

BUPT

# **STUDII ASUPRA PARAMETRIILOR CARE INFLUENȚEAZĂ CULOAREA GLAZURILOR CERAMICE CU IONI TRANZIȚIONALI**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la

Universitatea "Politehnica" din Timișoara  
în domeniul ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR  
de către

**ing. Radu-Ioan Lazău**

Conducător științific:

Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing. Dumitru BECHERESCU

C.P. I dr. Maria ZAHARESCU

prof.univ.dr.ing. Maria PREDA

prof.univ.dr.ing. Cornelia PĂCURARIU

Ziua susținerii tezei: 30.10.2007

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

**BUPT**

- |                        |                                             |
|------------------------|---------------------------------------------|
| 1. Automatică          | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie              | 8. Inginerie Industrială                    |
| 3. Energetică          | 9. Inginerie Mecanică                       |
| 4. Ingineria Chimică   | 10. Știința Calculatoarelor                 |
| 5. Inginerie Civilă    | 11. Știința și Ingineria Materialelor       |
| 6. Inginerie Electrică |                                             |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Glazurile ceramice sunt straturi preponderent vitroase care acoperă suprafețele produselor ceramice. Ele joacă un rol major în realizarea unor suprafețe lucioase, ușor de curățat și cu un aspect estetic deosebit. În plus, în cazul produselor ceramice poroase, un prim rol al glazurilor este acela de a impermeabiliza produsele față de lichidele cu care vin în contact.

Rolul estetic deosebit al glazurilor ceramice este îndeplinit prin realizarea glazurilor colorate și prin aplicarea unor decoruri ceramice variate (peste glazurile albe sau transparente). Soluția cea mai practică de colorare a glazurilor ceramice se bazează pe utilizarea pigmentilor termorezistenți, în care cromoforii sunt cationii ai elementelor tranziționale. Pe lângă culoarea urmărită, pigmentii termorezistenți trebuie să îndeplinească simultan două condiții esențiale:

- să reziste la acțiunea temperaturilor ridicate din timpul arderii (termorezistență);
- să reziste la agresivitatea chimică a topiturilor formate la temperatura de ardere a glazurilor.

În fabricația glazurilor colorate sunt destul de frecvente situațiile în care producătorul de obiecte ceramice glazurate declară că unii pigmenti nu corespund din punct de vedere calitativ, în sensul că nu rezistă în glazurile respective, adică nu conduc la culoarea așteptată și specifică acelor pigmenti. Pe de altă parte, aceiași pigmenti pot prezenta o comportare normală sau chiar foarte bună în alte glazuri (eventual chiar la același producător). Aceste realități reflectă clar existența unor interacțiuni complexe între glazură și pigment, în timpul procesului de ardere.

La originea variațiilor de culoare în cazul unui pigment dat, în glazuri diferite, stă faptul că unii ioni cromofori generează o culoare în rețeaua cristalină a pigmentului și o cu totul altă culoare în matricea vitroasă (spre exemplu  $\text{Cr}^{3+}$  este roz în structura spinelică  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  și verde în sticlă).

Cunoașterea factorilor care influențează interacțiunea între glazura topită și pigment sau cel puțin găsirea unor regularități coerente reprezintă o bază pentru acțiunea asupra compoziției glazurii și asupra caracteristicilor pigmentului respectiv, pentru a facilita alegerea tipului de pigment corelat cu compoziția glazurii, astfel încât cuplul glazură – pigment să prezinte comportarea optimă, cu obținerea culorii dorite.

Întrucât nu există studii sistematice asupra factorilor care influențează interacțiunea dintre glazura topită și pigment, considerăm că tema abordată în cadrul prezentei teze este cu totul justificată.

## Mulțumiri

**BUPT**

*Doresc să exprim mulțumirile mele și sincera recunoștință tuturor celor care mi-au acordat sprijinul pe parcursul stagiului de doctorat pentru realizarea cercetărilor necesare elaborării tezei.*

*Mulțumesc, în primul rând conducătorului de doctorat, domnul Prof. Dr. ing. Dumitru Becherescu pentru îndrumarea științifică de înaltă competență, bunăvoința, încrederea și sprijinul moral acordate pe parcursul elaborării tezei și apreciez șansa de a fi beneficiat de sfaturile și observațiile dânsului.*

*Totodată, îi mulțumesc tatălui meu, care prin puterea exemplului a contribuit la această realizare.*

*Mulțumesc profesorilor mei, cu deosebire domnului Mihai Enache, pentru solidele cunoștințe transmise și sfaturile practice neprețuite acordate atunci când m-am confruntat cu dificultăți pe parcursul cercetărilor din cadrul tezei.*

*Nu în ultimul rând, mulțumirile mele se îndreaptă către familia mea, care mi-a acordat sprijinul necondiționat și a asigurat echilibrul necesar desfășurării întregii activități.*

Lazău, Radu-Ioan

### **Studii asupra parametrilor care influențează culoarea glazurilor ceramice cu ioni tranziționali**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. 2, Editura Politehnica, 2007, 165 pagini, 95 figuri, 41 tabele.

ISSN: 1842-7855

ISBN: 978-973-625-520-5

#### **Cuvinte cheie:**

Glazură ceramică, pigment termorezistent, ion cromofor, spectru electronic, caracterizare colorimetrică, relații de izomorfie, deșeu de piele cromată, interacțiune pigment-glazură, glazuri cristalizate.

#### **Rezumat,**

Lucrarea își propune tratarea sistematică a factorilor care influențează culoarea glazurilor ceramice colorate cu pigmenți termorezistenți, în strânsă corelație cu proprietățile glazurilor, dar și cu tipul sau metodele de obținere ale pigmenților, concluzionând asupra interacțiunii pigment-glazură. De asemenea, o atenție deosebită este acordată valorificării deșeurilor de piele cromată ca sursă alternativă de cromofor în obținerea unor pigmenți termorezistenți și realizării unor glazuri decorative cristalizate.



# CUPRINS

BUPT

<b>I. Glazuri ceramice. Aspecte particulare și sintetice privind compoziția, structura, proprietățile și materii prime pentru glazurile ceramice</b>	7
I.1. Clasificarea glazurilor ceramice	7
I.2. Structura glazurilor ceramice	10
I.3. Proprietățile glazurilor ceramice	14
I.3.1. Proprietățile glazurilor în stare topită	15
I.3.2. Proprietățile glazurilor în stare solidificată	22
I.3.3. Rolul oxizilor componenți în glazuri	27
I.4. Materii prime pentru glazuri	28
I.4.1. Materii prime principale	28
I.4.2. Materii prime auxiliare	29
I.5. Colorarea glazurilor ceramice	30
I.5.1. Colorarea ionică a glazurilor	31
I.5.2. Colorarea coloidală a glazurilor	33
I.5.3. Colorarea glazurilor ceramice cu pigmenți termorezistenți	33
I.5.3.1. Noțiunea de pigment versus colorant ionic	33
I.5.3.2. Clasificarea pigmenților termorezistenți	35
I.6. Concluzii	37
<b>II. Contribuții privind caracterizarea pigmenților termorezistenți</b>	38
II.1. Considerații generale privind originea culorii pigmenților termorezistenți	38
II.2. Factori care influențează culoarea compușilor cu cationi tranziționali	41
II.3. Spectrele electronice și culoarea pigmenților cu conținut de crom	48
II.3.1. Alegerea compușilor studiați și structura acestora	49
II.3.2. Înregistrarea spectrelor electronice ale compușilor studiați	50
II.4. Spectrele electronice și culoarea pigmenților cu conținut de cobalt	61
II.5. Spectrele electronice și culoarea pigmenților cu conținut de vanadiu	70
II.6. Relațiile de izomorfie – baza teoretică pentru elaborarea rațională a compozițiilor oxidice	76
II.6.1. Condițiile pentru ca două substanțe să prezinte izomorfie	76
II.6.2. Valorificarea relațiilor de izomorfie în elaborarea rațională a unor compoziții de interes practic	79
II.6.2.1. Pigmenți cu structură spinelică	79
II.6.2.2. Pigmenți cu structură de baddeleyit și de zircon	83
II.6.2.3. Pigmenți cu structură de sfen de staniu (malayait)	84
II.6.2.4. Compuși oxidici cu structură perovskitică	86
II.7. Concluzii	88
<b>III. Sinteza unor pigmenți termorezistenți cu conținut de crom</b>	90
III.1. Prezentarea deșeurilor de piele cromată din industria pielăriei	90
III.2. Acțiunea nocivă a cromului asupra apelor și a organismului uman	93
III.3. Determinări experimentale privind valorificarea deșeurilor de piele cromată în industria pigmenților termorezistenți	93
III.3.1. Pigmenți roz cu structură de sfen de staniu	98
III.3.1.1. Mod de lucru, compoziții	98
III.3.1.2. Rezultate și discuții	100
III.3.1.3. Testarea pigmenților pe bază de sfen de staniu	104

III.3.2. Pigmenți cu structură spinelică	107
III.3.3. Pigmenți cu structură de perovskit	112
III.3.3.1. Pigmenți cu structură de perovskit obținuți prin metoda tradițională	112
III.3.3.2. Pigmenți cu structură de perovskit obținuți prin metoda precursorilor organici	117
III.3.3.3. Pigmenți cu structură de perovskit obținuți utilizând ca sursă de cromofor ( $\text{Cr}^{3+}$ ) deșeuri de piele cromată	124
III.4. Concluzii	127
<b>IV. Studiul interacțiunii pigment-glazură</b>	129
IV.1. Determinări experimentale	129
IV.2. Rezultate și discuții	130
IV.3. Concluzii	139
<b>V. Glazuri decorative cristalizate</b>	140
V.1. Obținerea unor glazuri decorative nefritate	135
V.2. Studii cinetice ale proceselor de cristalizare a glazurilor decorative	148
V.3. Concluzii	152
<b>VI. Concluzii generale</b>	154
Bibliografie	159

# I. Glazuri ceramice. Aspecte particulare și sintetice privind compoziția, structura, proprietățile și materii prime pentru glazurile ceramice

Termenul de glazură desemnează stratul subțire (0,1-0,3 mm) vitros sau preponderent vitros, cu rol de acoperire pe suprafața unui ciob ceramic, care se obține prin aplicarea unui amestec de materii prime și arderea acestuia la temperatură ridicată [1]. Principala deosebire între o glazură și o sticlă industrială rezidă în omogenitatea inferioară a glazurilor care sunt într-o mai mică măsură afinat datorită timpului scurt de menținere la temperatura maximă de ardere, conțin deseori faze cristaline dispersate în matricea vitrosă – unele provenind din materiile prime și datorate constituenților solizi incomplet topiți, altele introduse deliberat și rezistente la agresivitatea topiturilor generatoare de glazuri cum sunt opacizantii sau pigmenții ceramici [2]. Totodată, deși subțire, stratul de glazură mai prezintă neomogenitate în grosime datorată apariției în cursul arderii a unui strat intermediar la interfața ciob-glazură. Pe lângă efectul mecanic de aderență prin pătrunderea topiturii în asperitățile ciobului, acest strat de tranziție asigură aderența glazurii la ciob și realizează compatibilizarea celor două în anumite limite, prin dizolvarea parțială a unor componenți ai ciobului care trec în glazură și îmbogățirea concomitentă a ciobului la suprafață în componenții fondanți ai glazurii. Aceasta face însă ca stratul de glazură să prezinte în grosime variații compoziționale și ale proprietăților care fac ca tratarea proprietăților glazurilor calculate pe baza regulii aditivității să aibă doar un rol orientativ.

Glazurile ceramice sunt utilizate pe o largă varietate de produse ceramice. Întrucât de cele mai multe ori cantitatea de fază topită formată într-un produs în timpul arderii este insuficientă pentru a acoperi într-un strat continuu cristalele și porii de la suprafața ciobului, pentru a realiza un produs lipsit de asperități, impermeabil la apă și cu calități estetice satisfăcătoare se utilizează diverse tipuri de acoperiri sticloase. Acestea aduc pe lângă avantajele menționate un plus de rezistență mecanică și chimică, făcând totodată produsele mai aspectuoase și mai ușor de curățat. Uneori aceste acoperiri au un rol preponderent decorativ, cum este cazul ceramicii artistice care face uz de glazuri variate cu aspect deosebit numite în mod uzual glazuri decorative.

## I.1. Clasificarea glazurilor ceramice

Dată fiind marea varietate de glazuri ceramice, atât din punct de vedere al tipului de mase ceramice pe care se aplică, compoziției, temperaturii de ardere, cât și al tehnicilor de aplicare, este relativ dificil să se facă o clasificare a acestora care să țină seama doar de aceste criterii. Dintre cele mai uzuale și utile criterii de clasificare ale glazurilor ceramice sunt următoarele:

*În funcție de tipul masei ceramice pe care se aplică*

- glazuri pentru ceramică roșie și teracotă (olărie, ghivece de flori, veselă rustică, țigle, cahle de teracotă, etc.);

- glazuri pentru majolică (majolică decorativă, plăci pentru placaj de interior, etc.);
- glazuri pentru faianță - vase de menaj, plăci pentru placaj interior, obiecte sanitare; **BUPT**
- glazuri pentru vitrus (vase de menaj, obiecte sanitare, etc.);
- glazuri pentru gresie ceramică (produse destinate lucrărilor de canalizare, plăci de pardoseală, mozaic pentru placarea pereților interiori și exteriori, vase ornamentale, etc.);
- glazuri pentru porțelan (veselă, obiecte de artă, izolatori, etc.);
- glazuri pentru ceramică tehnică (produse cordieritice, steatitice, alte mase speciale).

