowych, przede wszystkim wzrost miary czerwieni +a i wzrost miary żółci +b.

WYNIKI I DISKUSJA

Analiza składu fazowego

Przykładowe, przedstawione na rysunku 2a, analizy składu fazowego produktów syntezy pirochloru $Y_2Ti_2O_7$ oraz pigmentów P1 i P4 ujawniły, że dominującą fazą jest pirochlor. Określona wg metody Rietvelde ilość fazy pirochlorowej to ~98% mas. W proszkach obecne są również nieprzereagowane tlenki itru i tytanu, w sumarycznej ilości nie większej od 2% mas. Pozytywną informacją jest brak wolnego tlenku manganu, co pozwala sugerować, że cały chromofor rozpuszcza się w strukturze pirochloru. Przeprowadzono również jakościową i ilościową analizę składu fazowego pigmentów, do których wprowadzono mineralizatory (tab. 3). W tabeli 3 zestawiono wyznaczone na podstawie analizy XRD wartości parametru sieciowego a regularnej struktury pirochloru w funkcji dodatku chromoforu i dodatku mineralizatorów. We wszystkich przypadkach, niezależnie od wprowadzonej ilości manganu i użytego mineralizatora, uzyskano 100% mas. fazy pirochlorowej, co obrazują przykładowe dyfraktogramy zestawione na rysunku 2b. Na tej podstawie stwierdzono, że dzięki dodatkom mineralizatorów, niezależnie od ich rodzaju, otrzymuje się jednorodny roztwór stały. Parametr sieciowy a w większości badanych przypadków (tab. 3) przyjmuje mniejsze wartości od wartości parametru a dla idealnej struktury pirochloru tytanowego $Y_2Ti_2O_7$. Różnice w promieniach jonowych (Mn^{+3} 0,58 Å; Mn^{+4} 0,53 Å; Ti^{+4} 0,61 Å; Y^{+3} 0,90 Å) sugerują, że uprzywilejowane będą podstawienia kationów tytanu przez kationy manganu. Spadek wartości parametru sieciowego a może być związany z faktem, że promienie jonowe manganu są mniejsze od promienia jonowego tytanu.

W przypadku syntezy prowadzonej w obecności fluorku wapnia,

Tabela 4. Parametry barwy badanych pigmentów

Pigment	Bez mineralizatorów			Pigment	3% mas. CaF ₂			Pigment	3% mas. Na ₂ CO ₃			Pigment	3% mas. H ₃ BO ₃		
	L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*
P1	77,18	4,42	8,16	P1-A	74,57	11,51	23,47	P1-B	73,91	7,65	16,71	P1-C	81,05	1,68	10,67
P2	71,34	6,42	11,69	P2-A	71,06	16,55	27,33	P2-B	68,98	10,78	19,04	P2-C	75,87	2,61	7,77
P3	60,85	9,64	15,38	P3-A	60,44	21,32	28,03	P3-B	61,35	17,94	27,37	P3-C	59,19	7,77	9,23
P4	54,78	10,17	16,91	P4-A	54,12	17,96	24,50	P4-B	51,70	21,56	27,52	P4-C	51,77	6,46	7,09

NAUKA



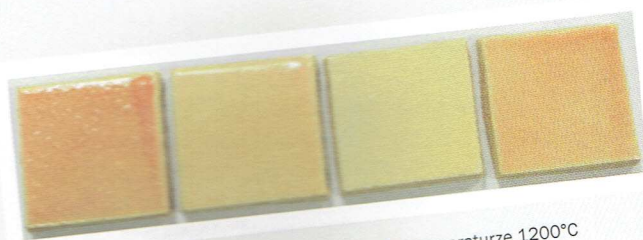
Fot. 1. Zdjęcia pigmentów proszkowych

Kwas borowy (C) spowodował odbarwienie pigmentów, odnotowano zmniejszenie wartości będących miarą zarówno czerwieni (+a), jak i żółci (+b). Zmniejszenie parametrów +a i +b zaobserwowano w odniesieniu do wszystkich pigmentów od P1-C do P4-C (fot.1. tab. 4).

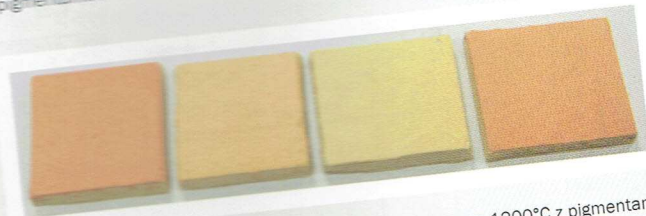
Stabilność pigmentów w szklivach i masie gresowej

