
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 30
(lipiec–wrzesień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok X

Warszawa–Opole 2017

CECYLIA DZIUBAK*

Intensyfikacja procesu spiekania tworzyw ceramicznych – przegląd

Słowa kluczowe: spiekanie, efektywność spiekania, aktywatory, mineralizatory, modyfikatory.

Dążenie do wytwarzania w procesie spiekania wysokojakościowych tworzyw i wyrobów ceramicznych w relatywnie niskiej temperaturze wymusza stosowanie dodatków aktywizujących. Małe ilości tych nieorganicznych dodatków nazywanych: aktywatorami, mineralizatorami, modyfikatorami mają wpływ na przebieg procesu spiekania, niekiedy powodują obniżenie temperatury, a poprzez modyfikację lub kształtowanie mikrostruktury decydują o parametrach jakościowych tworzywa. W procesie technologicznym występują również dodatki organiczne (spoiwa, plastyfikatory) mające niebezpośredni wpływ na efektywność spiekania.

Przedstawione przykłady różnych dodatków aktywizujących wskazują, że jeden i ten sam związek może pełnić różne funkcje w zależności od składu chemicznego spiekane go zestawu surowcowego, zastosowanej temperatury i rodzaju procesu (konsolidacja, spiekanie reakcyjne, swobodne, ciśnieniowe). Świadczy to, że zastosowany w artykule podział na: aktywatory, mineralizatory i modyfikatory nie jest jednoznaczny i dotyczy jedynie pewnej grupy związków.

Poza przytoczonymi, sprawdzonymi przykładami, dodatki aktywizujące należy dobierać ilościowo i jakościowo odpowiednio do rodzaju spiekane go zestawu surowcowego i oczekiwanej, zakładanej efektywności procesu.

1. Wprowadzenie

Dążenie do wytwarzania wyrobów przewidzianych do pracy w szkodliwych środowiskach i wysokiej temperaturze, jak np.: dysze plyników gazowych, rury w wymiennikach ciepła, ostrza narzędzi skręcających, uszczelnienia, łożyska, elementy cierne, zwróciło uwagę konstruktorów na tworzywa ceramiczne, które przy braku odporności na kruche pęknięcie, charakteryzują się szeregiem korzystnych cech użytkowych, takich jak: bardzo dobre właściwości ogniotrwałe, duża twardość, wytrzymałość mechaniczna (na zginanie i ściskanie), moduł Younga,

* Dr hab., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, c.dziubak@icimb.pl

odporność chemiczna, odporność na zużycie cierne i na szok cieplny. Tworzywa o tych właściwościach wykorzystane w rozwiązaniach technologicznych urządzeń pracujących w ekstremalnych warunkach są wytwarzane w procesie obejmującym: przygotowanie masy ceramicznej (w postaci zawiesiny, proszku lub granulatu), formowanie (osiowe, izostatyczne na zimno lub na gorąco), wypalanie-spiekanie, niekiedy szlifowanie. Wszystkie te zabiegi zwieńczone spiekaniem prowadzą do produktu o wysokiej gęstości (min. 98% gęstości teoretycznej), jednorodnym składzie fazowym i zaprojektowanej mikrostrukturze. Spiekanie tworzyw ceramicznych w celu uzyskania wysokiej gęstości zachodzi na wiele sposobów w zależności od charakteru materiałów wyjściowych, wymaga wysokiej temperatury i zwykle odbywa się w obecności dodatków, tj. aktywatorów, mineralizatorów intensyfikujących proces. Te małe ilościowo dodatki, w zależności od charakterystyki, mają zróżnicowany wpływ na reaktywność krystalicznych proszków i na przebieg procesu spiekania, a także na właściwości otrzymanego tworzywa. Podstawowe znaczenie mają właściwości topnikowe aktywatorów lub mineralizatorów. Samodzielnie lub w kombinacji z osnową dodatki te w warunkach spiekania tworzą fazę ciekłą, zwilżającą ziarna proszków, która ułatwia proces ich przegrupowania i łączenia, dając w efekcie spiek o dużej gęstości pozornej i pożądanej niskiej porowatości.

Proces taki ma znamiona konsolidacji [1] lub reakcji w fazie stałej z udziałem fazy ciekłej, tworzącej się na granicach ziaren osnowy. Warunkiem jest optymalny udział dodatków aktywujących, gdyż nadmierne ilości fazy ciekłej zwykle pogarszają właściwości mechaniczne wyrobu, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze.

W zależności od charakterystyki fizyczno-chemicznej składników zestawu i oczekiwanych, zakładanych właściwości produktu proces spiekania jest zróżnicowany i obejmuje następujące rodzaje:

- konsolidację – spiekanie prowadzące do maksymalnego zagęszczenia zbioru drobnoziarnistych, jednakowego rodzaju cząstek fazy stałej do postaci polikrystalitu bez zmiany składu fazowego (nie licząc śladowych ilości faz przejściowych, tworzących się z udziałem aktywatorów). Warunkiem efektywnego spiekania i uzyskania zakładanych właściwości spieku jest odpowiednia charakterystyka proszków: morfologia, rozmiar ziaren, forma cząstek, aglomeratów;
- spiekanie reakcyjne (spiekanie z udziałem reakcji chemicznej) [2] obejmujące reakcje pomiędzy różnymi stałymi reagentami, prowadzące do powstania nowych faz krystalicznych o zróżnicowanym udziale ilościowym, odmiennym od składu fazowego zestawu reagentów. W zależności od właściwości reagentów występuje tu spiekanie swobodne lub ciśnieniowe, a pożądanymi produktami są spieki w postaci porowatych aglomeratów lub spieki monolityczne, także wyroby nieporowate.

Dla całkowitego przereagowania, a następnie zagęszczenia stałych składników układu reakcyjnego, bardzo często wymagana jest wysoka temperatura, przekraczająca czasami 2000°C , długotrwały (do 50–70 godzin) czas przetrzymania izotermicznego i wykorzystanie do wypalania specjalistycznych urządzeń (pieców z ochronną atmosferą) oraz aparatury kontrolno-pomiarowej, co generuje wysokie koszty decydujące o ekonomice procesów technologicznych.

Swoistym rodzajem spiekania reakcyjnego jest proces termiczny występujący w technologii wytwarzania pigmentów ceramicznych [3–5]. W literaturze fachowej proces ten nazywany kalcynacją lub syntezą, określa przemianę pod wpływem temperatury składników zestawu surowcowego w syntetyczny związek barwny (lub mieszaninę barwnych związków) o właściwościach minerałów naturalnych, jak np. spinel, cyrkon, granat, mullit, perowskit, inne, identyfikowanych metodami rentgenowskiej analizy jakościowej i ilościowej [6–7]. Produkty barwne o zakładanym składzie fazowym nie wymagają zagęszczenia, a wręcz korzystnie jest gdy są porowate, ponieważ warunkiem ich efektywnego zastosowania jest rozdrabnianie i mielenie do bardzo drobnych, mikronowych frakcji [3, 8].

Warunkiem uzyskania określonych, zakładanych parametrów fizyczno-chemicznych produktu jest właściwy dobór ilościowo-jakościowy surowców i dodatków aktywujących oraz parametrów obróbki termicznej zestawu surowcowego. Jako że odnosi się to do reakcji w fazie stałej, podstawowym wymaganiem technologicznym jest wysoka reaktywność surowców zapewniana bardzo drobnym ich uziarnieniem, formą *in situ* oraz sposobem przygotowania ich do syntezy. Dotyczy to tradycyjnych technologii, których jedną z istotnych cech jest mikrometryczne uziarnienie stosowanych substratów.

Postęp w dziedzinie nanotechnologii dający możliwość uzyskania substancji o uziarnieniach nanometrycznych, zwykle w zakresie 1–100 nm, rzuca inne światło na proces spiekania. Struktury o gęstości względnej ponad 98% otrzymuje się w temperaturze znacznie niższej niż w przypadku spiekania proszków o uziarnieniu mikrometrycznym. Wprawdzie towarzyszy temu duża skurczliwość, to właściwości użytkowe materiałów otrzymywanych technikami nano są lepsze od wytwarzanych tradycyjnie. Ponieważ w procesach produkcyjnych przeważają nadal technologie konwencjonalne, jednym z podstawowych działań podczas wytwarzania różnego rodzaju materiałów ceramicznych jest dążenie do obniżania temperatury syntezy lub spiekania zestawu z dodatkami, działających według różnych mechanizmów, nieorganicznych substancji chemicznych, wpływających na zmniejszenie energii aktywacji.

Intensyfikacji spiekania-konsolidacji wstępnie zagęszczonych (prasowanie osiowe, prasowanie izostatyczne) drobnoziarnistych materiałów jednofazowych, np.: Al_2O_3 , ZrO_2 i SiC , służą dodatki nazywane aktywatorami. Do spiekania reakcyjnego (z udziałem reakcji chemicznej) wykorzystywane są natomiast mineralizatory, które w obniżonej temperaturze prowadzą do utworzenia syntetycznych

minerałów identyfikowanych metodami rentgenowskimi. Wpływ i mechanizm działania mineralizatorów przejawia się na różnych etapach procesu termicznego w zależności od ich rodzaju oraz właściwości syntezowanych reagentów [9–10]. Stosowane są jeszcze modyfikatory – związki o właściwościach chromoforowych lub niedające barwy, najczęściej tlenkowe, których wpływ przejawia się zmianą i kształtowaniem mikrostruktury spiekane go tworzywa, decydując o jego właściwościach użytkowych [11–15].

Podział dodatków ułatwiających spiekanie ma w zasadzie charakter umowny, ponieważ w zależności od właściwości osnowy, temperatury procesu, każdy z tych dodatków ma specyficzne działanie i niekiedy ich wpływ jest trudny do rozgraniczenia.

2. Spiekanie tworzyw ceramicznych

Materiały ceramiczne zajmują znaczące miejsce w gospodarce i życiu człowieka ze względu na wyjątkowo korzystne właściwości kształtowane w procesie termicznym zwanym spiekaniem. Jest to podstawowy proces w technologiach ceramicznych, który w zależności od rodzaju materiału ceramicznego obejmuje szeroki zakres temperatury od ok. 850 do ponad 2000°C, z przesunięciem w obszar temperatury wyższej w związku z dążeniem do wytwarzania wyrobów ceramicznych o coraz bardziej wyrafinowanych właściwościach. Celem spiekania jest utworzenie, w wyniku reakcji określonego zestawu surowcowego (spiekanie reakcyjne), tworzywa o nowych fazach krystalicznych lub zwartego, monolitycznego spieku (konsolidacja) o maksymalnym zagęszczeniu i składzie fazowym odpowiadającym materiałom jednofazowym. Produktem spiekania są tworzywa o właściwościach fizyczno-chemicznych, mechanicznych i elektrycznych będących konsekwencją składu chemicznego i struktury, określanych za pomocą znormalizowanych metod pomiarowych.

2.1. Spiekanie tworzyw jednofazowych

Spiekanie tworzyw ceramicznych nazywane konsolidacją jest zjawiskiem łączenia pod wpływem ciepła zbioru ziaren nieorganicznej substancji jednofazowej, np. Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC w monolityczny, zwarty, wytrzymały mechanicznie, niekiedy przeświecalny produkt, o tym samym składzie fazowym, określonej mikrostrukturze, małej porowatości i gęstości pozornej o wartości zbliżonej do teoretycznej. Uzyskanie zakładanego poziomu jakości wymienionych cech materiałów uwarunkowane jest prawidłowo sparametryzowanym procesem spiekania odpowiednio przygotowanych zestawów surowcowych.

Do podstawowych warunków efektywnego spiekania-konsolidacji materiałów ceramicznych należą **wysoka czystość, odpowiednie uziarnienie oraz homogeniczność** składników wyjściowego zestawu surowcowego, który ma postać

proszku lub granulatu o wąskiej frakcji ziarnowej i właściwej morfologii cząstek [16]. Rozmiar ziarna elementarnego oraz stopień jednorodności decydują o jakości mikrostruktury spieku, a w konsekwencji o właściwościach fizyczno-mechanicznych tworzywa ceramicznego. W technologiach tradycyjnych, stosowanych do wytworzenia większości wyrobów ceramicznych, wykorzystywane są zwykle surowce o uziarnieniu mikrometrycznym (submikronowym), przygotowane z wykorzystaniem metod ceramicznych. Stosowanie surowców o uziarnieniu nanometrycznym, wytworzonych metodami chemicznymi (zol-żel, współstrącanie, inne), sprzyja spiekaniu zestawu surowcowego w obniżonej temperaturze i wytworzeniu tworzywa o bardzo dobrych, lepszych niż w przypadku metod tradycyjnych, parametrach jakościowych (gęstość, twardość, wytrzymałość mechaniczna). Chemiczne metody przygotowania zestawu surowcowego są jednak ograniczone z powodu wysokich kosztów niezbędnych prekursorów i zwiększonych ilości powstających przy tym ścieków technologicznych.

Wzrunkiem efektywnego spiekania-konsolidacji jest przede wszystkim **wstępne zagęszczenie zestawu surowcowego w wyniku kształtowania-formowania ciśnieniowego**; w zależności od rodzaju materiału ceramicznego stosowane jest prasowanie jednoosiowe lub izostaticzne zimno (CIP) lub na gorąco (HIP), mające na celu zmniejszenie wolnych przestrzeni oraz porów, zwiększenie powierzchni kontaktów pomiędzy ziarnami proszków, prowadzące do intensyfikacji dyfuzji i w efekcie spiekania proszków. Formowanie wyrobów z ceramiki tlenkowej (Al_2O_3 , ZrO_2) odbywa się przez prasowanie izostaticzne zimno. Natomiast związki o wiązaniach kowalencyjnych (SiC , Si_3N_4) mające współczynnik dyfuzji ok. 10 razy mniejszy niż niektóre tlenki są trudno spiekalne, dlatego ich zagęszczenie osiągnięte jest w wyniku prasowania na gorąco przy ciśnieniu dochodzącym do 300 MPa: spiekanie ciśnieniowe (*hot isostatic pressing* – HIP).

Spiekanie materiałów ceramicznych odbywa się w wysokiej temperaturze, której w zależności od charakterystyki spiekanej materiału zakres wynosi 1000–2200°C. Mechanizm procesu obejmuje stadium przegrupowania ziaren, wzrost kryształitów i zmniejszenie udziału porów oraz stadium zbliżania środków ziaren i zwiększenie powierzchni kontaktów międzyziarnowych wskutek przenoszenia masy z miejsc styku ziaren do porów [17–19]. Wyróżni się tu zasadniczo trzy etapy [20]:

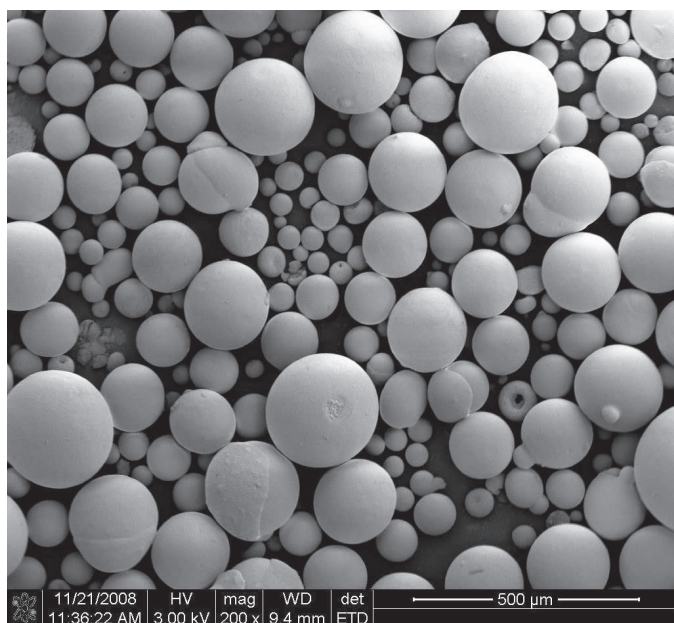
- pierwszy, początkowy, w którym wraz ze wzrostem temperatury następuje zokrąglenie naroży ziaren i ich łączenie z wytworzeniem w punktach styku cienkiej „szyjki”;
- drugi występujący podczas przetrzymania izotermicznego charakteryzuje się stopniowym zgrubieniem „szyjki” i powstawaniem porów o zróżnicowanej objętości. Następuje zanikanie porów otwartych i ich przechodzenie w pory zamknięte dające początek rozrostu jednych ziaren kosztem innych. W zależności od wielkości i charakterystyki porów w mikroobszarach występuje różna szybkość zagęszczania prowadząca do niejednorodności mikrostruktury spieku;

– etapem końcowym jest chłodzenie, w którym następuje zanikanie porów zamkniętych oraz rozrost ziaren i powolny skurcz. Od szybkości chłodzenia zależy ilość fazy szklistej i rozwinięcie powierzchni szkło–faza krystaliczna, a to ma wpływ na wytrzymałość mechaniczną tworzywa.

W przypadku zestawów o uziarnieniu mikrometrycznym wzrost samej temperatury procesu nie zawsze zapewnia pożądaną konsolidację tworzywa. Zagęszczanie ośrodka porowatego, któremu towarzyszą zjawiska na styku dwóch ziaren kulistych („szyjka”) oraz eliminacja porów przebiega w różny sposób w zależności od ich kształtu i rozmiarów [20]. Pod wpływem temperatury małe pory (wewnątrzaglomeratowe) eliminowane są łatwo i szybko w odróżnieniu od porów dużych (międzyaglomeratowych), o różnej wielkości i kształcie, które częściowo pozostają w produkcie, powodując porowatość, mającą ujemny wpływ na właściwości mechaniczne tworzywa [21].

Wzrost temperatury prowadzący do eliminacji tych wad nie zawsze jest celowy, może bowiem powodować rozkład spiekanych substratów, jeśli mają postać nietrwałych termicznie związków chemicznych, jak np. węgiel krzemu, zanim nastąpi właściwe spiekanie. Zdarzają się także miejscowe nadtopienia prowadzące do niejednorodności spieku i dające w konsekwencji produkt o właściwościach niezgodnych z zakładanymi [22]. Eliminację lub ograniczenie ujemnego wpływu tych zjawisk zapewnia dobór właściwości spiekanego materiału: odpowiedni rozmiar ziarna elementarnego ($d_{50} \sim 1 \pm 0,2 \mu\text{m}$), charakterystyka granulatu (uziarnienie, rozkład ziarnowy, ciężar nasypowy) (ryc. 1), dodatki środków wiążących i poślizgowych (spoiwa), aktywatorów i inicjatorów [23–30].

Odpowiednio dobrany ilościowo-jakościowy zestaw dodatków organicznych kształtuje właściwości reologiczne zawiesiny materiału ceramicznego i ma decydujący wpływ na właściwości prasowanego granulatu.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Granulat (dobrej jakości) wytworzony w ICiMB z tlenku glinu (99% Al_2O_3) z zawiesiny zawierającej 70% wag. fazy stałej oraz 1,5% wag. środków wiążących

Aktywatorami spiekania mogą być małe ilościowo dodatki pierwiastków (B, C) lub związki chemiczne (MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , AlN , inne), które intensyfikują proces spiekania (konsolidacji) różnej ziarnistości jednofazowych materiałów proszkowych lub granulatów. W efekcie zastosowania takiej samej, niekiedy niższej temperatury procesu uzyskuje się materiał ceramiczny o lepszym spieczeniu (niższej porowatości) niż w przypadku działania samego tylko czynnika temperaturowego [1, 16, 22, 24–25, 31].

W zależności od charakterystyki zestawu surowcowego, dodatki aktywujące mają zróżnicowany wpływ na przebieg procesu spiekania, a także na cechy produktu. Mechanizm działania aktywatorów polega na stopieniu i/lub reakcji z osnową i utworzeniu fazy ciekłej, która w zależności od wielkości napięcia powierzchniowego na granicy faz powoduje zwilżanie spiekanych ziaren, ułatwia kontakty między nimi i łączenie, a to prowadzi do zagęszczania spiekane go tworzywa [29]. Wypełnianie porów skondensowanymi produktami reakcji chemicznych aktywatorów z osnową przeważnie powoduje obniżanie porowatości tworzywa ceramicznego [1–2, 32].

Warunkiem efektywności spiekania jest dobór takich dodatków aktywujących, które są źródłem fazy ciekłej zwilżającej ziarna. Faza ciekła niezwilżająca spowalnia i utrudnia proces. Związki nietlenkowe o wiązaniach kowalencyjnych i heksagonalnej budowie wykazują brak zwilżalności, co utrudnia utworzenie fazy ciekłej i nowych faz krystalicznych. W przypadku tych materiałów (węgliki, azotki, inne) proces spiekania jest realizowany przez jednoczesne działanie wysokiej temperatury $\sim 2000^\circ C$ i ciśnienia 200–300 MPa (spiekanie ciśnieniowe).

Spiekanie ciśnieniowe ma duże znaczenie dla technologii ceramicznych, bowiem zapewnia wytworzenie twardych i super twardych zaawansowanych materiałów o właściwościach zwykle znacznie lepszych niż wyroby ceramiki tlenkowej, wykorzystywanych w różnych unikatowych zastosowaniach.

Wysoka temperatura (1500–2200 $^\circ C$) stosowana w procesie spiekania materiałów generuje znaczne koszty będące wynikiem zużycia dużej ilości mediów (gaz, energia elektryczna) oraz wiąże się ze zwiększeniem emisji gazów spalinowych do atmosfery. Wykorzystanie aktywatorów do efektywnego spiekania tworzyw ceramicznych zarówno tlenkowych, jak i nietlenkowych, nierzadko w obniżonej temperaturze, jest więc korzystnym zabiegiem, który ma dodatni aspekt ekonomiczny i ekologiczny procesu.