#### *În funcție de compoziție*

- glazuri plumbice
  - în care PbO este principalul fondant;
  - în care pe lângă PbO mai apar și alți fondanți ca: Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O (glazuri plumbice alcaline);
  - în care pe lângă PbO mai apar și alți fondanți cum ar fi: CaO, MgO, BaO (glazuri plumbice cu conținut de oxizi alcalino-pământoși);
  - glazuri boro-plumbice, în care principalii fondanți sunt PbO și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- glazuri alcaline
  - sodice
  - potasice
  - de litiu
- glazuri alcalino-pământoase
  - de calciu (CaO principal fondant)
  - de magneziu (conținut de MgO min. 0,1 mol)
  - de bariu (conținut de BaO min. 0,1 mol)
  - stronțiu (conținut de SrO min. 0,1 mol)
  - de beriliu (conținut de BeO min. 0,1 mol)
- glazuri borice
  - boro-alcaline, unde pe lângă B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mai apar și fondanți alcalini;
  - borice cu conținut de oxizi alcalino-pământoși
- glazuri de zinc
  - fără B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, care pe lângă diferiți fondanți conțin min. 0,1 mol ZnO;
  - cu un conținut de min. 0,1 mol ZnO și cu B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în compoziție

#### *În funcție de intervalul temperaturii de topire*

- glazuri ușor fuzibile, care se topesc sub 1100°C și sunt folosite în general pentru ceramică roșie, majolică, faianță sau alte produse similare;
- glazuri de fuzibilitate medie, care se topesc între 1100-1150°C și 1250-1280°C (pentru unele faianțe de menaj și vitrus);
- glazuri greu fuzibile, peste 1250-1280°C, pentru porțelan, ceramică tehnică.

Referitor la „temperatura optimă de ardere a unei glazuri”, trebuie precizat că aceasta este o mărime tehnologică complexă care cumulează efectele formării treptate a topiturii cu efectele vâscozității și tensiunii superficiale a acesteia, precum și cu efectele interacțiunii limitate de la interfața glazură-ciob.

În esență, temperatura optimă de ardere a unei glazuri date este acea temperatură la care pentru condițiile concrete de ardere se formează pelicula de topitură relativ omogenă și bine întinsă pe suprafața produsului ceramic, fără a se scurge de pe suprafețele înclinate și fără să altereze culoare pigmentilor ceramici utilizați pentru colorarea acestora.

*În funcție de metoda de preparare*

- glazuri crude, obținute prin măcinarea fină a unor materii prime naturale sau sintetice insolubile în apă;
- glazuri frite, având ca materie primă de bază o frită obținută prin răcirea rapidă a unei topituri de sticlă în apă, plus alte adaosuri la măcinare (argilă sau caolin pentru menținerea în suspensie, pigment, etc.). Prin fritare se insolubilizează materiile prime solubile în apă, se degajă toate componentele volatile, iar marele avantaj pentru utilizatorul final este acela că temperatura de topire a glazurii frite este mai joasă decât cea a amestecului de materii prime inițial. Se folosesc și așa-zisele glazuri semifrite, care reprezintă o combinație între o anumită proporție de frită și materii prime insolubile în apă.
- glazuri de sare, care nu necesită o preparare prealabilă, ele obținându-se direct în cuptor prin arderea cu formarea unui strat sticlos a unor săruri depuse sau care au migrat la suprafața produsului într-o etapă anterioară.

*În funcție de microstructură și proprietățile optice*

- glazuri transparente, utilizate frecvent în cazul maselor ceramice cu grad de alb ridicat cum este cazul porțelanului feldspatic sau porțelanului fosfatic;
- glazuri opace, au de obicei rolul de a acoperi un ciob ceramic cu calități estetice inferioare. Opacizarea se realizează prin inducerea unor neomogenități în glazură, acestea producând dispersia luminii: fie faze cristaline cu indice de refracție diferit de cel al matricei vitroase ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ), fie separări de faze vitroase nemiscibile, fie pori închiși foarte fini.
- glazuri cristalizate, larg folosite pentru a da naștere la diferite efecte decorative. Cristalizarea se poate realiza prin utilizarea în masă a unor componenți cu tendință accentuată de cristalizare din glazura topită, cum este de exemplu  $\text{TiO}_2$  sau  $\text{ZnO}$ , care împreună cu  $\text{SiO}_2$  din glazură formează willemitul ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) cu mare tendință de cristalizare în cursul răcirii.

*În funcție de aspectul suprafeței glazurate*

- glazuri lucioase
- glazuri mate
- glazuri harisate
- glazuri perlescente
- glazuri mățăsoase
- glazuri metalizate
- glazuri în relief, etc.

*În funcție de culoare*

- necolorate
- colorate cu oxizi metalici (sau săruri), sau cu pigmenți ceramici.

## I.2. Structura glazurilor ceramice

**BUPT**

Din punct de vedere structural și al relației structură-proprietăți, glazurile se comportă ca sticle, cu unele particularități datorate incluziunilor (fragmente solide incomplet topite provenind din compoziția de bază a glazurii însăși sau a ciobului, uneori reprezentate chiar de cristale apărute în urma unor tratamente termice aplicate în cazul unor compoziții specifice de glazuri) și gradului mai redus de afinare decât în cazul sticlelor uzuale.

Glazurile sunt sticle silicatică cu compoziții complexe. Structura sticloasă specifică este explicată prin perturbarea ordinii aranjării geometrice riguroase a atomilor. Sticla menține caracteristicile unui lichid subrăcit, transformat în solid. În sticlă atomii de oxigen leagă atomii altor elemente astfel că fiecare atom de oxigen este legat de nu mai mult de alți doi atomi, formând structuri tridimensionale legate unele de altele prin colțuri (punți de oxigen). Structura formată este foarte rigidă, fiecare poliedru având cel puțin trei colțuri legate prin intermediul atomilor de oxigen de ale altor poliedre [3].

Există un număr redus de oxizi care pot forma sticle, aceștia fiind  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  și  $\text{GeO}_2$ . Dintre aceștia,  $\text{SiO}_2$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$  sunt uzual numiți *formatori de sticlă* atunci când se vorbește despre glazurile ceramice.  $\text{SiO}_2$  este larg folosit ca formator, component de bază în glazurile ceramice; temperatura sa ridicată de topire necesită adăosul unor oxizi fondanți ca  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , iar proprietățile finale ale glazurii sunt reglate și stabilizate cu ajutorul  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

În cazul sticlelor cu  $\text{SiO}_2$  formator se formează tetraedre  $[\text{SiO}_4]$  ale căror colțuri sunt ocupate de cei patru anioni  $\text{O}^{2-}$ , în centru aflându-se cationul  $\text{Si}^{4+}$ . Gruparea  $[\text{SiO}_4]$  are o încărcare negativă, și anume  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , electroneutralitatea fiind asigurată de faptul că fiecare anion  $\text{O}^{2-}$  aparține simultan la doi tetraedri sau este împărțit de  $\text{Si}^{4+}$  cu câte un alt cation. Acest principiu de legare și asigurare a electroneutralității stă la baza "structurii" dezordonate de poliedri uniți prin colțuri, aceasta asigurând o oarecare ordine la mică distanță. În cazul fazelor cristaline aranjarea poliedrelor este ordonată, în rețea, având ca rezultat o ordine pe distanță mare, așa cum este reprezentat în figura 1:

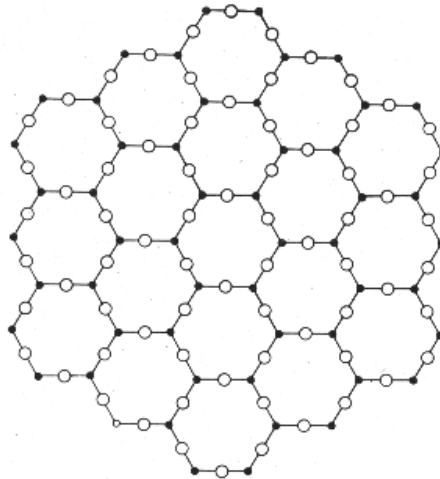


Fig.1. Reprezentarea bidimensională a unei rețele cristaline hexagonale (●=Si, ○=O)

Cum în topitură unele legături sunt rupte, la răcire, când se reformează legăturile viscozitatea crește. Noile legături se formează însă neregulat (excluzând cristalizarea, deci la o răcire rapidă), astfel că în sticla solidă există toate legăturile anterioare, însă într-o altă aranjare, dezordonată, iar structura are un aspect neregulat, așa cum este arătat în figura 2 (în partea dreaptă jos sunt reprezentări ionii cu raportul dimensiunilor real):

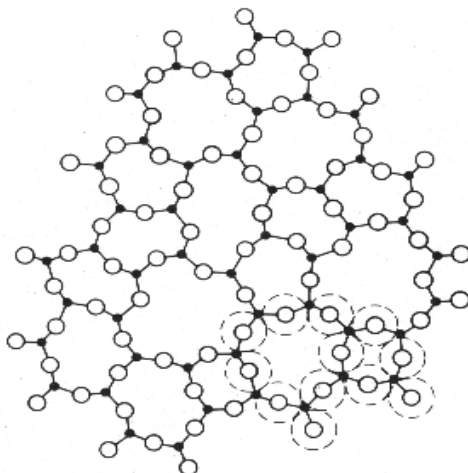
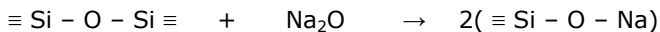


Fig. 2. Reprezentarea bidimensională a unei rețele dezordonate ( $\bullet$  = Si,  $\circ$  = O)

Datorită vitezelor mari de răcire și viscozității ridicate a topiturilor, "structura" dezordonată a sticlelor nu are timp să se aranjeze. Viscositatea unei topituri de sticlă crește încontinuu până când se ajunge la o temperatură unde viscozitatea a devenit atât de ridicată încât viteza de creștere a cristalelor și mobilitatea particulelor devin foarte reduse și topitura se transformă într-un solid sticlos, necristalin [4]. Această viscozitate corespunde unei valori de  $10^3$  dPa·s (= Poise), iar temperatura corespunzătoare se numește "temperatura transformării vitroase",  $T_g$ . Sticlele rezultate nu prezintă o structură ordonată, cel puțin nu pe distanță mare – cum este caracteristic solidelor cristaline, iar proprietățile lor variază la fel pe toate direcțiile (sunt izotrope). Proprietățile optice specifice ale glazurilor ceramice (transparența, reflexia luminii) se datorează chiar faptului că structura este complet (continuu) dezordonată, nefiind întreruptă la anumite intervale regulate de granițele cristalelor și de muchii [3].

Zachariasen a emis unele ipoteze cu privire la rolul oxizilor în formarea sticlelor și posibila structură a acestor sticle. Conform teoriei lui Zachariasen se formează sticle în cazul cationilor cu număr de coordinare mic, atunci când ionii  $O^{2-}$  nu sunt legați de mai mult de doi cationi și poliedri delimitați de atomii de oxigen au în comun doar colțuri și nu mai mult de 3 colțuri cu alți poliedri. Aceste condiții sunt îndeplinite de către oxizii de tipul  $R_2O_3$ ,  $RO_2$  și  $R_2O_5$  ( $B_2O_3$ ,  $SiO_2$  și  $P_2O_5$  fiind exemple tipice) [5].

Oxizii care deși intră în compoziția sticlei nu contribuie la construirea rețelei spațiale a acesteia sunt denumiți *modificatori de rețea*; în această categorie intră oxizii alcalini și alcalino-pământoși. Aceștia, intercalându-se în structura deja formată o fragmentează, conform reacțiilor:



BUPT

În timp ce în sticla de silice toți ionii  $\text{O}^{2-}$  aparțin fiecare la câte doi tetraedri  $[\text{SiO}_4]$ , deci toate punțile sunt de oxigen, la intrarea  $\text{Na}_2\text{O}$  în sistem, fiecare mol  $\text{Na}_2\text{O}$  rupe o punte de oxigen. În funcție de conținutul de  $\text{Na}_2\text{O}$  în acest caz matricea vitrosă suferă o fragmentare mai mult sau mai puțin înaintată. La fel se întâmplă în cazul tuturor modificatorilor de rețea.

Pentru a răspunde la întrebarea de ce unii oxizi au capacitatea de a forma singuri sticle, iar alții nu, s-au emis mai multe teorii. Unele dintre acestea sunt bazate pe criterii geometrice, altele pe criterii chimice sau cinetice. Dintre acestea s-a distins teoria lui Goldsmith, care pornește de la criterii cristalochimice legate de structura solidelor. S-a încercat stabilirea condițiilor pe care un compus de tipul  $\text{AX}_2$  ar trebui să le îndeplinească pentru a forma o sticlă, și s-a ajuns la următoarele concluzii:

- Raportul între raza cationului  $A$  și cea a anionului  $X$  trebuie să fie cât mai mic.

Pentru valori ale raportului  $\frac{r_A}{r_X} = 0,2 \div 0,4$  rezultă din calculele geometrice că

cifra de coordinare trebuie să fie 3 sau 4. Exemple de oxizi care îndeplinesc această condiție sunt  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  și  $\text{P}_2\text{O}_5$  [6]. De exemplu, în cazul  $\text{SiO}_2$  raportul razelor ionilor este:

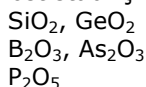
$$\frac{r_{\text{Si}^{4+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{0,40}{1,40} = 0,28$$

- Pentru a lărgi domeniul oxizilor formatori s-a formulat următoarea ipoteză: în sticlă forțele interatomice sunt relativ de aceeași tărie cu cele din solidul cristalin respectiv, deci sticla se bazează pe aceleași elemente structurale ca și solidul cristalin corespunzător, doar într-o aranjare diferită, și anume mai dezordonată.

