

# Pigmenty perłowe do dekorowania wyrobów ceramicznych

DR HAB. CECYLIA DZIUBAK, PROF. ICIMB

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

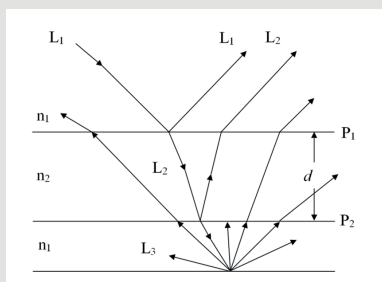
## 1. Wprowadzenie

Naturalne perły, muszle omułek jadalnych, rybie łuski, skrzydła owadów i minerały charakteryzuje wyjątkowy połysk, luminancja i opalizacja. Te niezwykle dekoracyjne zjawiska naturalne będące efektem biomineralizacji przezroczystych warstw węglanu wapnia i substancji białkowych różniących się współczynnikami załamania światła od dawna wzbudzały szczególne zainteresowania człowieka. Już w starożytności stosowano muszle i perły w celu uzyskania specjalnych efektów dekoracyjnych, lecz dopiero w XVII wieku, po tym jak francuski wytwórca różańców wyizolował esencję perłową z rybie łusek i wyprodukował z niej sztuczne perły, pojawiły się imitujące perły pigmenty syntetyczne o wielowarstwowej strukturze. Warstwy te o różnych współczynnikach odbicia i właściwościach absorpcyjnych powodują występowanie zjawisk interferencyjnych, czego konsekwencją jest swoisty brylantowy połysk i zabarwienie. Pigmenty charakteryzują się intensywną, interferencyjną barwą, dużą siłą krycia i odpornością na działanie promieniowania świetlnego i czynników atmosferycznych. Są nietoksyczne, a ich produkcja spełnia wymogi ochrony środowiska.

Syntetyczne pigmenty o połysku brylantowym i perłowym są używane do powierzchniowego dekorowania tworzyw sztucznych, sporządzania preparatów perłowych, opalizujących lub dających efekty metaliczne o wysokim połysku. Są stosowane jako: tusze drukarskie, kosmetyki, lakiery samochodowe oraz pigmenty i farby ceramiczne.

W wielowarstwowych układach występujących w płach lub materiałach opalizujących każda powierzchnia wytwarza odbicia cząstkowe. Po przejściu przez wiele warstw, w zależności od wymiarów warstw i różnic pomiędzy współczynnikami załamania  $n_1$ ,  $n_2$  następuje pozornie całkowite odbicie przy założeniu, że materiały są wystarczająco przezroczyste (rys. 1).

Na powierzchni podziału  $P_1$  pomiędzy dwiema warstwami o współczynnikach załamania  $n_1$  i  $n_2$  część promieniowania ( $L_1$ ) jest odbijana, część przepuszczana i załamana. Optyczne wrażenie dla pigmentów



Rys. 1. Schemat padania i odbicia światła w wielowarstwowym układzie w perłowych i opalizujących materiałach [1].

dr hab. Cecylia Dziubak, prof. ICIMB



Sekretarz naukowej w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badania wysokotemperaturowych procesów w fazie stałej, w szczególności syntezy pigmentów ceramicznych. Obecnie uczestniczy w realizacji projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, poświęconemu wytwarzaniu i badaniom nad propanami ceramicznymi o specjalnych właściwościach. e-mail: c.dziubak@icimb.pl

## STRESZCZENIE

Syntetyczne pigmenty perłowe naśladują efekty luminancji i opalizacji będące wynikiem biomineralizacji w świecie zwierzęcym, której przykładem są perły, muszle, rybie łuski, skrzydła owadów. Pigmenty te o połysku brylantowym i perłowym charakteryzują się dużą siłą krycia, stabilnością barwy i odpornością na działanie promieniowania świetlnego i czynników atmosferycznych. Pigmenty są nietoksyczne, a ich produkcja spełnia wymogi ochrony środowiska. Są używane do dekorowania tworzyw sztucznych, sporządzania preparatów perłowych, opalizujących lub dających efekty metaliczne o wysokim połysku, jako tusze drukarskie, kosmetyki, lakiery samochodowe oraz farby ceramiczne. Najbardziej rozpowszechnione są pigmenty perłowe na podłożu mikowym o niskim współczynniku załamania światła, mające co najmniej trzy warstwy dwóch materiałów o różnych współczynnikach załamania:  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ . Warstwy interferencyjne nanoszone są na podłożu mikowym w procesie chemicznym na mokro w wyniku hydrolyzy odpowiednich soli metali grup przejściowych. W procesie kalcynacji, w wyniku termicznych przemian związków hydroksylowych, na ziarnach miki następuje utrwalanie warstw interferencyjnych w postaci tlenków metali chromoforowych. Odporność termiczna dzięki odpowiednio dobranym parametrom procesu technologicznego stanowi kryterium stosowalności syntetycznych pigmentów perłowych w ceramice.