2.2. Spiekanie reakcyjne ceramiki tlenkowej

Spiekanie reakcyjne (z udziałem reakcji chemicznej) [2] materiałów nieorganicznych o zróżnicowanych właściwościach stanowiących mieszaninę sproszkowanych tlenków (Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3), soli ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$,

MgSO₄·5H₂O, CaCO₃), innych związków i minerałów (kaolinit) ma charakter reakcji w fazie stałej, której produktami są identyfikowane metodami rentgenowskimi nowe syntetyczne, krystaliczne związki (niekiedy mieszanina) o właściwościach minerałów naturalnych. Celem spiekania reakcyjnego jest ilościowe wytworzenie nowych faz krystalicznych i mikrostruktury produktu o zaprojektowanych parametrach jakościowych, jak np. przewodnictwo cieplne lub elektryczne, właściwości magnetyczne, wytrzymałość mechaniczna [33–35]. W drugiej kolejności wymagany jest wysoki stopień zagęszczenia i niska porowatość. W spiekaniu reakcyjnym charakterystyczne jest spiekanie nieizotermiczne, które zachodzi poprzez wiele elementarnych procesów i ich wzajemnych oddziaływań. Produktem spiekania reakcyjnego wyznacza się określone cechy, jak: jednorodny skład chemiczny oraz właściwości mechaniczne stabilne w warunkach jednoczesnego podwyższania temperatury i działania agresywnego środowiska chemicznego.

W zależności od przewidywanego sposobu wykorzystania produktów spiekania, w wyniku wcześniejszego uformowania mieszaniny substratów, powstają produkty mające postać monolitycznych elementów, jak np. wyroby porcelanowe, kształtki ogniotrwałe, materiały magnetyczne (ferryty) lub spieki w postaci agregatów i aglomeratów o różnej granulacji, które po rozdrobieniu stanowią półprodukt do dalszego zastosowania, jak np. pigmenty ceramiczne [33–34, 36]. Reakcja chemiczna przebiegająca w fazie stałej, niekiedy z udziałem fazy ciekłej i zagęszczanie produktu syntezy występują jednocześnie w trakcie jednego cyklu termicznego, bądź w sekwencji czasowej w zależności od kinetyki obydwu procesów. Akt chemiczny poprzedza proces zagęszczania następujący w drugiej kolejności, a efektem jest produkt o zakładanych parametrach użytkowych [35–37]. Warunkiem dobrej jakości wytworzonego wyrobu jest odpowiednie uziarnienie surowców, jednorodność zestawu surowcowego oraz temperatura spiekania.

Surowce o uziarnieniu nanometrycznym, chemiczne metody przygotowania zestawu surowcowego gwarantujące odpowiednią jego homogeniczność, sprzyjają właściwemu zagęszczeniu w nieco obniżonej temperaturze i zapewniają otrzymanie tworzywa o dobrych parametrach jakościowych (gęstość, twardość, wytrzymałości mechaniczna). Jeśli wstępne operacje procesu wytwarzania (ustalenie składu chemicznego, homogenizowanie, formowanie) nie zapewnią właściwej homogeniczności zestawu, to w czasie spiekania następuje nieodwracalne utrwalenie albo zwiększenie niejednorodności struktury. Zmniejszenie rozmiarów tej wady jest niekiedy możliwe w wyniku dodatkowego, długotrwałego wygrzewania lub zastosowania wyższej temperatury albo obydwu tych parametrów jednocześnie [38].

Chemiczne metody przygotowania zapewniające dobrą homogeniczność zestawów surowcowych gwarantują odpowiednie zagęszczenie tworzyw w wyniku

spiekania. Niestety, procesy te nie zawsze są uzasadnione ekonomicznie w produkcji komercyjnej. Wykorzystywane w tych technologiach drogie prekursorry oraz zwiększone ilości ścieków technologicznych prowadzą do znaczącego wzrostu kosztów wytwarzania. To powoduje, że reakcyjne spiekanie zestawów surowcowych o różnej charakterystyce odbywa się w obecności mineralizatorów – dodatków intensyfikujących proces w obniżonej temperaturze [9–11, 39].

Szczególnym przypadkiem spiekania reakcyjnego jest wytwarzanie pigmentów ceramicznych stanowiących barwne minerały syntetyczne (lub ich mieszaninę) jako skutek modyfikacji struktury krystalicznej składnikami chromoforowymi. Ocenie poddawana jest struktura krystaliczna i barwa w stanie sproszkowanym lub właściwości barwiące po wypaleniu w ceramicznym medium. Pomiar barwy polega na wyznaczeniu składowych trójchromatycznych X , Y , Z , które po obróbce komputerowej przekształcane są do postaci trzech liczb L^* , a^* , b^* . W systemie kolorymetrycznym CIELab oznaczają one odpowiednio: L^* – jasność, jaskrawość, $+a^*$ – udział barwy czerwonej lub $-a^*$ – zielonej, $+b^*$ – udział barwy żółtej, $-b^*$ – niebieskiej. C_{ab}^* oznacza chromatyczność, którą wyraża wzór

$$C_{ab}^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad [40-42].$$

3. Dodatki intensyfikujące proces spiekania

W przypadku spiekania zestawów jednoskładnikowych monolityczne spieki o zbliżonej do teoretycznej gęstości pozornej i odpowiednio niskiej porowatości potwierdzają prawidłowy przebieg procesu w wyniku zastosowania odpowiednich parametrów. Wysoka temperatura lub ciśnienie i wysoka temperatura z użyciem aktywatorów – dodatków intensyfikujących proces spiekania, zapewniają wytworzenie tworzyw ceramicznych o zakładanych, dobrych, parametrach jakościowych, z zestawów surowcowych o uziarnieniu mikrometrycznym [23–25]. Proces spiekania reakcyjnego intensyfikują natomiast mineralizatory [35, 39, 43]. Podział na aktywatory i mineralizatory ma charakter umowny, albowiem w zależności od właściwości tych dodatków oraz charakterystyki spiekanych zestawów mechanizm ich działania jest zróżnicowany. Jeden i ten sam związek może pełnić różną rolę w procesie w zależności od warunków (temperatura, przetrzymanie izotermiczne, atmosfera), a różne dodatki mogą mieć jednakowy, porównywalny wpływ na efekt spiekania tego samego zestawu surowcowego.

Spiekanie materiałów jednofazowych z dodatkiem aktywatorów sprzyja lepszemu zgęszczeniu, mimo że odbywa się to zwykle w takiej samej temperaturze. Natomiast mineralizatory dodawane podczas spiekania reakcyjnego powodują znaczące obniżenie temperatury procesu. Trzecią grupę stanowią modyfikatory, które mogą mieć wpływ na przebieg procesu spiekania, zwykle jednak poprzez zmianę mikrostruktury modyfikują właściwości produktu spiekania. Aktywatory, mineralizatory i modyfikatory dodawane są w małych ilościach indywidualnie

dobieranych do właściwości spiekanych zestawów. Modyfikatorami mogą być zanieczyszczenia surowców, które w zależności od udziału mają zwykle ujemny wpływ na właściwości wytwarzanego tworzywa [11].

W technologiach ceramicznych niebagatelną rolę pełnią dodatki organiczne: spoiwa, plastyfikatory, upłynniacze, stabilizatory [26, 29], których wpływ występuje na etapie przygotowawczym do procesu spiekania i służy zapewnieniu powtarzalności i jednorodności półproduktu „surowego”. Dodatki te są wykorzystywane do przygotowania zawiesin o odpowiednich właściwościach reologicznych, wytworzenia granulatu o założonej sypkości, „płynności”, granulacji i wytrzymałości mechanicznej zapobiegającej zniszczeniu tych cech podczas transportu, a jednocześnie umożliwiające prasowanie niewadliwych półfabrykatów. Warunkiem stabilizacji wybranych parametrów półproduktów ceramicznych jest indywidualny dobór ilościowo-jakościowy dodatków organicznych, odpowiednio do charakterystyki fizyczno-chemicznej zestawu surowcowego. Optymalny ilościowo-jakościowy zestaw dodatków organicznych w konsekwencji powoduje, że gęstość tworzywa (np. Si_3N_4) spiekane swobodnie wynosi 90–98% względem gęstości teoretycznej, podczas gdy tworzywa bez tych dodatków zaledwie ok. 80% [44].

3.1. Aktywatory

Aktywatorami nazywane są krystaliczne substancje chemiczne: pierwiastki, tlenki, sole oraz spinele lub granaty stosowane w procesie spiekania jednoskładnikowych, uformowanych porowatych materiałów ceramicznych (tlenkowych, nietlenkowych), które w temperaturze spiekania bez wzrostu temperatury prowadzą do podwyższenia zagęszczenia monolitu do gęstości zbliżonej do teoretycznej – min. 98%. Aktywatory w wyniku stopienia lub utworzenia roztworu stałego w reakcji ze składnikami zestawu służą powstawaniu fazy ciekłej zwilżającej ziarna spiekane materiału, mającej wpływ na stadium przegrupowania ziaren i eliminacji porów poprzez wypełnienie ich skondensowanymi produktami reakcji chemicznych [32]. Efektywność tych procesów zależy od rodzaju oraz udziału aktywatorów w zestawie i prowadzi do obniżenia porowatości tworzywa. Nie jest to równoważne ze wzrostem jego gęstości, a w przypadku nadmiarowych ilości może prowadzić do pogorszenia niektórych właściwości produktu, np. twardości, wytrzymałości mechanicznej.

Dodatki aktywatorów pozostają w spiekanej produkcie w postaci nowych faz szklistych lub krystalicznych, powodując niekiedy modyfikację jego właściwości w zależności od ich udziału w zestawie surowcowym. Udział aktywatora ma szeroki zakres: od 0,25 do ok. 10% wag. [16, 24–25], w zależności od jego właściwości, a także od charakterystyki spiekane zestawu surowcowego. Zwiększenie koncentracji aktywatorów powoduje powstawanie większej ilości fazy szklistej, która, osadzając się na granicach ziaren podczas schładzania, zwykle ma ujem-

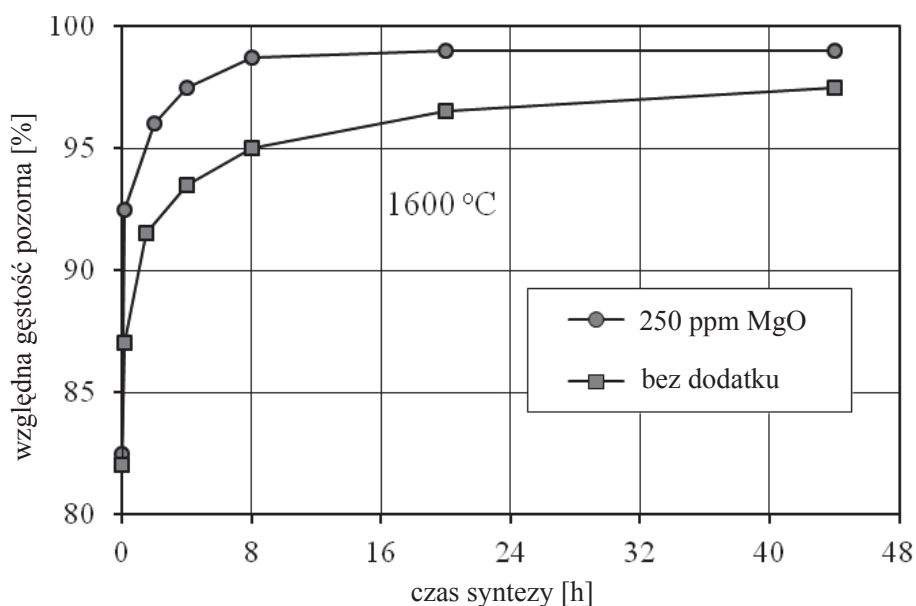
ny wpływ na właściwości mechaniczne spiekane go tworzywa ceramicznego, co znacznie ogranicza możliwość zastosowania go jako materiału konstrukcyjnego.

Aktywatory spiekania ceramiki tlenkowej

Aktywatorami spiekania ceramiki tlenkowej (Al_2O_3 , ZrO_2) jest liczna grupa tlenków (MgO , TiO_2 , MnO , ZnO , Y_2O_3 , CeO_2 , in.) i soli (SrCO_3 , BaCO_3) stosowanych w różnych ilościach [25, 45–46]. Sugeruje się dodatek (1% wag.) kwasu borowego, którego zadaniem jest neutralizacja wpływu alkalicznych domieszek, stanowiących zanieczyszczenie surowca glinowego [25].

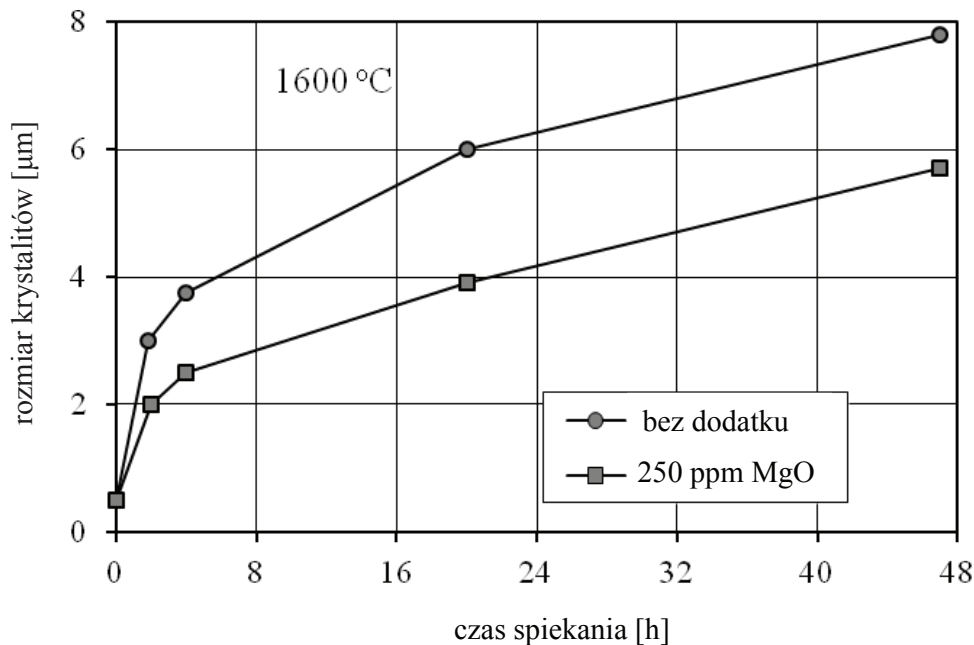
Tlenki TiO_2 , Ti_2O_3 , MnO , CuO generalnie polepszają spiekalność tworzywa korundowego w obniżonej temperaturze i skróconym czasie przetrzymania izotermicznego, ale w zależności od udziału w osnowie wpływają na rozrost ziaren spieku [47–48]. Dodatek BaCO_3 wywołuje silną rekrytalizację korundu wyrażającą się rozrostem ziaren do wymiarów 1–4 μm , niekiedy powyżej 5 μm [35]. Związki magnezu MgO , MgF_2 natomiast polepszają spiekalność tlenku glinu bez rozrostu ziaren [49].

Mechanizm działania MgO polega na tworzeniu z osnową (Al_2O_3) spinelu MgAl_2O_4 , który usytuowany na powierzchni ziaren korundu hamuje ich rozrost [25, 49]. W obecności tlenku magnezu w ilości 0,25% wag. spiekanie tlenku glinu w temperaturze 1600°C prowadzi do utworzenia drobnoziarnistego korundu o gęstości zbliżonej do teoretycznej pod warunkiem submikronowego uziarnienia ($d_{50} = 1,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$) surowca glinowego oraz dużego (min. 95%) udziału w nim odmiany $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [49]. Tworzywo korundowe o gęstości 98% względem gęstości teoretycznej, zwiększonej o ok. 3% w stosunku do gęstości spieku bez dodatku powstaje w krótkim czasie maksimum 8 godzin (ryc. 2).



Ryc. 2. Gęstość względna tworzywa korundowego spiekane go w temperaturze 1600°C z Al_2O_3 „czystego” i domieszkowanego 250 ppm MgO [49]

Wydłużenie do 20 i 44 godzin czasu spiekania (izotermicznego), niezależnie od składu chemicznego spiekanej tworzywa dotowanego, powoduje nieznaczny przyrost gęstości (ryc. 2) przy równoczesnym rozroście ziaren korundu, co nie zawsze jest zjawiskiem oczekiwanym (ryc. 3) [49].



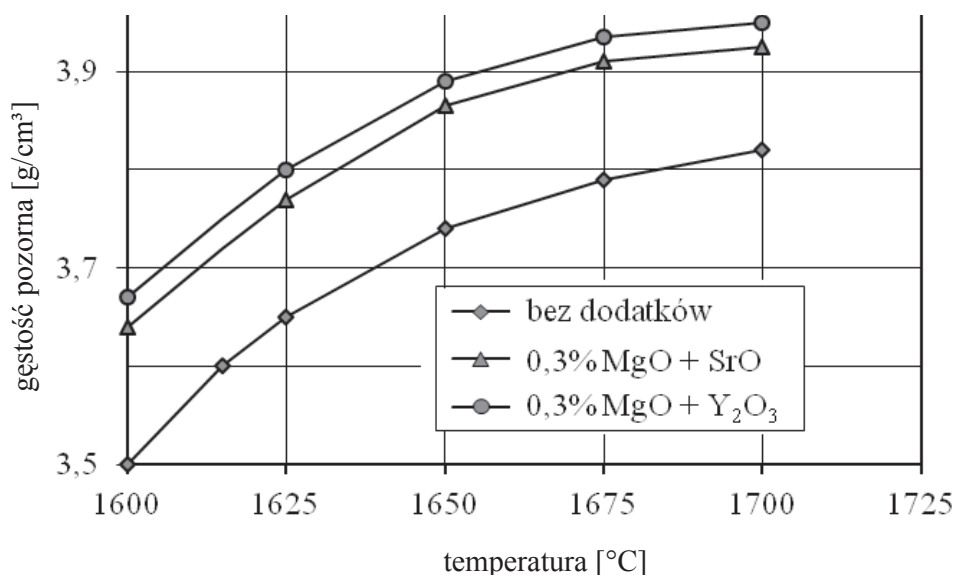
Ryc. 3. Wpływ czasu spiekania w temperaturze 1600°C Al_2O_3 niedomieszkowanego i z dodatkiem 250 ppm MgO na rozmiar ziaren korundu [49]

Aktywizacja procesu spiekania tworzywa korundowego za pomocą tlenków TiO_2 , MgO, ZnO lub ich mieszaniny $\text{MnO} + \text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2 + \text{ZnO}$ w ilości 1–2% wag. przejawia się obniżeniem temperatury z 1600°C do 1450–1500°C. W tych warunkach powstają spieki o niskim stopniu porowatości i gęstości pozornej $\rho = 3,75\text{--}3,77 \text{ g/cm}^3$ stanowiącej 96,0–96,6% wartości teoretycznej [46–47]. W obecności tlenków TiO_2 , MnO, ZnO proces spiekania zachodzi przez etap tworzenia fazy ciekłej i powstających w temperaturze 1300°C, wypełniających pory, roztworów stałych spineli MnAl_2O_4 , MnTiO_3 , Al_2TiO_5 , dając tworzywo bez porowatości otwartej. Najwyższy stopień spieczenia zapewnia tlenek cynku w ilości 1% wag. Spiek korundowy otrzymany w temperaturze 1500°C nie ma porowatości otwartej i charakteryzuje się gęstością minimum 96% w stosunku do teoretycznej. Wyróżniający pod względem efektywności spiekania jest również tlenek cynku (1% wag.) w stosunku do tworzywa z tlenku magnezu. W temperaturze obniżonej z 1700°C do 1500°C powstaje spiek o gęstości względnej wynoszącej 96% [47].

Także szkło ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$) skłonne do rekrytalizacji i topiące się w temperaturze 1500°C dodawane w ilości do 10% wag. obniża do 1500°C temperaturę spiekania $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a dodatek węglanu sodu – do 1250°C [47].

Aktywacja procesu spiekania za pośrednictwem roztworów stałych lub fazy ciekłej wypełniających pory jest skuteczna i daje ceramikę o niskim stopniu porowatości pod warunkiem nieprzekroczenia optymalnego udziału stopu w osnowie. W przeciwnym razie, po ostudzeniu, wystąpi ujemny wpływ stopu na właściwości spieków [46–47].

Dobrymi aktywatorami spiekania tworzywa korundowego są tlenek itru i węglany strontu i baru dodawane pojedynczo lub w mieszaninie z tlenkiem magnezu. Już bardzo małe ilości tych dodatków (0,05–1,0% wag. w przeliczeniu na tlenek) powodują spieczenie dotowanego tworzywa korundowego w temperaturze 1600–1700°C, do gęstości $\rho \sim 3,90 \text{ g/cm}^3$, to jest o ok. $0,1 \text{ g/cm}^3$ większej niż w przypadku materiału niemodyfikowanego (ryc. 4). Tworzywa z dodatkami aktywatorów charakteryzują się dobrymi właściwościami fizyczno-mechanicznymi i dobrą odpornością na korozję chemiczną [25]. Wyniki badań przedstawione na rycinie 4 wskazują na dominującą rolę tlenku itru.



Ryc. 4. Zależność gęstości pozornej tworzywa korundowego od temperatury spiekania i udziału dodatków aktywujących [25]

Aktywatorem spiekania tlenku glinu jest również azotek glinu (AlN 10% wag.). Następująca w procesie hydroliza AlN jest źródłem wodorotlenku lub tlenowodorotlenku glinu, który zwilża i spaja ziarna, powodując spadek porowatości oraz wzrost wytrzymałości mechanicznej korundu. Ilościowy zakres tych zmian i wpływ na morfologię spiekane go tworzywa zależy od uziarnienia spiekane go materiału (Al₂O₃) oraz w większym stopniu od uziarnienia AlN i homogeniczności zestawu [1].

W przypadku ilościowej zamiany substratów tlenek glinu może pełnić rolę aktywatora spiekania (nanometrycznego) tlenku cynku. Przy udziale 0,2–5,0% mol. Al₂O₃ następuje podstawienie jonów Al³⁺ do sieci (Zn^o), co przejawia się zmniej-

szaniem wymiarów komórki elementarnej i wzrostem skurczliwości spieku ZnO. Ze zwiększeniem udziału aktywatora glinowego w zestawie, proces spiekania jest intensyfikowany ze pomocą tworzącej się fazy spinelu $ZnAl_2O_4$ [50].