Pe baza acestor date, Zachariasen a postulat următoarele cu privire la structura sticlelor:

- în sticlele oxidice ionul  $\text{O}^{2-}$  poate fi legat de cel mult doi vecini în "rețea";
- numărul de coordinare al cationului cu anionii de oxigen trebuie să fie mic (3 sau 4), deci se consideră doar cationii cu rază mică;
- pentru obținerea unei structuri tridimensionale, poliedri de coordinare (oricare ar fi aceștia) trebuie să se lege prin minimum trei colțuri;
- poliedri trebuie să fie legați doar prin colțuri;
- forțele interatomice din sticlă sunt similare ca tărie cu cele din solidul cristalin corespunzător.

Astfel au fost stabiliți următorii oxizi formatori de rețea sau vitrogeni:



Oxizii modificatori de rețea au fost stabiliți ca fiind cei de tipul  $\text{AO}$ ,  $\text{A}_2\text{O}$ .

Mai trebuie spus că oxizii formatori de rețea pot forma sticle singuri ( sticle unare) sau în combinație cu alți oxizi. Există și așa-numiții oxizi intermediari sau condiționali ( $\text{A}_2\text{O}_5$ ,  $\text{AO}_3$ ,  $\text{A}_2\text{O}_3$ ), care nu pot forma sticle singuri, ci doar în combinație cu alți oxizi. Tipic pentru această categorie este  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\text{Al}^{3+}$  poate adopta față de  $\text{O}^{2-}$  cifra de coordinare fie 4, fie 6. Dacă sunt îndeplinite condițiile pentru care cifra de



coordinare este 4 (elementul structural tetraedru),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  acționează ca formator. Tot în aceeași situație se află și  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  și  $\text{WO}_3$ .

**BUPT**

O altă direcție în care s-a căutat explicația fenomenului prin care unii oxizi formează sticle, iar alții nu, a fost cea bazată pe criteriile chimice. S-a pornit de la ideea că esențiale sunt tipurile de legături chimice, și anume într-un compus formator de rețea legăturile nu trebuie să fie pure. Astfel, compușii au fost clasificați după următoarele criterii:

- *Criteriul electronegativității* (Stanworth & Smekal). Pornind de la scara electronegativității a lui Pauling, compușii au fost separați în trei categorii în funcție de valoarea electronegativității cationilor. Proporția de caracter parțial ionic al unei legături chimice depinde de diferența de electronegativitate dintre atomii legați. Relația propusă de Pauling pentru descrierea acestei dependențe este:

$$I = 100 \cdot \left[ 1 - e^{-c(x_A - x_B)^2} \right]$$

în care:  $I$  – ionicitatea legăturii (%);  
 $x_A$  și  $x_B$  – coeficienții de electronegativitate ai elementelor legate;  
 $c$  – constantă,  $c=0,25$

- $1,8 \div 2,1$  eV – formează cu atomul de O o legătură 50% ionică, 50% covalentă și pot forma sticle.
- $> 2,1$  eV – formează cu O legături cu caracter preponderent covalent, nu pot forma sticle.
- $< 1,8$  eV – formează cu O legături cu caracter preponderent ionic, nu pot forma sticle.

Totodată, acestui criteriu i-au mai fost adăugate următoarele condiții pentru ca respectivul compus să poată fi considerat viabil din punct de vedere al formării de sticlă: cifra de coordinare a cationului să fie minimum 3, iar raza cationului maximum  $0,55\text{\AA}$ .

- *Criteriul competiției* (criteriul lui Dietzel) clasifică oxizii după intensitatea câmpului electrostatic al cationilor aflați într-o anumită anturare față de atomul de oxigen, intensitate proporțională cu

$$\frac{2 \cdot z}{a^2}$$

unde:  $2$  = sarcina anionului  $\text{O}^{2-}$ ;  
 $z$  = sarcina cationului;  
 $a$  = distanța între centrele celor doi ioni.

Astfel, au fost definite trei tipuri de oxizi:

- formatori de rețea → intensitatea câmpului electrostatic al cationilor  $2,66 \div 4,53$  eV;
- modificatori de rețea → intensitatea câmpului electrostatic al cationilor  $< 0,69$  eV;
- intermediari → intensitatea câmpului electrostatic al cationilor  $0,69 \div 2,66$  eV.

O altă direcție de cercetare a fost bazată pe criteriile cinetice, explicând deocamdată doar formarea sticlelor din topitură – proces care depinde de viteza de

răcire și natura topiturii. Au fost studiate termodinamica și cinetica procesului de nucleație și creștere a cristalelor din topitură.

**BUPT**

Pentru ca o topitură să poată fi transformată în sticlă prin subrăcire (răcirea cu solidificarea unei topituri, fără cristalizare) este esențial ca aceasta să nu conțină germeni de cristalizare. În acest sens trebuie respectat următorul principiu: bariera energetică a procesului de cristalizare (energia sa de activare) > criteriul lui Boltzman ( $k \cdot T$ ) pentru procesul de cristalizare. Această condiție este îndeplinită de topiturile care au avut temperatura de formare mică, sub 1500°C. Deci pentru topituri cel puțin binare obținerea sticlei e favorizată de compoziții aflate în apropierea eutecticelor.

Cum nucleația și creșterea cristalelor sunt procese controlate de difuzie, acestea se vor desfășura cu atât mai greu cu cât vâscozitatea topiturii este mai mare. De asemenea cristalizarea mai are loc dificil în condițiile în care cristalele separate au o compoziție chimică foarte diferită de cea a topiturii de bază (cristalizare reconstructivă).

S-a mai observat că un raport cât mai mic  $T_g/T_{top}$  favorizează transformarea topiturii în sticlă.

Zachariassen a fost de departe cel care a contribuit cel mai mult la elucidarea structurii sticlelor, el elaborând și o teorie structurală care îi poartă numele și care a fost concepută pornind de la postulatele menționate mai sus, coroborate cu studii cinetice și studii de difracție RX pe sticle silicice. Inițial formulată relativ la sticla de silice, teoria lui Zachariassen s-a extins și asupra celorlalte sticle oxidice [5].

Toate aceste considerații teoretice au stat la baza alegerii compozițiilor de glazuri folosite până în prezent și explicării proprietăților glazurilor în stare topită ca și rigidizate.

Un aspect care conferă glazurilor proprietăți specifice îl reprezintă prezența unui strat intermediar la interfața ciob-glazură, strat care ia naștere în urma reacției ciobului cu glazura topită și care prezintă proprietăți intermediare între cele ale ciobului și respectiv ale glazurii, făcându-le mai compatibile și îmbunătățind comportamentul lor ca un tot unitar la diverse solicitări. Astfel, stratul intermediar favorizează acordul coeficienților de dilatare de multe ori destul de diferiți între ciob și glazură (ca de la compus cristalin la solid vitros), asigură aderența glazurii la ciob prin pătrunderea topiturii în porii deschiși urmată de solidificare și nu în cele din urmă facilitează întinderea glazurii pe ciob într-un strat de grosime uniformă. În urma reacției de la nivelul stratului intermediar ciobul se îmbogățește în oxizi fondanți ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) iar glazura se îmbogățește în oxizii care reprezintă componenții principali a ciobului ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ca urmare compoziția oxidică reală a glazurilor după ardere diferă întotdeauna puțin de cea calculată pe baza rețetei (și cu atât mai mult în cazul glazurilor care conțin componenți volatili).

### I.3. Proprietățile glazurilor ceramice

Glazurile ceramice prezintă proprietăți similare cu cele ale sticlelor industriale, cu mențiunea că marea varietate a glazurilor aduce și un plus de specificitate tuturor acestor proprietăți, care se află în strânsă corelație și sunt discutate relativ la compoziția glazurilor. Principalele proprietăți – caracteristici tehnologice cerute unei glazuri și asigurate prin compoziția acesteia sunt: să adere la suprafața ciobului ceramic pentru a nu se desprinde în timpul manipulării sau în timpul arderii, să se topească în intervalul de temperatură stabilit formând o topitură omogenă și vâscoasă, iar după răcire să prezinte un bun acord glazură-ciob.

Proprietățile glazurilor au un caracter aditiv [7], ceea ce înseamnă că valoarea

numerică a unei proprietăți a glazurii poate fi calculată ca suma valorilor respectivei proprietăți corespunzătoare fiecărui component al glazurii, conform formulei

$$K = \frac{\sum a_i \cdot x_i}{100}$$

unde:  $K$  – valoarea proprietății luate în discuție

$a_1, a_2, \dots, a_i$  – fracția molară din respectivul component în glazură

$x_1, x_2, \dots, x_i$  – factori aditivi caracterizând aceeași proprietate a mai multor componente

Pentru glazurile odată aplicate pe produse, în ceea ce privește caracteristicile finale ale glazurii, și deci ale produsului, sunt hotărâtoare comportarea glazurii în timpul arderii (proprietățile în stare topită) și după răcire (proprietățile în stare rigidizată).

### I.3.1. Proprietățile glazurilor în stare topită

Cele mai importante proprietăți ale glazurilor în stare topită sunt fuzibilitatea, vâscozitatea și tensiunea superficială.

*Fuzibilitatea* reprezintă o noțiune convențională definită pe rațiuni tehnologice pentru a caracteriza comportarea la topire a unei glazuri. Temperatura de fuzibilitate este temperatura la care glazura se topește și se întinde într-un strat subțire, neted și uniform. Ea reprezintă temperatura optimă de ardere a glazurii, din punct de vedere tehnologic și înglobează efectul cumulativ al vâscozității, tensiunii superficiale, precum și al interacțiunii glazură-ciob. Din punct de vedere al fuzibilității glazurilor se deosebesc:

- glazuri ușor fuzibile, cu temperatura de ardere până la 1150°C;
- glazuri cu fuzibilitate medie, cu temperatura de ardere de 1150 - 1280°C;
- glazuri greu fuzibile, cu temperatura de ardere peste 1280°C;
- glazuri pentru porțelan și ceramică tehnică

S-a încercat aplicarea a diverși algoritmi de calcul pentru aprecierea fuzibilității glazurilor – obiectiv foarte important în alegerea unei anumite glazuri.

Până în prezent comportarea la topire a glazurilor a fost apreciată în diverse moduri: temperatura la care cade un con Seger confecționat din respectiva glazură sau deformarea la încălzire a unor pastile cilindrice – situație în care unii cercetători consideră temperatura optimă de topire temperatura de rotunjire la semisferă, alții o consideră ca fiind temperatura la care raportul între înălțimea  $h$  și raza  $R$  a pastilei topite este mai mic decât 1 și în sfârșit, alți cercetători asimilează temperatura optimă de topire punctului de înmuiere dilatometrică.

Un sistem de apreciere a fuzibilității emailurilor (acoperiri de aceeași natură cu glazurile, aplicate însă pe metale) se bazează pe utilizarea unor coeficienți parțiali caracteristici oxizilor cu caracter fondant și respectiv celor cu caracter greu fuzibil sau refractar, după formula:

$$K = \frac{a_1 \cdot n_1 + a_2 \cdot n_2 + a_3 \cdot n_3 + \dots + a_n \cdot n_n}{b_1 \cdot m_1 + b_2 \cdot m_2 + b_3 \cdot m_3 + \dots + b_n \cdot m_n}$$

Unde:  $a_{1\dots n}$  și  $b_{1\dots n}$  sunt coeficienți parțiali de fuzibilitate ( $a$  pentru cei fondanți și  $b$  pentru refractari), iar  $n_{1\dots n}$  și  $m_{1\dots n}$  sunt procente molare cu care fiecare dintre oxizii prezenți participă la compoziția glazurii studiate.

În tabelele 1 și 2 sunt prezentate valori ale acestor coeficienți parțiali de fuzibilitate pentru câțiva compuși:

Tabelul 1. Coeficienții parțiali de fuzibilitate după Stanley, pentru câțiva compuși cu caracter fondant.

Compus	Coeficient parțial de fuzibilitate <i>a</i>	Compus	Coeficient parțial de fuzibilitate <i>a</i>	Compus	Coeficient parțial de fuzibilitate <i>a</i>
NaF	1,3	AlF <sub>3</sub>	0,8	MgO	0,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,25	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,8	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,6
Na <sub>2</sub> O	1,25	FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6
K <sub>2</sub> O	1,25	CoO	0,8	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
CaF <sub>2</sub>	1,25	NiO	0,8	CaO	0,5
ZnO	1,25	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (<3%)	0,3
BaO	1,25	CuO	0,8		
PbO	0,8	Na <sub>2</sub> SbO <sub>3</sub>	0,65		

BUPT

Tabelul 2. Coeficienții parțiali de fuzibilitate după Stanley, pentru câțiva oxizi cu caracter refractar.

Compus	Coeficient parțial de fuzibilitate <i>b</i>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (>3%)	1,2
SiO <sub>2</sub>	1,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,9
SnO <sub>2</sub>	1,67

Cu ajutorul acestor valori se calculează coeficientul de fuzibilitate al fritei, iar corespondența între coeficientul de fuzibilitate și temperatura de fuzibilitate este redată în tabelul 3 [8 ].

Tabelul 3. Corespondența între coeficientul de fuzibilitate și temperatura de fuzibilitate.

K	Temperatura (°C)	K	Temperatura (°C)
2	750	1,0	778
1,9	751	0,9	800
1,8	753	0,8	829
1,7	754	0,7	861
1,6	755	0,6	905
1,5	756	0,5	1025
1,4	758	0,4	1100
1,3	759	0,3	1200
1,2	765	0,2	1300
1,1	771	0,1	1450

În ceea ce privește glazurile există două abordări mai importante.