## SUMMARY

### Pearlescent pigments for ceramic products decoration

Synthetic pearlescent pigments imitate the effects of brightness and iridescence that is the result of biomineralization in the animal world, exemplified by pearls, shells, fish scales, and wings of insects. These pigment, with diamond and pearl gloss, have high coating capacity, colour stability and resistance to UV light and weathering. Pigments are non-toxic, and their production meets environmental requirements. They are used for plastics decoration, preparation of pearlescent preparations, iridescent or giving high gloss metallic effect, as printing inks, cosmetics, automotive paints and ceramic paints.

The most common pigments are pearlescent pigments on mica substrate with a low refraction index, having at least three layers of two materials with different refractive indices:  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ . Interference layers are applied to the mica substrate in wet chemical process as a result of hydrolysis of appropriate salts of metals from transition groups. In calcination process, as result of thermal changes of hydroxyl compounds, the interference layers are permanently deposited on mica platelets in form of chromophoric metals oxides.

Thermal resistance through appropriately selected parameters of the technological process is the criterion of applicability the synthetic pearl pigments in ceramics.

plytkowych o średnicy poniżej 5  $\mu\text{m}$  można opisać równaniem Fresnela:

$$R=f(n, k, \lambda, \alpha) \quad (1)$$

gdzie:  $n$  – współczynnik załamania światła,  $k$  – absorpcja,  $\lambda$  – długość fali,  $\alpha$  – kąt padania.

Esencja perłowa, zasadowy węglan ołowiu, tlenochlorek bizmutu, blaszkowaty tlenek żelaza(III), płatki tlenku tytanu(IV) zaliczane są do perłowych pigmentów bezpodkładowych. Drugą grupę stanowią pigmenty nośnikowe wytwarzane na podłożu mineralnym, jak minerały z gromady mik, płatki  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Największe znaczenie praktyczne, ponad 90% łącznej produkcji, mają perłowe pigmenty wytwarzane na podłożu, którym jest mika. Stosowane są też podłoża syntetyczne: płatkowy tlenek glinu, krzemionka, boro-krzemiany, których zaletą jest odpowiednie uziarnienie i grubość oraz równa, gładka powierzchnia. Na podłożu z miki nakładane są warstwy nieorganiczne z materiałów o różnej gęstości optycznej. W zależności od rodzaju warstwy interferencyjnej wyróżnia się trzy podstawowe grupy pigmentów mikowych: mika-dwutlenek tytanu (pigmenty tytanowe srebrne brylantowo-białe i interferencyjne-różnokolorowe), mika-tlenek żelaza (pigmenty o barwie metalicznej i czerwonej o zwiększonej sile krycia), mika-mieszanina zasadowych tlenków chromoforowych (złote i różnobarwne o silnym efekcie interferencyjnym i właściwościach kryjących).

Naturalna mika jest łatwo dostępnym, niedrogim, obojętnym chemicznie surowcem stosowanym najczęściej w syntezie pigmentów perłowych. Jest to grupa potasowo-glinowo-wodorotlenkowych minerałów, jak np. biotyt, flogopit, wermikulit o zróżnicowanym składzie chemicznym. Łatwo poddaje się obróbce mechanicznej i odpowiednio do struktury krystalicznej tworzy domeny łupliwe w postaci cienkich płatków o wymiarach w zakresie 5÷200  $\mu\text{m}$  i średniej grubości 200÷500 nm. W procesie wytwarzania pigmentów wykorzystywane są naturalne efekty interferencyjne miki [2–3].

Efekt połysku i barwa pigmentów zależy od składu chemicznego, ilościowego zanieczyszczenia minerału związkami żelaza, manganu i chromu, i związanej z tym jego barwy: jasnej, przezroczystej – muskowitu, czarnej – biotyty, lub zielonkawej i brązowej – flogopitu. Te naturalne właściwości barwiące mają znaczący wpływ na kolorystykę otrzymywanych pigmentów. Na podłożu jasnym uzyskuje się srebrzyste odcienie pigmentów, na ciemnym, flogopitowym – złote. Jony glinu i krzemu, a także jony chromoforowe migrujące z podłoża, podczas kalcynacji oddziałują na warstwy interferencyjne i poprzez zmianę właściwości powierzchni mają wpływ na kolorystykę pigmentu [4].

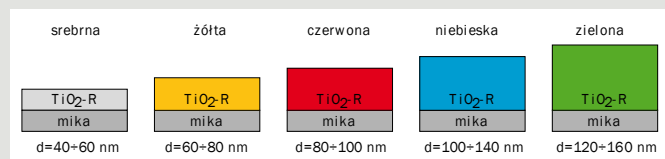
Ważnym kryterium jakościowym podłoża jest uziarnienie, kształt i wielkość blaszek miki oraz struktura powierzchni. Na drobniejszych cząstkach miki więcej światła rozprasza się na krawędziach, a to powoduje, że połysk ulega zmniejszeniu. Zwiększają się natomiast właściwości kryjące pigmentu. Domeny o zróżnicowanej grubości wpływają na osłabienie interferencji i powodują rozbielenie koloru.