Dwutlenek cyrkonu jest surowcem stosowanym w produkcji spiekanych wyrobów ceramicznych o unikatowych właściwościach, jak odporność termiczna, chemiczna, wytrzymałość mechaniczna i bioinertność, wykorzystywanych w metalurgii, przemyśle maszynowym i stomatologii [51]. Przeszkodą w bezpośrednim zastosowaniu surowca jest polimorficzna przemiana ZrO_2 i związana z tym zmiana objętości ($\Delta V = 4,9-7,7\%$) powodująca pękanie wypalonych wyrobów podczas chłodzenia. Do spiekania ZrO_2 stosowane są tlenki MgO, CaO, Y_2O_3 , CeO_2 zdefiniowane jako modyfikatory, ponieważ w wyniku stabilizacji sieci krystalicznej zmieniają właściwości tworzywa.

Aktywatory spiekania ceramiki nietlenkowej

Odmienne od związków o wiązaniach jonowych czy metalicznych, kowalencyjne materiały ceramiki nietlenkowej (węgliki, azotki, borki) charakteryzują się słabą spiekalnością i specyficznym mechanizmem zagęszczania z powodu niskich współczynników dyfuzji atomów tworzących sieć krystaliczną i wysokiej energii granic międzyziarnowych. Uzyskanie spieczonego, nieporowatego produktu wymaga stosowania dodatków, aktywatorów, np.: MgO, CaO, Al_2O_3 i tlenki metali ziem rzadkich (najkorzystniej Y_2O_3), które tworzą fazę szklistą w temperaturze spiekania [16, 52]. Zwiększanie udziału wiązań o jonowym charakterze (sialony Si-Al-O-N) [52] oraz racjonalny dobór rodzaju i udziału aktywatorów wspomaga spiekanie i zapewnia dobre zagęszczenie tworzywa ($\sim 96\%$ gęstości teoretycznej) w obniżonej temperaturze, niekiedy bez udziału ciśnienia [53]. Działanie aktywatorów: Al_2O_3 , MgO, CaO, Y_2O_3 , AlN pojedynczo lub w mieszaninie, polega na wytwarzaniu niewielkiej ilości fazy ciekłej jako eutektyki, np. $SiO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$, tworzącej się z tych dodatków w wyniku reakcji między sobą lub z fazami spiekanej ceramiki ($Y_3Al_2O_{12}$, $MgAl_2O_4$) [52, 54]. Fazy ciekłe ułatwiają poślizg i przegrupowanie ziaren, w konsekwencji aktywują proces spiekania [27–28, 44, 55]. Właściwy ilościowo-jakościowy dobór aktywatorów (10% mieszaniny $Al_2O_3:Y_2O_3 = 3:2$) prowadzi do obniżenia o ok. $200^\circ C$ temperatury spiekania-konsolidacji węgla krzemu [27–28]. Aktywatory pozostające w spiekany tworzywie w postaci faz dodatkowych mają znaczący wpływ na mikrostrukturę tworzywa [24]. Przy łącznym udziale aktywatorów tlenkowych 5–10% wag. proces spiekania swobodnego prowadzi do gęstego tworzywa o zróżnicowanej mikrostrukturze i bardzo dobrych parametrach użytkowych: wytrzymałość tworzyw na zginanie (do 500 MPa) i odporność na kruche pękanie (np. dla Si_3N_4 do $8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$) [54].

W przypadku spiekania węgla krzemu najczęściej stosowanymi aktywatorami są bezpostaciowy bor (0,2–0,5% wag.) oraz węgiel (2–4% wag.) [24, 48, 56].

Bor wprowadzany jest do struktury SiC podczas jego syntezy, natomiast węgiel jest zdyspergowany na powierzchni ziaren SiC. Rolą boru jest uaktywnianie mechanizmów transportu masy za pośrednictwem fazy ciekłej, natomiast zadaniem węgla jest odtlenianie zestawu surowcowego i usuwanie krzemu poprzez wiązanie produktów rozkładu termicznego SiC, co ma przeciwdziałać zjawisku nierównomiernego zagęszczania tworzywa [56]. Właściwie dobrane udziały aktywatorów (B, C) zapewniają zagęszczenie do $\sim 100\%$ gęstości teoretycznej, dużą wytrzymałość mechaniczną i odporność na kruche pękanie spieczonego tworzywa. W przypadku nadmiarowych ilości aktywatorów następuje silny rozrost ziaren [55], co niekorzystnie wpływa na jakość mikrostruktury oraz sprzyja tworzeniu faz dodatkowych (np. B_4C_3), które odpowiednio do udziału w strukturze prowadzą do porowatości wtórnej obniżającej parametry jakościowe tworzywa kompozytowego [55, 57–59].

Optymalnym aktywatorem spiekania azotku krzemu są tlenek itru i glinu. W przypadku spiekania bezciśnieniowego w temperaturze 1600°C powstaje zwarty, nieporowaty spiek Si_3N_4 [16]. Dobrą efektywność spiekania wykazuje tlenek wapnia (10% wag.) w mieszaninie z tlenkiem glinu [27–28].

Ze względu na kowalencyjny charakter wiązań także czysty węgiel boru B_4C jest niespiekalny metodami bezciśnieniowymi. Intensyfikację procesu spiekania-konsolidacji za pośrednictwem fazy ciekłej powodują krzem, węgiel, bor oraz związki: krzemek i węgiel chromu, dwuborek tytanu, a także węgiel i azotek tytanu. Na przykład kompozyt o dużej gęstości na bazie węgla boru z dodatkiem 15% TiB_2 powstaje w temperaturze $2000\text{--}2100^\circ\text{C}$ [31].

3.2. Mineralizatory

Mineralizatory inicjują i promują spiekanie reakcyjne jednorodnego zestawu stałych reagentów o uziarnieniu zwykle mikrometrycznym. W zależności od rodzaju i reaktywności surowców oraz ich uziarnienia, za pomocą mineralizatorów można obniżyć temperaturę spiekania reakcyjnego krystalicznego produktu (minerału syntetycznego) o założonym składzie fazowym. Temperatura syntezy materiałów ceramicznych, zazwyczaj wyższa niż 1000°C , jest parametrem decydującym o jakości produktu oraz ekonomiczności procesu. Obniżenie temperatury procesu, poza względami ekonomicznymi, ma aspekt technologiczny; zapobiega przed wtórnymi reakcjami, jak topnienie czy rozkład mogącymi mieć ujemny wpływ na właściwości produktu [9, 60–61].

Wpływ mineralizatorów przejawia się na różnych etapach procesu termicznego i obejmuje:

- procesy powierzchniowe,
- formowanie fazy ciekłej,
- zmniejszanie energii aktywacji reagentów,

- tworzenie nowej fazy,
- ułatwianie krystalizacji [39].

Pojęcie „mineralizatora” wprowadzone w XIX w. przez Elie de Beaumonta i Henri Sainte-Claire Deville’a jako *agent mineralisateur* oznacza **niewielki ilościowo dodatek przyspieszający powstawanie minerałów syntetycznych, zwykle w obniżonej temperaturze** [10]. W zależności od rodzaju mineralizatora, właściwości reagujących składników zestawu oraz temperatury, jego działanie może mieć charakter fizyczny lub chemiczny. Chemiczne działanie odnosi się do wyższej temperatury i jest związane z udziałem w reakcjach pośrednich, które inicjują lub przyspieszają proces powstawania właściwych, syntetycznych minerałów. W niskiej temperaturze (do ok. 800°C) działanie mineralizatora ma charakter fizyczny i jest związane z jego właściwościami topnikowymi, co ilustrują schematyczne równania [10]:

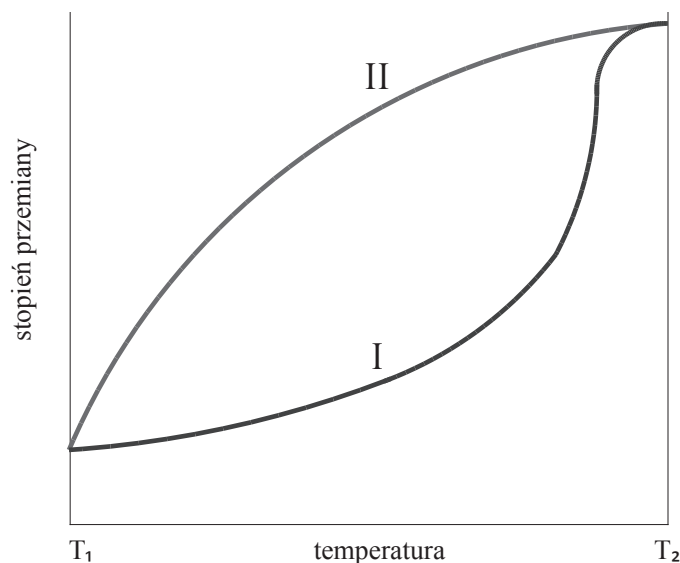


gdzie: A, B – reagenty, M – mineralizator, s – ciało stałe, c – ciecz.

Obecny w mieszaninie reakcyjnej mineralizator M tworzy fazę ciekłą z jednym lub wieloma komponentami, która służy zwiększeniu płaszczyzny styczności między ziarnami reagentów i powoduje wzrost szybkości dyfuzji, a w konsekwencji i całego procesu. Nawet niewielka ilość mineralizatora może przeprowadzić w stan ciekły znaczne ilości reagentów, przyspieszając w ten sposób reakcję. W miarę postępu reakcji następuje zwiększenie ilości produktu AB_s kosztem zmniejszania stężenia reagentów A i B przy stałej, zazwyczaj małej (~1% wag.), ilości mineralizatora-topnika. W przypadku gdy ilość reagentów jest tak mała, że nie wystarcza do utworzenia fazy ciekłej z całą ilością mineralizatora, następuje jego krystalizacja na powierzchni warstwy produktu, a w konsekwencji hamowanie procesu dyfuzji i spowolnienie właściwego procesu w stosunku do fazy początkowej. W zależności od ilości mineralizatora można więc w początkowym etapie powodować przyspieszanie, a w dalszych – spowalnianie reakcji. Udział mineralizatora w zestawie reakcyjnym w ilości 1–3% wag. uważa się za optymalny dla intensyfikacji przebiegu wielu reakcji w fazie stałej, ale są wyjątki od tej reguły. Nadmiar fazy ciekłej w czasie reakcji spiekania negatywnie oddziałuje na właściwości produktu, np. chromoforowe pigmentów ceramicznych oraz ma znaczący wpływ na strukturę i granulację otrzymanego produktu [62–63]. **Mineralizatory, w odróżnieniu od aktywatorów i modyfikatorów, w zasadzie nie wbudowują się do struktury syntezowanego tworzywa, a w korzystnych warunkach (rozdrabnianie, odmywanie) mogą być**

oddzielone od właściwego spieku, co ma miejsce w przypadku pigmentów ceramicznych [43, 64–65].

W zależności od właściwości zestawu reakcyjnego, rodzaju i ilości mineralizatora procesy topnikowe przebiegają w różnym zakresie temperatury. Stopień przemiany reagentów jest ograniczony z jednej strony temperaturą (T_1) topnienia komponentu lub mieszaniny komponentów z domieszką, a z drugiej strony temperaturą (T_2) pojawienia się fazy ciekłej w mieszaninie bez dodatku mineralizatora (rys. 5).



Ryc. 5. Zależność stopnia przemiany układu reakcyjnego od temperatury w obecności mineralizatora (krzywa II) lub bez mineralizatora (krzywa I) [10]

Oddziaływanie mineralizatora z mieszaniną reakcyjną prowadzi do podwyższenia aktywności chemicznej reagentów w wyniku rozluźnienia ich krystalicznej struktury, utworzenia fazy ciekłej z jednym lub wieloma komponentami, powodującej obniżenie napięcia powierzchniowego na granicach międzyziarnowych i zwiększenie płaszczyzny styczności między ziarnami. Przegrupowanie ziaren jest łatwiejsze i zachodzi w temperaturze niższej niż w najmniej uporządkowanych warstwach na granicach międzyziarnowych fazy stałej i w konsekwencji prowadzi do wzrostu szybkości procesu [25, 35]. Jeden i ten sam mineralizator często wykazuje odmienne działanie w zależności od rodzaju reagentów i warunków ich syntezy [2].

Działanie mineralizatorów o charakterze topników obejmuje trzy etapy [10, 66]:

- 1) poniżej temperatury początku topnienia, który charakteryzuje się powierzchnią samodyfuzją jonów fazy wyjściowej i mineralizatorów oraz rozwinięciem obszarów dyslokacyjnych w kryształach;

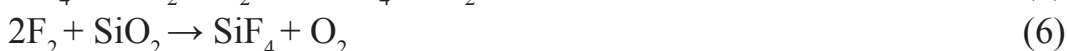
- 2) w interwale temperatury topnienia reagentów;
- 3) rekrytalizację, w której uczestniczy faza ciekła.

Najbardziej popularnymi mineralizatorami o właściwościach topnikowych są niskotopliwe węglany i niektóre siarczany metali I i II grupy układu okresowego oraz azotany, które pełnią także rolę utleniaczy. Ich efektywność zależy od natury, ilości i stopnia zdyspergowania w mieszaninie reakcyjnej [66–68].

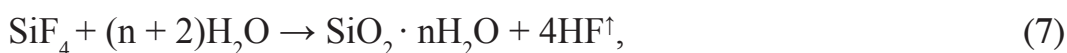
Różne rodzaje mineralizatorów mają zróżnicowany wpływ na poszczególne stadia reakcji w fazie stałej. W zakresie niskiej temperatury faza ciekła ma ograniczony wpływ na proces dyfuzji, polimorficzne przemiany i spiekanie. W wyższej temperaturze decydujące znaczenie mają procesy chemiczne, które przebiegają z udziałem mineralizatorów o odmiennym mechanizmie działania. Różnorodność właściwości, zawartości w mieszaninie reakcyjnej, a także szeroki przedział temperatury ich działania sprawia, że trudno jest jednoznacznie określić charakterystyczne grupy mineralizatorów, jakkolwiek wykonanych zostało wiele klasyfikacji według różnych kryteriów [36].

Fluorowcopochodne związki mineralizujące

Do syntezy lub spiekania materiałów z udziałem krzemionki (cyrkon, granaty, mullit, kaolin), których strukturę tworzą grupy SiO_4^{4-} łączące się między sobą w rozmaity sposób, najczęściej wykorzystywanymi mineralizatorami są fluorki metali alkalicznych. W niskiej temperaturze fluorki te pełnią rolę topników (fluor z łaciny *fluo* – płynąć) [67]. W wyższej temperaturze działanie fluorków powoduje zwiększenie aktywności chemicznej reagenta krzemionkowego w wyniku przenoszenia niemobilnych jonów Si^{4+} w środowisku reakcji za pośrednictwem ciekłych i gazowych faz przejściowych [43, 61, 69], np.:



Wzrost reaktywności zestawu następuje w wyniku hydrolizy fluorków:



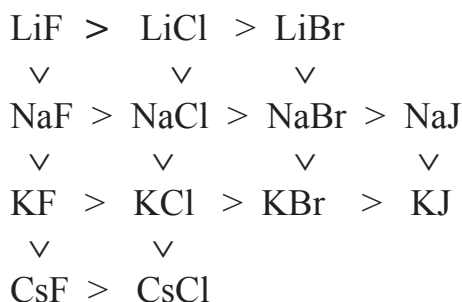
a także mineralizującego wpływu wody na struktury krzemianowe, który przejawia się tworzeniem słabych wiązań Si-OH w wyniku podstawienia grup hydroksylowych zamiast tlenu do pierwotnych silnych wiązań Si-O. W konsekwencji, w wyniku rozluźniania wiązań krzemotlenowych, mamy do czynienia z podwyższaniem reaktywności zestawu surowcowego [60, 70].

Mineralizujące dodatki mają szczególne znaczenie w przypadku wytwarzania pigmentów ceramicznych [71–72]. Proces polega na syntezie krystalicznej osnowy, np. krzemianu cyrkonu, sfenu, granatu, perowskitu, do których wbudowane są, wywołujące barwę chromofory w postaci jonów, atomów, cząsteczek

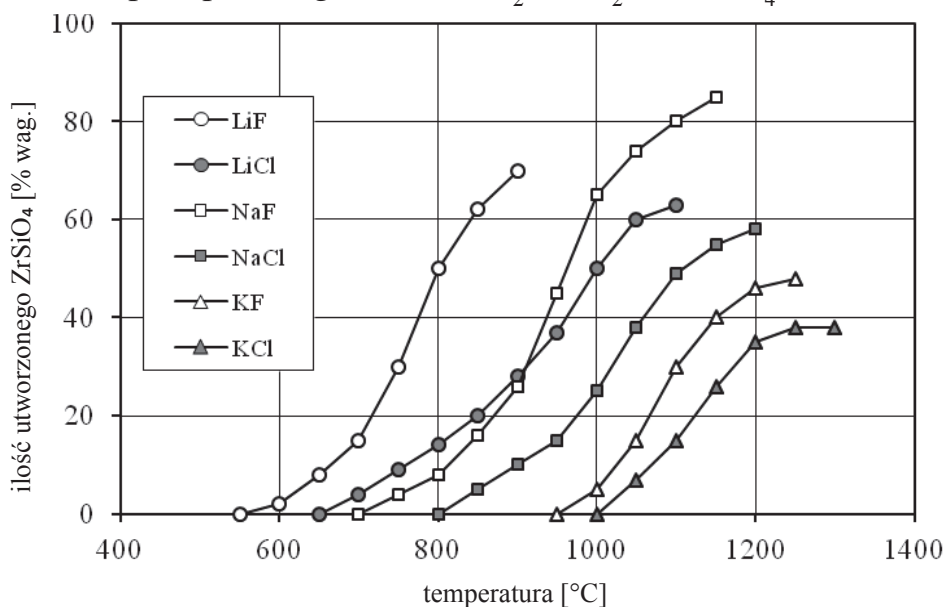
lub cząstek. Z udziałem krystalicznej osnowy, która jest nośnikiem barwy związana jest zatem jakość pigmentu: chromatyczność i intensywność.

Synteza krzemianu cyrkonu (jako bazy pigmentów cyrkonowych) przebiegająca bez udziału mineralizatora w temperaturze ok. 1500°C, z dodatkiem 5% mas. NaF jest obniżana do ok. 900°C (lub niżej) i zachodzi z prawie 100% wydajnością [9, 67–69, 72–76]. Mineralizatory fluorkowe około 5-krotnie przyspieszają syntezę krzemianu cyrkonu, zapewniają dobrą wydajność i o kilkaset stopni obniżają temperaturę tego procesu, a fluorek sodu okazuje się być z nich najbardziej skutecznym [43, 67–68, 74].

Mineralizujący wpływ halogenków alkalicznych na tworzenie krzemianu cyrkonu związany jest z kationem i anionem mineralizatora. Efektywność działania mineralizatora ze względu na anion wzrasta od J^- do F^- , odpowiednio do wzrostu elektroujemności pierwiastków, co przejawia się ilością utworzonego $ZrSiO_4$. Właściwości mineralizujące kationów związanych z fluorowcem maleją ze wzrostem promienia jonowego [9, 76], np.:

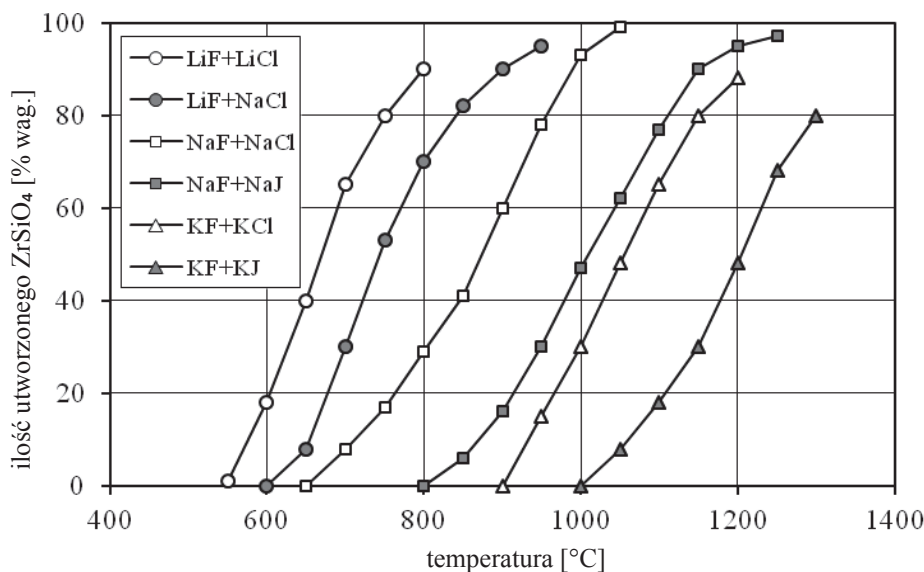


Na rycinie 6 przedstawiono optymalny zakres temperaturowy działania halogenków alkalicznych jako mineralizatorów syntezy krzemianu cyrkonu, określony na podstawie stopnia przereagowania ZrO_2 i SiO_2 w $ZrSiO_4$.



Ryc. 6. Efektywność działania mineralizatorów: LiF, LiCl, NaF, NaCl, KF, KCl wyrażona ilością utworzonego $ZrSiO_4$ w optymalnej temperaturze [76]

Mieszanina mineralizatorów jest bardziej skuteczna niż najbardziej efektywny mineralizator (NaF) pojedynczo, który nie zapewnia całkowitego przereagowania $ZrSiO_4$ (ryc. 6). W przypadku syntezy krzemianu cyrkonu zostały opracowane pary mineralizatorów, które wykazują najlepsze działanie w odpowiednim zakresie temperatury: LiF + LiCl – 650–750°C, LiF + NaCl – 750–850°C, NaF + NaCl – 800–1000°C, NaF + NaJ – 950–1150°C, KF + KCl – 1000–1200°C, KF + KJ – 1050–1300°C. To sprawia, że synteza tego minerału zachodzi prawie ze 100% wydajnością pod warunkiem optymalnej (zwykle niewielkiej) ilości mieszanki mineralizatorów w zestawie surowcowym (ryc. 7) [9, 76]. Pigmenty cyrkonowe mają przy tym wyższą chromatyczność i intensywność barwy [39, 73, 75].