O primă abordare [8] asemănătoare cu cea din cazul emailurilor, bazată pe coeficienți parțiali care reflectă fuzibilitatea sau din contră, refractaritatea oxidilor, utilizează următorii coeficienți parțiali (sunt notați cu  $X_i$  coeficienții parțiali ai oxidilor cu caracter refractar și cu  $Y_i$  coeficienții parțiali ai oxidilor cu caracter fondant) prezentați în tabelele 4 și 5:

Tabelul 4. Coeficienții parțiali de fuzibilitate  $X_i$  pentru oxizii cu caracter refractar, după M. Lengersdorff [9].

Oxidul refractar	Coeficientul parțial $X_i$
$Al_2O_3$	0,32
$SiO_2$	0,38
$TiO_2$	0,38
$SnO_2$	0,38
$ZrO_2$	0,32

Tabelul 5. Coeficienții parțiali de fuzibilitate  $Y_i$  pentru oxizii cu caracter fondant, după M. Lengersdorff [9].

Oxidul fondant	Coeficientul parțial $Y_i$
$Na_2O$	0,88
$K_2O$	0,88
$Li_2O$	0,88
$B_2O_3$	1,00
$MgO$	0,54
$CaO$	0,58
$BaO$	0,60
$SrO$	0,59
$ZnO$	0,60
$PbO$	2,00

Calculând cu fracțiile molare aferente fiecărui oxid participant în rețeta glazurii sumele

$$\sum a_i \cdot X_i = X \quad \text{și respectiv}$$

$$\sum b_i \cdot Y_i = Y$$

unde  $a_i$  și  $b_i$  sunt fracțiile molare ale oxidilor cu caracter refractar respectiv fondant care participă la rețeta glazurii, coeficientul de fuzibilitate al glazurii este dat de relația

$$F = \frac{Y}{X + Y} \cdot 100$$

iar temperatura de fuzibilitate a glazurii se calculează cu formula lui Lengersdorff [9]:

$$T (^{\circ}C) = (161,21789 - F) / 0,10252$$

În acest caz se apreciază temperatura de fuzibilitate a unei glazuri ca fiind temperatura de rotunjire la semisferă a unei pastile cilindrice confecționată din glazura studiată și supusă acțiunii temperaturii.

O altă abordare se bazează pe utilizarea unor coeficienți parțiali de fuzibilitate în ecuații liniare cuprinse în sisteme, de forma:

$$\begin{cases} T_1 = a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n \\ T_2 = b_1y_1 + b_2y_2 + \dots + b_ny_n \\ \dots\dots \\ \dots\dots \\ \dots\dots \end{cases} \quad \text{BUPT}$$

unde:  $a_{1\dots n}$  și  $b_{1\dots n}$  reprezintă proporții molare de oxizi  
 $x$  și  $y$  reprezintă coeficienți parțiali de fuzibilitate a căror valori se deduc din diagramele de faze.

Această abordare este mai fiabilă, însă presupune disponibilitatea unui număr cât mai mare de date privind eutecticele polinare.

Principalul punct slab al estimărilor fuzibilității îl reprezintă faptul că efectul concentrației oxizilor asupra fuzibilității nu este liniar și nici aditiv, pe intervale mari (fapt dovedit de însăși existența eutecticelor), toate aceste calcule ajutând la restrângerea sensibilă a domeniului căutărilor, însă rafinarea rezultatelor se face mai departe pe cale experimentală.

#### Vâscozitatea

Vâscozitatea este una din cele mai importante proprietăți ale glazurilor în stare topită deoarece pe de o parte ea determină posibilitatea obținerii fazei vitroase prin împiedicarea ordonării unei structuri, pe de altă parte valoarea vâscozității la temperatura de maturare, când glazura este complet topită, determină capacitatea ei de acoperire a ciobului și de a forma un strat uniform. De asemenea vâscozitatea influențează în mod hotărâtor desfășurarea unor procese în stratul de glazură, la anumite temperaturi

Sticla în stare topită poate fi privită ca o serie de macromolecule formate prin ruperea unor legături din rețea și având o libertate de mișcare limitată. Odată cu creșterea temperaturii crește și numărul legăturilor rupte, astfel că macromoleculele rezultate sunt tot mai multe și tot mai mici, mișcându-se tot mai ușor – vâscozitatea scade. La răcire are loc fenomenul invers de re-formare de legături; cu cât răcirea este mai rapidă, cu atât structurile noi rezultate vor fi mai dezordonate.

Vâscozitatea topiturilor silicatică este destul de greu previzibilă în funcție de compoziție. Frecvent, este chiar imposibil de făcut o estimare calitativă a valorii acesteia, în sistemele cu mulți componenți. Cu toate acestea, există anumite efecte cunoscute:  $\text{SiO}_2$  și  $\text{ZrO}_2$  spre exemplu au un efect de ranforsare a rețelei spațiale dezordonate a glazurii, cu rezultat în creșterea vâscozității acesteia. Același lucru este valabil și în cazul majorității adaosurilor la măcinare folosiți pentru obținerea barbotinelor de glazură (argile, feldspați, nisip cuarțos, etc.). Pe de altă parte, orice adaos de oxizi care au ca efect slăbirea structurii sticlei (oxizi alcalini, BaO, oxizi ai elementelor tranziționale) are ca efect scăderea vâscozității topiturii. Efectul oxizilor intermediari depinde de funcția acestora – oxizi formatori sau modificatori. Spre exemplu rolul  $\text{B}_2\text{O}_3$  depinde de concentrația acestuia în glazură și de tipul de coordonare a borului, însă cum acesta la temperaturi ridicate se găsește doar tricoordinat, este utilizat pentru a scădea vâscozitatea.

De asemenea, vâscozitatea determină în timpul formării glazurii topite din componenți ușurința cu care se elimină bulele de gaz formate în masă în urma reacțiilor. Gradul de interacțiune între glazură și ciob este determinat tot de vâscozitate; aceasta scade cu creșterea temperaturii dar ar trebui să fie moderată (2000-3000 P) la temperatura maximă la care are loc arderea glazurii, pentru a se evita scurgerea de pe produs. Excepție de la valorile menționate mai sus pentru

vâscozitate fac glazurile opacizate cu silicat de zirconiu, care la temperatura optimă de ardere au o vâscozitate mult mai ridicată decât glazurile obișnuite,  $\approx 30000\text{P}$ . Bulele de gaz degajate sunt menținute în acest caz la interfața ciob-glazură, astfel că glazura rezultată este lucioasă și opacă. Scăderea vâscozității cu creșterea temperaturii permite unirea bulelor de gaz și degajarea, glazura intră în fierbere, fenomen de evitat. La o vâscozitate de 20-40 P glazura topită se scurge de pe ciob, aceasta având ca efect rebutarea produsului. Imediat ce în sistem apare o cantitate de fază topită influența vâscozității se manifestă puternic asupra proceselor care au loc la temperatură joasă sau ridicată: interacțiunea chimică și dizolvarea reciprocă a componentilor, procesele de cristalizare, separarea bulelor de gaz, formarea stratului intermediar la interfața ciob-glazură, calitatea decorurilor sub și respectiv pe glazură, etc.

Vâscozitatea este puternic influențată de compoziția chimică a sticlei și de temperatură. Spre exemplu introducerea unor oxizi modificali, cu ruperea legăturilor Si - O - Si, va duce la o scădere corespunzătoare a vâscozității în stare topită. Oxizii alcalini scad vâscozitatea topiturilor de glazură la aceeași temperatură, în ordinea:  $\text{Li}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$ . Oxizii alcalino-pământoși scad vâscozitatea într-o măsură mai mică, iar oxizii ca  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  și  $\text{ZrO}_2$  o cresc [3]. Adăosul de oxizi alcalino-pământoși și oxizi alcalini va scădea vâscozitatea glazurilor, prin mecanismul fragmentării rețelei tridimensionale silicatică. Prezența oxizilor alcalini și alcalino-pământoși în compoziția glazurilor este impusă însă în primul rând de acțiunea lor fondantă, permițând obținerea topiturilor silicatică mult sub temperatura de topire a  $\text{SiO}_2$  (1713°C). Efectul fondant comparativ al oxizilor alcalini și alcalino-pământoși care intră în compoziția glazurilor se observă foarte bine din curbele lichidus ale sistemelor respective, prezentate în figura 3 [10].

Compoziția unei glazuri determină intervalul de temperatură în care vâscozitatea topiturii variază în limite permise, sau altfel spus, controlează dependența vâscozității de temperatură. Spre exemplu glazurile cu alcalii devin foarte rapid foarte fluide cu creșterea temperaturii, existând pericolul supraardării și al scurgerii de pe produs, pe când glazurile plumbice și cele bogate în  $\text{B}_2\text{O}_3$  își modifică doar foarte puțin vâscozitatea cu creșterea temperaturii și de aceea pot fi folosite în domenii mult mai largi de temperatură, ele reacționând doar într-o măsură mică la schimbări ale temperaturii, odată topite.

Vâscozitatea glazurilor la temperatura de ardere reprezintă o problemă foarte importantă. Ea trebuie să aibă o valoare optimă care să nu varieze abrupt cu temperatura; glazurile „lungi” sunt de dorit, valoarea data ca optimă de mai mulți autori pentru vâscozitate situându-se între  $10^2$  Pa·s și  $10^{2,3}$  Pa·s.

Glazurile „lungi” sunt de dorit și din punct de vedere al interacțiunii glazură-pigment; odată cu scăderea vâscozității topiturii se intensifică și agresivitatea chimică a acesteia asupra pigmentului. Așa se explică sensibilitatea unor pigmenți de culoare roz-roșu cu conținut de crom utilizați în colorarea unor glazuri de faianță. Chiar la depășiri mici ale temperaturii de ardere, prin scăderea pronunțată a vâscozității topiturii, aceasta dizolvă parțial pigmentul, cu trecerea cromoforului în matricea vitroasă și alterarea culorii.

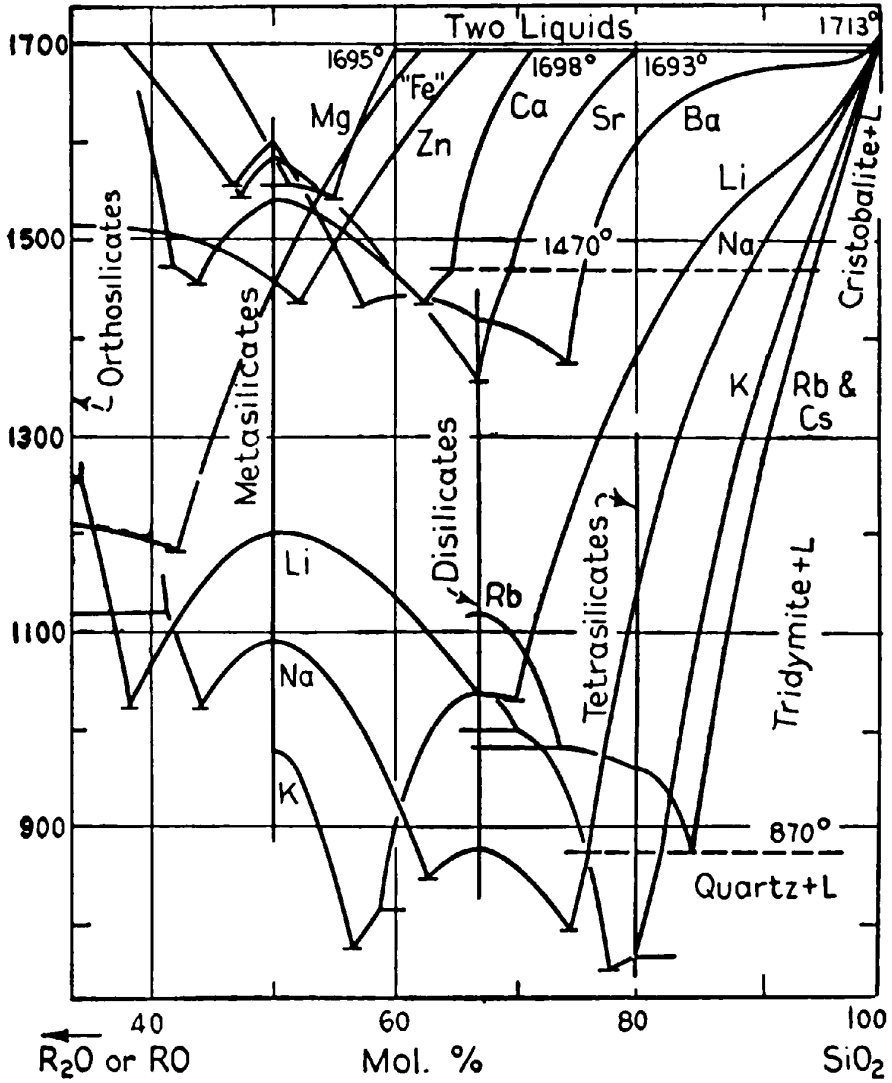


Fig. 3. Efectul fondant comparativ (curbele lichidus) al adaosurilor de oxizi alcalini, alcalino-pământoși și al altor oxizi asupra SiO<sub>2</sub>.





În ceea ce privește efectul asupra tensiunii superficiale, oxizii se pot împărți în trei categorii, după Appen [12]:

**BUPT**

- oxizi cu efect limitat, nu foarte puternic, asupra tensiunii superficiale, care datorită acestui fapt au un efect calculabil pe baza regulii aditivității în funcție de coeficienții parțiali de tensiune superficială și de compoziția molară a glazurii (în condițiile în care doar oxizii menționați intră în compoziția sticlei). Acești oxizi sunt:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ .
- oxizi care scad tensiunea superficială a glazurii topite, au coeficienți parțiali reduși sau chiar valori negative pentru aceștia:  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ .
- oxizi superficiali activi, care cresc tensiunea superficială, cum sunt  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Aceștia sunt slab solubili în topitură și tind să formeze și să se adsoarbă în stratul superficial reducând drastic tensiunea superficială, au coeficienți parțiali variabili și negativi, astfel că ei nu pot fi incluși în calcule [1].

