



# PIGMENTY CERAMICZNE



Trzy sposoby absorpcji energii świetlnej:

- ❖ wskutek wibracji atomów w sieci;  
absorpcja zachodzi w obszarze podczerwieni
- ❖ wskutek wibracji elektronów;  
absorpcja zachodzi w obszarze ultrafioletu
- ❖ wskutek przejść elektronów pomiędzy poziomami energetycznymi;  
absorpcja zachodzi w widzialnym zakresie widma



Nie wszystkie jony wykazują konfigurację elektronową, która pozwala na absorpcję w widzialnym zakresie widma.

Tylko jony pierwiastków o niecałkowicie zapełnionych orbitalach – a więc pierwiastki grup (3-12) tzw. przejściowych i pierwiastki ziem rzadkich są zdolne do takiej absorpcji.



Pigmenty nieorganiczne stanowią związki metali grup 3 – 12 (tzw. przejściowych).

Barwa większości pigmentów uwarunkowana jest przejściami w obrębie atomu w metalach pierwszego okresu przejściowego. Natomiast przejście elektronowe między atomami różnych pierwiastków ma miejsce wówczas, gdy elektrony migrują pomiędzy sąsiednimi jonami w sieci krystalicznej, co wiąże się z przeniesieniem ładunku.

Obserwowana w praktyce barwa jest wypadkową oddziaływań przejść elektronowych jednego i drugiego rodzaju z falą elektromagnetyczną w zakresie widzialnej części widma.

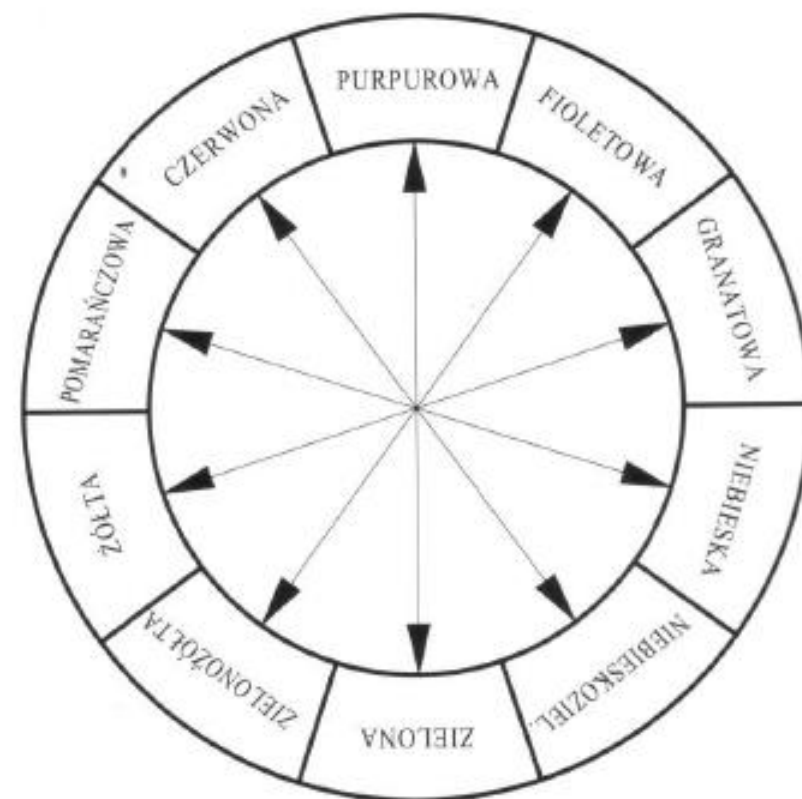
Na sposób absorpcji światła w znacznym stopniu wpływa otoczenie jonu pierwiastków grup przejściowych w kryształach.





## Zależność między absorpcją promieniowania i zabarwieniem

Absorbowane promieniowanie		Zabarwienie obserwowane
Długość fali (nm)	Barwa	
380—420	fioletowa	zielonożółte
420—440	fioletowoniebieska	żółte
440—470	niebieska	pomarańczowe
470—500	niebieskozielona	czerwone
500—520	zielona	purpurowe
520—550	żółtozielona	fioletowe
550—580	żółta	fioletowoniebieskie
580—620	pomarańczowa	niebieskie
620—680	czerwona	niebieskozielone
680—780	purpurowa	zielone





W **ceramice** najczęściej wykorzystywanymi substancjami barwiącymi są związki pierwiastków takich, jak:

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, a także Cd, Se, Sb

rzadziej używa się do barwienia pierwiastków ziem rzadkich, jak:

La, Ce, Pr, Nd



Materiały ceramiczne można barwić:

- ❖ barwnymi jonami,
- ❖ drobno zdyspergowaną zawiesiną barwnego ciała stałego (kryształicznymi pigmentami nieorganicznymi).