Pigmenty perłowe na bazie miki występują zwykle w trzech przedziałach uziarnienia, od którego zależą ich właściwości dekoracyjne [5]:

- 10÷40  $\mu\text{m}$ ; perłowy połysk i niska siła krycia,
- 5÷25  $\mu\text{m}$ ; jedwabisty połysk, dobre krycie,
- <15  $\mu\text{m}$ ; atlasowy połysk, bardzo dobre krycie.

Połysk i swoiste zabarwienie pigmentów perłowych pochodzi od wielowarstwowej struktury tlenkowej naniesionej na płaskie mineralne podłoża i zależy od rodzaju, grubości oraz wzajemnego położenia tych warstw. Najkorzystniej, kiedy warstwy są ułożone według wzrastających wartości współczynników załamania światła. Cienkie płytki o grubości około 500 nm z materiału o niskim współczynniku załamania (mika, krzemionka, tlenek glinu, szkło) są pokrywane dobrze zdyspergowanymi tlenkami metali, jak:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  o grubości warstwy 50÷150 nm. Warstwa interferencyjna leżąca

bezpośrednio na micy powinna mieć niewielką grubość, np. 0,1÷25 nm. Pozostałe warstwy mają grubość w granicach 20÷200 nm. Nie ma w tym względzie ograniczeń, natomiast ma to związek z odcieniem i barwą. Dla pigmentów perłowych optymalną strukturę stanowią co najmniej trzy warstwy dwóch materiałów o różnych współczynnikach załamania światła, np.  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$ . Z grubością drugiej warstwy  $\text{TiO}_2$  związana jest barwa (rys. 2).



Rys. 2. Poglądowe przedstawienie efektów zdobniczych tytanowych pigmentów perłowych.

Kombinacje różnych kolejności i grubości warstw tlenkowych stwarzają możliwość uzyskania szerokiej palety barw pigmentów o różnym odcieniu, nasyceniu i sile krycia.

W przypadku pigmentów perłowych przeznaczonych do dekorowania wyrobów ceramicznych na równi z walorami estetycznymi ważną właściwością jest trwałość termiczna wymagana dla zakresu temperatury od 850°C do 1000°C.

## 2. Prowadzenie badań, metody badawcze

Do badania procesu wytwarzania takich pigmentów zastosowano następujący cykl badawczy:

- badanie jakości i dobór podłoża mikowego;
- nakładanie warstwy tytanowej na podłoża;
- aktywowanie podłoża;
- utrwalanie warstw tlenkowych na podłożu w procesie termicznym;
- badanie barwy i połysku pigmentów oraz badanie ich właściwości aplikacyjnych.

Badanie trwałości termicznej surowców mikowych jako podłoża wykonano posługując się analizą termogravimetryczną w zakresie temperatur 20÷1200°C, na podstawie której wyznaczano temperatury dehydratacji oraz obszary stabilności temperaturowej tego podłoża jako warunku jakościowego pigmentów przeznaczonych do dekorowania tworzyw ceramicznych wypalanych w wysokich temperaturach.

Warstwy interferencyjne (tlenkowe) nakładano na podłoża na mokro w temperaturze 20÷95°C z wykorzystaniem metod hydrolizy chemicznej i reakcji współstrącenia, po czym następowała kalcynacja w celu dehydroksylacji wodorotlenków i utrwalenia warstw tlenkowych na tym podłożu. Do identyfikacji tych warstw wykorzystano rentgenowską analizę fazową XRD. Do oznaczenia warstwy tytanowej wykorzystano refleksy: rutylu przy kącie 27,5 2 $\theta$ , anatazu przy kącie 25,4 2 $\theta$ . Przez porównanie pola powierzchni i intensywności wybranych refleksów oceniano stopień pokrycia podłoża w zależności od zastosowanych warunków chemicznego procesu tytanowania. W przypadku nakładania tlenku cyny(IV) wyznacznikiem był refleks przy kącie 26,6, 34,0 2 $\theta$  oraz 51,9 2 $\theta$ , a tlenku żelaza(III) – refleks 33,2 2 $\theta$ .

Jakość i grubość warstw interferencyjnych i chromoforowych naniesionych w procesie chemicznym oceniano na podstawie obserwacji mikroskopowych (SEM).

Pigmenty perłowe, w odróżnieniu od innych środków barwiących, charakteryzują się dwojakim rodzajem zdolności dekoracyjnych: barwą i połyskiem, które uwidoczniają się tak w stanie „surowym” pigmentów proszkowych, jak i po zdyspergowaniu ich w odpowiednim medium: żywicy, lakiery bezbarwnym lub w szklawie, które następnie jest poddawane wypalaniu. Dlatego dla pigmentów

proszkowych oraz dekoracji farbowych utrwalanych na wyrobach ceramicznych prowadzono badanie połysku i barwy. Dla specjalnie przygotowanych reprezentatywnych próbek pomiarowych zastosowano standardowe metody pomiarowe opracowane i sprawdzone dla drobnociągnionych, pylistych materiałów o regularnym pokroju ziaren charakterystycznych dla pigmentów nieorganicznych.