Ryc. 7. Efektywność działania par mineralizatorów: LiF + LiCl, LiF + NaCl, NaF + NaCl, NaF + NaJ, KF + KCl, KF + KJ wyrażona ilością utworzonego $ZrSiO_4$ w optymalnej temperaturze [76]

Nadmiarowe udziały mineralizujących dodatków niskotopliwych (węglany, fluorki), mają ujemny wpływ na właściwości produktu. Silnie alkaliczne środowisko reakcji sprzyja bowiem „rozpuszczaniu” i rozkładowi już zsyntezowanego krzemianu cyrkonu zwłaszcza w podwyższonej temperaturze, np. [77–78]:



gdzie: M = Li, Na, K.

Fluorki różnych metali mają odmienny wpływ na właściwości produktu, np. intensywność i odcień barwy, co świadczy, że typowe cechy produktu są związane ze specyficznym działaniem kationu związanego z anionem fluorkowym [9].

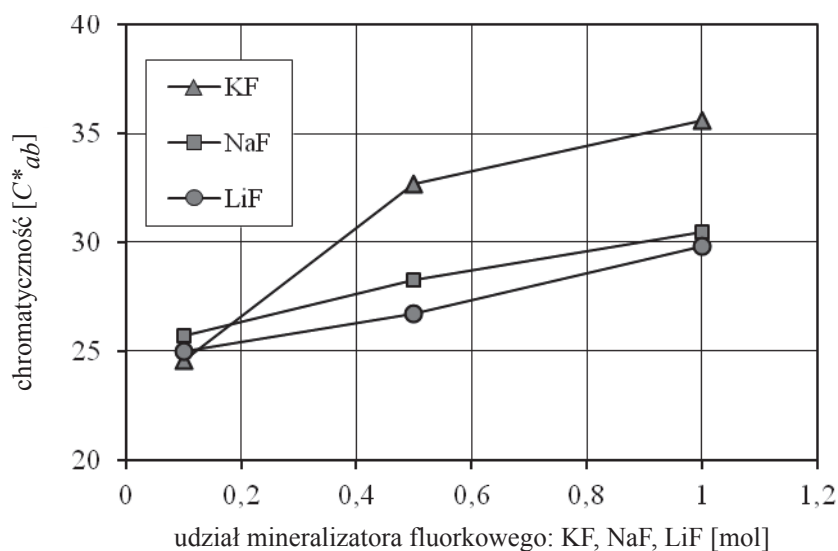
Dla wielu przypadków potwierdzona została zależność, że przy stałym anionie (F^-) ilość utworzonego minerału zależy od rodzaju kationu; wzrasta ze wzrostem aktywności chemicznej od litu do potasu oraz jego ilości w zestawie surowcowym (tab. 1). W przypadku syntezy zielonego pigmentu o strukturze uwarowitu $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$, przy stałym udziale kationu, np. 1 mol, wzrost parametru chromatyczności pigmentu następuje w kolejności Li^+ , Na^+ , K^+ (ryc. 8) [79–80].

Tabela 1

Właściwości pigmentu uwarowitowego otrzymanego z różnymi mineralizatorami fluorkowymi przy ich udziale 0,1–1,0 mola w zestawie surowcowym [36, 79–81]

Mineralizator	Nr pigmentu	Udział mineralizatora [liczba moli]	Intensywność linii uwarowitu 33,35 2θ [j. u.]	Parametry komórki elementarnej a_0 [Å]	Parametry barwy			
					jasność L^*	udział barwy czerwonej a^*	udział barwy żółtej b^*	chromatyczność C^*
LiF	1	0,1	54	12,0100	52,7	-18,0	17,3	25,0
	2	0,5	59	11,9968	61,7	-19,2	18,5	26,7
	3	1,0	61	11,9950	64,5	-21,3	20,9	29,8
	4*	1,0	63	b.d.	64,2	-25,3	23,8	34,7
NaF	5	0,1	53	12,0060	51,5	-18,6	17,7	25,7
	6	0,5	58	11,9967	60,8	-20,0	20,0	28,3
	7	1,0	59	11,9949	64,8	-21,6	21,5	30,5
	8*	1,0	65	b.d.	64,3	-24,8	25,4	35,5
KF	9	0,1	55	12,0142	52,4	-17,6	17,3	24,6
	10	0,5	60	12,0004	62,6	-23,3	22,9	32,7
	11	1,0	64	11,9986	69,3	-25,7	24,7	35,6
	12*	1,0	67	b.d.	69,7	-27,6	27,4	38,9

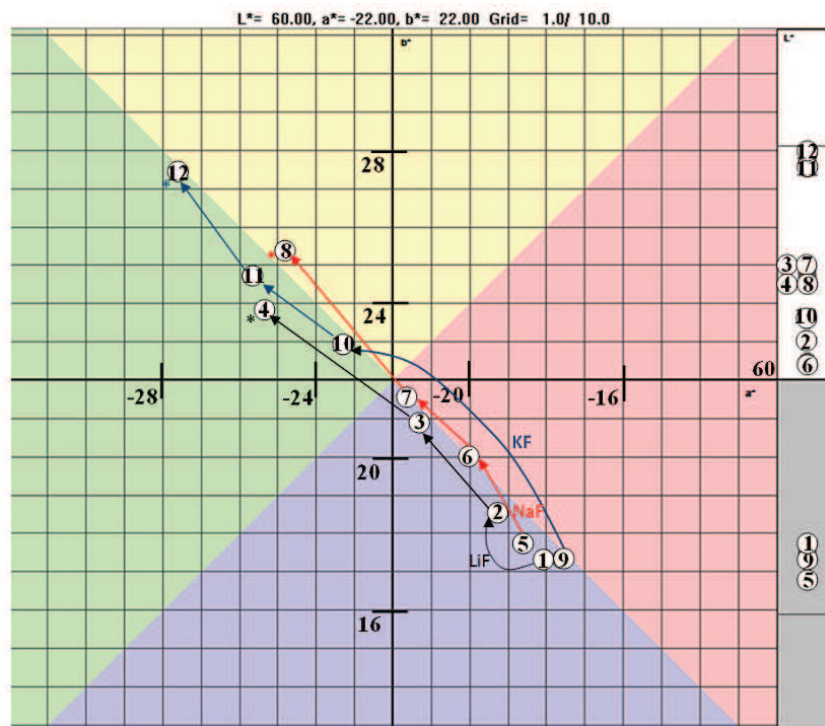
4*, 8*, 12* – niestechiometryczny zestaw surowców ($CaCO_3$, Cr_2O_3 , SiO_2).



Źródło: Opracowanie własne.

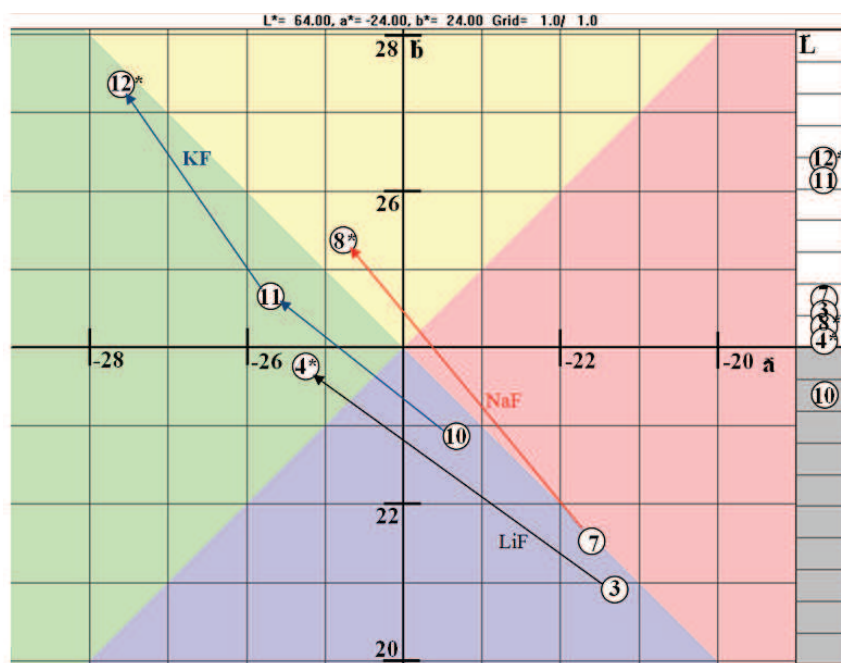
Ryc. 8. Zależność chromatyczności pigmentu o strukturze uwarowitu $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$ od ilości i rodzaju mineralizatora fluorkowego

Efektywność działania tych mineralizatorów (LiF, NaF, KF) znacząco zwiększa się w przypadku zestawów 4*, 8*, 12* o nadmiarowej ilości SiO₂ w stosunku do stechiometrii z uwarowitem. Ma to odzwierciedlenie w ilościowym udziale uwarowitu, a w konsekwencji daje wzrost wartości parametrów barwy pigmentu (tab. 1, ryc. 9–10).



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 9. Wzrost parametrów barwy pigmentu uwarowitowego w zależności od ilościowo-jakościowego składu mineralizatorów (pkt 4*, 8*, 12*) oraz stechiometrycznego i niestechiometrycznego zestawu surowcowego



Ryc. 10. Wzrost parametrów barwy pigmentu uwarowitowego (pkt 4*, 8*, 12*) jako przejaw efektywności mineralizatorów fluorkowych względem zestawu niestechiometrycznego [79]

Spośród mineralizatorów fluorkowych wyróżniają się właściwościami ma fluorek litu, który może być w zasadzie stosowany do syntezy większości typów pig-

mentów, ale w szczególności zalecany jest do czerwonych i różowych pigmentów o budowie okluzyjnej, np. cyrkonowo-żelazowego, cyrkonowych selenowo-kadmowych, różowo-fioletowego pigmentu sfenowego [82–86] i ma wpływ na ich właściwości chromoforowe. Mineralizujące właściwości LiF przejawiają się tworzeniem w niskiej temperaturze faz przejściowych Li_2SiO_3 i SiF_4 , uczestniczących w reakcjach przenoszenia masy i transportu jonów chromoforowych. Podczas syntezy krzemianu cyrkonu najwyższa efektywność działania LiF występuje dla przedziału 0,77–0,90 mola LiF/mol ZrO_2 [64].

Fluorek glinu i inne złożone związki fluoru (Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6) są mineralizatorami reakcyjnego spiekania glinokrzemianów. W wyniku hydrolizy lub rozkładu związki te są źródłem bardziej reaktywnych związków uczestniczących w reakcji [39], np.:



albo w wyniku równoległej reakcji:



Fluorek glinu inicjuje tworzenie mullitu już od temperatury 910°C. Występowanie topazu [$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})$] jako fazy przejściowej świadczy o znaczącej roli fluoru w procesie spiekania kaolinu [87]. Identyfikacja rentgenowska spieku potwierdza występowanie mullitu, a także korundu w ilości uzależnionej od udziału AlF_3 w spiekany zestawie. Występujący obok mullitu także korund powoduje znaczący wzrost (40–60%) wytrzymałości mechanicznej (na zginanie) spieczonego tworzywa porcelanowego [39]. Regulowanie zawartości mullitu za pomocą fluorku glinu pozwala na sterowanie właściwościami mikrostruktury i parametrami jakościowymi, np. przeświecalności tworzywa porcelanowego.

W przypadku spiekania tworzywa kordierytowo-mullitowego stosowane mineralizatory Na_2SiF_6 , Na_3AlF_6 , AlF_3 mają zróżnicowany wpływ na właściwości produktu. Fluorek glinu intensyfikuje proces mullityzacji, co przejawia się zwiększeniem udziału fazy mullitowej, decydującej o parametrach wytrzymałościowych tworzywa, ale nie ma istotnego wpływu na stopień spieczenia. Otrzymane tworzywo charakteryzuje się przewagą ilościową mullitu nad fazą kordierytu, ma relatywnie wysoką nasiąkliwość (12,5–13,5%) oraz niską gęstość pozorną (tab. 2) [88].

Tabela 2

Wybrane właściwości tworzywa kordierytowo-mullitowego spiekanego z dodatkiem mineralizatorów zawierających jon fluorkowy [88]

Mineralizator [% wag.]		Właściwości tworzywa MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	
		gęstość pozorna [g/cm ³]	nasiąkliwość [%]
–	–	1,70	14,0
Na ₂ SiF ₆	0,5	1,75	12,0
	2,0	1,95	6,0
Na ₃ AlF ₆	0,5	1,80	11,5
	2,0	1,94	7,0
AlF ₃	0,5	1,74	13,5
	2,0	1,78	12,5

Korzystniejszy jest wpływ Na₃AlF₆ i Na₂SiF₆, których właściwości mineralizujące przy niewielkim udziale (0,5–2,0% wag.) są związane z produktami rozkładu o wysokiej reaktywności:



Sole sodu odpowiednio do ilości w zestawie surowcowym MgO-Al₂O₃-SiO₂ powodują obniżenie nasiąkliwości (porowatości) i wzrost gęstości tworzywa kordierytowo-mullitowego (tab. 2). Brak odpowiedniego spieczenia tworzywa w obecności AlF₃ sugeruje, że to jony sodu Na⁺, a nie fluoru F⁻ mają działanie mineralizujące i decydujący wpływ na proces spiekania. Procesy topnikowe wywoływane przez jony sodowe mają przeważający wpływ nad chemiczną reakcją pomiędzy jonami krzemu i fluoru, charakterystyczną dla układów zawierających krzemionkę [88]. Potwierdzeniem tego jest dobra spiekalność tworzywa z dodatkiem szkła sodowego w maksymalnej ilości 10% wag., w przeciwnym razie pogorszeniu ulegają właściwości mechaniczne.

Mineralizujące właściwości związków boru

Odrębną grupę mineralizatorów stanowią związki boru: kwas borowy (H₃BO₃), borany (LiBO₂, Na₂B₄O₇ · 10H₂O), których właściwości mineralizujące są związane ze zdolnością do stapiania w relatywnie niskiej temperaturze większości tlenków (z wyjątkiem BeO, Al₂O₃, ZrO₂ i TiO₂). Kwas borowy podczas ogrzewania w temperaturze ok. 100°C przechodzi w kwas metaborowy HBO₂, a następnie przy dalszym ogrzewaniu przybiera szklistą postać B₂O₃ topiącą się w temperaturze ok. 450°C [89]. Boraks Na₂B₄O₇ · 10H₂O topi się i przechodzi w stan szklisty w temperaturze 878°C [12].

Mineralizujący wpływ związków boru przejawia się znaczącym obniżaniem (o 200–400°C) temperatury syntezy z zestawów tlenkowych otrzymywanych metodą ceramiczną, większości struktur krystalicznych odpowiadających mine-

rałom naturalnym, jak np.: spinel, willemitt, korund, mullit, oliwin, sfen, kordieryt, perowskit, pirochlor [36]. Kwas borowy ma duże znaczenie w syntezie spineli zarówno jako drobnoziarnistych barwnych proszków pigmentów ceramicznych, jak i materiałów optycznych, zwartych monolitów o małej porowatości. W przypadku nanometrycznego uziarnienia reagujących składników i dobrego zdyspergowania w osnowie 0,05–0,50% wag. B_2O_3 (jako H_3BO_3), synteza spinelu $MgAl_2O_4$ oraz jego zagęszczenie do 79% gęstości teoretycznej zachodzi już w temperaturze $1200^\circ C/2$ h przy formowaniu izostatycznym na zimno. Proces spiekania jest krótkotrwały i prowadzi do wyraźnego rozrostu ziaren krystalicznego produktu od 10 do 122 nm. Zestaw bez dodatku mineralizatora w temperaturze $1300^\circ C/6$ h uzyskuje zagęszczenie zaledwie do 49% gęstości teoretycznej, a średni rozmiar ziarna wynosi ok. 15 nm [89].

W przypadku syntezy zestawów o uziarnieniu mikrometrycznym dodatki mineralizatora mają szeroki zakres ilościowy (0,5–10% wag.) i są dobierane indywidualnie w zależności od typu struktury krystalicznej syntezowanego minerału. Zazwyczaj eksponowana jest rola mineralizatorów w aspekcie ich wpływu na efektywność syntezy określonych minerałów przejawiająca się w jakości mikrostruktury, składu fazowego lub barwy w odniesieniu do pigmentów. Poza obniżeniem temperatury spiekania oraz odpowiednim zagęszczeniem tworzywa monolitycznego, w syntezie pigmentów ceramicznych kwas borowy ma istotny wpływ na chromoforowe właściwości produktów spiekanych z tlenków lub soli metali grup przejściowych [9, 12, 43, 73, 90]. Niedoceniana jest rola kwasu borowego jako czynnika służącego neutralizacji alkalicznych domieszek występujących w surowcach, szkodliwych niejednokrotnie dla jakości wytwarzanego materiału, np. spieku korundowego [25], pigmentu perowskitowego [91] oraz pigmentu o strukturze baddeleyitu [92–94].

Rzadziej stosowanie mineralizatorów jest związane z jakością ścieków. A stanowi to ważny problem środowiskowy zwłaszcza w odniesieniu do ścieków chromianowych ze względu na ich toksyczność i uciążliwy proces utylizacji. Kwasowy charakter środowiska reakcji wynikający z dodatku kwasu borowego podczas produkcji cyrkonowych pigmentów baddeleyitowych z chromoforem wanadowym ogranicza wmywanie i przechodzenie do ścieków technologicznych rozpuszczalnych wanadanów ($Na_{0,33}V_{1,67}O_5$, NaV_3O_8 , NaV_6O_{15}) [36, 93].

W przypadku spinelowych pigmentów czarnych syntezowanych zwykle bez udziału mineralizatorów ze względu na topnikowe i mineralizujące właściwości surowców w zestawie, małe dodatki kwasu borowego (0,5–1,0% wag.) przyczyniają się do zwiększenia stopnia przereagowania zestawu. To ma wprawdzie niewielki wpływ na jakość barwy pigmentu, natomiast kwasowe środowisko reakcji wywołane dodatkiem kwasu powoduje znaczące zmniejszenie stężenia chromianów w ściekach technologicznych (tab. 3) [81, 95].

Tabela 3

Wpływ dodatku mineralizatora H_3BO_3 i modyfikatora Al_2O_3 na barwę czarnych pigmentów spinelowych oraz na jakość ścieków powstających podczas wytwarzania [36, 81]

Skład chemiczny pigmentu	Mineralizator, modyfikator [% wag.]		Stężenie jonów chromowych w ścieku [mg Cr/1 g pigmentu]	Parametry barwy szkliva		
	H_3BO_3	Al_2O_3		jasność L^*	chromatyczność C_{ab}^*	różnica barwy ΔE^{*a}
$CuCr_2O_4$	3,0	–	śląd	29,03	0,92	0,69
	3,0	2,0	brak	29,34	1,45	
$(Ni,Mn)(Fe,Cr)_2O_4$	–	–	9,97	27,30	3,54	–
	1,0	–	1,99	27,24	1,74	2,00
	3,0	–	1,09	27,68	2,02	1,70
	5,0	–	0,68	28,14	0,82	2,80
	–	4,0	0,46	27,87	2,55	1,36
	1,0	1,5	śląd	27,27	2,02	

$$^a - \Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Podobny efekt występuje także w przypadku syntezy pigmentu o strukturze korundu $(Cr,Al)_2O_3$. Dodatek do zestawu surowcowego 2% wag. H_3BO_3 skutkuje najniższym stężeniem Cr^{6+} w ściekach technologicznych (tab. 4, pkt 3). Kwasowy charakter środowiska reakcyjnego przeciwdziała wmywaniu jonów chromu ze struktury pigmentu. Niestety kwas borowy nie zapewnia najwyższej chromatyczności pigmentu korundowego (tab. 4) [95].

Tabela 4

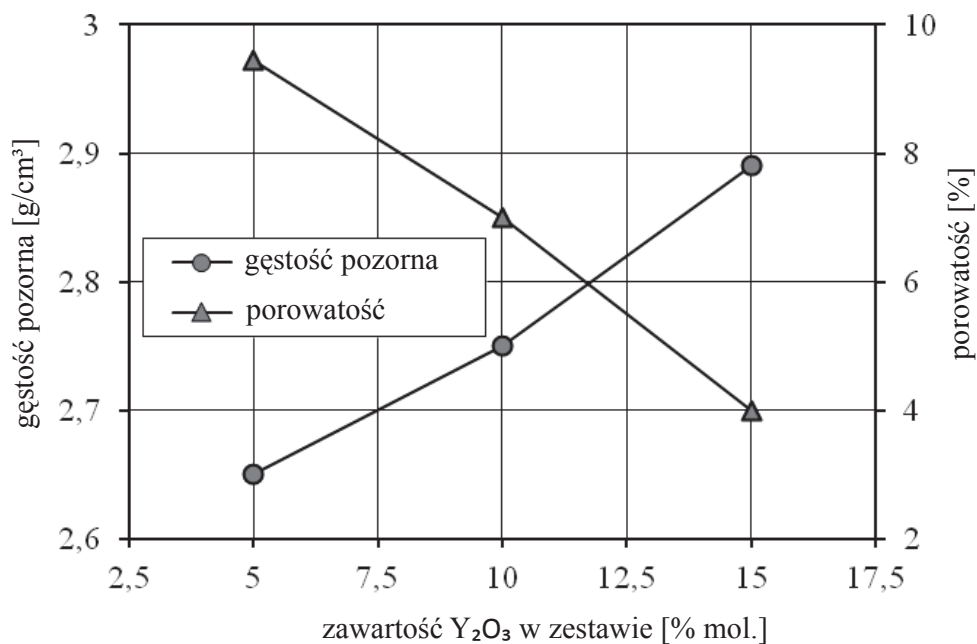
Parametry barwy pigmentu chromowo-glinowego $Cr_{1,23}Al_{0,77}O_3$ oraz zawartość chromianów w ściekach technologicznych w zależności od rodzaju mineralizatora zastosowanego do syntezy [95]

Numer pigmentu	Mineralizator H_3BO_3 [2% wag.]	Stężenie chromianów w ściekach [mg Cr^{6+} /g pigmentu]	Parametry barwy pigmentu	
			chromatyczność C_{ab}^*	jasność L^*
1	–	1,627	27,1	34,0
2	$LiBO_2$	0,301	27,3	34,1
3	H_3BO_3	0,237	24,9	28,8
4	LiF	1,988	26,0	35,8
5	$H_3BO_3 + LiF$	0,408	28,2	33,3

Inne dodatki intensyfikujące proces spiekania reakcyjnego

Znane są związki, których nie obejmuje typowa definicja mineralizatorów, a mają istotny wpływ na przebieg procesu spiekania reakcyjnego, np. na obniżenie temperatury oraz na właściwości produktu jak modyfikacja mikrostruktury. Takie

specyficzne działanie wykazuje między innymi tlenek itru (Y_2O_3) w przypadku syntezy mullitu [96] oraz dwutlenek ceru (CeO_2) podczas kalcynacji kaolinu. Synteza mullitu z mineralnych surowców zawierających Al_2O_3 i SiO_2 o uziarnieniu mikrometrycznym zachodzi w temperaturze 1500–1750°C. Tymczasem dodatek Y_2O_3 sprawia, że temperatura tworzenia mullitu wynosi 1400°C/2 h, a powstający spiek ma porowatość otwartą ok. 4% (ryc. 11). Dalsze zagęszczanie jest możliwe przez wydłużenie czasu spiekania [96].