Stabilność najlepszych, pod względem wizualnym i ilościowej oceny barwy, pigmentów (P4-B, P3-B, P2-A, P4-A), badano w szklivach: przezroczystym i zmetnionym, wypalanych w temperaturze 1200°C (fot. 2 i 3). Parametry barwy wypalonych szkliva przedstawiono w tabeli 5. Stwierdzono, że w przypadku szkliva przezroczystego doszło do pogorszenia parametrów barwy co objawiało się odbarwieniem szkliva. Zaobserwowano we wszystkich przypadkach istotny wzrost parametru L, jak również znaczący spadek obu parametrów tj. +a i +b, w odniesieniu do pigmentów proszkowych (tab. 5). Wyznaczone parametry barwy szkliv przezroczystych są charakterystyczne dla odcieni żółto-szarych. Ponadto powierzchnie szkliv, do których wprowadzono pigmenty zawierające największą ilość domieszki manganu (0,1 M), czyli P4-A i P4-B odbiegały znacznie od przyjętych standardów. W szklivach zmetnionych w odniesieniu do próbek P2-A i P3-B o mniejszej zawartości chromoforu, tj. 0,02 i 0,05 M doszło do pogorszenia intensywności barwy, co można zauważyć w spadku parametrów +a (czerwieni) i +b (żółci) oraz wzroście parametru L (tab. 5). Szkliva z wymienionymi pigmentami wykazywały barwy żółto - pomarańczowe, co przede wszystkim mogło wywołać rozcieńczenie pigmentu. W przypadku pozostałych pigmentów tj. P4-A i P4-B utrzymana została barwa pomarańczowo-czerwona.

Wszystkie badane pigmenty zabarwiły badaną masę gresową, jednakże otrzymane barwy były mniej intensywne od barwy pigmentów proszkowych fot. 4 co może być związane ze znacznym rozcieńczeniem pigmentów. W przypadku masy gresowej spadek intensywności (L) nie był tak znaczny jak w przypadku obu szkliv. Próbk



Fot. 2. Gresowe szkliva transparentne wypalane w temperaturze 1200°C z pigmentami: P4-B, P3-B, P2-A, P4-A



Fot. 3. Gresowe szkliva zmetnione wypalane w temperaturze 1200°C z pigmentami: P4-B, P3-B, P2-A, P4-A

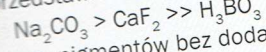


Fot. 4. Masy gresowe wypalane w temperaturze 1200°C z pigmentami: P4-B, P2-A, P4-A

z pigmentem P4-B zachowały ciepłą czerwoną tonację. Spadek parametrów +a oraz +b był największy, w przypadku pigmentów P3-B, w wyniku czego otrzymano masy o barwie żółto-brzoj. Natomiast próbka masy z pigmentem P4-A uległa deformacji i pęknięciu. Ponadto na jej powierzchni zaobserwowano różnobarwne plamy, wskazujące na nierównomierne zabarwienie.

PODSUMOWANIE

W pracy wykazano możliwość otrzymania nowych barw tworów stałych o strukturze pirochloru $Y_2Ti_{1-x}Mn_xO_7$ (gdzie 0,02; 0,05 oraz 0,1 M), które charakteryzowały się pomarańczowymi odcieniami, tym intensywniejszymi im większa była zawartość chromoforu manganowego. Syntezę pigmentów przeprowadzono w obecności mineralizatorów: CaF_2 , Na_2CO_3 i H_3BO_3 , których skuteczność działania przedstawia się następująco:



W składzie fazowym pigmentów bez dodatku mineralizatorów stwierdzono niewielkie ilości (~2% mas.) nieprzereagowanego chromoforu manganu (Mn_2O_3), co sugeruje, że całość chromoforu uległa włączeniu do struktury. Dzięki dodatkowi mineralizatorów, otrzymane były jednofazowe roztwory stałe.

Żaden z wybranych najlepszych pigmentów (P2-A i P4-B) nie nadaje się do zastosowania w szklivach przeznaczonych na płytki typu gres porcelanowy.

Tabela 2

Skład
$Y_2Ti_2O_7$
Y_2O_3 [%]
TiO_2 [%]

Tabela 5. Parametry barwy pigmentów oraz szkliv i masy gresowej z ich udziałem

	Ilość domieszki Mn mineralizator	Pigmenty			Szklivo zmetnione			Szklivo transparentne			Mas
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
P2-A	0,02 M CaF_2	71,06	16,55	27,33	80,39	11,14	20,29	77,89	3,78	15,74	72,64
P3-B	0,05 M Na_2CO_3	61,35	17,94	27,37	75,54	13,24	23,31	74,41	8,61	18,25	63,52
P4-A	0,1 M CaF_2	54,12	17,96	24,50	67,73	18,93	19,04	68,48	13,23	20,9	59,05
P4-B	0,1 M Na_2CO_3	51,70	21,56	27,52	65,17	22,18	22,78	65,10	16,37	23,93	56,73

w temperaturze 1200°C ze względu na niską intensywność barwy i obserwowane wady szklivi. Wszystkie badane pigmenty są stabilne w szklivię zmętnionym, również przeznaczonym na płytki typu *gres porcellanato* i masie gresowej, wypalanych w temperaturze 1200°C. Najlepsze parametry barwy zarówno w szklivię, jak i masie wykazał pigment P4-B o największej zawartości manganu (0,1 M), którego syntezę prowadzono w obecności węgla sodu. Pigment ten zachował w obu przypadkach ciepłą pomarańczowo-czerwoną barwę. Szklivo zmętnione oraz masa gresowa barwiona pigmentami (P2-A i P4-A) syntezowanymi w obecności CaF_2 i pigmentem (P3-B) o mniejszej zawartości chromoforu, syntezowanym w obecności Na_2CO_3 , charakteryzowały się mniejszą intensywnością barwy.