Najbardziej różnorodne barwy i najlepszą ich stabilność uzyskuje się stosując krystaliczne pigmenty nieorganiczne.

W wysokich temperaturach (np. w trakcie topienia szkła) stosuje się barwienie przy pomocy barwnych jonów.

Pierwiastki grup przejściowych nie zawsze dają takie samo zabarwienie, ponieważ energia przejść elektronowych zależy od otoczenia.

# Selektywne odbicie



W ceramice ten sposób uzyskiwania barwy wykorzystywany jest przy zdobieniu metalami szlachetnymi a także przy barwieniu szkielek i szkliv koloidalnymi zawiesinami metali.



# Rozpraszanie

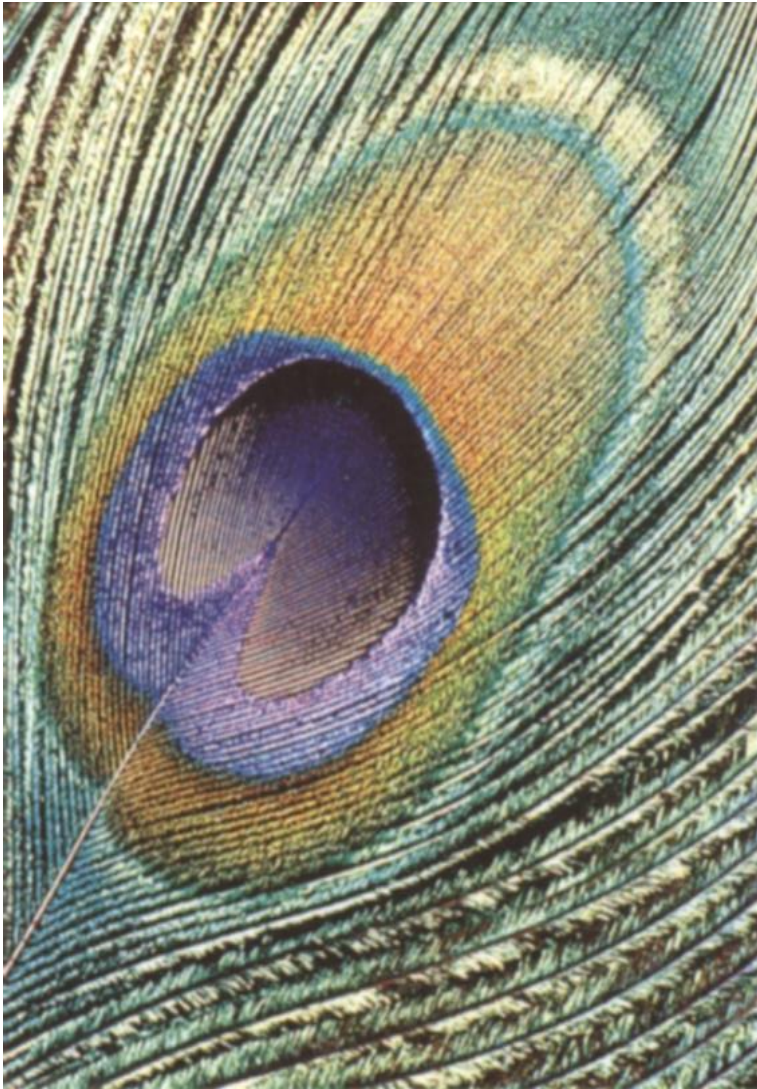


W ceramice wykorzystuje się rozpraszanie światła na cząstkach koloidalnych do barwienia szkielek i szkliv przy pomocy złota, srebra, miedzi i platyny w stanie metalicznym.





# Interferencja



Zjawisko interferencji światła polega na sumowaniu się natężeń fal świetlnych przy ich wzajemnym nakładaniu, tzn. wzmacnianiu tych fal w jednym punkcie przestrzeni i osłabianiu w innym.

np. barwa baniek mydlanych, cienkich warstewek benzyny rozlanej na powierzchni wody spowodowana jest interferencją światła w cienkich, przezroczystych warstwach, która zachodzi w wyniku nałożenia się spójnych fal odbitych od górnej i dolnej powierzchni warstwy.