Pigmenty proszkowe dyspergowano w lakierze bezbarwnym w proporcji wagowej 1:3, a następnie rozprowadzono w postaci cienkiej warstwy na szklanym podłożu, co dawało ułożenie ziaren pigmentu na równej powierzchni równoległej względem siebie. Czas suszenia próbek wynosił 8÷12 godzin, po czym wykonywano pomiary. Dla ostatecznej oceny połysku i barwy pigmentów wykonano aplikacje farb ceramicznych na wyrobach porcelanowych. Wzorniki dekoracji z farb wykonanych z pigmentu, topnika i zaprawiacza nanoszono na płaski wyrób porcelanowy przez sito z siatką 77T i 49T, a następnie wypalano w temperaturze 820÷860°C w cyklu 27-minutowym. Selekcjonowano pigmenty o następującym zakresie rozdrobnienia: 125÷63 µm, < 63 µm, co było uwarunkowane prześwietem oczka siatki 77T i 49T stosowanej do nanoszenia dekoracji na płaską szklioną powierzchnię ceramiczną.

Pomiar barwy pigmentów perłowych wykonano za pomocą spektrofotometru Miniscan XE f-my Hunterlab przez wyznaczenie parametrów barwy  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  które w systemie CIELab oznaczają:  $L^*$  – jasność, jaskrawość;  $a^*$  dodatnie – udział barwy czerwonej,  $a^*$  ujemne – zielonej;  $b^*$  dodatnie – udział barwy żółtej,  $b^*$  ujemne – niebieskiej. W zależności od potrzeb wyznaczano chromatyczność  $C^*_{ab}$  na podstawie wzoru:  $C^*_{ab} = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$ . Interpretację wyników odnieszono do próbek o jednakowym zakresie ziarnowym.

Do pomiaru połysku pigmentów zastosowano reflektometr typu micro-glass-60 (do pomiaru połysku pokryć lakierowanych, tworzyw sztucznych, papierów itp. materiałów) działający na zasadzie pomiaru światła odbitego od próbki, które pada na nią pod ściśle określonym kątem. Zastosowano geometrię 45° zgodnie z wymaganiami odpowiednich norm dotyczących pomiarów ceramiki i porcelany [6, 7].

### 3. Eksperyment, wyniki badań

#### 3.1. Podłoże mikowe

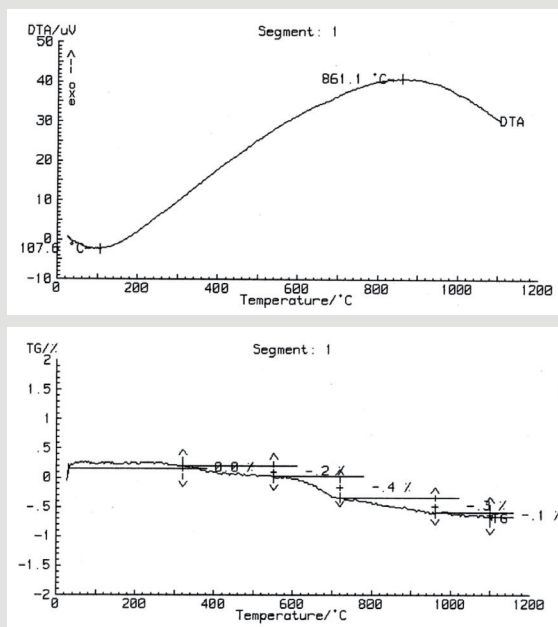
Trwałość termiczna zastosowanego podłoża jest jednym z ważniejszych parametrów jakościowych pigmentów perłowych decydującym o ich przydatności do dekorowania wyrobów ceramicznych. W pigmentach perłowych co najmniej dwukrotne działanie temperatury powoduje dehydroksylację podłoża mikowego, która w zależności od rodzaju surowca ma inny zakres temperaturowy. Produkty rozkładu (skaleń potasowy, tlenek glinu) mają negatywny wpływ na właściwości pigmentu przeznaczonego do preparacji farby ceramicznej. Powodują wzrost rozproszenia światła na granicy ziarno-szklivo, sprzyjają zmętnieniu szkliva i zanikaniu perłowego efektu [4].

Do prac badawczych wykorzystano flogopit, biotyt i wermikulit, z których biotyt wykazał największą trwałość termiczną, co potwierdziła analiza termiczna (rys. 3).

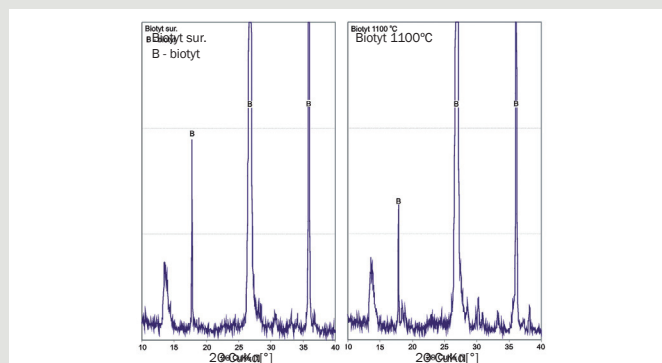
Termogram biotyту świadczy o dobrej odporności termicznej surowca. W badanym zakresie temperatury 20÷1150°C nie występują wyraźne efekty cieplne, a całkowity ubytek masy wynoszący zaledwie 0,8% wag. występuje w zakresie temperatur 530÷720°C i w temperaturze 861,1°C. Analiza rentgenowska potwierdza brak zmian struktury minerału w zakresie temperatur 20–1100°C (rys. 4) i wskazuje na możliwość zastosowania go z pozytywnym skutkiem jako podłoże dla perłowych pigmentów ceramicznych.