Warto zaznaczyć, że w odniesieniu do najlepszego pigmentu P4-B ($\text{Y}_2\text{Ti}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_7$), zarówno zastosowane na etapie syntezy pigmentu surowce, jak i wprowadzany mineralizator – Na_2CO_3 są przyjazne dla środowiska i nietoksyczne.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach badań statutowych AGH, WIMiC nr 11.11.160.364. Autorki chcą podziękować dr inż. Ewie Stobierskiej za cenne wskazówki i prof. Mirosławowi M. Bućko za przeprowadzone analizy składu fazowego metodą XRD.

LITERATURA

- [1] Epler E.: *Ceramic colorants*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A5, 1986, 545
- [2] Pavlov R.S. et al.: *New redshade ceramic pigments based on $\text{Y}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{7-6}$ Pyrochlore Solid Solutions*, J. Am. Cer. Soc., 85, 5, 2002, 1197-1202
- [3] Ishida S., Ren F., Takeuchi N.: *New Yellow Ceramic Pigment Based on Codoping Pyrochlore – type $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ with V^{5+} and Ca^{2+}* , J. Am. Cer. Soc., 76, 10, 1993, 2644-2648
- [4] Šulcová P. et al.: *Study of ceramic pigments based on $\text{Ho}_2\text{Sn}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$* , Ceramics Materials, 60, 4, 2008, 143-145
- [5] Stranska L., Šulcová P., Vlcek M.: *Synthesis and properties of inorganic pigments based on pyrochlore compounds with different lanthanides*, J. Therm. Anal. Calorim., 113, 2013, 127-135
- [6] Bukovská L., Šulcová P., Vondrášek M.: *The Effect of Lanthanides on Colour Properties of the $\text{Ln}_2\text{Zr}_{1-x}\text{V}_{0,5}\text{O}_7$ Pigments*, Ceramics Materials, 63, 2, 2011, 244-247
- [7] Šulcová P. et al.: *Study of ceramic pigments based on $\text{Dy}_2\text{Sn}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$* , Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A, 14, 2008, 83-90
- [8] Róg A. K.: *Badania nad otrzymywaniem pigmentów o strukturze pirochloru*, Praca dyplomowa, AGH WIMiC, 2012
- [9] Matteucci F. et al.: *Crystal structural and optical properties of Cr-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlores*, Act. Mat, 55, 7, 2007, 2229-2238
- [10] <https://sites.google.com/site/sachidanandabs/colorspace>



BazEkon

Szanowni Państwo – Profesorowie, Doktorzy, Doktoranci

To już 3. numer „Szkła i Ceramiki” wydany w nowym formacie. Konstrukcja pisma uformowana została na zasadzie bukietu kwiatów, w którym naukę otoczyliśmy sztuką, historią, przemysłem i rzemiosłem. Aby zwiększyć ilość cytowań publikowanych artykułów naukowych dodaliśmy SiC do 2 baz (Index Copernicus oraz BazEkon) i staramy się o wejście do kolejnych. Zakres publikacji rozszerzyliśmy o nauki humanistyczne. W dalszym ciągu nasze artykuły otrzymują 5 punktów w ocenie Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, ale walczymy o podwyższenie punktacji.

Rośnie grono Autorów współpracujących z nami. Chcielibyśmy publikować również w języku angielskim, by nasze czasopismo stało się dostępne na forum międzynarodowym. Planujemy wymianę informacji z podobnymi pismami na świecie, a wszystko to, by popularyzować wiedzę oraz osiągnięcia polskich naukowców w zakresie badań nad szkłem i ceramiką.

Być może z czasem zwiększymy objętość pisma lub nawet przekształcimy je w miesięcznik. Wiele zależy od Państwa. Państwo współtworzycie pismo – jako Autorzy, Recenzenci i Czytelnicy. Zachęcamy do nadsyłania artykułów. Czekamy na uwagi. Dziękujemy za zgłaszanie gotowości do recenzowania tekstów przychodzących do redakcji. Państwa wiedza, którą się z nami dzielicie, jest bezcenna dla rozwoju pisma.

Zapraszamy na stronę internetową: www.szklo-ceramika.pl, na której znajdą Państwo wszystkie potrzebne informacje (m.in. wytyczne edytorskie i zasady recenzowania).

Prosimy jednocześnie o wykupienie prenumeraty, która zapewni pismu stabilność finansową i umożliwi pracę nad kolejnymi numerami.

Artykuły oraz informacje nt. gotowości współpracy w charakterze recenzenta należy przysyłać na adres: e.micyk@szklo-ceramika.pl.

Z wyrazami szacunku,

Zespół redakcyjny