Calculul tensiunii superficiale la o anumită temperatură (de exemplu  $1300^\circ\text{C}$ ) pentru o glazură topită se poate face cu ajutorul formulei propuse de Appen [12], bazată pe regula aditivității:

$$\sigma_{1300} = \frac{\sum n_i \cdot \sigma_i}{100}$$

unde:  $\sigma_{1300}$  – tensiunea superficială la  $1300^\circ\text{C}$  (mN/m)

$\sigma_i$  – coeficienți parțiali de tensiune superficială

$n_i$  – fracția molară cu care fiecare oxid participă în compoziția

glazurii

### 1.3.2. Proprietățile glazurilor în stare solidificată

Una dintre proprietățile glazurilor în stare arsă frecvent utilizată în industrie este *densitatea*. Aceasta permite urmărirea în timp a eventualelor transformări pe care le suferă o glazură în urma arderii. Densitatea este în mod uzual mai ridicată pentru cristale decât pentru sticlele de aceeași compoziție, datorită unui grad de ordonare avansat în cazul cristalelor. De aceea, modificări în ceea ce privește densitatea glazurilor denotă transformări structurale, care pot afecta comportamentul acestora. Odată cu creșterea temperaturii de ardere crește și densitatea glazurilor, în urma ordonării într-o mai mare măsură a structurii acestora.

Proprietățile optice ale glazurilor reprezintă unul dintre principalele motive pentru care acestea sunt utilizate, ele putând fi variate în limite relativ largi acționând asupra compoziției glazurii. Caracteristic pentru proprietățile optice este constanța acestora în timp, omogenitatea pe toată suprafața produsului și variația redusă a acestora cu temperatura.

*Luciul* reprezintă proprietatea suprafeței glazurii de a reflecta lumina incidentă și este accentuat de prezența în compoziție a unor constituenți cu indice de refracție ridicat. Un rol hotărâtor în ceea ce privește luciul unei glazuri îl are temperatura de ardere, care trebuie să asigure o curgere bună, cu întinderea optimă a glazurii și formarea unei suprafețe netede. Glazurile insuficient arse sau supraarse au întotdeauna un luciul mai puțin accentuat decât glazurile arse în condiții optime. Cele care conțin oxizi ai Pb, Ba, Si, Zr, Sn și alți oxizi cu densitate mare au un indice de refracție ridicat, și deci luciul bun. Următorii oxizi favorizează luciul, în ordine: PbO,

BaO, ZnO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO. Defecte ca scurgerea glazurii, ondulații, înțepături, etc. reduc luciul suprafeței glazurate. De asemenea se poate acționa și în direcția opusă pentru obținerea unor efecte decorative, utilizând diverse metode care au ca scop matizarea glazurilor.

*Transparența* este o proprietate valoroasă mai ales în cazul produselor ceramice nobile cum sunt porțelanul și porțelanul fosfatic, atunci când transparența glazurii coroborată cu cea a ciobului produce un efect estetic deosebit. Transparența se obține în primul rând din materiile prime ale glazurii, compoziția alegându-se astfel încât să evite devitrifierea care poate conduce la matizare. Tendința de devitrifiere a unei glazuri poate fi controlată prin creșterea conținutului de alumina, scăderea conținutului de BaO și alcalii, eventual înlocuirea parțială în rețetă a Na<sub>2</sub>O cu K<sub>2</sub>O.

*Coeficientul de dilatare termică liniară* reprezintă cea mai importantă proprietate termică a unei glazuri. Valorile coeficienților de dilatare se determină experimental cu ajutorul dilatometrului. Pentru un interval de temperatură  $\Delta t = t_1 - t_2$ , coeficientul mediu de dilatare  $\alpha$  se calculează cu formula [1,5]

$$\alpha_{t_1-t_2} = \frac{\Delta l}{l \cdot \Delta t} \left[ \text{°C}^{-1} \right]$$

unde  $\Delta l$  este dilatarea liniară a probei, iar  $l$  reprezintă lungimea inițială a probei.

Coeficientul de dilatare termică liniară al unei glazuri se determină în mod uzual pe intervalul de temperatură 20 ÷ 400°C și cel mai frecvent valorile acestuia se situează între  $30 \cdot 10^{-7}$  și  $70 \cdot 10^{-7}$  °C<sup>-1</sup>.

Cum coeficientul de dilatare termică liniară al unei glazuri depinde în mare măsură de structura acesteia, viteza de încălzire pe parcursul determinării efective, ca și istoria termică a glazurii joacă un rol deosebit în măsurarea dilatării termice. Aceasta se efectuează cu viteză foarte mică și pentru fiecare interval de temperatură se utilizează altă probă.

Coeficientul de dilatare termică liniară al unei glazuri prezintă o variație monotonă cu temperatura, eventualele deviații putând fi atribuite doar prezenței unor faze cristaline (prezența unor modifiții polimorfe ale SiO<sub>2</sub>); cu creșterea temperaturii aceste modifiții suferă o creștere în volum care influențează coeficientul de dilatare termică. În asemenea cazuri este necesar a se calcula coeficientul de dilatare termică liniară pe intervale de temperatură, cum ar fi spre exemplu 20-100°C, 100-170°C, 170-270°C, 270-400°C. Pe măsură ce temperatura se apropie de temperatura tranziției vitroase  $T_g$  curba dilatării crește brusc și la  $T_g$  apare un maxim distinct, urmând să descrească apoi la fel de brusc, ca urmare a înmuierii epruvetei. De aceea, curba dilatării liniare cu temperatura pentru o glazură arată cu exactitate temperatura de tranziție vitroasă și temperatura de înmuiere dilatometrică. Curba este adesea utilizată la stabilirea dilatării termice procentuale până la o anumită temperatură suferită de o epruvetă de glazură [3]:

$$TE\% = \frac{\Delta l}{l} \cdot 100$$

unde:  $TE$  – dilatarea termică (*Thermal Expansion*, En), %;  
 $\Delta l$  – dilatarea liniară a probei;  
 $l$  – lungimea inițială a probei.

În locul determinărilor experimentale se mai folosește calculul coeficientului de

dilatate termic liniară pe baza aditivității, utilizând coeficienții propuși de Appen [12] sau alți autori. Cercetările recente în domeniul glazurilor au arătat că metoda lui Appen dă cea mai bună acuratețe a rezultatelor, principiul fiind următorul:

Pentru început, compoziția glazurii se convertește în % molare:  $N_1 + N_2 + \dots + N_i = 100$

Apoi, în funcție de compoziție, se calculează coeficienții parțiali  $\alpha_i$  ai fiecărui oxid participant, spre exemplu

$$1. \text{ Pentru } \text{SiO}_2: \alpha_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38 - (N_{\text{SiO}_2} - 67)$$

2. Pentru  $\text{B}_2\text{O}_3$  (dacă procentul de  $\text{SiO}_2$  se încadrează între 44 și 80%mol), trebuie calculat raportul  $\psi$ :

$$\psi = \frac{N_{\text{Me}_2\text{O}} + N_{\text{Me}_2\text{O}} - N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{N_{\text{B}_2\text{O}_3}}$$

unde:  $\text{Me}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$  sau  $\text{Na}_2\text{O}$   
 $\text{MeO} = \text{CaO}, \text{SrO}$  sau  $\text{BaO}$

Dacă glazura respectivă conține  $\text{PbO}$  și  $\text{ZnO}$ , conținutul acestora se scade din %mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

În cazul în care suma %mol de  $\text{PbO}$  și  $\text{ZnO}$  depășesc %mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , acesta din urmă se șterge din ecuație.

O valoare a lui  $\psi$  mai mare decât 4 indică o valoare parțială constantă pentru  $\text{B}_2\text{O}_3$ :  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10^7 = -50$

Dacă  $\psi$  mai mic decât 4, coeficientul parțial al  $\text{B}_2\text{O}_3$  se calculează cu formula

$$\alpha_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7 = 12.5(4 - \psi) - 50$$

3. Asupra valorii parțiale a  $\text{PbO}$  oxizii metalelor alcaline au un efect destul de pronunțat, astfel că glazurile sunt împărțite din acest punct de vedere în două grupuri:

- primul grup include glazurile cu conținut mic sau fără alcalii, de tipul  $\text{Me}_2\text{O-PbO-SiO}_2$  (cu condiția ca %mol  $\text{Me}_2\text{O}$  să fie sub 3%) și de asemenea glazuri cu compoziții complicate, de tipul  $\text{Me}_2\text{O-MeO-Me}_x\text{O}_y\text{-PbO-SiO}_2$  (în care  $N_{\text{MeO}} + N_{\text{Me}_x\text{O}_y} \geq \frac{1}{3} N_{\text{Me}_2\text{O}}$ ). Pentru toate aceste glazuri  $\alpha_{\text{PbO}} = 130 \cdot 10^7$ .

- pentru toate celelalte glazuri  $\alpha_{\text{PbO}}$  se calculează cu formula:

$$\alpha_{\text{PbO}} \cdot 10^7 = 130 + 5(N_{\text{Me}_2\text{O}} - 3)$$

4. Pentru  $\text{TiO}_2$  valorile parțiale se calculează cu formula

$$\alpha_{\text{TiO}_2} \cdot 10^7 = 30 - 1.5(N_{\text{SiO}_2} - 50)$$

pentru cazul în care  $N_{\text{Me}_2\text{O}} = 50 \div 80\% \text{mol}$ , iar  $N_{\text{MeO}} = 10 \div 15\% \text{mol}$ .

Valorile parțiale ale tuturor celorlalți oxizi sunt considerate ca fiind constante și sunt prezentate în tabelul 6 [1].

Dependența coeficientului de dilatare termică liniară de compoziția glazurii este una complexă condiționată de efectul comun al legăturilor care se stabilesc în glazură. În general, experiența practică a arătat că cu cât legăturile sunt mai

puternice și sticla mai greu fuzibilă, cu atât este mai mic coeficientul de dilatare termică liniară. Sticla de cuarț este un exemplu tipic în acest sens, cu un coeficient foarte scăzut de cca.  $5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Sticla de  $\text{B}_2\text{O}_3$  spre exemplu, deși prezintă legături puternice, este ușor fuzibilă și are un coeficient de dilatare termică ridicat (datorită așa numitei anomalii borice). Oxizii modificatori și în special cei alcalini determină o creștere accentuată a coeficientului de dilatare termică a glazurilor. Efectul oxizilor bivalenți ca  $\text{MgO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$  și respectiv al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  este însă unul mai complicat și se schimbă datorită schimbărilor în ceea ce privește coordonarea lor diferită cu concentrația diferitor oxizi formatori și modificatori, ca și unor fenomene de polarizare.

Tabelul 6. Valorile parțiale pentru coeficientul de dilatare liniară  $\alpha_i$  și respectiv tensiune superficială  $\delta_i$  corespunzătoare unor oxizi întâlniți frecvent în glazurile ceramice, conform lui Appen [12]:

Constituentul	$\alpha_i \cdot 10^7$ pentru intervalul $20 \div 400^\circ\text{C}$	$\delta_i$ la $1300^\circ\text{C}$	Domeniul de concentrație de aplicabilitate (%M)	Notă
$\text{SiO}_2$	5 – 38	290	45 – 100	
$\text{TiO}_2$	-15 – 30	250	0 – 25	
$\text{ZrO}_2$	-60	350	0 – 15	
$\text{SnO}_2$	-45	350	0 – 10	
$\text{B}_2\text{O}_3$	-50 – 0	superficial activ	0 – 30	necesită calcul
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-30	580	0 – 20	
$\text{MgO}$	60	520	0 – 25	
$\text{CaO}$	130	510	0 – 25	
$\text{SrO}$	160	490	0 – 30	
$\text{BaO}$	200	470	0 – 40	
$\text{ZnO}$	50	450	0 – 20	
$\text{PbO}$	130 – 190	superficial activ	0 – 50	necesită calcul
$\text{Li}_2\text{O}$	270	450	0 – 30	
$\text{Na}_2\text{O}$	395	295	0 – 25	
$\text{R}_2\text{O}$	425	superficial activ	0 – 20	$\text{R}_2\text{O} = \text{K}_2\text{O}$
$\text{R}_2\text{O}$	465	superficial activ	0 – 20	$\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$

Dependența coeficientului de dilatare termică liniară de compoziția glazurii este una complexă condiționată de efectul comun al legăturilor care se stabilesc în glazură. În general, experiența practică a arătat că cu cât legăturile sunt mai puternice și sticla mai greu fuzibilă, cu atât este mai mic coeficientul de dilatare termică liniară. Sticla de cuarț este un exemplu tipic în acest sens, cu un coeficient foarte scăzut de cca.  $5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Sticla de  $\text{B}_2\text{O}_3$  spre exemplu, deși prezintă legături puternice, este ușor fuzibilă și are un coeficient de dilatare termică ridicat (datorită așa numitei anomalii borice). Oxizii modificatori și în special cei alcalini determină o creștere accentuată a coeficientului de dilatare termică a glazurilor. Efectul oxizilor bivalenți ca  $\text{MgO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$  și respectiv al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  este însă unul mai complicat și se schimbă datorită schimbărilor în ceea ce privește coordonarea lor diferită cu concentrația diferitor oxizi formatori și modificatori, ca și unor fenomene de

polarizare.

Coeficientul de dilatare termică al glazurilor se află în strânsă legătură cu stabilitatea termică a acestora, necesitând un studiu amănunțit pentru fiecare caz practic particular înaintea punerii în aplicație. Un aspect tehnologic puternic influențat de dilatarea termică este așa numita rezistență la harisare a glazurii, care însă ține cont și de coeficientul de dilatare al ciobului, și de acordul acestuia cu cel al glazurii. (În general este bine ca ciobul ceramic să aibă un coeficient de dilatare termică ceva mai ridicat decât glazura care îl acoperă, astfel ca la răcire acesta să se contracte puțin mai mult decât glazura, supunând-o la un efort de compresiune – la care aceasta rezistă mai bine decât la tracțiune).