#### 3.2. Nanoszenie warstwy tytanowej

Na powierzchnię podłoża nakładane są hydroksylowe związki tytanu metodą: zol-żel, osadzania wiązki jonów, napyłania reaktywnego i magneutronowego, hydrolizy soli tytanu, które w procesie kalcynacji ulegają

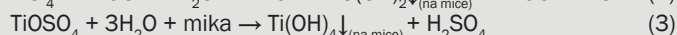
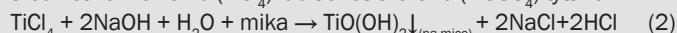


Rys. 3. Krzywe analizy termicznej biotyту [3].



Rys. 4. Dyfraktogramy biotyту surowego i po przepaźeniu w temperaturze 1100°C [3].

dehydroksylacji [8]. W badaniach warstwy tytanowe nanoszono za pośrednictwem chlorku ( $TiCl_4$ ) lub tlenosiarczanu ( $TiOSO_4$ ) tytanu:



Niezależnie od rodzaju związku warstwę tytanową nakładano na podłoże mikowe na dwa sposoby: bezpośrednio na podłoże oraz na podłoże uprzednio pokryte warstwą aktywatora. Nakładanie warstw tytanowych przeprowadzono w temperaturze 50÷95°C, przez strącenie na powierzchni płatków miki obecnych w mieszaninie reakcyjnej hydroksytytanowych pochodnych przy pH=1÷2 i stężeniu  $c=0,125\div0,250$  mol  $Ti^{4+}/dm^3$  w procesie hydrolizy chlorku lub tlenosiarczanu tytanu. Od stężenia jonów tytanowych zależy lepsze pokrycie warstwą  $TiO_2$  powierzchni ziaren podłoża, morfologia ziaren tlenków osadzonych w warstwie reakcyjnej, a w konsekwencji połysk i zabarwienie pigmentów. Ma to też związek z uziarnieniem podłoża.

Metoda XRD pozwala na podstawie intensywności i powierzchni refleksów określić jakość powstałych warstw (tab. 1). Uzupełnieniem tych badań są obserwacje mikroskopowe (rys. 5).

Efekty nakładania warstw tytanowych zależą od sposobu prowadzenia procesu i stężenia jonów tytanowych w roztworze oraz uziarnienia podłoża. Odpowiednio, barwa pigmentów zinterpretowana w systemie CIELab ma różne odcienie i połysk (tab. 2).

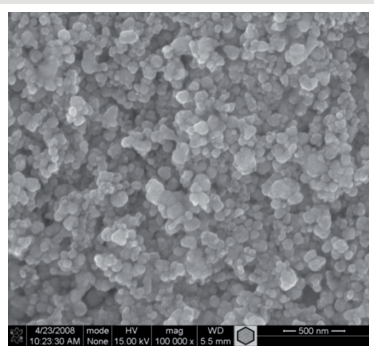
W procesie kalcynacji następuje dehydroksylacja związków tytanu oraz przemiana niskotemperaturowego anatazu w rutyl (temp. przemiany ~730°C) i utrwalanie na ziarnach miki dwustronnie, powierzchniowej warstwy  $TiO_2$  – rutylu:



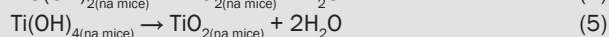
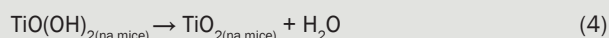
Tab. 1. Warunki i efekty nanoszenia warstwy tytanowej na flogopit za pomocą tetrachlorku tytanu.

Lp	Uziarnienie miki [mm]	Stężenie $TiCl_4$ w zawiesinie [mol $Ti^{4+}/dm^3$ ]	pH roztworu	Temp. reakcji [°C]	Refleksy rutylu 27,5 2θ	
					Powierzchnia*	Intensywność*
1	1,0±0,25	0,13	2,2	50+95	18	88
2	1,0±0,25	0,26	2,2	50+95	199	338
3	1,0±0,25	0,52	2,2	50+95	162	244
4	0,25±0,125	0,26	1,0	25+95	180	220
5	1,0±0,25	0,52	1,0	25+95	213	245
6	0,25±0,125	0,52	1,0	25+95	202	211

\*jednostki umowne



Rys. 5. Obraz SEM powierzchni pigmentu po procesie rutyłowania za pomocą  $TiCl_4$  [3].