Podstawowe właściwości pigmentów:

- ✓ ogniotrwałość,
- ✓ odporność chemiczna,
- ✓ zdolność barwiąca,
- ✓ stabilność,
- ✓ nietoksyczność,
- ✓ przyjazny dla otoczenia.





Trwałość pigmentu zależy wyłącznie od trwałości sieci krystalograficznej, którą pigment tworzy.

Trwałość pigmentu nie zależy od temperatury jego syntezy.

# Właściwości pigmentów

Klasyfikacja Burgyan'a (1979)

Klasyfikacja DCMA

(Dry Color Manufacture Association)

XX-YY-Z

pierwszy człon odnosi się do numeru klasy,  
drugi człon jest kolejnym numerem pigmentu w klasyfikacji,  
trzeci człon odnosi się do barwy

- 1 – fiolet i czerwono-niebieska,
- 2 – niebieska i niebiesko-zielona
- 3 – zielona,
- 4 – żółta
- 5 – czerwona i różowa
- 6 – beżowa
- 7 – brązowa
- 8 – szara
- 9 – czarna





1. Baddeleyit  $\text{ZrO}_2$ ,
2. Boran  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ,
3. Korund-Hematyt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
4. Granat  $3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ ,
5. Oliwin  $2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$ ,
6. Peryklaz  $\text{MgO}$ ,
7. Fenakit  $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ ,



8. Fosfat-Biełowit



9. Prideryt



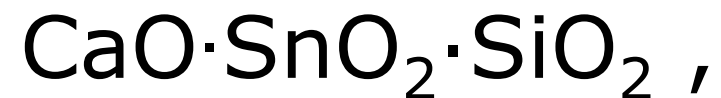
10. Pirochlor



11. Rutyl-Kasyteryt



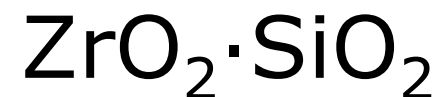
12. Sfen



13. Spinel



14. Cyrkon



## 1. Klasa baddeleyitu

dwutlenek cyrkonu,  $ZrO_2$

Najbardziej znany pigment tej klasy to żółty pigment  $ZrO_2 - V$ . Równoczesne wprowadzenie do zestawu  $In_2O_3$  daje pigment pomarańczowy (tzw. Hawana).

## 3. Klasa korundu, hematytu

tlenek glinu,  $Al_2O_3$

Najbardziej znany pigment tej klasy to czerwono-różowy pigment  $Al_2O_3 - Cr$ .

## 4. Klasa granatu

granaty – krzemiany wyspowe; wzór ogólny  $M_3R_2[SiO_4]_3$ ; gdzie: **M** -  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  a **R** -  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ .

## 4. Klasa granatu



grossular –  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  – zielony, różowy, żółty, brunatny;

pirop –  $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  – rubinowoczerwony;

spessartyn –  $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  – brunatny, brunatnoczerwony, pomarańczowy;

almandyn –  $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  – ciemnoczerwony, brunatnoczerwony, czasem czarny;

**uwarowit –  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$  – szmaragdowozielony;**

andradyt –  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$  – brunatny, czarny (melanit), zielony (demantoid), żółty;

# Granat „zieleń Wiktorii”



Zakres stosowania „zieleni Wiktorii” ogranicza się do farb naszkliwnych, farb podszkliwnych dla fajansu oraz do barwienia szkliv. Pigment trwały jest do temperatury wypalania 1200°C. Szkliva powinny posiadać wysoką zawartość CaO i nie zawierać ZnO. Głównym składnikiem pigmentu jest granat chromowo – wapniowy - uwarowit.



## 5. Klasa oliwinu



Oliwiny to ortokrzemiany wyspowe o samodzielnych grupach  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tworzą szereg izomorficzny forsteryt  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$  – fajalit  $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ .

Najbardziej znany to niebieski pigment kobaltowy - krzemian kobaltu,  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . Barwa pigmentu może być zmienna, zależy od proporcji  $\text{CoO}:\text{SiO}_2$  (błękit ultramaryna, błękit Sèvres, błękit królewski, błękit willow, błękit mazarin, błękit kanton).





## 9. Klasa pirochloru



W grupie pirochloru krystalizują złożone tlenki. Żółcień neapolitańska – sól ołowiowa kwasu antymonowego  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ .



## 11. Klasa: rutil, kasyteryt



Rutil to  $\text{TiO}_2$  a kasyteryt to  $\text{SnO}_2$ .  
Podstawienia w  $\text{SnO}_2$  np.  
Sb, lub Sb i V, lub Co i Ni – barwa szara,  
V – barwa żółta,  
Cr – barwa liliowa,

Podstawienia w  $\text{TiO}_2$  np.  
Ni i Sb oraz Ni i Nb – barwa żółta,  
V i Sb – barwa szara,  
V i Cr – barwa żółtobrązowa,  
Mn i Sb – barwa czerwono-brązowa,  
Cr i Sb – barwa brązowa,



## 12. Klasa: sfenu



Sfen (tytanit)  $\text{CaTiSiO}_5$ .

Najbardziej znany pigment ceramiczny to sfen cynowy  $\text{CaSnSiO}_5$  dający różowo - czerwone barwy tzw. pinki sfenowe.



## 13. Klasa: spinelu

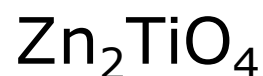


Wzór sumaryczny spineli  $AB_2O_4$ .  
 $A^{+2}B_2^{+3}O_4$ ;  $A^{+4}B_2^{+2}O_4$ ;  $A^{+6}B_2^{+1}O_4$

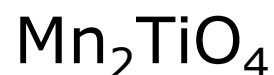
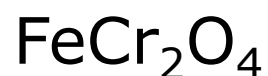
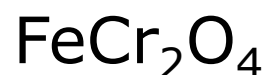
### niebieskie



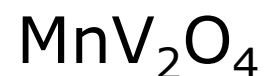
### białe



### brązowe



(pomarańczowy)



## 13. Klasa: spinelu



### czarne



### czarne





## 14. Klasa: cyrkonu



Cyrkon – krzemian cyrkonu  $ZrSiO_2$ .

Wyróżnia się dwie grupy pigmentów cyrkonowych:

❖ domieszkowe,

niebieski -  $Zr_{1-x}V_xSiO_4$

żółty -  $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$

szaro-niebieski -  $Zr_{1-x-y}Co_xNi_ySiO_4$

zielono-niebieski -  $Zr_{1-x}Cr_xSiO_4$

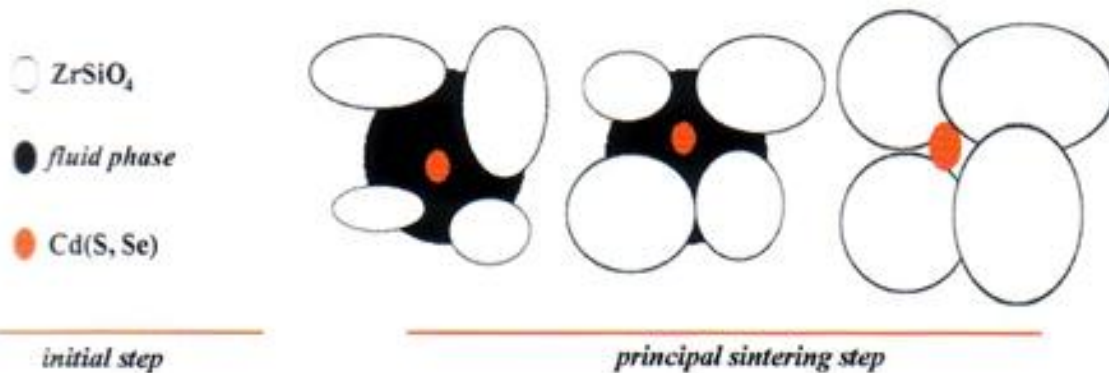


# 14. Klasa: cyrkonu



- ❖ wtrąceniowe (klatratowe, inkluzyjne),  
koralowy -  $ZrSiO_4 \cdot Fe_2O_3$   
niebiesko-fioletowy -  $ZrSiO_4 \cdot [Co(PO)_4]$   
żółty, pomarańczowy, czerwony -  $ZrSiO_4 \cdot Cd(S, Se)$

*Cd(S, Se) in zircon ( $ZrSiO_4$ )*





# Pigmenty poza klasyfikacją DCMA



Selenosiarczek kadmu: CdS n CdSe

Czerwienie selenowo-kadmowe to pigmenty składające się z kryształów siarczku kadmu i selenku kadmu tworzących roztwór stały.

Przy zawartości CdSe mniejszej niż 0,1 m roztwór stały ma barwę żółtą.

Zwiększanie zawartości CdSe w roztworze stałym daje całą gamę barw; poprzez pomarańczowe, czerwone do ciemnej czerwieni.

Przy zawartości CdSe większej niż 0,6 m na 1 mol CdS, roztwór stały przybiera nieprzyjemny, fioletowy odcień.