Ryc. 11. Wykres zależności gęstości pozornej i porowatości całkowitej materiału mullitowego od udziału Y_2O_3 w zestawie surowcowym, syntezowanym w temperaturze 1400°C/2 h [96]

Mineralizujący wpływ Y_2O_3 przejawia się tworzeniem w temperaturze $\leq 1400^\circ C$ eutektycznej fazy szklistej (Y-Al-Si-O), z której krystalizuje mullit. Przejściowa faza szklista $Y_2Si_2O_7$ o niskiej lepkości sprzyja procesom dyfuzyjnym i intensyfikuje tworzenie mullitu. Ze wzrostem udziału Y_2O_3 od 5 do 15% mol. w zestawie zwiększa się ilość mullitu ($Al_6Si_2O_{13}$) w produkcie, przy stopniowym zaniku $\alpha-Al_2O_3$ i $Y_2Si_2O_7$; wzrasta jego gęstość i maleje porowatość (do ok. 4% wag.) (ryc. 11) [96].

W procesie spiekania reakcyjnego zestawów glinokrzemianowych niebagatelną rolę pełnią surowce naturalne, np.: dolomit, diatomit, sjenit, skaień, talk [35]. Ze względu na topnikowe właściwości surowce te (talk, dolomit) ułatwiają spiekanie, nieznacznie ($\sim 50^\circ C$) obniżają temperaturę procesu oraz mają wpływ na skład fazowy wyrobów porcelanowych. Także dodatki ZnO, MgO, $BaCO_3$ zaliczane są do mineralizatorów. Właściwości mineralizujące przejawiają się obniżeniem o 50–100°C temperatury spiekania tworzyw porcelanowych bez ujem-

nego wpływu na parametry jakościowe tworzywa. Od rodzaju tych dodatków zależy ilościowy skład fazowy tworzywa: mullit, korund i faza szklista [35].

Perlit jest sprawdzonym dodatkiem mineralizującym spiekanie zestawów glinokrzemianowych. Efektywność działania perlitu przy udziale ok. 10% wag. przejawia się dobrym spieczeniem tworzywa (porowatość otwarta 4–8% wag.) i prawie 2-krotnym zwiększeniem wytrzymałości mechanicznej (na zginanie) w stosunku do spieku otrzymanego bez tego dodatku [97].

Intensyfikację procesu spiekania reakcyjnego powodują tzw. zarodki. Małe ilości (~5% mol.), np. mullitu, dodane do zestawu surowcowego przed spiekaniem przyspieszają proces tworzenia mullitu i sprzyjają prawie całkowitemu zagęszczeniu tworzywa już w temperaturze 1400–1450°C, 2–5 godzin przetrzymania izotermicznego [96]. Podobnie „zarodki” rutilu dodawane do zestawów na bazie anatazu intensyfikują przemianę polimorficzną anatazu w rutil (rutilizacja) w temperaturze obniżonej do ok. 800°C [98].

3.3. Modyfikatory ceramiczne

Tworzywa ceramiczne wyróżniają się szczególnymi właściwościami fizycznymi, takimi jak: twardość, wytrzymałość, żaroodporność, odporność na ścieranie i działanie czynników chemicznych oraz temperatury charakteryzuje przy tym znaczna kruchość i niska odporność na pękanie, które to cechy są szczególnie niekorzystne w warunkach długotrwałych obciążeń i wstrząsu cieplnego.

W celu kształtowania lub modyfikacji niektórych, wybranych właściwości fizyczno-mechanicznych tworzyw ceramicznych ich spiekanie odbywa się z dodatkami różnych związków. Związki takie nazywane modyfikatorami stanowi duża grupa tlenków chromoforowych oraz niedających barwy, w szczególności: TiO_2 , MnO , CaO , MgO , ZnO , CuO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Y_2O_3 , In_2O_3 (lub ich soli), które w zależności od stężenia w zestawie surowcowym i temperatury spiekania wykazują zróżnicowany wpływ na wybrane cechy modyfikowanego tworzywa.

Modyfikatory dodawane do zestawu surowcowego w spiekającym tworzywie występują w formie zdyspergowanych tlenków, np. ZrO_2 , CeO_2 [13–14, 45], mogą podstawić się do sieci krystalicznej materiału osnowy, jak: Cr_2O_3 w Al_2O_3 [11–12, 15, 95] oraz możliwa jest ich reakcja z osnową, np. $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{28}$ [14, 32], ZnAl_2O_4 [50]. Jeden związek w zależności od udziału i warunków spiekania może pełnić rolę osnowy albo modyfikatora.

Warunkiem efektywnego działania modyfikatora jest bardzo dobre zdyspergowanie go w osnowie, co zapewniają rozpuszczalne formy chemiczne, nanometryczne uziarnienie substratów oraz chemiczne metody sporządzania zestawów surowcowych. Dla każdego tworzywa odpowiedni jest określony rodzaj modyfikatora, który ma wpływ na kształtowanie zwykle jednej cechy jakościowej.

W przypadku tworzywa cyrkonowego (ZrO_2) modyfikacja dotyczy stabilizacji sieci krystalicznej w celu przeciwdziałania odwracalnemu przejściu niestabilnej, wysokotemperaturowej, tetragonalnej odmiany ZrO_2 w jednoskośną, co zapobiega pękaniu wyrobów cyrkonowych podczas spiekania na skutek związanej z tym zmiany objętości [99–100]. Powszechnie stosowanymi modyfikatorami tworzywa cyrkonowego są tlenki: MgO , CaO , Y_2O_3 , CeO_2 [99–102], a także $\alpha-Al_2O_3$ dające szeroki wachlarz roztworów stałych z ZrO_2 , które stabilizują jego sieć krystaliczną. Według badań Torresa [104] stabilizacja struktury ZrO_2 powoduje również w pewnym stopniu uzależnionym od jego ilości (0,025–0,075 mol.), przy czym wyniki odnoszą się do zestawu surowcowego przygotowanego metodą zol-żel.

Proces stabilizacji sieci ZrO_2 związany z odmianą tetragonalną zależy od czystości surowca cyrkonowego (niewskazane są nieczyszczenia tlenkami TiO_2 , P_2O_5 , SiO_2), jego uziarnienia oraz sposobu wytworzenia (np. metodą hydrotermalną) [50, 102]. Efektywność tego procesu zależy ponadto od rodzaju modyfikatora, jego uziarnienia (mniejsze ziarno zapewni wyższy udział fazy tetragonalnej), zawartości w zestawie surowcowym (10–40% mol.) oraz od sposobu sporządzenia mieszaniny osnowy z modyfikatorem (zależne metody chemiczne).

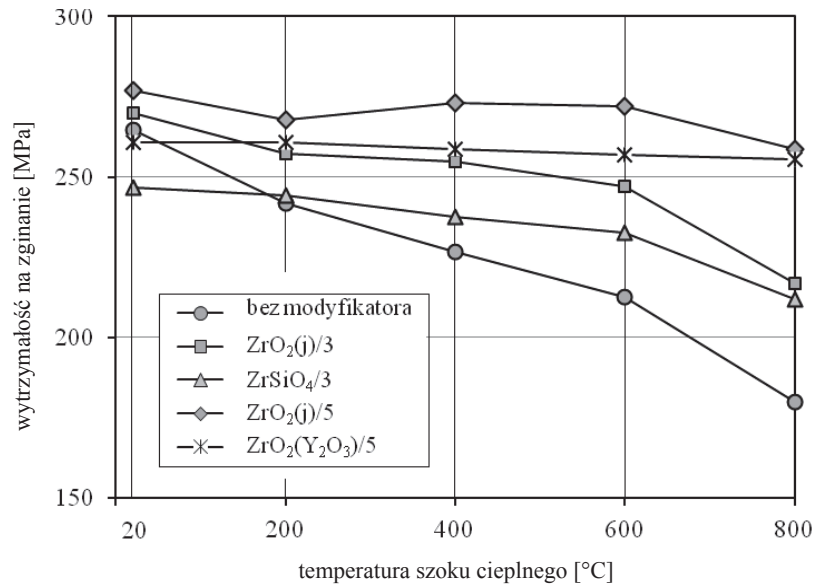
W odróżnieniu od tlenków (CaO , MgO), dodatki fluorków (CaF_2 , MgF_2) w ilości powyżej 5% mol. w temperaturze 1400–1500°C sprzyjają przemianie ZrO_2 do postaci regularnej [101]. Modyfikatory fluorkowe (w szczególności MgF_2) powodują, że ze wzrostem temperatury następuje naddatkienny rozrost ziaren ZrO_2 , co obniża stopień spiekania tworzywa (wysoka porowatość – 20–30% w.g.), a w konsekwencji jego wytrzymałość mechaniczną.

Dwutlenek cyrkonu zdyspergowany w osnowie tlenku glinu pełni rolę modyfikatora mikrostruktury tworzywa korundowego, co przejawia się zwiększeniem odporności tego tworzywa na pęknięcie.

Modyfikacja mikrostruktury tworzywa korundowego za pomocą dwutlenku cyrkonu jest związana z polimorficzną przemianą $ZrO_{2(jedn.)} \leftrightarrow ZrO_{2(tetr.g.)}$, która powoduje, że pole naprężeń wywołane wzrostem objętości dzieje się w przeciwnym kierunku do pola naprężeń tworzących pęknięcie. Energia związana z propagacją pęknięcia jest rozpraszana przez tetręgonalną w jednoskośną oraz naprężenia ściskające wywołane zwiększeniem objętości. To powoduje wzrost odporności tworzywa korundowego na pęknięcie pod wpływem szoku cieplnego (nagłe zmiany temperatury) w szerokim zakresie temperatury (20–800°C) [105–106].

Ilościowy wpływ tego zjawiska jest uwarunkowany zawartością fazy tetragonalnej w tworzywie, a to zależy od ilości i wyjściowej formy modyfikatora ($ZrO_{2(jedn.)}$, roztwór stały $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrSiO_4$) wprowadzonego do zestawu surowcowego [107] (ryc. 12). Niejwyższy udział fazy tetragonalnej w tworzywie występuje w przypadku dwutlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkami itru, węgla i manganu

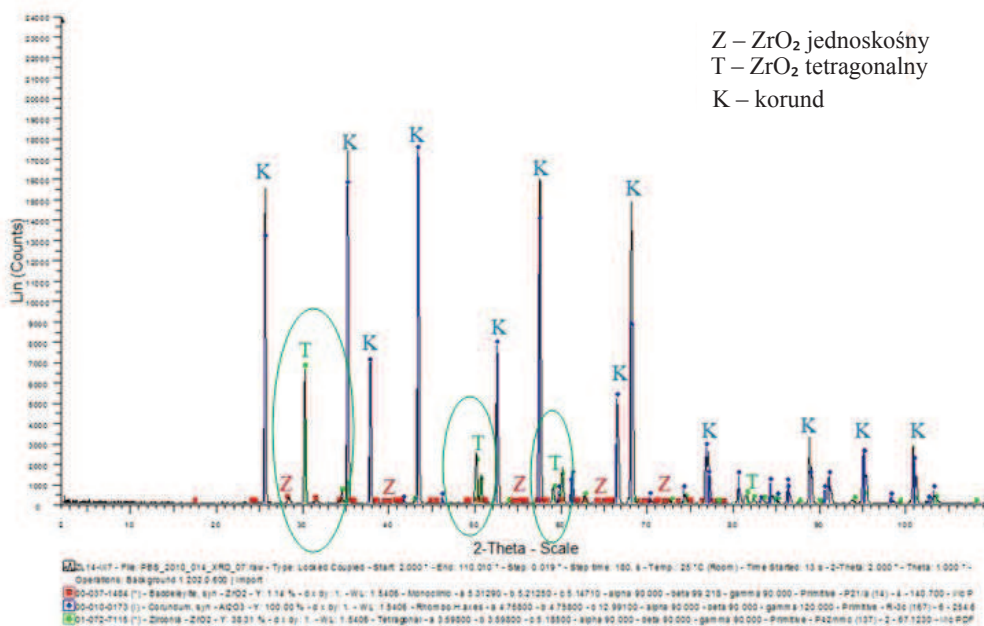
o uziarnieniu najkorzystniej w granicach $d_{50} = 1,25\text{--}1,40\ \mu\text{m}$ [108]. Stabilizowany dwutlenek cyrkonu ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) m. t. z. l. e. t. e., że nie uleg. przemi. nie w stabiln. faz. jednosko. n. podczas studzenia materia. do temperatury pokojowej.



Źródło: Opracowanie własne.

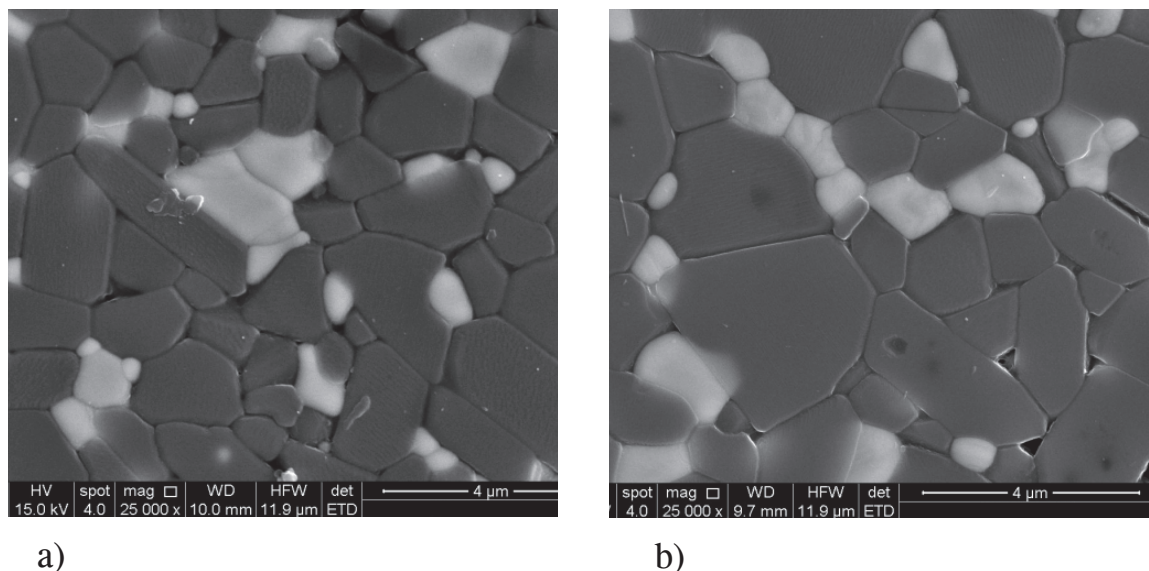
Ryc. 12. Wytrzymałość na zginanie modyfikowanego tworzywa korundowego poddanego działaniu szoku cieplnego do temperatury 800°C

Dwutlenek cyrkonu niestabilizowany oraz krzemian cyrkonu w warunkach spiekania tworzywa korundowego mogą być również źródłem odmiany tetragonalnej ZrO_2 , (rentgenogram na ryc. 13), co powoduje wzrost wytrzymałości tworzywa na szok cieplny [107, 109].



Ryc. 13. Dyfraktogram rentgenowski tworzywa korundowego spiekanego w temperaturze 1620°C z dodatkiem 5% ZrO_2 niestabilizowanego [107]

Roztwór stały tlenków ZrO_2 i Y_2O_3 oraz dwutlenek cyrkonu ($ZrO_{2(jedno.)}$) dodawane do tworzywa korundowego jako modyfikatory, wprowadzając określone udziały fazy tetragonalnej mają zróżnicowany wpływ na jakość mikrostruktury tworzywa (ryc. 14) i w konsekwencji na jego właściwości fizyczne (tab. 5).



Ryc. 14. Mikrostruktura tworzywa korundowego modyfikowanego: a) dwutlenkiem cyrkonu stabilizowanym (ZrO_2 - Y_2O_3); b) dwutlenkiem cyrkonu jednoskośnym (białe pola oznaczają dwutlenek cyrkonu) [107]

Ograniczenie rozrostu ziaren korundu korzystnie wpływa na odporność tworzywa na pękanie i szok cieplny oraz na jego właściwości, np. twardość (tab. 5) [109].

Tabela 5

Twardość i odporność na pękanie tworzywa korundowego w zależności od rodzaju modyfikatora w ilości 5% wag. [109]

Dodatek modyfikatora w ilości 5% wag. do tworzywa korundowego	Twardość H_V [GPa]	Odporność na pękanie K_{IC} [MPa·m ^{1/2}]
ZrO_2	$13,2 \pm 1,9$	$3,74 \pm 0,03$
$ZrO_2(Y_2O_3)$	$14,6 \pm 2,1$	$4,13 \pm 0,08$

Parametry jakościowe tworzywa modyfikowanego korundowego mają tendencje rosnące przy zwiększaniu do 10% wag. udziału ZrO_2 w zestawie surowcowym [46, 109].

Modyfikatorem zastosowanym do spiekania korundu jest także dwutlenek ceru, który w układzie z tlenkiem glinu wykazuje właściwości topnikowe i powoduje spiekanie tworzywa już w temperaturze $1550^\circ C$, czyli obniżonej o ok. $50^\circ C$ w stosunku do typowej ($1600^\circ C$). Przy porowatości otwartej 0,00–0,08% tworzywo modyfikowane ma lepsze parametry wytrzymałościowe (tab. 6), ale zależy to również od formy chemicznej (tlenek, rozpuszczalna sól) dodatku cerowe-

go, która wpływa na stopień jednorodności spiekane go tworzywa korundowego (ryc. 15).

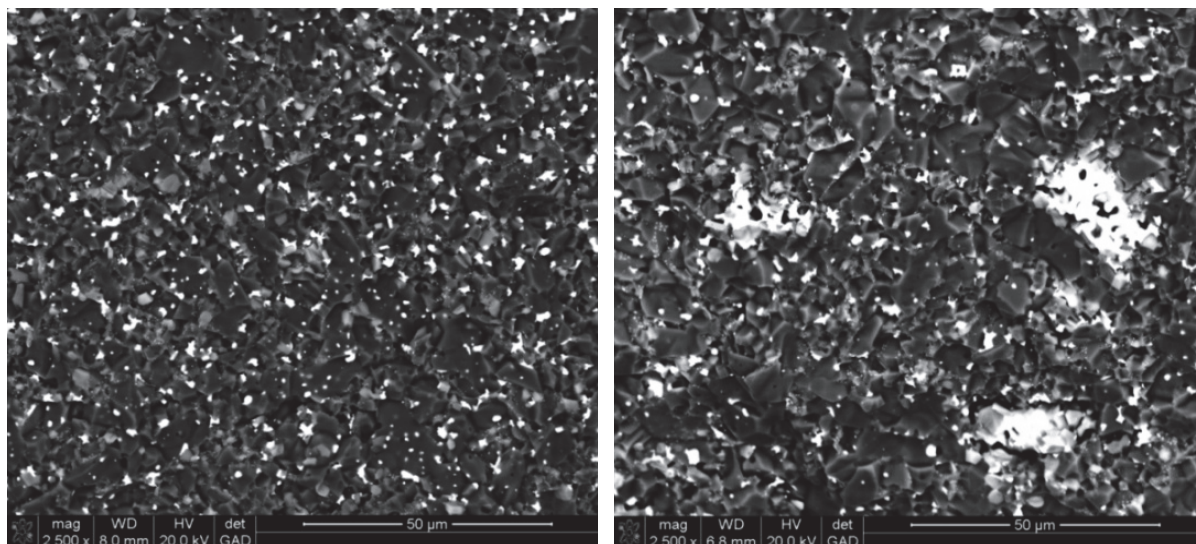
Tabela 6

Właściwości tworzywa korundowego modyfikowanego związkami ceru w ilości 5% w przeliczeniu na CeO_2 wypalane go w temperaturze $1550^\circ C$ [14]

Symbol modyfikowanego tworzywa korundowego*	Rodzaj modyfikatora	Gęstość pozorna kompozytu, ρ [$g \cdot cm^{-3}$]	Porowatość otwarta [%]	Wytrzymałość na zginanie, σ [MPa]
$Al_2O_3/0$	-	3,791	0,08	$271,4 \pm 28,4$
Al_2O_3/T	CeO_2	3,899**	0,03	$274,8 \pm 15,5$
Al_2O_3/S	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	3,917**	0,00	$283,0 \pm 36,4$

* 0 – bez modyfikatora, T – z dodatkiem dwutlenku ceru, S – z dodatkiem azotanu ceru (III),

** – wartość gęstości odnosi się do kompozytu $Al_2O_3-CeO_2$.



a)

b)

Ryc. 15. Obr. z SEM spiekane go tworzywa korundowego z dodatkiem modyfikatora cerowego: a) $Ce(NO_3)_3$, b) CeO_2 (białe pola oznaczają CeO_2) [14]

W strukturze spieku modyfikator pozostaje w postaci zdyspergowanej, oddzielnej fazy CeO_2 , lub w postaci związków, np. $CeAl_{11}O_{28}$, przy większym stężeniu (10–15% wag.) w zestawie surowcowym [13].