Rutyl, jako odmiana o wyższym od anatazu współczynniku załamania światła ( $n=2,7$ ) daje bardziej intensywny połysk, zwiększa odporność termiczną i mechaniczną, co sprawia, że pigment ma lepsze właściwości użytkowe (tab. 2).

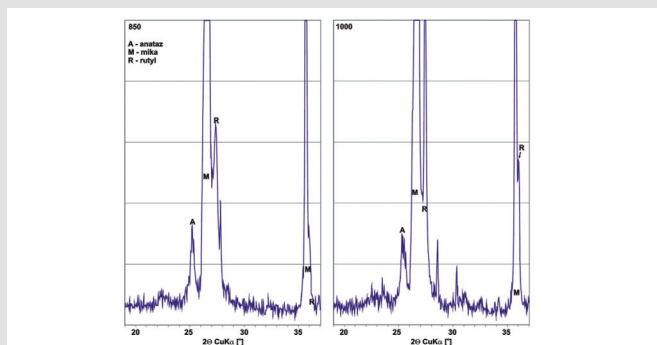
Tab. 2. Parametry barwy i połysk perłowych pigmentów na bazie flogopitu, otrzymanych w wyniku nakładania warstwy tytanowej za pomocą tetrachlorku tytanu.

Lp	Parametry barwy			Połysk [GU]
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	
1	64,46	5,64	13,45	4,5
2	75,87	4,98	15,48	5,7
3	77,13	4,69	16,25	7,9
4	70,70	6,02	14,74	4,7
5	71,11	4,86	14,04	9,9
6	76,11	4,99	16,98	7,9

W badaniach zastosowano temperaturę kalcynacji 850°C, która powoduje wprawdzie niepełną krystalizację rutylu, ale zapobiega termicznym zmianom powierzchni mikowego podłoża, które mogłyby zmniejszyć połysk pigmentu. Wzrost temperatury sprzyja wydajności przemiany anatazu→rutyl (rys. 6). Zwiększa się także rozmiar krystalitów i maleje porowatość warstwy [8, 9].

Proces przemiany inicjują również niewielkie ilości rutylu dodane do roztworu  $TiOSO_4$  jako „zarodki rutylicacji”, dodatki alkoholu oraz – mające właściwości katalityczne – chlorki cyny i manganu [9, 10]. Mimo tych zabiegów w produkcji kalcynacji pozostają niekiedy pewne ilości  $TiO_2$  niezwiązanego z podłożem, które stanowią „zanieczyszczenie” pigmentu mające ujemny wpływ na jego połysk, jak i połysk otrzymanych dekoracji.

Utrzymanie oczekiwanego odcienia i perłowego połysku zapewnia stała proporcja polimorficznych odmian  $TiO_2$  (rutyl, anataz, brukit) w warstwie interferencyjnej oraz obecność jonów  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ , których katalizujący wpływ przejawia się obniżeniem temperatury przemiany [4, 10].



Rys. 6. Dyfraktogramy pigmentu mikowego pokrytego warstwą rutylu, wypalonego w temperaturze 850 i 1000°C [3].

### 3.3. Aktywacja podłoża

Aktywowanie powierzchni miki przed procesem tytanowania powoduje lepszą adhezję cząsteczek  $TiO_2$  do podłoża, co ma dodatni wpływ na jakość warstwy interferencyjnej. Proces polega na nakładaniu bezpośrednio na powierzchnię podłoża mikowego cienkiej warstwy dwutlenku cyny ( $SnO_2$ ), tlenku cynku ( $ZnO$ ) lub żelaza ( $Fe_2O_3$ ). Płytki miki zyskują lepszą gładkość powierzchni, wyrównują się ich brzegi, a to powoduje zwiększenie stopnia połysku otrzymanych pigmentów. Izomorficzny z rutylem kasyteryt katalizuje polimorficzną przemianę  $TiO_2$ , przesuwając ją w kierunku tworzenia rutylu i ułatwiając jego krystalizację [9].

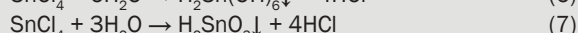
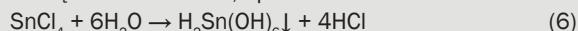
Warstwa aktywatora stabilizuje i ogranicza dyfuzję jonów glinu i krzemu z podłoża podczas procesu termicznego. Z badań mikroskopowych [4] wynika, że pomiędzy podłożem mikowym, a warstwą aktywatorów następuje wymiana jonów, co powoduje zwiększenie sił adhezji pomiędzy nimi.

Do badań procesu aktywowania zastosowano związki cyny, cynku i żelaza w postaci wodnych roztworów soli:  $SnCl_4 \cdot H_2O$ ,  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $SnSO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  o stężeniu 0,1÷1,0 mol/dm<sup>3</sup>. Wpływ warunków prowadzenia procesu na jakość warstwy aktywatora na podłożu przedstawiono na przykładzie  $SnO_2$  w tabeli 3. Odpowiednio jakość barwy i połysk zawiera tabela 4.

Tab. 3. Warunki i wyniki nakładania warstwy  $SnO_2$  na podłożo mikowe [3].