# Pigmenty poza klasyfikacją DCMA



## Selenosiarczek kadmu: CdS n CdSe

Pigmenty selenowo-kadmowe wymagają użycia topników, o małych zawartościach ołowiu; topnik z dużą zawartością ołowiu reaguje z selenem, tworząc czarny selenek ołowiu.

Topniki zawierające związki utleniające (np. azotan potasu) utleniają selenek kadmu; barwa ulega całkowitemu zniszczeniu.

$V_2O_5$  dodany do zestawu w ilości 0,5-3%, jako  $NH_4VO_3$ , zapobiega rozkładowi barwy czerwieni selenowo-kadmowej.



# Pigmenty poza klasyfikacją DCMA



## Pigmenty o strukturze perowskitu

Perowskit – minerał o wzorze  $\text{CaTiO}_5$ . Do syntezy pigmentów wykorzystuje się strukturę perowskitu o stechiometrii:



Perowskit itrowo – glinowy,  $\text{YAlO}_3$  z dodatkiem jonów chromu charakteryzuje się różnymi odcieniami barwy czerwonej.



# Znaczące odkrycia pigmentów człowiek pierwotny



sadza, tlenki żelaza  $Fe_xO_y$ , ochra -  $FeOOH \cdot nH_2O$ ,  
kreda  $CaCO_3$ , mięczaki, skorupiaki

## Starożytny Egipt, Grecja, Rzym

azuryt -  $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ ,

cynober -  $HgS$ ,

malachit -  $Cu_2CO_3(OH)_2$  + domieszki tlenków Ca, Zn, Si

## XVIII wiek

biel ołowiowa -  $(PbCO_3)_2Pb(OH)_2$ ,

błękit egipski -  $CaOCuO(SiO_2)_4$ ,

czerven chińska -  $HgS$ ,

**1704r.** błękit pruski -  $Fe_7(CN)_{18}$ ,





## XVIII wiek

- |               |        |  |
|---------------|--------|--|
| <b>1710r.</b> | Miśnia | błękit kobaltu - $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ,   |
| <b>1720r.</b> | Miśnia | czerwień żelazowa - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  |
| <b>1750r.</b> | Sèvres | błękit królewski - $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ , |

## XIX wiek

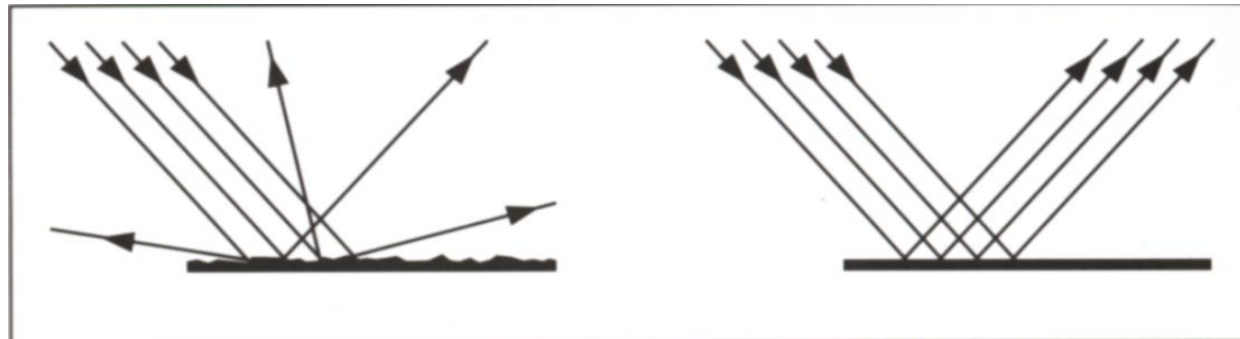
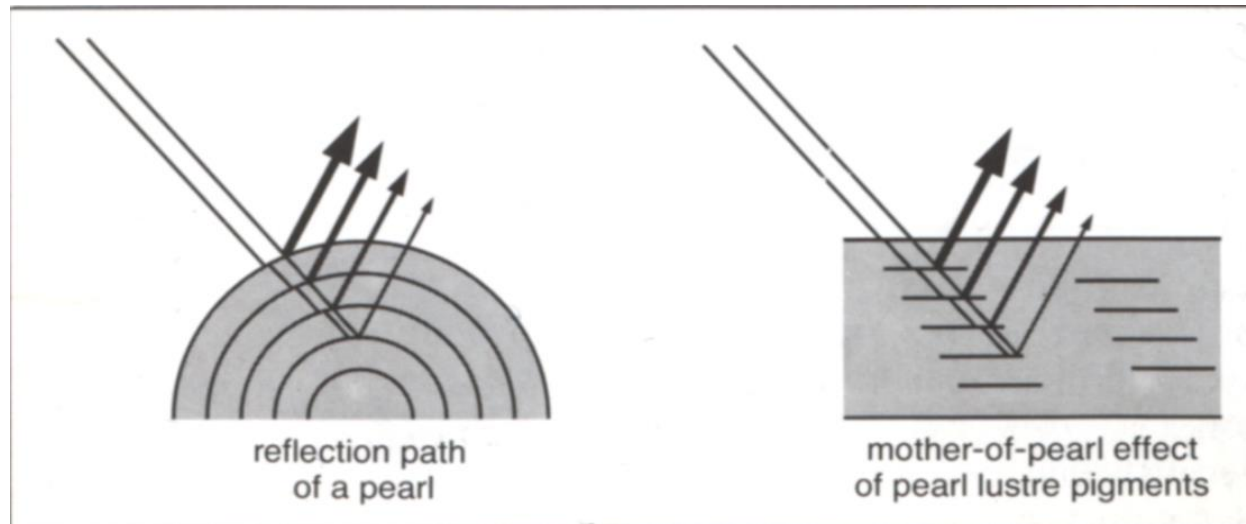
- |               |                    |   |
|---------------|--------------------|---|
| <b>1802r.</b> | Francja (Thénard)  | błękit Thénard'a - $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,              |
| <b>1804r.</b> | Sèvres (Brogniart) | zieleń chromowa - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,                 |
| <b>1820r.</b> | Anglia             | pink sfenowy - $\text{CaCr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{SiO}_5$ , |
| <b>1830r.</b> | Miśnia (Kuhn)      | złoto błyszczące,   |