Un model schematizat al posibilităților privind dilatarea termică a glazurii și masei ceramice este prezentat în figura 4 [13].

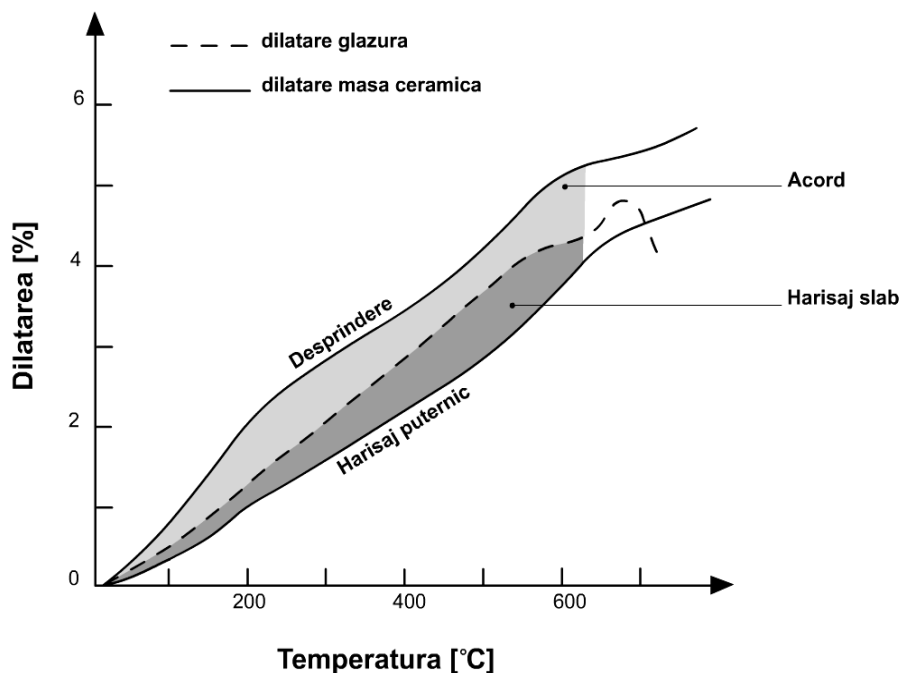


Fig. 4. Acordul masă ceramică/glazură în funcție de dilatarea termică a acestora.

Dilatarea termică a glazurilor poate fi reglată prin intermediul compoziției. Astfel,  $\text{SiO}_2$  prezintă în stare vitroasă unul dintre cei mai reduși coeficienți de dilatare termică. Oxizii de Na și respectiv K cresc puternic coeficientul de dilatare termică, iar cei de tipul RO cresc coeficientul de dilatare termică într-o mai mică măsură. Oxizii de tipul  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{RO}_2$  nu induc decât dilatări slabe, uneori conduc chiar la coeficienți de dilatare negativi ai glazurilor [11].

Pentru înțelegerea mai corectă a interacțiunilor fizice și chimice care au loc între diverșii oxizi componenți ai rețetelor de glazuri, este necesară apelarea la diagramele de faze unare și mai ales binare, ternare, etc., ale principalilor oxizi prezenți în rețete .

### I.3.3. Rolul oxizilor componenți în glazuri

Conceperea rațională a compoziției unei glazuri destinată pentru o masă ceramică dată, cu temperatură de ardere impusă, se bazează pe cunoașterea efectelor fiecărui oxid asupra proprietăților glazurii, atât în stare topită, cât și în stare solidificată.

O imagine sintetică asupra principalelor efecte ale oxizilor uzuali din compoziția glazurilor este prezentată în tabelul 7 [1,11,14].

Tabelul 7. Efectele oxizilor asupra proprietăților glazurii.

Oxidul	Efecte asupra proprietăților glazurii
SiO <sub>2</sub>	<i>Crește:</i> temperatura de ardere, vâscozitatea topiturii, intervalul de fuzibilitate, duritatea, elasticitatea, rezistența chimică și mecanică a glazurii. <i>Scade:</i> coeficientul de dilatare termică
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>Crește:</i> luciul glazurii. <i>Scade:</i> temperatura de ardere, vâscozitatea, tensiunea superficială, coeficientul de dilatare termică, rezistența chimică și mecanică.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>Crește:</i> temperatura de ardere, vâscozitatea topiturii, tensiunea superficială intervalul de fuzibilitate, duritatea, elasticitatea, rezistența chimică și mecanică a glazurii. <i>Scade:</i> coeficientul de dilatare termică
Na <sub>2</sub> O	<i>Crește:</i> luciul glazurii, coeficientul de dilatare termică <i>Scade:</i> temperatura de ardere, vâscozitatea, tensiunea superficială, intervalul de fuzibilitate, duritatea, rezistența chimică și mecanică.
K <sub>2</sub> O	<i>Crește:</i> luciul glazurii, coeficientul de dilatare termică <i>Scade:</i> temperatura de ardere, vâscozitatea, tensiunea superficială, intervalul de fuzibilitate, duritatea, rezistența chimică și mecanică.
Li <sub>2</sub> O	<i>Crește:</i> luciul glazurii, coeficientul de dilatare termică, rezistența chimică și mecanică, îmbunătățește proprietățile dielectrice. <i>Scade:</i> temperatura de ardere, vâscozitatea, tensiunea superficială, intervalul de fuzibilitate.
CaO	<i>Crește:</i> tensiunea superficială, duritatea, rezistența chimică. <i>Scade:</i> temperatura de ardere (peste 1040°C), vâscozitatea.
MgO	<i>Crește:</i> temperatura de ardere, tensiunea superficială, duritatea și elasticitatea, rezistența chimică și mecanică. <i>Scade:</i> vâscozitatea, coeficientul de dilatare (în cantități mici).
BaO	<i>Crește:</i> luciul și transparența, elasticitatea și rezistența mecanică, coeficientul de dilatare. <i>Scade:</i> vâscozitatea.
PbO	<i>Crește:</i> luciul și transparența glazurii, coeficientul de dilatare termică, elasticitatea <i>Scade:</i> temperatura de ardere, vâscozitatea, tensiunea superficială, rezistența chimică și mecanică.

Oxidul	Efecte asupra proprietăților glazurii
SrO	<i>Crește:</i> luciul și duritatea glazurii, coeficientul de dilatare termică și rezistența față de acizi <i>Scade:</i> vâscozitatea
ZnO	<i>Crește:</i> luciul glazurii, tensiunea superficială, rezistența chimică și mecanică, elasticitatea <i>Scade:</i> vâscozitatea, coeficientul de dilatare termică
ZrO <sub>2</sub>	<i>Crește:</i> temperatura de ardere, vâscozitatea, tensiunea superficială, indicele de refracție (2,40) <i>Scade:</i> coeficientul de dilatare termică
SnO <sub>2</sub>	<i>Crește:</i> temperatura de ardere, vâscozitatea, tensiunea superficială, indicele de refracție (2,04) <i>Scade:</i> coeficientul de dilatare termică
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<i>Crește:</i> vâscozitatea, tensiunea superficială, indicele de refracție (2,04)
TiO <sub>2</sub>	<i>Crește:</i> temperatura de ardere, vâscozitatea, tensiunea superficială, indicele de refracție (2,04) <i>Scade:</i> coeficientul de dilatare termică

#### I.4. Materii prime pentru glazuri

În acord cu marea varietate a glazurilor, materiile prime utilizate la fabricarea acestora acoperă o gamă foarte largă, de la materii prime naturale până la cele sintetice de înaltă puritate sau chiar deșeuri provenite din diverse procese tehnologice, dar care se comportă foarte bine în unele glazuri ceramice. Deși nu există o clasificare riguroasă unanim acceptată a materiilor prime pentru glazuri, se utilizează frecvent împărțirea acestora în două grupe mari [1,11], și anume:

- materii prime principale
- materii prime auxiliare

##### I.4.1. Materii prime principale

Datorită mării diversități a acestora, la rândul lor materiile prime principale sunt sistematizate în funcție de tipul oxizilor pe care îi introduc, în următoarele patru subgrupe:

- I. materii prime care introduc oxizi acizi;
- II. materii prime care introduc oxizi bazici;
- III. materii prime care introduc oxizi amfoteri;
- IV. materii prime care introduc simultan oxizi acizi, bazici și amfoteri.

În tabelul 8 sunt prezentate sintetic materiile prime cele mai frecvent utilizate în fabricația glazurilor ceramice:



Tabelul 8. Materiile prime cele mai frecvent utilizate în fabricația glazurilor ceramice.

<p><b>I. Materii prime pentru oxizi acizi:</b></p> <p><math>\text{SiO}_2</math> este constituentul principal al celor mai multe glazuri. Se introduce în principal sub formă de nisip cuarțos.</p> <p><math>\text{B}_2\text{O}_3</math> se introduce sub formă de acid boric (<math>\text{H}_3\text{BO}_3</math>) și necesită fritarea.</p>	<b>BUPT</b>
<p><b>II. Materii prime pentru oxizi bazici:</b></p> <p><math>\text{Li}_2\text{O}</math> se introduce sub formă de carbonat (<math>\text{Li}_2\text{CO}_3</math>), hidroxid (<math>\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>) sau chiar fluorură (<math>\text{LiF}</math>).</p> <p><math>\text{Na}_2\text{O}</math> se introduce sub formă de sodă calcinată (<math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>), azotat (<math>\text{NaNO}_3</math>), fluorură (<math>\text{NaF}</math>) sau bicarbonat de sodiu.</p> <p><math>\text{K}_2\text{O}</math> se introduce sub formă de carbonat (<math>\text{K}_2\text{CO}_3</math>), azotat (<math>\text{KNO}_3</math>) sau fluorură (<math>\text{KF}</math>).</p> <p><math>\text{MgO}</math> se introduce sub formă de carbonat (<math>\text{MgCO}_3</math> - magnezit), hidroxid (<math>\text{Mg}(\text{OH})_2</math> - brucit) sau chiar oxid (<math>\text{MgO}</math>).</p> <p><math>\text{CaO}</math> se introduce sub formă de carbonat (<math>\text{CaCO}_3</math> - calcit, calcar, marmoră), sulfat (<math>\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> - gips), fluorină (<math>\text{CaF}_2</math>).</p> <p><math>\text{MgO}</math> și <math>\text{CaO}</math> se introduc sub formă de dolomită (carbonat dublu de calciu și magnezit).</p> <p><math>\text{BaO}</math> se introduce sub formă de carbonat (<math>\text{BaCO}_3</math>), sulfat (<math>\text{BaSO}_4</math> - baritină), azotat (<math>\text{Ba}(\text{NO}_3)_2</math>).</p> <p><math>\text{PbO}</math> se introduce sub formă de oxid (<math>\text{PbO}</math> - litargă, <math>\text{Pb}_3\text{O}_4</math> - miniu), carbonat bazic (<math>2\text{PbCO}_3\cdot \text{Pb}(\text{OH})_2</math> - hidrocerusit).</p> <p><math>\text{ZnO}</math> se introduce sub formă de oxid (<math>\text{ZnO}</math>), carbonat (<math>\text{ZnCO}_3</math>).</p>	
<p><b>III. Materii prime care introduc oxizi amfoteri:</b></p> <p><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> se introduce sub formă de alumină calcinată, hidrat de aluminiu (<math>\text{Al}(\text{OH})_3</math> - bayerit, gibbsit), diaspor (<math>\text{AlO}(\text{OH})</math>) sau chiar fluorură (<math>\text{AlF}_3</math>)</p>	
<p><b>IV. Materii prime care introduc simultan oxizi acizi, bazici și amfoteri:</b></p> <p>Feldspații – materii prime naturale cu rol fondant care introduc simultan oxizi bazici (<math>\text{Na}_2\text{O}</math>, <math>\text{K}_2\text{O}</math>), <math>\text{SiO}_2</math> și <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>: albit (<math>\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2</math>), ortoză (<math>\text{K}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2</math>), anortit (<math>\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2</math>), spodumen (<math>\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2</math>), celsian (<math>\text{BaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2</math>).</p> <p>Pegmatite – roci vulcanice cu conținut de cuarț și feldspați.</p> <p>Wollastonit natural sau sintetic (<math>\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2</math> – metasilicat de calciu).</p> <p>Minerale boratice: borax (<math>\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}</math>), colemanit (<math>2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}</math>), datolit (<math>2\text{CaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}</math>).</p> <p>Fosfați de calciu sub forma unor materii prime naturale (apatite, fosforite) sau făină de oase – introduc simultan <math>\text{CaO}</math> și <math>\text{P}_2\text{O}_5</math>.</p> <p>Talc sau steatit (<math>3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}</math>) – introduce simultan <math>\text{MgO}</math> și <math>\text{SiO}_2</math>.</p> <p>Argile și caolinuri – sunt materii prime esențiale pentru obținerea barbotinelor de glazură, având în primul rând rolul de a asigura stabilitatea suspensiei, iar apoi aderența stratului de glazură la masa ceramică. Oxizii principali introduși de argile și caolinuri sunt <math>\text{SiO}_2</math> și <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>.</p>	

#### I.4.2. Materii prime auxiliare

Această grupă de materii prime cuprinde la rândul ei 5 subgrupe, și anume:

- materii prime care introduc opacizanți;
- materii prime cu rol de aderenți ai glazurii la masa ceramică;
- floculanți – defloculanți;
- agenți de fixare;
- agenți de conservare.