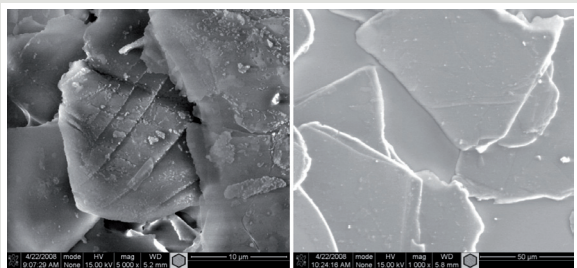
Składniki aktywujące	Stężenie, [mol jonów/dm <sup>3</sup> ]	pH roztworu	Czas reakcji, [godz.]	Wynik procesu
$SnCl_4 \cdot 3H_2O$	0,5 mol $Sn^{4+}$	1,0	6	negatywny
$SnCl_4 \cdot 3H_2O$	0,5 mol $Sn^{4+}$	3,0	6	negatywny
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	0,25 mol $Sn^{2+}$	1,0	6	0,7% $SnO_2$
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + $KClO_3$	0,25 mol $Sn^{2+}$ 0,035 mol	1,0	7	1,80% $SnO_2$
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + $KClO_3$	0,25 mol $Sn^{2+}$ 0,035 mol	3,0	7	1,89% $SnO_2$
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + $KClO_3$	0,50 mol $Sn^{2+}$ 0,035 mola	1,0	7	2,60% $SnO_2$
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + $KClO_3$	1,00 mol $Sn^{2+}$ 0,035 mola	1,0	7	3,05% $SnO_2$

W przypadku zastosowania związków cyny na +4 stopniu utlenienia, niezależnie od pH roztworu wynik aktywowania jest negatywny – brak  $SnO_2$  na podłożu, ponieważ w wyniku hydrolizy chlorku cyny(IV) osady kwasów cynowych  $H_2Sn(OH)_6$ ,  $(H_2SnO_3)_x$ , strącają się z pominięciem ziaren miki, np.



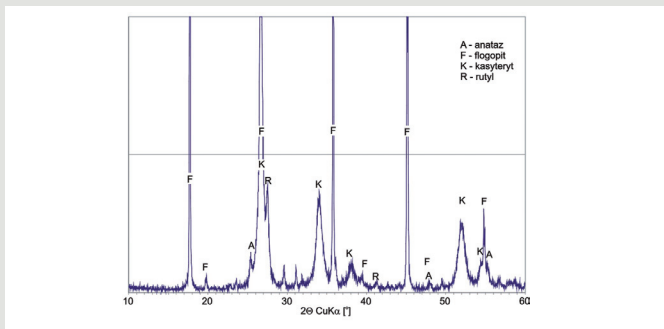
Pozytywny efekt aktywowania miki jest związany ze stosowaniem związków cyny na +2 stopniu utlenienia o szerokim zakresie stężenia 0,1÷1,0 mol/dm<sup>3</sup>. W powolnym procesie utleniania  $Sn^{2+}$  (tlenem

atmosferycznym lub celowo wprowadzonym utleniaczem, np.  $\text{KClO}_3$ ), na podłożu strąca się warstwa  $\text{SnO}_2$  w ilości proporcjonalnej do stężenia jonów  $\text{Sn}^{2+}$  w roztworze. Z badań wynika, że ilość powstającego  $\text{SnO}_2$  w małym stopniu zależy od pH. Oprócz właściwości utleniających, jony  $\text{ClO}_3^-$  mają tę zaletę, że nie powodują kompleksowania jonów cynowych, tylko strącanie się białego  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  na mice już przy  $\text{pH}=0,5$  (rys. 7).



Rys. 7. Obraz SEM ziaren miki: a) „surowej”, b) po nałożeniu warstwy  $\text{SnO}_2$  [3].

Efektywność procesu określa się za pomocą rentgenowskiej metody XRD, wykorzystując do identyfikacji refleksy kasyterytu przy kącie równym  $34,0$  i  $51,9$   $2\theta$ . Dyfraktogram na rys. 8 potwierdza występowanie znacznych ilości kasyterytu na podłożu. Na podstawie analizy rentgenograficznej stwierdzono także, że aktywowanie podłoża powoduje przesunięcie krystalizacji  $\text{TiO}_2$  w kierunku zwiększenia fazy ilości rutylowej.



Rys. 8. Dyfraktogram pigmentu po etapie aktywowania tlenkiem cyny.

Wizualnym efektem aktywacji podłoża jest m.in. wzrost perłowego połysku pigmentów (tab. 4), przy czym jest on związany ze stężeniem aktywatora.

Tab. 4. Wpływ aktywatora ( $\text{SnO}_2$ ) na jakość warstwy interferencyjnej ( $\text{TiO}_2$ ) i połysk pigmentu.