Wzrost spiekalności tworzywa korundowego w obecności dodatku CeO_2 interpretuje się tworzeniem ciekłych eutektyków z materiałem osnowy, bowiem sam dwutlenek ceru nie spieka się dobrze nawet w temperaturze $1500^\circ C$ (porowatość otwarta 19,4%) (tab. 7).

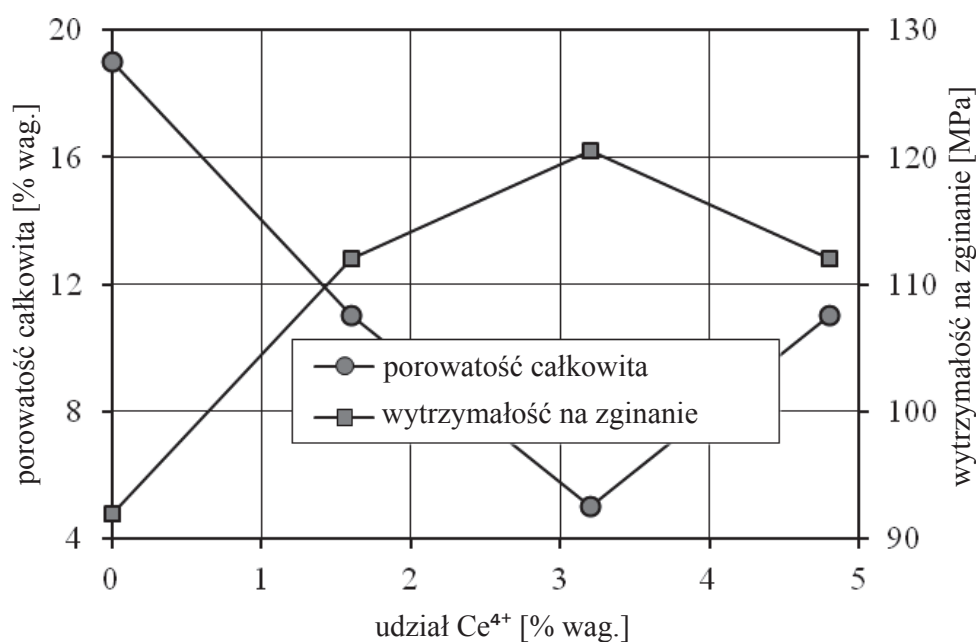
Tabela 7

Właściwości fizyczne tworzywa cerowego otrzymanego w wyniku spiekania dwutlenku ceru CeO_2 w temperaturze z zakresu 1100–1500°C

Właściwości	Temperatura spiekania [°C]				
	1100	1200	1300	1400	1500
Temperatura [°C]	1100	1200	1300	1400	1500
Nasiąkliwość [% mas.]	18,7	15,7	14,8	7,71	3,4
Porowatość otwarta [%]	56,9	56,2	51,4	35,6	19,4
Gęstość pozorna [g/cm ³]	3,041	3,576	3,872	4,614	5,748
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	3,38	5,89	19,32	27,44	60,48

Źródło: Opracowanie własne.

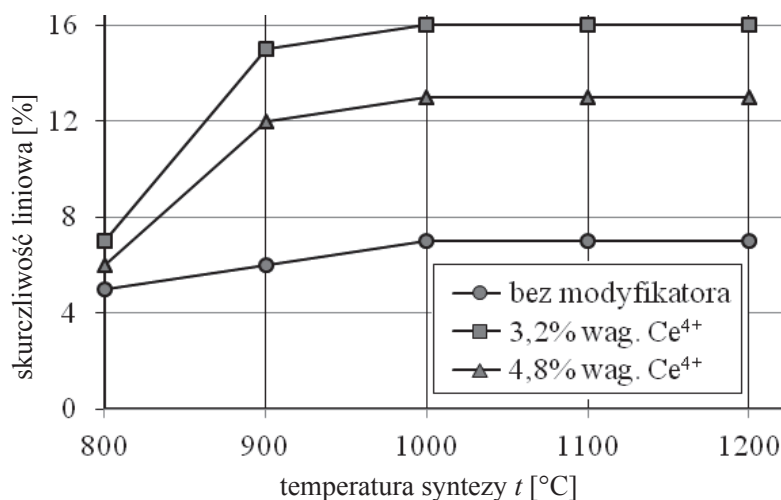
Modyfikujące właściwości CeO_2 odnotowuje się także w przypadku syntezy kordierytu. W obecności ok. 3% wag. Ce^{4+} w temperaturze 1200°C powstaje α -kordieryt w odróżnieniu od μ -kordierytu tworzącego się bez dodatku CeO_2 , a powstający kompozyt charakteryzuje się porowatością niższą o kilkanaście procent i ma większą wytrzymałość na zginanie (ryc. 16).



Ryc. 16. Wybrane właściwości tworzywa kordierytowego spiekanego w temperaturze 1200°C z różnymi ilościami dodatków dwutlenku ceru [110]

Najkorzystniejsze wartości tych parametrów występują przy udziale modyfikatora CeO_2 maksimum 3,2% w. g. CeO_2 . Większe zawartości tego dodatku powodują wzrost porowatości i obniżenie wytrzymałości na zginanie (ryc. 16) [110]. Przy zawartości 3,2% wag. CeO_2 reaktywny etap procesu występuje do temperatury 1000°C, a brak zmian (skurczliwości) powyżej tej temperatury może świadczyć o zakończeniu spiekania reakcyjnego kordierytu, co interpretuje się

mineralizującymi właściwościami dodatku CeO_2 (ryc. 17). Przedstawione wyniki odnoszą się do zestawów przygotowanych metodami chemicznymi (współstrącanie z roztworów wodnych) [110].



Ryc. 17. Skurczliwość liniowa tworzywa kordierytowego, w tym modyfikowanego, w zależności od temperatury spiekania [110]

Spiekanie kaolinu (różne odmiany) bez dodatków daje tworzywo o wysokiej porowatości (21–23%) i małej wytrzymałości na zginanie (42–~46 MPa) (tabela 8).

Tabela 8

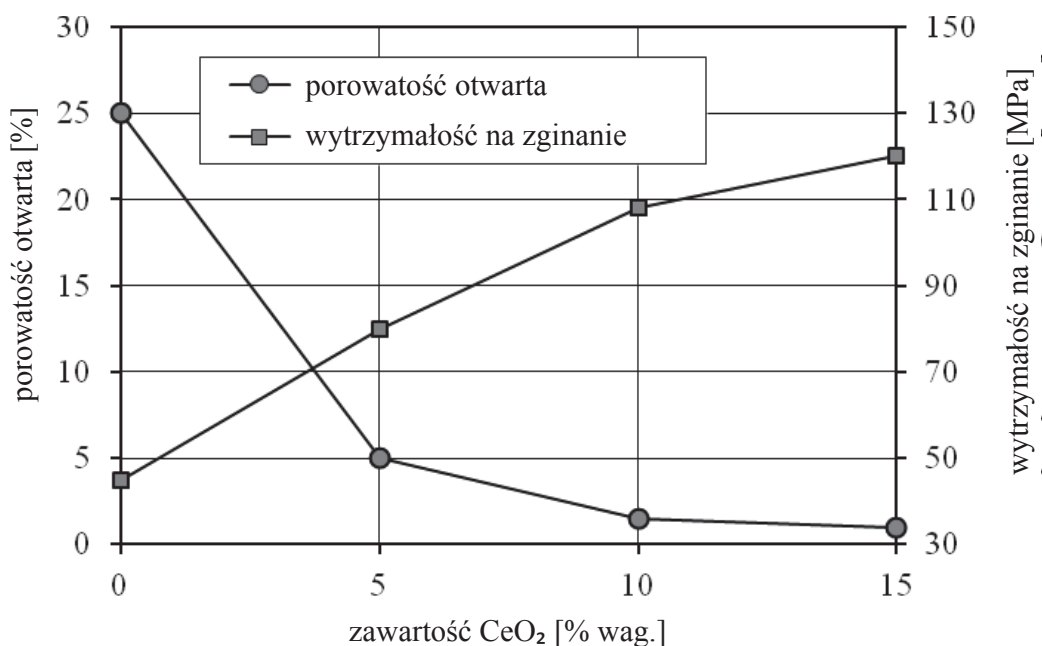
Wybrane właściwości produktu spiekania kaolinu (KOM) w różnej temperaturze

Temperatura [°C]	Właściwości spieków			
	nieśliskość [% w.g.]	porowatość otwarta [% w.g.]	gęstość pozorną [g/cm ³]	wytrzymałość na zginanie [MPa]
1280	11,54	23,78	2,070	42,48
1300	11,94	22,30	2,098	43,06
1320	10,20	21,44	2,112	46,10

Źródło: Opracowanie własne.

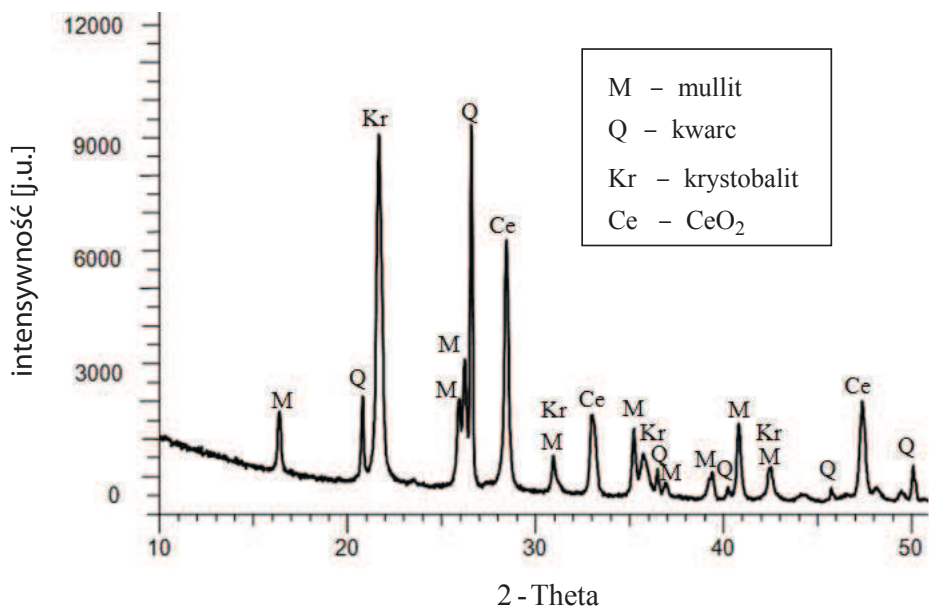
Spiek otrzymany z kaolinu KOM z dodatkiem związków ceru, w ilości od 5% w.g. (w przeliczeniu na CeO_2) w temperaturze 1260–1300°C ma kilkakrotnie obniżoną nieśliskość i porowatość, wyższą o 0,4–0,5 g/cm³ gęstość pozorną i prawie dwukrotnie wyższą wytrzymałość na zginanie. Wraz ze wzrostem zawartości CeO_2 (do 10–15% w.g.) spiekliwość kaolinu wzrasta, osiągając nieśliskość i porowatość o wartościach mniejszych od jedności i około 2,5-krotny wzrost wytrzymałości na zginanie (ryc. 18). Efekty spiekania kaolinu wskazują, że dwutlenek ceru w procesie pełni rolę zarówno modyfikatora, jak i mineralizatora.

Wzrost parametrów jakościowych otrzymanego spieku zależy od udziału CeO_2 w zestawie surowcowym (ryc. 18) i jest związany z jego składem fazowym (ryc. 19).

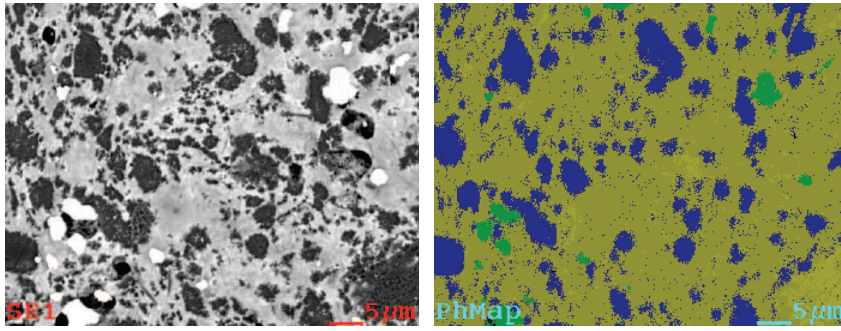


Ryc. 18. Wykres zależności porowatości i wytrzymałości na zginanie produktu spiekania w temperaturze 1300°C kaolinu (KOM) w zależności od udziału masowego CeO_2 w zestawie surowcowym [14]

W wyniku spiekania kaolinu z dodatkiem dwutlenku ceru powstaje tworzywo wielofazowe. Obok mullitu, kwarcu i krystobalitu występuje zdyspergowana faza CeO_2 (ryc. 19–21).



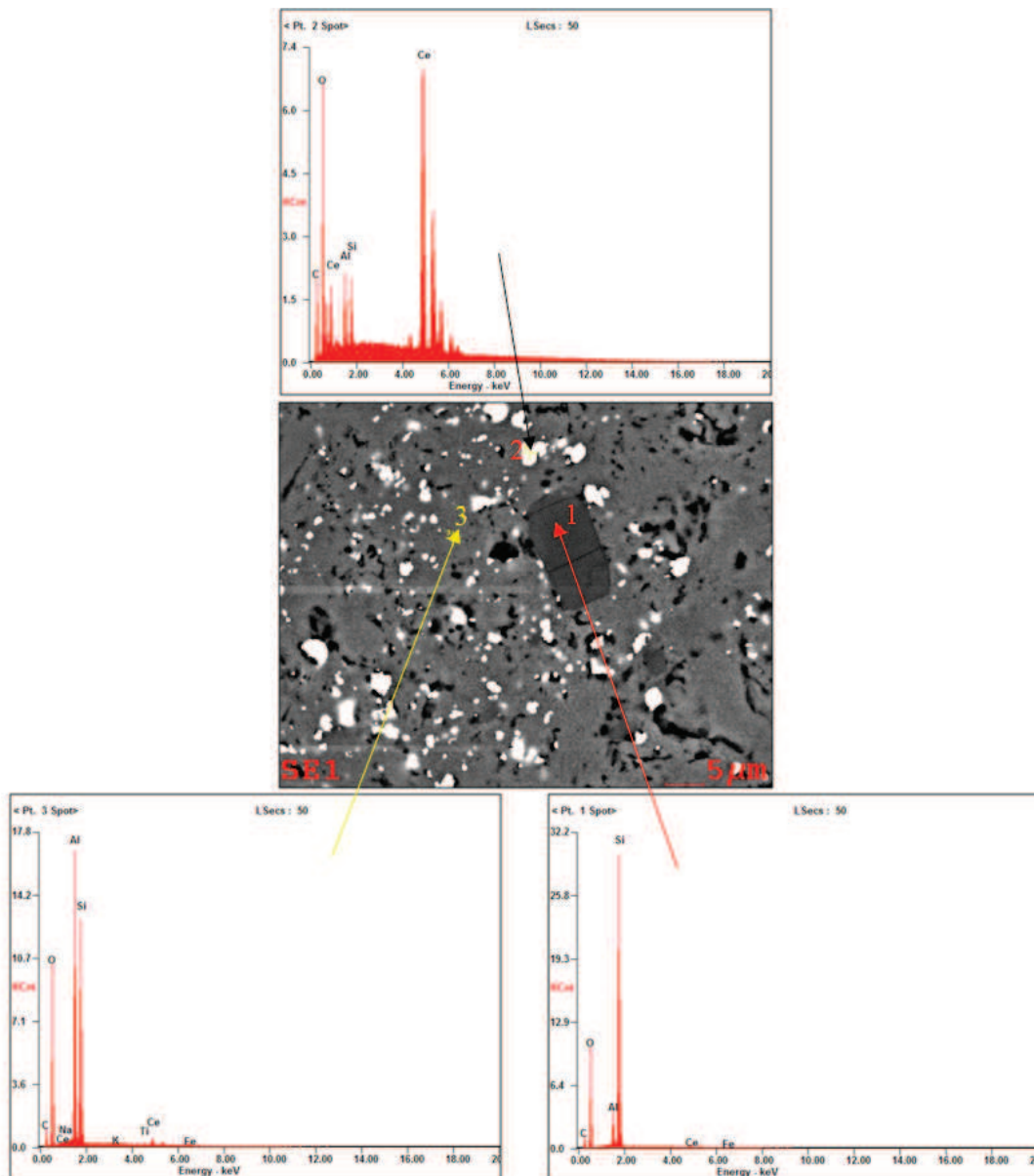
Ryc. 19. Dyfraktogram spieku otrzymanego w temperaturze 1300°C z kaolinu KOM z dodatkiem 10% CeO_2 [14]



Barwne elementy
ozn. cz. ją:
niebieskie – SiO_2
żółtozielone – mullit
zielone – CeO_2

Źródło: Opracowanie własne.

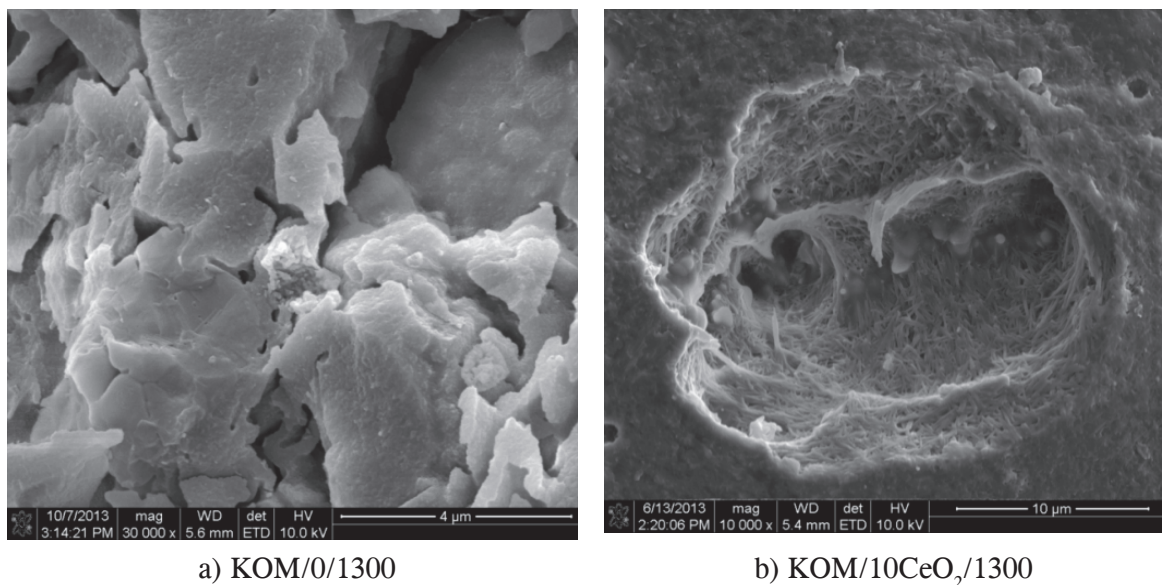
Ryc. 20. Analiza mikrostruktury tworzywa otrzymanego w wyniku spiekania w temperaturze 1300°C kaolinu KOM z dodatkiem 10% CeO_2



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 21. Analiza EDS tworzywa otrzymanego ze spiekania kaolinu KOM z dodatkiem 10% CeO_2 (punkty cz. rne ozn. cz. ją SiO_2 , białe – CeO_2 , szare – glinokrzemian)

Wytrzymałościowe właściwości tworzywa modyfikowanego przypisywane są obecności zwiększonych zawartości mullitu wtórnego w stosunku do spiekane- go kaolinu niemodyfikowanego, co potwierdzają wyniki badań rentgenowskich i mikroskopowych (ryc. 22) [14].



a) KOM/0/1300

b) KOM/10CeO₂/1300

Ryc. 22. Obrazy SEM przelamu spieków na bazie kaolinu KOM: a) niemodyfikowanego, b) z dodatkiem 10% CeO₂ [14]

Właściwości topnikowe CeO₂ wykorzystane zostały również w opracowaniu tworzywa glinokrzemianowego o wysokiej wytrzymałości mechanicznej na ściskanie, przeznaczonego do wytwarzania proppantów ceramicznych. Zadowolające spieczenie zapewnia udział ~6% wag. CeO₂, ewentualnie z dodatkiem fluorku sodu lub perlitu [97].

W procesie spiekania tworzywa porcelanowego dodatki BaCO₃, ZnO w ilości 3–5% wag. pojedynczo lub w mieszaninie mają korzystny wpływ na kształtowanie jego składu fazowego i mikrostruktury. W przypadku dodatku ZnO, przy nieznacznym obniżeniu (~50°C) temperatury spiekania występuje zwiększenie wymiarów krystalitów mullitu. Niekorzystny natomiast jest wpływ TiO₂, którego nawet małe ilości (< 1% wag.) powodują rozpuszczanie mullitu na rzecz zwiększania udziału fazy korundu, który ma ujemny wpływ na przeświecalność tworzywa porcelanowego jako jego ważnej cechy jakościowej [35, 111].