Opacizantii intră în compoziția glazurilor sub forma unei faze cristaline dispersată în matricea vitroasă. Opacizantul cel mai uzual la ora actuală este silicatul de zirconiu ( $ZrSiO_4$  - zircon). Alți opacizanți folosiți sunt:  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_5$ , compuși cu fluor ( $CaF_2$ ,  $Na_3AlF_6$ ,  $Na_2SiF_6$ ).

Aderenții (lianții) de glazură pe masa ceramică se introduc pentru a ajuta aplicarea glazurii și a împiedica desprinderea glazurii nearese în timpul manipulării produselor. Se folosesc derivați ai celulozei (CMC, MC, HEC), alcool polivinilic, polizaharide, poliacrilati, algi nați, gelatină, dextrină, gumă arabică, etc.

Floculanți-defloculanți – sunt necesari pentru reglarea vâscozității și a greutateii litrice, în funcție de condițiile de aplicare ale glazurii. Defloculanții ( $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SiO_3$ ,  $Na_2(COO)_2$ ,  $Na_2P_4O_7$ , etc.) se folosesc pentru scăderea vâscozității suspensiei. Floculanții ( $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $AlCl_3$ , HCl,  $CH_3COOH$ , etc.) se folosesc pentru creșterea vâscozității suspensiei.

Agenții de fixare sunt necesari în cazul aplicării directe a decorului în mai multe straturi pe glazura nearsă, evitând lipirea sitei. Ca agenți de fixare se folosesc: alcoolul polivinilic, acrilati, etc. Se aplică în strat foarte subțire, prin pulverizare.

Agenții de conservare (fenoli, formaldehidă, etc.) se utilizează pentru a evita alterarea în timp a aderenților organici (prin atacul microorganismelor).

## **I.5. Colorarea glazurilor ceramice**

Realizarea de glazuri colorate a reprezentat unul dintre primele obiective urmărite de olari, care cu multe secole înainte, în Egipt, Babilonia și Persia utilizau diverse minereuri pentru a-și colora după rețete pur empirice glazurile. În timp, s-a recurs la diverși oxizi și compuși metalici. Glazurile moderne sunt însă colorate în principal cu pigmenți sintetici, pentru calitatea, constanța și multitudinea nuanțelor pe care le conferă produselor.

Culoarea este una din caracteristicile care până recent nu au putut fi evaluate obiectiv. Începând cu 1931 a fost dezvoltat un standard colorimetric bazat pe teoria lui Helmholtz, conform căreia orice culoare dată poate fi descrisă pe baza a trei funcții-stimul: nuanță, grad de saturație și luminozitate. Noțiunile acestea au fost preluate de Teuchert [15] și apoi Schultze [16], care au pus la punct tehnici de măsurare a gradului de alb și nuanței culorilor ceramice. Astfel, cele trei atribute ale unei culori sunt:

- nuanța, care este privită ca cel mai important atribut al percepției unei culori, se distinge datorită diferențelor în ceea ce privește lungimea de undă a luminii absorbite.

- gradul de saturație este perceput ca fiind gradul de palid/slab sau întunecat, servește ca atribut calitativ în aprecierea colorării unei glazuri.

- luminozitatea servește ca un atribut cantitativ în evaluarea colorării unei glazuri.

Glazurile colorate absorb lumina la una sau mai multe lungimi de undă ale spectrului vizibil.

Spectrul vizibil, respectiv lumina percepută de ochiul uman are lungimi de undă cuprinse între 380 și 800 nm. Culoarea unui corp iluminat este rezultatul absorbției selective a luminii din spectrul vizibil. În tabelul 9 este prezentată o corespondență între lungimea de undă a luminii absorbite, culoarea acesteia în spectrul vizibil, respectiv culoarea percepută de ochiul uman.

Tabelul 9. Corespondența între lungimea de undă a luminii absorbite, culoare acesteia în spectrul vizibil, respectiv culoarea percepută de ochiul uman.

Lungimea de undă absorbită [nm]	Culoarea luminii absorbite	Culoarea percepută de către ochi
sub 380	ultraviolet	acromatic
400	violet	galben-verzui
425	albastru-violet	galben
450	albastru	oranj
490	verde-albăstrui	roșu
510	verde	purpuriu
530	galben-verzui	violet
550	galben	albastru
590	oranj	albastru
640	roșu	albastru-verzui
730	roșu	verde
800	roșu	albastru deschis
peste 800	infraroșu	acromatic

Un corp care absoarbe integral lumina incidentă apare ochiului uman ca fiind negru, iar unul care reflectă toată lumina apare alb. Capacitatea corpurilor de a absorbi parțial sau total lumina care cade asupra lor este în strânsă legătură cu structura lor atomică, deci cu compoziția chimică.

Fabricația glazurilor ceramice colorate este motivată înainte de toate de rațiuni estetice. Cu cât o masă ceramică este mai puțin nobilă (fabricată din materii prime mai ieftine, cu conținut mai ridicat de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), cu atât este mai justificată sau chiar obligatorie acoperirea acesteia cu glazuri opace divers colorate care să răspundă nevoii umane de frumos. Exemple tipice sunt produsele de teracotă, ceramică roșie glazurată, obiecte de artă, țiglele glazurate, plăci de faianță, gresie, produse de tip vitrus sau ceramică de menaj.

Possibilitățile de colorare a glazurilor ceramice pot fi grupate în trei categorii mari:

- colorarea ionică;
- colorarea coloidală;
- colorarea cu pigmenți termorezistenți.

### I.5.1. Colorarea ionică a glazurilor

Colorarea ionică se realizează cu ajutorul a diverși oxizi sau săruri (care în timpul arderii se descompun cu formarea oxizilor) ale metalelor tranziționale. Acestea se dizolvă în topitura formată în timpul arderii, iar cationii tranziționali intră în compoziția matricei vitroase formate la răcire. Culoare rezultată depinde de natura cationului tranzițional, compoziția glazurii și condițiile de ardere. Oxizii cel mai frecvent folosiți în colorarea ionică sunt cei de: fier, cupru, cobalt, crom, mangan și nichel.

**Oxizii de fier** ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{FeO}$ ) sunt utilizați încă de pe timpul vechilor olari chinezi. Oxidul feros –  $\text{FeO}$  – se oxidează cu ușurință și servește și ca fondant. Adăugat în proporție de 1-3%, în condițiile unei atmosfere la ardere neutră sau oxidantă, oxidul feric imprimă o culoare gălbuie, iar ridicarea conținutului la 3-8% conduce la o culoare brun-roșcată care se dezvoltă bine cu precădere în glazurile

plumbice fără conținut de ZnO sau MgO. Se pot obține nuanțe deschise caramel prin adăugarea SnO<sub>2</sub>. Adăosurile de 8-10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduc la culori închise de maro spre negru, iar cantitățile mai mari de 10% favorizează cristalizarea cu obținerea cunoscutelor glazuri decorative de tip aventurin.

În cazul unei arderi reducătoare la temperaturi mai mari de 1200°C culoarea obținută este negru. Adăusul a 0,5-1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la o glazură reducătoare conduce la o colorare albastru palid; 2-5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduce la verde-albăstrui închis, iar 8-10% conduce la culori maro închis spre negru.

Adăugat la glazuri plumbice cu conținut ridicat de oxizi alcalino-pământoși, oxidul de fier produce culori brun-roșcat.

Glazurile colorate ionic cu oxid de fier reacționează puternic la condițiile de ardere schimbându-și culoarea: temperatură, atmosfera din cuptor, viteza de răcire, etc.

**Oxidul de cupru** a început să fie utilizat ca colorant de către olarii din Egiptul antic, devenind mai apoi cel mai important agent de colorare în ceramica islamică. Colorant puternic, oxidul de cupru devine în cantități mai mari de 3% un fondant energetic. Conferă glazurilor culoare albastru sau verde și intensifică luciul.

**Oxidul de cobalt** are cel mai puternic efect colorant. Chiar și 0,25% este suficient pentru a colora o glazură în albastru – culoare stabilă atât în atmosferă oxidantă, cât și reducătoare. Adăugat la glazuri care conțin puțin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau deloc, oxidul de cobalt conduce la un albastru-rozaliu. Adăusul de MgO la glazurile borice cu conținut de CoO conduce la culori violacee.

Glazurile albastru de cobalt sunt tipice pentru celebrul Porțelan Ming chinezesc, dar și pentru ceramica englezească a secolului XIX sau albastrul olandez de Delft.

**Oxidul de crom** scade fuzibilitatea glazurilor în care este introdus și de aceea nu se utilizează în cantități mai mari de 3%. Din acesta, doar cca. 1,5% din oxidul de crom se dizolvă în matricea vitroasă conferind acesteia culoarea verde, restul acționând ca un opacizant. Adăusul de ZnO, BaO sau MgO modifică culoarea spre cenușiu sau maro. În glazurile cu mult PbO sau cu conținut scăzut de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidul de crom conduce la o culoare roșcată care se modifică la maro la temperaturi peste 950°C.

**Oxidul de mangan** duce la obținerea de glazuri maro. Indiferent de forma sub care acesta este introdus (MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la temperaturi mai mari de 1080°C MnO rămâne forma stabilă. În glazurile plumbice și boro-plumbice MnO produce o colorație maro-roșcat. În glazurile alcaline cu conținut de ZnO și CaO și mult SiO<sub>2</sub>, adăusul de MnO duce la culori violacee.

**Oxidul de nichel** conferă glazurilor pe care le colorează ionic o culoare maro, însă este rar folosit singur ca colorant în glazuri datorită temperaturii sale ridicate de topire. Glazurile cu conținut de oxid de zinc sunt colorate în albăstrui de NiO.

În general, oxizii metalici utilizați pentru colorarea directă, ionică a glazurilor dau glazuri colorate transparente, cu luciul puternic. De multe ori acești oxizi sunt utilizați sub forma unor cupluri, datorită faptului că mici adăosuri dintr-un al doilea oxid duc la nuanțe foarte diferite.

*Dezavantajele majore ale colorării ionice:*

- gama limitată de culori care se pot obține; nuanțele de roz-roșu-portocaliu intense nu pot fi obținute pe această cale;
- instabilitatea culorilor față de condițiile de lucru (atmosfera din cuptor) și compoziția glazurii.

**I.5.2. Colorarea coloidală a glazurilor**

Glazurile care își datorează culoarea unor agenți coloranți fin dispersi în matricea vitroasă sub formă de particule coloidale, de aceea acest proces de colorare este numit și colorare coloidală. Domeniul coloranților coloidalii include câteva metale și compuși metalici ai aurului, argintului, cuprului, sulfură și sulfoseleniură de cadmiu, etc. dispersați coloidal, la dimensiuni sub 50  $\mu\text{m}$ . Aurul de pildă, nu se dizolvă ca metal într-o glazură, ci mai degrabă ca ion de Au. În atmosferă reducătoare  $\text{Au}^+$  este redus la Au metalic, care se aglomerează cu formare de particule coloidale dispersate în matricea vitroasă. Culoarea dezvoltată este funcție de dimensiunea particulelor coloidale: particule de aur cu dimensiuni între 4-10  $\mu\text{m}$  conduc la o culoare rubinie; particule între 10-75  $\mu\text{m}$  conferă glazurii o culoare roz, iar cele între 75-100  $\mu\text{m}$  – o culoare albastru-liliachiu. Cele mai frumoase și frecvente glazuri rubinii cu aur coloidal sunt plumbice [1].

Cuprul coloidal conduce la o culoare a glazurii rubinie, argintul coloidal – galben, platina coloidală – la nuanțe de gri. Însă metalele prețioase sunt mult prea scumpe pentru obținerea la scară largă a glazurilor colorate coloidal. Un înlocuitor ieftin al aurului coloidal este sulfoseleniura de cadmiu,  $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$ ; în funcție de raportul între S și Se se obțin culori care variază de la galben prin portocaliu până la roșu. Culoarea particulelor coloidale de  $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$  este datorată absorbției selective a luminii, atribuită benzilor TSLM (Transport de Sarcină Ligand-Metal). Obținerea glazurilor colorate cu  $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$  este limitată la temperaturi sub 900°C, peste care se produce distrugerea acesteia. O lărgire a intervalului de temperatură la care  $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$  poate fi utilizată s-a obținut prin protejarea acesteia într-o carcasă de  $\text{ZrSiO}_4$ .

*Dezavantaje majore ale colorării coloidale:*

- gama limitată de culori care se pot obține;
- costul ridicat al metalelor nobile (Au, Ag, Pt);
- instabilitatea sulfoseleniurii de cadmiu la temperaturi peste 900°C

**I.5.3. Colorarea glazurilor ceramice cu pigmenți termorezistenți****I.5.3.1. Noțiunea de pigment versus colorant ionic**

Soluția cea mai practică de colorare a glazurilor ceramice se bazează pe utilizarea pigmenților termorezistenți. Motivul acestei practici derivă din faptul că pigmenții termorezistenți răspund în bună măsură nevoii de diversificare a gamei de culori și de asemenea prezintă o comportare adecvată într-o gamă largă de compoziții de glazuri, inclusiv de temperaturi ridicate, dezvoltând culori uniforme, constante și intense.