## XX wiek

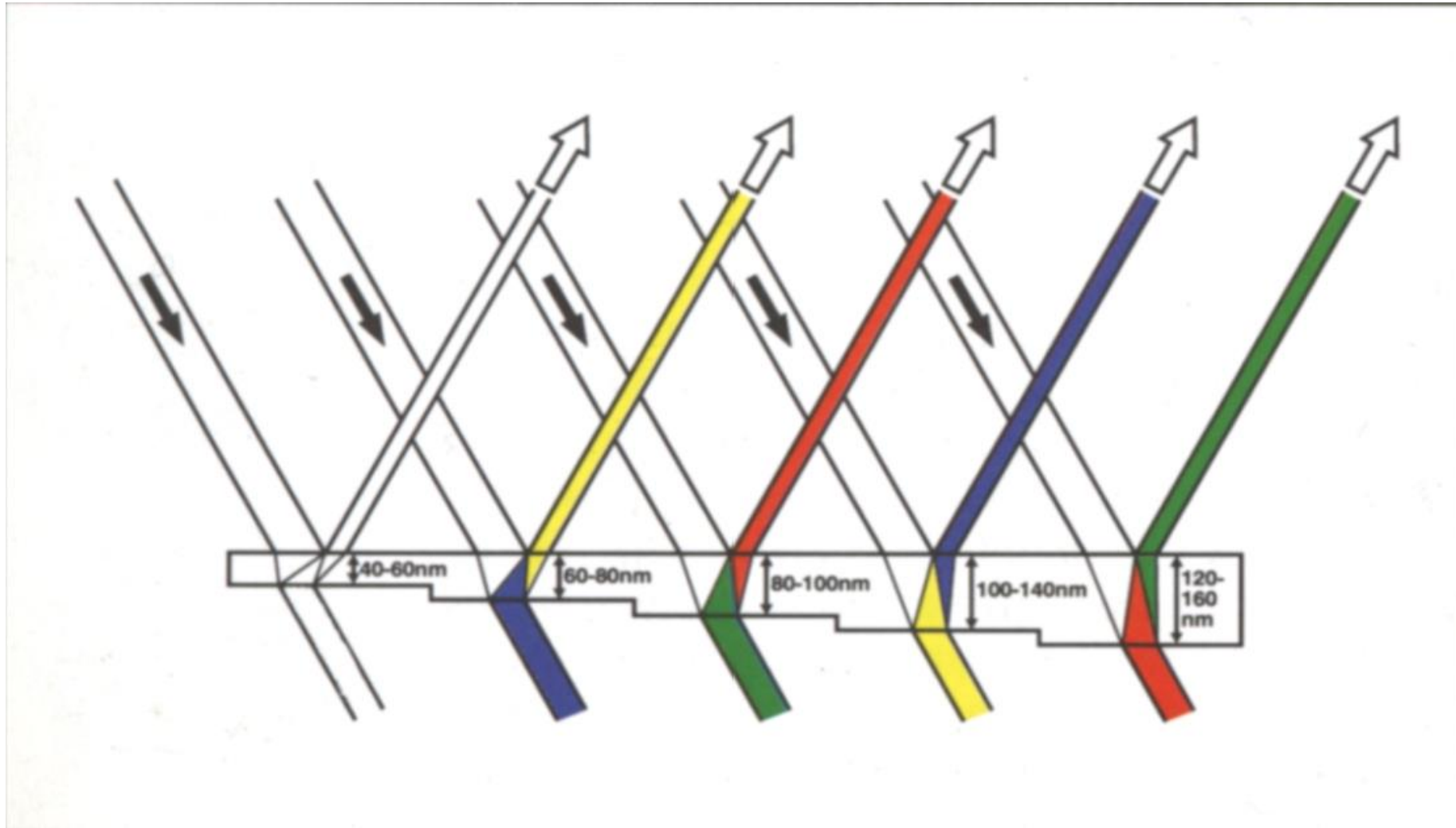
- 1932r.** Degussa-Niemcy (Stuckert)      żółty  $(Zr,V)O_2$ ,
- 1948r.** Harshaw-USA (Seabright)      turkusowy  $ZrSiO_4-V$ ,
- 1952r.** Japonia (Kato)      żółty  $ZrSiO_4-Pr$ ,
- 1960r.** Harshaw-USA (Seabright)      różowy  $ZrSiO_4-Fe_2O_3$ ,
- 1972r.** Degussa-Niemcy (Beyer i inni)      czerwony  $ZrSiO_4-(CdSSe)$
- 1990r.** Włochy (Dondi, Baldi i inni)      czerwony  $Y(Al, Cr)O_3$
- 2000r.** Pigmenty oparte o  $CeO_2$ ,
- 2000r.** Pigmenty o strukturze pirochloru,