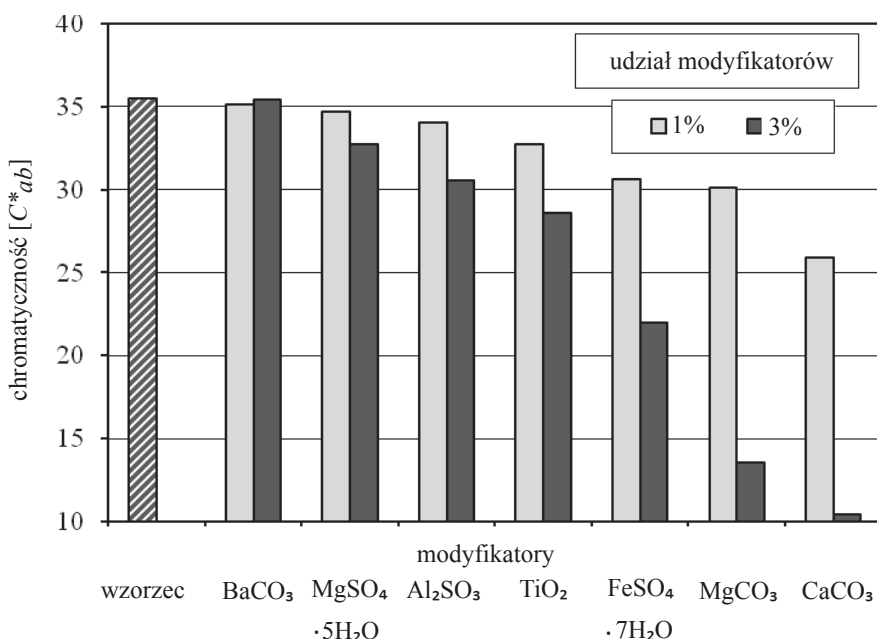
W syntezie pigmentów ceramicznych, dla których jednym z warunków jakości jest wysoka czystość surowców, każdy najmniejszy dodatek (min. 0,5% wag.) nieorganicznego składnika powoduje (nie zawsze korzystną) modyfikację barwy [11], która w zależności od typu sieci krystalicznej, rodzaju i ilości dodatku, jest wynikiem:

- podstawienia do struktury, np. jonów ceru Ce⁴⁺ w pigmentcie cyrkonowo-praeodymowym Zr(Pr,Ce)SiO₄ [112];
- powstania nowej fazy:

- $Zn(Al,Cr)O_4$, $Mg(Al,Cr)O_4$ w przypadku zastosowania tlenku cynku i magnezu do modyfikacji pigmentu korudowego $(Al,Cr)_2O_3$,
- YVO_3 w syntezie żółtego pigmentu $(Zr,V)O_2$ o strukturze baddeleyitu [94];
– utleniającego środowiska reakcji w następstwie uwalniania tlenu przez: azotany metali alkalicznych, tlenki i amonowe sole molibdenu oraz wolframu, a także rozpuszczalne sole żelaza i niklu [113–114]. Takie warunki sprzyjają utlenieniu i utrzymaniu na +4 stopniu utlenienia chromoforów, np. prazeodymowego w syntezie żółtego pigmentu cyrkonowo-prazeodymowego [114] oraz utlenieniu i utrzymaniu na +3 stopniu utlenienia chromoforu żelazowego w syntezie różowego pigmentu cyrkonowo-żelazowego [115].

Małe udziały związków chromoforowych lub niebarwiących wprowadzone do zestawów surowcowych w postaci tlenków lub soli powodują zmianę chromatyczności i intensywności pigmentu bez zmiany jego struktury krystalicznej – składu fazowego.

Podczas formowania struktury $ZrSiO_4$ jako bazy pigmentów cyrkonowych występują sprzyjające warunki do wbudowania (poza chromoforami) nieorganicznych dodatków – modyfikatorów, o różnicowym wpływie na chromatyczność i intensywność pigmentów. W przypadku niebieskiego pigmentu wadowego kładzie modyfikacji daje ujemny efekt w postaci obniżenia chromatyczności barwy (ryc. 23).



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 23. Chromatyczność pigmentu cyrkonowo-wanadowego w zależności od rodzaju i ilości dodatków modyfikujących

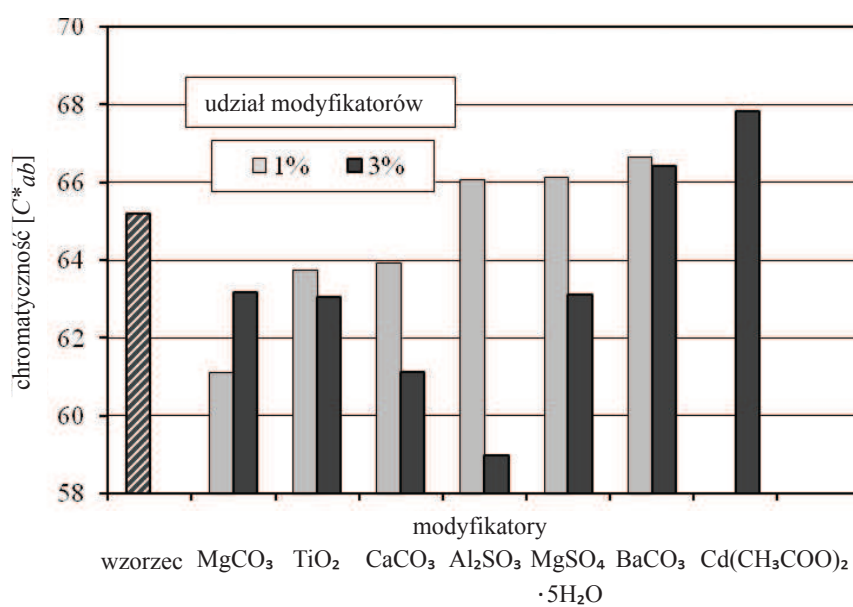
Równie wrażliwy na podstawienia jest pigment cyrkonowo-żelazowy. Dodatki zarówno chromoforowe (MnO_2 , TiO_2), jak i niebarwiące (Al_2O_3) powodują

zmianę odcienia barwy różowego pigmentu cyrkonowo-żelazowego (ryc. 24) [11–12]. Informacje mają znaczenie praktyczne w procesie wytwarzania tych pigmentów zwłaszcza na etapie opracowywania specyfikacji surowcowych.



Ryc. 24. Tendencje zmiany barwy i intensywności różowego pigmentu cyrkonowo-żelazowego pod wpływem różnych dodatków tlenkowych w ilości 2% wag. [76]

Modyfikatorami pigmentu cyrkonowo-praeodymowego o dodatnim wpływie na jego chromatyczność jest węglan baru, siarczan magnezu ($\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) oraz związki kadmu ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) [71]. Niewielkie ilości tych dodatków w zestawie surowcowym powodują znaczący wzrost chromatyczności pigmentu (ryc. 25).



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 25. Chromatyczność pigmentu cyrkonowo-praeodymowego w zależności od rodzaju i ilości dodatków modyfikujących

Siarczan magnezu jest modyfikatorem o charakterze dodatnim wielu pigmentów cyrkonowych. Z zestawem surowcowym oddziałuje on za pośrednictwem jonów SO_4^{2-} , które stanowią reaktywny składnik zestawu. W temperaturze ok. 800°C jony te sprzyjają tworzeniu utleniającego środowiska reakcji oraz uczestniczą w transportowaniu reagenta cyrkonowego za pośrednictwem ciekłej fazy ZrOSO_4 [84, 116] np.:



Jony magnezu, prawdopodobnie w wyniku podstawienia, częściowo stabilizują sieć (jednoskośnego) ZrO_2 [106], a to powoduje spowolnienie syntezy ZrSiO_4 jako bazy pigmentów. W przypadku pigmentu cyrkonowo-prazeodymowego ułatwi wbudowanie do jego sieci dużych, niemobilnych jonów chromoforowych Pr^{4+} . Następuje wzrost stężenia jonów chromoforowych (Pr^{4+}) w strukturze, co przejawia się wyższym udziałem barwy żółtej pigmentu.

Szczególnie podatne na modyfikację związkami chromoforowymi, jak i niebarwiącymi są pigmenty o strukturze baddeleyitu i rutyłu, wykazujące skłonność do destabilizacji i przemiany polimorficznej pod wpływem temperatury. W przypadku pigmentów rutyłowych (TiO_2) bezbarwne jony metali II grupy układu okresowego dodawane jako tlenki lub węglany pełnią rolę „wypełniacza” i powodują wzrost stabilności termicznej sieci TiO_2 . Pierwiastki chromoforowe, tlenek cynku, niektóre fluorki i chlorki oraz dwutlenek cyrkonu w ilości zwykle 0,01 mola (w przeliczeniu na tlenek)/mol zestawu surowcowego powodują wzrost chromatyczności i intensywności barwy pigmentów (tab. 9).

Tabela 9

Przykłady pigmentów o strukturze TiO_2 [36]

Lp.	Wzór chemiczny	Surowce chromoforowe, modyfikatory	Barwa podstawowa
1	$(\text{Ti}, \text{Sb}, \text{Ni})\text{O}_2$	Cr_2O_3 , SrO, CaO, Na_2O	żółta
2	$(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ni})\text{O}_2$	Cr_2O_3 , SrO	żółta
3	$(\text{Ti}, \text{Sb}, \text{Cr})\text{O}_2$	Al_2O_3 , NiO, WO_3 , ZnO	jasnobrązowa
4	$(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Cr})\text{O}_2$	NiO, SrO	jasnobrązowa
5	$(\text{Ti}, \text{W}, \text{Cr})\text{O}_2$	NiO, ZnO	jasnobrązowa
6	$(\text{Ti}, \text{Sb}, \text{Mn})\text{O}_2$	Al_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO, WO_3 , ZnO	jasnobrązowa
10	$(\text{Ti}, \text{Sb}, \text{Cu})\text{O}_2$	NaNO_3 , NaCl	żółta
12	$(\text{Ti}, \text{Sb}, \text{Co})\text{O}_2$	CaO	niebieskoszara

Wpływ modyfikatorów jest większy na trwałość termiczną sieci krystalicznej TiO_2 ; mniejszy jest ich wpływ na intensywność i odcień barwy, np. pigmentów: żółtego $(\text{Ti}, \text{Sb}, \text{Ni})\text{O}_2$, żółtopomarańczowego $(\text{Ti}, \text{Sb}, \text{Cr})\text{O}_2$, beżowego $(\text{Ti}, \text{Sb}, \text{W})\text{O}_2$ (tab. 10).

Tabela 10

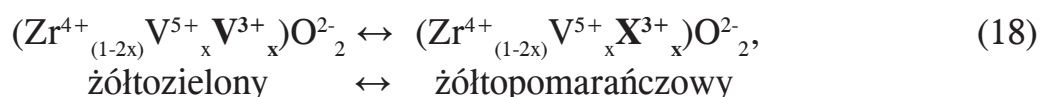
Wpływ modyfikatorów na trwałość sieci krystalicznej pigmentu rutylowego antymonowo-wolframowego $(\text{Ti,Sb,W})\text{O}_2$ przejawiającej się różnicą barwy w zależności od temperatury spiekania [117]

Modyfikator [% w. g.]	Temper. tur. syntezy [°C]	Parametry barwy (proszku)		
		jęsność L^*	chromatyczność C_{ab}^*	różnica barwy ΔE^*
–	1120	49,06	30,84	5,80
	1150	46,03	26,79	–
	1180	46,86	24,00	3,80
C_2CO_3 (2,0%)	1120	51,87	41,59	1,75
	1150	51,58	39,94	–
	1180	49,95	38,56	2,23
ZnO (3,2%)	1120	43,50	30,37	1,28
	1150	44,51	31,50	

Wytwarzanie ceramicznych pigmentów baddeleyitowych jest szczególnym przypadkiem, gdy polimorficzna przemiana ZrO_2 jest korzystna, ponieważ sprzyja wbudowaniu do sieci zarówno chromoforów, jak i modyfikatorów. Następuje stabilizacja sieci krystalicznej oraz wyrównywanie ładunków elektrostatycznych, wówczas gdy wbudowywane są jony np. Cr^{3+} , V^{5+} o innym niż +4 stopniu utlenienia, charakterystycznym dla sieci podstawowej.

Pigmenty z grupy baddeleyitu o ogólnym wzorze $(\text{Zr,V})\text{O}_2$ mają khaki barwę pochodzącą od chromoforu wanadowego na stopniu utlenienia +3 o barwie zielonej, który z „żółtym” jonem wanadu (+5) wbudowuje się do sieci ZrO_2 celem kompensacji ładunku dwóch podstawianych jonów cyrkonu na +4 stopniu utlenienia [12, 93–94].

Zastąpienie lub ograniczenie wbudowania do sieci „zielonych” jonów V^{3+} przez jony modyfikatorów o podobnej budowie elektronowej, np.: Y^{3+} , In^{3+} , Bi^{3+} , Ga^{3+} , Ta^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , lantanowce, prowadzi do zmiany barwy pigmentu na żółtą lub żółtopomarańczową o większej intensywności [11–12, 93]



gdzie: X^{3+} – jon modyfikatora

Tlenek indu i itru wykazują przy tym właściwości mineralizujące, gdyż w ich obecności do struktury wbudowują się większe ilości chromoforu wanadowego, co sprzyja obniżeniu stężenia wanadanów w ściekach technologicznych [94].

Zwiększenie intensywności grupy pigmentów baddeleyitowych w wyniku wbudowania do struktury chromoforu o większej koncentracji powodują także nie-

typowe dodatki, np. związki żelaza, tytanu o zróżnicowanym wpływie na parametry barwy (np. tab. 11).

Tabela 11

Zmiany parametrów barwy pigmentu baddeleyitowego $Zr(V,Y)O_2$ pod wpływem różnych udziałów modyfikatorów

Rodzaj modyfikatora	Udział modyfikatora w zestawie [% wag.]	Parametry barwy	
		jasność L^*	chromatyczność C_{ab}^*
Wzorzec	–	73,85	47,96
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	1	72,93	48,00
	2	71,78	47,55
TiO_2 (anataz)	1	72,50	47,45
	2	72,30	47,30
$MgSO_4 \cdot 5H_2O$	1	73,50	48,20
	2	75,80	48,50

Źródło: Opracowanie własne.

W przypadku celowej modyfikacji barwy pigmentów otrzymane wyniki można wykorzystać do rozszerzenia kolorystyki pigmentów i uatrakcyjnienia ich oferty handlowej. Niekiedy wiedza dotycząca zmian barwy tworzyw ceramicznych pod wpływem różnych dodatków stanowiących, np. zanieczyszczenia składników zestawów surowcowych, może być wykorzystana do opracowania wymagań jakościowych surowców przewidzianych do produkcji.

4. Podsumowanie

Tworzywa ceramiczne przejawiają wiele użytecznych cech jakościowych, jak np. wytrzymałość mechaniczna, odporność na wpływy temperatury i środków chemicznych, specyficzne właściwości elektryczne i magnetyczne. Właściwości te kształtowane są w wyniku spiekania w wysokiej temperaturze (niekiedy z użyciem ciśnienia) nieorganicznych składników charakteryzujących się wysokim stopniem czystości i powtarzalnością składu chemicznego. Obok bardzo „czystych” surowców, podstawowych dla uzyskania tworzyw i wyrobów ceramicznych o zakładanych właściwościach, stosowane są małe ilościowo dodatki o zróżnicowanym wpływie i roli: organiczne środki wiążące i plastyfikatory na etapie przygotowania zestawu surowcowego oraz nieorganiczne związki (aktywatory) intensyfikujące proces spiekania. Przytoczone w publikacji przykłady spiekanych tworzyw wraz z odpowiednimi dla nich dodatkami wskazują na korzyści wynikające z ich zastosowania. Aktywatory i modyfikatory stosowane podczas spiekania tworzyw monolitycznych, nieporowatych powodują obniżenie temperatury spiekania, obniżenie porowatości, wzrost gęstości i twardości. Warunkiem jest właściwy dobór rodzaju i ilości do określonego typu tworzywa oraz charakteru procesu (spiekanie-konsolidacja, spiekanie reakcyjne).

Takich kryteriów nie spełniają pigmenty ceramiczne, mimo że proces ich wytwarzania zachodzi poprzez etap spiekania reakcyjnego. W przypadku syntezy pigmentów ceramicznych występują reakcje zachodzące z udziałem faz stałych, prowadzące do barwnej struktury krystalicznej o zaplanowanym składzie fazowym, zapewniającym odporność na wpływ środowiska chemicznego i jednocześnie zwykle wysokiej temperatury, której poddawany jest produkt zdyspergowany w szklawie, masie lub emalii. W odróżnieniu od tworzyw monolitycznych mniejsze znaczenie ma tu mikrostruktura, a duża porowatość jest zaletą, gdyż produkt syntezy poddawany jest mieleniu. Wytwarzanie pigmentów ceramicznych nie jest więc typowym spiekaniem reakcyjnym, stanowi natomiast dobry przykład dla przedstawienia wpływu mineralizatorów na reakcje zachodzące z udziałem faz stałych, co jest jednym z etapów spiekania reakcyjnego tworzyw ceramicznych.

Przykłady przytoczone w artykule dowodzą znaczącej roli: aktywatorów, modyfikatorów i mineralizatorów w procesach (szeroko pojętego) spiekania oraz świadczą o ich specyficznych właściwościach, co, w zależności od rodzaju i ilości, ma zróżnicowany wpływ na przebieg procesu oraz przejawia się w kształtowaniu wybranych tylko właściwości spiekanych tworzyw i wyrobów ceramicznych*.

Literatura

- [1] Wojciechowski K., Lach R., Buczek M.M., *Konsolidacja proszków tlenku glinu z wykorzystaniem reakcji hydrolizy azotku glinu*, „Materiały Ceramiczne” 2015, Vol. 67, nr 4, s. 400–406.
- [2] Guzman I.Ja., *Reakcionoe spekanie v technologii keramiki i ogneuporov*, „Steklo i Keramika” 1985, nr 6, s. 16–18.
- [3] Kleinrok D., Paszkiewicz Z., Stobierska E., *Warunki otrzymywania i zastosowanie barwników ceramicznych*, „Szkło i Ceramika” 1980, nr 10, s. 264–269.
- [4] Trojan M., Šolc Z., *Zirkonove Keramické pigmenty II*, „Sklář a Keramik“ 1990, Vol. 40, No. 1, s. 351–357.
- [5] Dziubak C., *Minerały syntetyczne do barwienia wyrobów ceramicznych*, „Ceramika” 2000, nr 60, s. 383–387.
- [6] Tumanov S.G., *Novye puti sinteza i klasifikaci keramičeskich pigmentom*, „Steklo i Keramika” 1967, nr 6, s. 33–36.
- [7] Burgyan A., *Characterization and identyfikation of the mixed metal oxides and Ceramic Pigments Manufactured in the U. S.*, „Interceram” 1968, Vol. 28, No. 1, s. 30–34.
- [8] Dziubak C., Gebel R., Gasiński A., *Rozdrobnienie pigmentów a barwa szklaw ceramicznych*, „Szkło i Ceramika” 2004, nr 2, s. 18–22.

* Praca została sfinansowana ze środków na badania własne.

- [9] D z i u b a k C., *Specyficzne właściwości mineralizatorów*, „Szkło i Ceramika” 2006, nr 6, s. 10–15.
- [10] B u d n i k o v P.P., G i n s t l i n g A.M., *Kilka uwag o badaniach nad mineralizatorami*, „Cement, Wapno, Gips” 1955, nr 4, s. 69–74.
- [11] D z i u b a k C., *Dodatki modyfikujące i zanieczyszczenia surowcowe w syntezie pigmentów cyrkonowych*, „Szkło i Ceramika” 2006, nr 5, s. 3–8.
- [12] D z i u b a k C., *Mineralizatory i modyfikatory barwy pigmentów ceramicznych*, „Ceramika” 2005, Vol. 91, s. 905–912.
- [13] D z i u b a k C., T a ż b i e r s k i P., *Tworzywo korundowe modyfikowane związkami ceru*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2015, nr 20, s. 7–22.
- [14] D z i u b a k C., *Wysokoglinowe tworzywo o obniżonej temperaturze spiekania, modyfikowane dwutlenkiem ceru*, „Materiały Ceramiczne” 2015, Vol. 67, nr 1, s. 21–26.
- [15] T o m a s z e w s k i H., *Effects of Cr_2O_3 addition on the sintering and mechanical properties of Al_2O_3* , „Szkło i Ceramika” 1983, nr 1, s. 1–5.
- [16] K r a s i l ’ n i k o v V.V., S i r o t a V.V., I v a n o v A.S., K o z l o v a L.N., L u k ’ j a n o v a O.A., I v a n i s s e n k o V.V., *Issledovanie struktury keramiki na osnove Si_3N_4 s dobavkami Al_2O_3 i Y_2O_3* , „Steklo i Keramika” 2014, nr 1, s. 17–19.
- [17] D e r e ń J., H a b e r J., P a m p u c h R., *Chemia ciała stałego*, PWN, Warszawa 1975.
- [18] B u d n i k o v P.P., G i n s t l i n g A.M., *Reakcii w smesach tverdykh veshchestv*, G.I.L., Moskva 1988.
- [19] S c h m a l z r i e d H., *Reakcje w stanie stałym*, PWN, Warszawa 1978.
- [20] R z e s z o t a r s k a J., R a n a c h o w s k i J., *Porównanie spiekania ceramiki konwencjonalnej i nanostrukturalnej*, „Szkło i Ceramika” 2000, nr 3, s. 7–13.
- [21] H a b e r k o K., *Characteristics and sintering behaviour of zirconia ultrafine powders*, „Ceramurgia International” 1979, Vol. 5, No. 4, s. 148–154.
- [22] Z i e m n i c k a M., S t o b i e r s k i L., *Spiekanie h-BN aktywowane dodatkami tlenkowymi*, „Ceramika” 2006, Vol. 96, s. 391–398.
- [23] B e r r y K.A., H a r m e r M.P., *Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al_2O_3* , „Journal of the American Ceramic Society” 1986, Vol. 69, No. 2, s. 143–149.
- [24] R ą c z k a M., G ó r n y G., S t o b i e r s k i L., *Analiza mikrostruktury spieków SiC o zmiennej zawartości węgla dodawanego jako aktywatora spiekania*, „Szkło i Ceramika” 1999, nr 1, s. 26–28.
- [25] V e r e š č a g i n V.I., P l e t n e v P.M., Š i l ’ c i n a A.D., *Vlijanie dobavok-aktivatorov spekanija na mineralizaciju $\alpha-Al_2O_3$* , „Ogneupory” 1979, nr 6, s. 50–53.
- [26] B a s t R., *Dodatki w przemyśle ceramicznym – przegląd*, „Ceramika” 2000, Vol. 60, s. 131–137.
- [27] E r m e r E., *Badania nad spiekaniem azotku krzemu*, „Ceramika” 2006, Vol. 96, s. 147–154.
- [28] E r m e r E., *Wpływ aktywatora CaO na spiekanie azotku krzemu*, „Ceramika” 2006, Vol. 96, s. 155–162.