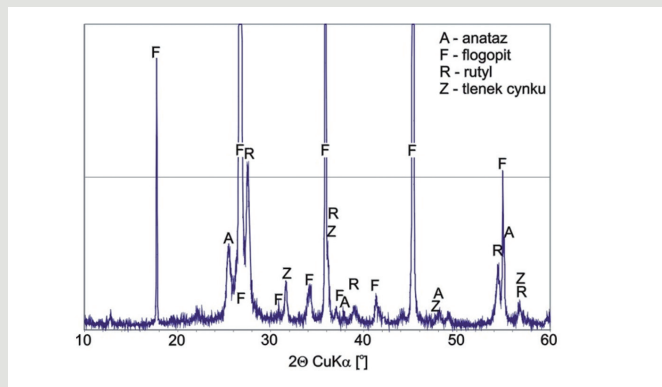
Uziarnienie podłoża [ $\mu\text{m}$ ]	Stężenie aktywatora [ $\text{mol Sn}^{2+}/\text{dm}^3$ ]	Zawartość $\text{TiO}_2$ w pigmentcie [% wag.]	Połysk [GU]
125+250	-	5,91	6,2
125+250	0,25	8,06	7,9
125+63	0,10	5,52	7,4
125+63	0,25	8,23	6,9

W przypadku zastosowania tlenku cyny jako aktywatora powierzchni, za pomocą analizy XRD w wypalonym pigmentcie, identyfikuje się refleksy świadczące o obecności fazy  $\text{ZnO}$ , a także o zwiększonej ilości fazy rutylowej w stosunku do pigmentu nieaktywowanego (rys. 9).

W tabeli 5 przedstawiono barwę i połysk pigmentów wykonanych w jednakowych warunkach na podłożu z muskowitu, różniących się jedynie rodzajem warstwy aktywującej.

Tab. 5. Właściwości pigmentów w zależności od rodzaju warstwy aktywującej.

Budowa warstwowa	Mika- $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$	Mika- $\text{ZnO}$ - $\text{TiO}_2$	Mika- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$
Warstwa aktywująca	$\text{SnO}_2$	$\text{ZnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Barwa	beżowo-złota	jasno-złota	ciemno-złota
Parametry			
- $L^*$	80,42	79,56	72,21
- $a^*$	3,89	1,87	8,94
- $b^*$	12,36	17,23	27,88
Połysk, GU	7,2	7,6	7,2



Rys. 9. Dyfraktogram pigmentu o podłożu mikowym aktywowanym tlenkiem cyny.

#### 4. Podsumowanie

Związki tytanu ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiOSO}_4$ ) zastosowane do wytworzenia warstw interferencyjnych dają zadowalające efekty perłowego połysku pigmentów. Jednak znaczny wzrost połysku i rozszerzenie kolorystyki pigmentów występuje w przypadku nakładania pod warstwę  $\text{TiO}_2$  powłoki aktywatora w postaci  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Daje to możliwość sterowania barwą już we wstępnym etapie procesu wytwarzania. Z badań wynika, że niechromoforowe aktywatory ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) dają porównywalny poziom połysku i barwy z niewielkim wzrostem dla pigmentu z udziałem tlenku cyny.

#### LITERATURA

- Pfaff G. (2002), *Special Effect Pigments. High Performance Pigments*, red. H. M. Smith. Wiley-VCH Verlag-GmbH Weinheim, 77-102
- Żygadło M., Dziubak C. (2007), *Ekologiczne pigmenty nośnikowe na bazie łyszczaków*, „Szkło i Ceramika”, nr 4, 18-22
- Żygadło M., Dziubak C., Gąsiński A. (2008), *Syntetyczne pigmenty perłowe do zastosowań ceramicznych*, Sprawozdanie ISCMOIB 2008 (niepublikowane)
- Song G. B., Joly H., Liu F. S., Peng T. J., Wan P., Liang J. K. (2003), *Surface and interface characteristics of  $\text{TiO}_2$ -muscovite nanocomposites*, „Applied Surface Science”, 220, 159-168
- Maisch R., Stahlecker O., Kieser M. (1996), *Mica pigments in solvent free coatings system*, „Progress in Organic Coatings”, 27, 145-152
- ISO 2813: *Farby i lakiery – oznaczanie połysku niemetalicznych powłok lakierowych w geometrii  $20^\circ/60^\circ/85^\circ$*
- ASTM C 346: *Standardowa metoda testowa połysku w geometrii  $45^\circ$  dla materiałów ceramicznych*
- Kim D. J., Hahn S. H., Oh S. H., Eui Jung Kim E. J. (2002), *Influence of calcination temperature on structural and optical properties of  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by sol-gel dip coating*, „Materials Letters”, 57, 355-360
- Song G. B., Liang J. K., Liu F. S., Peng T. J., Rao G. H. (2005), *Preparation and phase transformation of anatase-rutile crystals in metal doped  $\text{TiO}_2$ /muscovite nanocomposites*, „Thin Solid Films”, 491, 110-116
- Ha P. S., Youn H.-J., Jung H. S., Hong K. S., Park Y. H., Ko K. H. (2000), *Anatase-Rutile Transition of Precipitated Titanium Oxide with Alcohol Rinsing*, „Journal of Colloid nad Interface Science”, 223, 16-20