# Pigmenty perłowe, interferencyjne, opalizujące

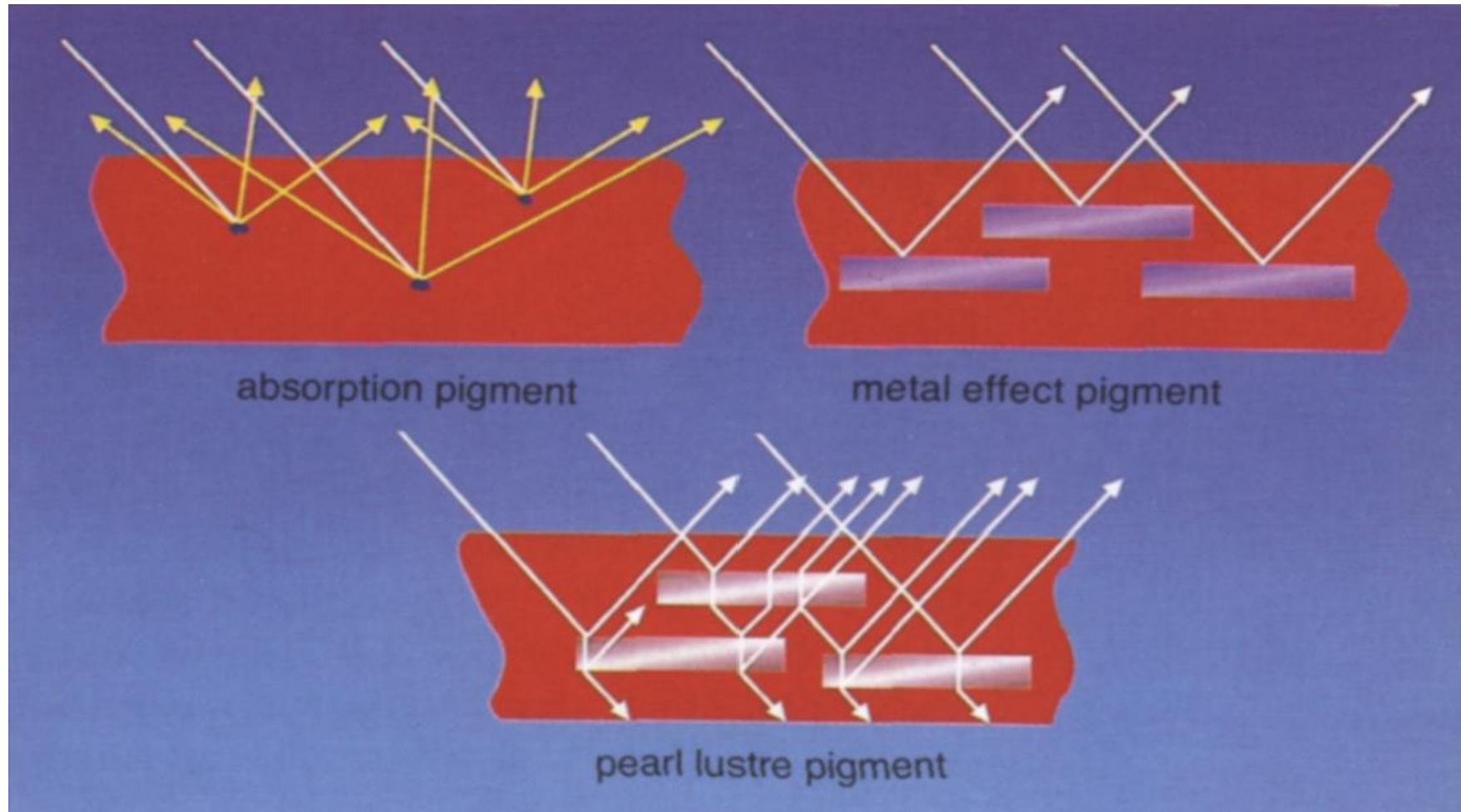




# Grubość warstwy $\text{TiO}_2$ determinuje barwy interferencyjne



# Trzy klasy pigmentów



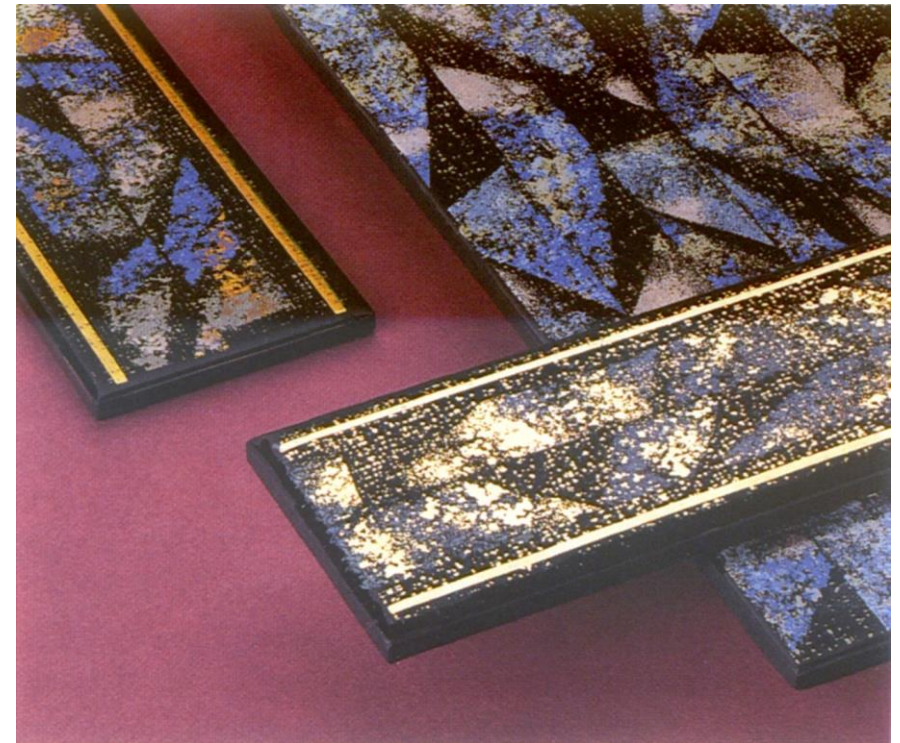


# Zastosowanie pigmentów perłowych w ceramice



W ceramice – ograniczone zastosowanie;  
 $\text{TiO}_2$  rozkłada się w temperaturze nieco powyżej  $1000^\circ\text{C}$  i krystalizuje w trakcie chłodzenia nie w formie blaszkowatej, ale dużych krystalitów.

Pigmenty, w których blaszki miki pokryto tlenkiem żelaza można stosować do temperatury wypalania około  $1050^\circ\text{C}$ , przy szybkościowym wypalaniu.



# Zastosowanie pigmentów ceramicznych



- ❖ do sporządzania farb ceramicznych,
- ❖ do sporządzania barwnych szkliv,
- ❖ do sporządzania barwnych mas.



**DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ !!!**