- [29] S l j u s a r' O.A., U v a r o v V.M., *Smačivanie tvrdoj poverchnosti rastvorami modifitsirujuščich dobavok*, „Steklo i Keramika” 2014, nr 4, s. 36–38.
- [30] S t e m p k o w s k a A., I z a k P., B o r t e l E., K o c h a n o w s k i A., *Właściwości reologiczne ceramicznych zawieszin żelowych na bazie monomerów niejonowych*, „Szkło i Ceramika” 2007, nr 3, s. 27–30.
- [31] R u t k o w s k i P., G ó r n y G., G ó r a S., *Spiekanie tworzyw B_4C z dodatkami TiB_2 , TiC lub TiN* , „Materiały Ceramiczne” 2014, Vol. 66, nr 2, s. 156–164.
- [32] S z c z e r b a J., Ś n i e ż e k E., M a d e j D., P r o r o k R., *Wpływ jonów Fe^{3+} na syntezę cyrkonianu wapnia*, „Materiały Ceramiczne” 2011, Vol. 63, nr 4, s. 786–792.
- [33] G u t i é r r e z - L ó p e z J., L e v e n f e l d B., V á r e z A., P a s t o r J.Y., C a ñ a d a s I., R o d r í g u e z J., *Study of the densification, mechanical and magnetic properties of Ni–Zn ferrites sintered a solar furnace*, „Ceramics International” 2015, No. 41, s. 6534–6541.
- [34] D z i u b a k C., T a ź b i e r s k i P., Z a w a d z k i J., B o g a c k i J., *Wstępne wyniki wytwarzania proppantów o właściwościach magnetycznych z wykorzystaniem metod ceramicznych*, „Szkło i Ceramika” 2016, nr 6, s. 18–22.
- [35] O r l o v a R.G., B e š e n c e v V.D., M o r o z I.Ch., M i r o n o v a A.F., *Sniženie temperatury spekanija glinoëmistogo farfora v prisutstvii mineralizatorov*, „Steklo i Keramika” 1989, nr 11, s. 20–22.
- [36] D z i u b a k C., *Pigmenty ceramiczne – wytwarzanie i stosowanie*, Wydawnictwo Instytut Śląski, Opole–Warszawa 2016.
- [37] G h o s h A., D a s S.K., B i s w a s J.R., T r i p a t h i H.S., B a n e r j e e G., *The effect of ZnO addition on the densification and properties of magnesium aluminate spinel*, „Ceramics International” 2000, No. 26, s. 605–608.
- [38] P a m p u c h R., *Spiekanie rzeczywistych proszków i ich wyprasek*, [w:] *Materiały V Sympozjum Ceramiki, Serock 1984*, SliTPMB, [Warszwa] 1984.
- [39] L ö c s e i B.P., *The Role of Mineralizers in Some processes of Silicate Chemistry*, „Interceram” 1980, No. 3, s. 392–397.
- [40] K h a n M., S c h e j b a l F., *Some Aspects for Color Measurement in Ceramic*, „Interceram” 1982, No. 1, s. 17–20.
- [41] W r i g h t W.D., *The C.I.E. System of Colorimetry as an Industrial Tool*, „Die Farbe” 1970, Vol. 19, No. 16, s. 23–26.
- [42] K h a n M., *A Brief Summary of Ceramic Stain. Test Methods and Applications*, „Interceram” 1998, Vol. 47, No. 5, s. 299–302.
- [43] D z i u b a k C., *Rola mineralizatorów w procesie wytwarzania pigmentów ceramicznych*, „Szkło i Ceramika” 2004, nr 5, s. 8–11.
- [44] E r m e r E., *Dobór środków ułatwiających zagęszczanie proszków Si_3N_4* , „Materiały Ceramiczne” 2009, Vol. 61, nr 2, s. 102–106.
- [45] Z y c h Ł., H a b e r k o K., B u ć k o M.M., R u t k o w s k i P., T r y b a l s k a B., P i e k a r c z y k J., L a c h R., *Wpływ nanometrycznych cząstek tlenku cyrkonu na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne spieków tlenku glinu*, „Materiały Ceramiczne” 2008, Vol. 60, nr 4, s. 254–257.

- [46] Pereira S.R., Sepulveda P., Pandafelli V.C., *Liquid-Phase Sintering of High-Alumina Composites: Mechanical and Thermomechanical Characterisation*, „Interceram” 1999, Vol 48, No. 4, s. 238–245.
- [47] Kovatschev I.T., *Möglichkeiten zur Erniedrigung der Sintertemperatur von Oxidkeramik*, „Berichte Deutschen Keramischen Gesellschaft” 1976, Vol. 53, Nr. 8, s. 223–224.
- [48] Sathiyakumar M., Gnanam F.D., *Influence of MnO and TiO₂ additive on density, microstructure and mechanical properties of Al₂O₃*, „Ceramic International” 2002, Vol. 28, s. 195–200.
- [49] Berry K.A., Harmer M.P., *Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al₂O₃*, „Journal of the American Ceramic Society” 1986, Vol. 69, No. 2, s. 143–149.
- [50] Strachowski T., *Otrzymywanie i właściwości nanoprošków tlenku cynku. Cz. 3: Hydrotermalna synteza nanotlenku cynku domieszkowanego jonami Al³⁺*, „Szkło i Ceramika” 2012, nr 6, s. 24–29.
- [51] Jaegermann Z., Wiśniewski Z., Tymowicz-Grzyb P., Ciołek L., Taźbierski P., Pęczkowski P., *Wstępne badania wpływu dodatku LiF i SiO₂ na właściwości ceramiki cyrkonowej*, „Szkło i Ceramika” 2016, nr 2, s. 6–11.
- [52] Sopiccka-Lizer M., *Badania wpływu Y₂O₃ na stabilność wysokotemperaturową β-sialonu pochodzącego z redukcji karbotermicznej*, „Szkło i Ceramika” 1998, nr 2, s. 12–19.
- [53] Gubernat A., Stobierski L., Łabaj P., *Wpływ tlenków aktywujących na spiekalność, mikrostrukturę i właściwości tworzyw węglik krzemu*, „Ceramika” 2005, Vol. 91, s. 371–378.
- [54] Gubernat A., Stobierski L., *Tworzywa z węglik krzemu spiekane z aktywatorami tlenkowymi*, „Ceramika” 2004, Vol. 84, s. 239–246.
- [55] Ermer E., Ptak W., Stobierski L., Jastrzębski W., *Analiza strukturalna spieków węglik krzemu dotowanych borem*, „Ceramika” 2001, Vol. 66, s. 670–677.
- [56] Gubernat A., Stobierski L., Grabowski G., *Mikrostruktura i właściwości mechaniczne tworzyw z węglik krzemu*, „Ceramika” 2006, Vol. 96, s. 205–215.
- [57] Gubernat A., Stobierski L., *Kinetyka izotermicznego spiekania węglik krzemu*, „Ceramika” 2001, Vol. 66, s. 691–701.
- [58] Gubernat A., Stobierski L., *Kształtowanie mikrostruktury tworzyw kowalencyjnych na przykładzie węglik krzemu*, „Ceramika” 2000, Vol. 60, s. 315–320.
- [59] Stobierski L., *Ceramika węglkowa*, „Ceramika” 2005, Vol. 91, s. 71–84.
- [60] Pyda W., Trzepla M., Pyda A., Morgiel J., Moskała N., Bućko M.M., *Wpływ mineralizatorów na morfologię hydrotermalnych nanoprošków cyrkonowych*, „Ceramika” 2006, Vol. 96, s. 443–450.
- [61] Awgustinik A.I., *O mineralizatorach w technologii krzemianów*, „Szkło i Ceramika” 1961, nr 9, s. 266–269.
- [62] Dziubak C., *Cyrkonowy pigment prazeodymowy do barwienia szkliv ceramicznych*, „Materiały Ceramiczne” 2011, Vol. 63, nr 4, s. 731–735.
- [63] Dziubak C., *Wpływ warunków wypalania na wybrane właściwości ekologicznego pigmentu cyrkonowo-żelazowego*, „Szkło i Ceramika” 2010, nr 2, s. 2–7.

- [64] Dziubak C., Nowy, ekologiczny, ceramiczny pigment cyrkonowo-żelazowy, Spr. woźd. nie ISCMOIB, 2009 (niepublikowane).
- [65] Dziubak C., Gasiński A., *Wpływ ilościowego składu mineralizatorów na właściwości struktury krystalicznej niebieskiego pigmentu cyrkonowo-wanadowego*, „Szkło i Ceramika” 2007, nr 3, s. 12–18.
- [66] Pišč I.V., Maslennikova G.N., *Keramičeskie pigmenty*, Vyšejšaja Škola, Minsk 1987.
- [67] Wildblood N.C., *Fluorin in Ceramic Colors*, „Journal British Ceramic Society” 1973, Vol. 72, No. 1, s. 31–33.
- [68] Ocaña M., Caballero A., Gonzales-Elipe A.R., Tartaj P., Serena C.J., Merino R.I., *The Effects of the NaF Flux on the Oxidation State and Localisation of Praseodymium in Pr-doped Zircon Pigments*, „Journal of the European Ceramic Society” 1999, No. 19, s. 641–648.
- [69] Matkovich V.I., Corbett P.M., *Formation of Zircon from Zirconium Dioxide and Silicon Dioxide in the Presence of Vanadium Pentoxide*, „Journal of the American Ceramic Society” 1961, Vol. 44, No. 3, s. 128–130.
- [70] Zawila J., Rybicka-Łada J., *Rola H₂O w procesie topienia i klarowania szkieł*, „Szkło i Ceramika” 2011, nr 6, s. 35–38.
- [71] Dziubak C., Optymalizacja procesu wytwarzania żółtego pigmentu prazeodymowego i wdrożenie technologii do produkcji, Sprawozdanie ISiC, 2001 (niepublikowane).
- [72] Dziubak C., *Fizykochemiczne podstawy syntezy ceramicznych pigmentów cyrkonowych*, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 2012.
- [73] Pišč I.V., Rotman T.I., Romanenko Z.A., Chojnovskaja E.N., *Vlijanie mineralizatorov na fiziko-chemičeskie svojstva pigmentov*, „Steklo i Keramika” 1987, nr 4, s. 23–24.
- [74] Llusar M., Vicent J.B., Badenes J., Tena M.A., Monrós G., *Environmental Optimisation of Blue Vanadium Zircon Ceramic Pigment*, „Journal of the European Ceramic Society” 1999, No. 19, s. 2647–2657.
- [75] Dziubak C., Gasiński A., *Wpływ ilościowo-jakościowego składu mineralizatorów na właściwości struktury krystalicznej niebieskiego pigmentu cyrkonowo-wanadowego*, „Szkło i Ceramika” 2007, nr 3, s. 12–18.
- [76] Trojan M., Šolc Z., Kuchler M., *Mineralizační účinky halogenidů alkalických kovů při syntéze ZrSiO₄*, „Silikáty” 1985, No. 29, s. 125–131.
- [77] Bondioli F., Leonelli C., Manfredini T., LaCourse W.C., *Study of the Reactivity of Zircon Pigments in Glass Matrix*, „Ceramic English Science Processing” 2000, Vol. 21, No. 2, s. 9–14.
- [78] Earl D.A., Clark D.E., *Effects of Glass Frit Oxides on Crystallization and Zircon Pigment Dissolution in Whitewave Coatings*, „Journal of the American Ceramic Society” 2000, Vol. 83, No. 9, s. 2170–2176.
- [79] Dziubak C., Wpływ wybranych kationów alkalicznych na barwę pigmentu ceramicznego o strukturze uwarowitu, Politechnika Warszawska, Warszawa 1990, rozprawa doktorska.
- [80] Dziubak C., Wpływ metali alkalicznych i związanych z nimi grup anionowych na wynik syntezy barwnika „zieleń Wiktoria”, Sprawozdanie ISiC, 1989 (niepublikowane).

- [81] D z i u b a k C., *Wpływ wybranych parametrów technologicznych na jakość pigmentów ceramicznych*, „Materiały Ceramiczne” 2016, Vol. 68, nr 4, s.4–8.
- [82] D z i u b a k C., *Nieorganiczne pigmenty inkluzyjne*, „Szkło i Ceramika” 2005, nr 2, s. 2–5.
- [83] T r o j a n M., *Oranżowy keramický pigment typu $ZrSiO_4-Cd(S,Se)$* , „Sborník Vedeckých Praci. Scientific Papers” 1986, No. 49, s. 251–269.
- [84] B e r r y F.J., E a d o n D., H o l l o w a y J., S m a r t L.E., *Iron-doped zircon: the mechanism of formation*, „Journal of Materials Science” 1999, No. 34, s. 3631–3638.
- [85] L a m b i e s L a v i l l a V., R i n c o n L o p e z J.M., *Study of Mechanism of Formation of Zircon-Cadmium Sulfoselenide Pigment*, „Transaction Journal British Ceramic Society” 1981, No. 3, s. 105–108.
- [86] D z i u b a k C., *Ekologiczny pigment cyrkonowo-żelazowy*, „Materiały Ceramiczne” 2008, Vol. 60, nr 4, s. 149–152.
- [87] T u r n o v e c I., B e r a n k o v a J., *Wpływ dodatku fluorków na termiczne właściwości kaolinu*, „Szkło i Ceramika” 1975, nr 4, s. 111–114.
- [88] D j a t o v a E.M., M i n e n k o v a G.Ja., K o l o n t a e v a T.V., *Intensyfikacja spekanija mullitno-kordieritovoj keramiki s primenenem mineralizatorov*, „Steklo i Keramika” 2000, nr 12, s. 24–27.
- [89] E v s t r o p ' e v S.K., S m i r n o v A.N., Š a r y p i n V.V., *Nanorazmernaja spekajuščaja dobavka na osnove B_2O_3 dlja polučenija keramiki iz aljumomagnevoj špineli*, „Steklo i Keramika” 2014, nr 7, s. 16–20.
- [90] P i s h c h I.V., M a s l e n n i k o v a G.N., P o d b o l o t o v K.B., K a r i z n a Y u.A., B e l y a k o v i c h I.V., *Silica Based Pigments*, „Glass and Ceramics” 2011, Vol. 68, No. 3/4, s. 71–75.
- [91] M a r i n o v a Y., H o h e m b e r g e r J.M., C o r d o n c i l l o E., E s c r i b a n o P., C a r d a J.B., *Study of solid solutions with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments*, „Journal of the European Ceramic Society” 2003, No. 23, s. 213–220.
- [92] S e a b r i g h t C.A., *Pigments Jannes*, Brevet D'Invention C09c No. 1.281.456 République Française 1962 dec.
- [93] D z i u b a k C., *Wytwarzanie żółtego pigmentu baddeleitowego*, „Szkło i Ceramika” 2008, nr 3, s. 4–9.
- [94] D z i u b a k C., *Colour modifiers of zirconium-vanadium pigments on a ZrO_2 basis*, „Materials Science-Poland” 2012, Vol. 30, No. 4, s. 398–405.
- [95] M u n o z R., M a s ó N., J u l i á n B., M á r q u e z F., B e l t r á n H., E s c r i b a n o P., C o r d o n c i l l o E., *Environmental study of $Cr_2O_3-Al_2O_3$ green ceramic pigment synthesis*, „Journal of the European Ceramic Society” 2004, No. 24, s. 2087–2094.
- [96] S h e J., M e c h n i c k P., S c h m ü c k e r M., S c h n e i d e r H., *Reaction-bonding behaviour of mullite ceramics with Y_2O_3 addition*, „Journal of the European Ceramic Society” 2002, No. 22, s. 323–328.
- [97] D z i u b a k C., R y b i c k a - Ł a d a J., T a ź b i e r s k i P., *Kryteria doboru surowców do procesu wytwarzania proppantów*, „Materiały Ceramiczne 2015, Vol. 67, nr 4, s. 426–429.

- [98] Mansmann M., Volker W., Drave H., Rodi F., Verfahren zur Herstellung von verbesserten Chrom-Rutilpigmenten, Bayer Ag. Leverkusen 1977, Pat. No DT 26 05 651 A 1 C09 1/36.
- [99] Moreau S., Gervais M., Douy A., *Preparation and characterization of metastable ZrO_2/Al_2O_3 solid solution*, „Key Engineering Materials” 1997, Vol. 132/136, s. 105–108.
- [100] Kriven W.M., *Possible Alternative Transformation Tougheners to Zirconia: Crystallographic Aspects*, „Journal of the American Ceramic Society” 1988, Vol. 71, No. 12, s. 1021–1030.
- [101] Howard Ch.J., Hunter B.A., *Oxygen Position and Bond Lengths from Lattice Parameters in Tetragonal Zirconias*, „Journal of the American Ceramic Society” 1998, Vol. 81, No. 1, s. 241–243.
- [102] Sirotka V.V., Ivanisenko V.V., Glucharreva N.A., Pavlenko I.A., *Osobennosti gidrotermal'noy sinteza nanorazmernogo poroška $(Zr_{1-x}Y_x)O_y$* , „Steklo i Kera-mika” 2014, nr 2, s. 16–18.
- [103] Messing G.I., Kumagai M., *Low-Temperature Sintering of Seeded Sol-Gel-Derived, ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 Composites*, „Journal of the American Ceramic Society” 1989, Vol. 72, No. 1, s. 40–44.
- [104] Torres F.J., Amigó J.M., Alarcón J., *Rietveld Refinement of Tetragonal V^{4+} - ZrO_2 Solid Solution Obtained from Gels by X-ray Powder Diffraction*, „Journal of Solid State Chemistry” 2002, Vol. 163, s. 33–36.
- [105] Tomaszewski H., *Odporna na pękanie ceramika korundowa*, „Ceramika. Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica” 1990, z. 59.
- [106] Andrzejuk M., Mikrostruktura i właściwości kompozytu na bazie ceramiki ZrO_2 do zastosowań stomatologicznych, Warszawa 2009, rozprawa doktorska.
- [107] Dziuba C., *Tworzywo korundowe na wyroby odporne na szok cieplny*, „Szkło i Ceramika” 2010, nr 6, s. 8–13.
- [108] Tomaszewski H., *Zjawiska wzmacniania w układzie Al_2O_3 - ZrO_2* , „Inżynieria Materiałowa” 1986, nr 2, s. 41–48.
- [109] Dziuba C., Opracowanie technologii wytwarzania wysokotemperaturowego materiału ceramicznego odpornego na szoki termiczne do temperatury 1000°C, Sprawozdanie ICiMB, 2010 (niepublikowane).
- [110] Shi Z.M., Bai X., Wang X.F., *Ce^{4+} -modified cordierite ceramics*, „Ceramics International” 2006, No. 32, s. 723–726.
- [111] Chaudhuri S.P., *Influence of Mineralizers on the Constitution of Hard Porcelain: II, Microstructures*, „Ceramic Bulletin” 1974, Vol. 53, No. 3, s. 251–254.
- [112] Pajakoff S., Vendl A., Banik G., *Zirconium Silicate Based High Temperature Pigments*, „Interceram” 1980, No. 4, s. 488–489.
- [113] Trojan M., *Synthesis of a Green-Blue Zirconium Silicate Pigments*, „Dyes and Pigment” 1990, No. 14, s. 9–22.
- [114] Montoya N., Herrera G., Alarcón J., *Synthesis and characterization of praseodymium-containing $ZrSiO_4$ solid solution from gels*, „Ceramics International” 2011, Vol. 37, No. 8, s. 3609–3616.

[115] T r o j a n M., *Synthesis of a pink Zircon Pigment*, „Dyes and Pigment” 1988, No. 5, s. 329–342.

[116] T r o j a n M., *Nove zirkonove pigmenty pripravovane z mineralu cyrkonu*, „Praci Vysoká Škola Chemická Pardubice” 1989, No. 53, s. 235–254.

[117] D z i u b a k C., *Technologia barwników tytanowych. Atestacja barwników o strukturze rutylu i innych strukturach*, Sprawozdanie ISiC, 1986 (niepublikowane).

CECYLIA DZIUBAK

INTENSIFICATION OF CERAMIC MATERIALS SINTERING PROCESS – OVERVIEW

Keywords: sintering, sintering efficiency, activators,, mineralizers, modifiers.

The pursuit of manufacturing high quality material and ceramic products in sintering process at relatively low temperatures requires the use of activating additives. Small amounts of these non-organic additives, called activators, mineralizers and modifiers have influence on the sintering process, sometimes resulting in lowering the temperature, and by modifying or shaping the microstructure they determine the quality parameters of the material. The technological process involves also the use of organic additives (binders, plasticizers) that have indirect impact on sintering efficiency.

Presented examples of various activating additives indicate that one and the same compound can perform different functions, depending on the chemical composition of sintered raw material set, the temperature used and the process characteristics (consolidation, reaction sintering, free, and pressure). This proves that the division into activators, mineralizers and modifiers used in the publication is not unequivocal and relates only to certain group of compounds.

In addition to the tried and tested examples as cited above, the activating additives should be selected quantitatively and qualitatively, according to the type of sintered raw material set and desired process efficiency.