Pigmenții reprezintă compuși oxidici colorați aflați în stare cristalină. Cationii tranziționali (cromofori) sunt constituenți ai rețelei cristaline gazdă (ca de exemplu

$\text{Co}^{2+}$  în spinelul de cobalt  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) sau sunt incluși prin substituție izomorfă în rețeaua cristalină a unui compus incolor (ca de exemplu  $\text{Cr}^{3+}$  în  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ). Colorarea glazurilor cu ajutorul pigmentilor se bazează pe dispersia granulelor de pigment cu dimensiuni sub  $50\mu\text{m}$  în matricea vitroasă. După Kittel [17], deosebirea esențială dintre pigmenti și coloranții ionici derivă din faptul că pigmentii sunt insolubili în matricea de dispersie (topitură, respectiv sticlă), în timp ce coloranții ionici sunt solubili. Se înțelege însă că același compus poate funcționa ca pigment în unele situații și colorant în altele. De exemplu compusul albastru  $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (albastrul lui Thénard) funcționează ca pigment într-o dispersie uleioasă (vopsea) și glazuri, emailuri, dar funcționează ca și colorant introdus într-o sticlă SCS, la topire. În cazul dizolvării pigmentului inițial de către topitura generatoare de sticlă ionul cromofor  $\text{Co}^{2+}$  va fi dispersat omogen (ioni) în topitura de sticlă, deci se va găsi în situația de colorant. Din contră, în cazul unei dispersii uleioase și a majorității glazurilor sau emailurilor, pigmentul este distribuit în matricea pe care o colorează sub forma unor granule cu dimensiuni de câțiva micrometrii sau de ordinul zecilor de micrometrii. Ionul colorant  $\text{Co}^{2+}$  de această dată se găsește în rețeaua cristalină a pigmentului (spinelică).

Diferența între pigment și colorant ionic poate fi considerată până la urmă ca fiind de natură a mărimii particulelor în care se găsește ionul cromofor: în pigment, particule cu mărimi micrometrice – sub formă cristalină, iar în colorant – sub formă ionică distribuit practic omogen în matrice.

Esența din punct de vedere practic este faptul că unii ioni cromofori (de exemplu  $\text{Cr}^{3+}$ ) generează o culoare în rețeaua cristalină a pigmentului și o cu totul alta în sticlă (roz în rețeaua spinelică  $\text{ZnO}\cdot(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$  sau în rețeaua de rubin  $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$ , iar în sticlă verde). Aceasta înseamnă că utilizarea unui astfel de pigment roz e posibilă doar în acele compoziții silicatică (glazuri/emailuri) care nu atacă rețeaua cristalină a pigmentului. În caz contrar, cromoforul trece în sticlă și culoarea e distrusă. Aceasta înseamnă că o condiție esențială impusă pigmentilor termorezistenți din industria silicaților este ca ei să reziste la acțiunea combinată a temperaturii și agresivității chimice a topiturilor generatoare de sticlă.

Interesul deosebit pentru sinteza și utilizarea pigmentilor termorezistenți derivă din faptul că pornind de la un număr limitat de cationi cromofori (în principiu seria 3d), prin includerea acestora în rețele cristaline diverse se obțin culori variate, multe dintre ele imposibile de obținut prin includerea cationilor cromofori direct în matricea vitroasă. Valorificarea rațională a interacțiunilor electrostatice între electronii  $d$  ai cationilor cromofori și anionii poliedrului de coordinare încă mai oferă posibilități de diversificare a culorii pigmentilor termorezistenți.

Nu este lipsită de dificultăți problema găsirii acelor rețele cristaline și condiții de sinteză care să ofere pigmentilor o bună rezistență față de agresivitatea chimică a topiturilor generatoare de glazuri, asociată cu temperaturile ridicate de ardere ale acestora.

Preocupările pentru sinteza unor pigmenti termorezistenți sunt foarte vechi:

- Metatitanatul de cobalt de culoare verde a fost obținut pentru prima dată de Bourgeois în anul 1692 prin topirea clorurii de cobalt cu bioxid de titan [18].

- În anul 1777, Wenzel descrie culoarea albastră obținută prin încălzirea aluminei cu compuși ai cobaltului pentru ca, în anul 1805 Thénard să obțină același pigment albastru, aluminatul de cobalt (care îi poartă numele) prin încălzirea celor doi oxizi sau hidroxizi [19,20].

- Utilizarea compușilor cromului ca și pigmenti este mai recentă, ei fiind folosiți pentru prima dată la Sevres în anul 1802.

- În anul 1931, Holgerson și Herlin au preparat pentru prima dată ortotitanatul

de cobalt prin topirea unui amestec de oxid de cobalt și oxid de titan.

- Seabright a descoperit noi pigmenți albaștri și verzi prin introducerea vanadiului în rețeaua silicatului de zirconiu, punând astfel bazele unei noi clase de pigmenți în anul 1948 [21,22].

Cu toate acestea, diversificarea gamei de culori prin găsirea de noi rețele cristaline gazdă și mai ales stabilirea condițiilor optime de sinteză rămâne o problemă de mare actualitate.

Pe de altă parte, nu există studii sistematice asupra factorilor care influențează interacțiunea glazură topită – pigment și în final culoarea glazurii; astfel de studii sunt foarte necesare tocmai pentru a facilita alegerea tipului de pigment corelat cu compoziția glazurii, astfel încât să favorizeze obținerea culorii dorite.

### I.5.3.2. Clasificarea pigmenților termorezistenți

Pigmenții termorezistenți sunt în exclusivitate de natură anorganică, în special compuși oxidici.

Dintre numeroasele preocupări de realizare a unei clasificări sistematice și în egală măsură utilă din punct de vedere practic, se distinge clasificarea conform DCMA (Dry Color Manufacturer's Association) [23] prezentată în tabelul 10. Această clasificare are la bază structura rețelei cristaline de la care derivă pigmenți de culori diferite în funcție de natura cationilor cromofori.

Tabelul 10. Clasificarea pigmenților oxidici din punct de vedere al structurii cristalografice.

Nr. crt.	Clasa cristalografică	Formula chimică de bază	Culoare
1.	Baddeleyit	$(Zr,V)O_2$	galben
2.	Borați	$(Co, Mg)_2B_2O_3$	roșu-albastru
3.	Corindon-hematit	$(Al,Cr)_2O_3$	roz
		$(Al,Mn)_2O_3$	roz
		$Cr_2O_3$	verde-negru maro
		$Fe_2O_3$	maro-roșcat
4.	Granat	$3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$	verde Victoria
5.	Olivină	$Co_2SiO_4$	violaceu
		$Ni_2SiO_4$	verde
6.	Periclaz	$(Co,Ni)O$	cenușiu
7.	Fenacit	$(Co,Zn)_2SiO_4$	albastru
8.	Fosfați	$Co_3(PO_4)_2$	violet
		$CoLiPO_4$	violet
9.	Pridirit	$2NiO \cdot 3BaO \cdot 17TiO_2$	galben pal
10.	Piroclor	$Pb_2Sb_2O_7$	galben
		$PbSnO_3$	galben
11.	Rutil-casiterit	$(Ti,Ni,Sb)O_2$	galben
		$(Ti,Ni,Nb)O_2$	galben
		$(Ti,Cr,Sb)O_2$	galben deschis
		$(Ti,Cr,Nb)O_2$	galben deschis
		$(Ti,Cr,W)O_2$	galben deschis
		$(Ti,Mn,Sb)O_2$	galben deschis

	Rutil-casiterit (continuare)	$(\text{Ti,V,Sb})\text{O}_2$	cenușiu
		$(\text{Sn,V})\text{O}_2$	galben <b>BUPT</b>
		$(\text{Sn,Cr})\text{O}_2$	roșu carmin
		$(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$	cenușiu
		$\text{ss}(\text{Ti,Mn,Cr,Sb})\text{O}_2$	maro
		$(\text{Ti,Mn,Nb})\text{O}_2$	maro
12.	Sfen	$\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$	roz
13.	Spinel	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	albastru
		$\text{Co}_2\text{SnO}_4$	albastru-cenușiu
		$(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$	albastru
		$\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$	albastru-verzui
		$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	verde
		$\text{Co}_2\text{TiO}_4$	verde
		$\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$	roz
		$\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	maro
		$\text{Fe}_2\text{TiO}_4$	maro
		$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	maro
		$(\text{Zn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$	maro
		$(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	maro
		$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	negru
		$(\text{Fe,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$	negru
		$(\text{Co,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	negru
		$(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_4$	negru
		$(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Cr,Mn})_2\text{O}_4$	maro
		$\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Co}_2\text{SnO}_4$	albastru
$(\text{Ni,Fe})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$	negru		
$(\text{Zn,Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$	maro		
14.	Zircon	$(\text{Zr,Pr})\text{SiO}_4$	galben
		$(\text{Zr,Fe})\text{SiO}_4$	roz
		$(\text{Zr,V})\text{SiO}_4$	albastru
		$\text{Zr}[\text{Cd}(\text{S,Se})]\text{SiO}_4$	galben, portocaliu, roșu
15.	Perowskit	$(\text{Y,Cr})\text{AlO}_3$	roșu
16.	Sillenit [24]	$\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$	verde strălucitor
		$\text{Bi}_{12}(\text{Mn}_{1/2}\text{Al}_{1/2})\text{O}_{20}$	verde strălucitor
17.	Hollandit [24]	$\text{K}_2(\text{Al}_{1,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Ti}_{6,2})\text{O}_{16}$	brun-roșcat
		$\text{Ba}(\text{Ni}_{1,0}\text{Ti}_{7,0})\text{O}_{16}$	galben-verzui



## I.6. Concluzii

### BUPT

- Conceperea compoziției unei glazuri destinată pentru o masă ceramică dată, cu temperatură de ardere impusă, se bazează pe cunoașterea efectelor fiecărui oxid asupra proprietăților glazurii, atât în stare topită, cât și solidificată.
- Glazurile colorate se pot obține pe trei căi principale: colorare ionică, colorare coloidală și respectiv colorarea cu ajutorul pigmentilor termorezistenți. Dintre acestea, cea mai utilizată și cu cele mai largi posibilități de diversificare este colorarea cu pigmenți termorezistenți.
- Obținerea culorilor dorite în cazul glazurilor colorate cu pigmenți termorezistenți presupune reducerea la minim a interacțiunii între topitura de glazură și pigment; deseori acest deziderat nu este ușor de atins. Diminuarea interacțiunii între glazură și pigment, respectiv dirijarea acesteia în sensul dorit presupune o foarte bună cunoaștere a corelației compoziție – proprietăți atât în cazul glazurii cât și al pigmentului, cu respectarea și exploatarea principiilor chimice de bază (interacțiunea acid-bază, interacțiunea lichid- solid, efectul combinat al vâscozității, tensiunii superficiale și bazicității unei topituri asupra interacțiunii lichid-solid).

## II. Contribuții privind caracterizarea pigmentilor termorezistenți

BUPT

### II.1. Considerații generale privind originea culorii pigmentilor termorezistenți

Condițiile severe impuse pigmentilor termorezistenți sunt îndeplinite de un număr relativ redus de compuși, aceștia fiind în general oxizi sau compuși oxidici, mai ales ai elementelor tranziționale [23,25,26].

Elementele tranziționale și în mod special seria  $3d$ , precum și elementele pământurilor rare, în particular Nd și Pr (figura 5) pot genera ioni colorați. Numele unora din aceste elemente reflectă tocmai această proprietate. Spre exemplu, cromul își datorează numele (în greacă chromos înseamnă culoare) faptului că diferiții săi compuși prezintă o varietate foarte largă de culori.

În esență, se poate spune că originea culorii compușilor cu ioni tranziționali (cu nivelul  $d$  parțial ocupat) este strâns legată de tranziția electronilor  $d$  între nivelele energetice diferite apărute în urma scindării orbitalilor  $d$  sub acțiunea câmpului electrostatic al liganzilor, respectiv al anionilor care definesc poliedrul de coordinare [27].

Nu trebuie uitat însă că există și o gamă mai restrânsă de pigmenti termorezistenți care conțin cationi tranziționali cu configurație  $d^{10}$  sau  $d^0$ . Culoarea acestora este atribuită unor tranziții cu transfer de sarcină de la ligand la metal (TSLM). Așa sunt pigmentii galbeni de CdS, cei roșii de Cd(S,Se), precum și pigmentii galbeni cu structură de baddeleyit, în care cromofor este  $V^{5+}$ . Tranzițiile TSLM sunt însoțite de benzi puternice de absorbție; ele se află pentru majoritatea ionilor în domeniul ultraviolet, dar există și exemple ca cele de mai sus pentru care benzile corespunzătoare tranzițiilor TSLM se află în domeniul vizibil și corespund unor culori intense.

Culoarea substanțelor este determinată de absorbția selectivă a radiațiilor din domeniul vizibil al spectrului undelor electromagnetice,  $4000\div 8000 \text{ \AA}$  respectiv  $400\div 800 \text{ nm}$  (figura 6).

Absorbția (respectiv emisia) de energie radiantă în cazul unor sisteme de microparticule determină tranziția între două stări energetice proprii sistemului. Frecvența radiației ( $\nu$ ) absorbite (emise) de sistem este determinată de diferența de energie ( $\Delta E$ ) dintre cele două stări:

$$h\nu = \Delta E \Rightarrow \nu = \frac{\Delta E}{h} \quad \text{iar} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

unde:  $h = 6,62 \cdot 10^{04} \text{ J}\cdot\text{sec}$ ;  $\lambda$  - lungimea de undă;  $c$  - viteza luminii.

Deși conform acestei relații spectrul oricărui sistem ar trebui să fie alcătuit din linii (corespunzând unor radiații monocromatice ale căror frecvențe sunt determinate de energiile stărilor staționare), în realitate spectrele de linii nu se observă decât în cazul atomilor, respectiv al moleculelor excitate cu frecvențe foarte scăzute (în domeniul microundelor). Chiar și în cazul atomilor se observă o lățire a liniilor datorată ciocnirilor între atomi și interacțiunilor dintre învelișul electronic al atomilor cu vecinii lor dintr-o moleculă sau fază condensată.

BUPT

1 (IA)	2 (IIA)	3 (IIIB)	4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIIIB)	9 (VIIIB)	10 (VIIIB)	11 (IB)	12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18 (VIIIA)
1 H 1,008	2 He 4,003	3 Li 6,941	4 Be 9,012	5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18	11 Na 22,99	12 Mg 24,30	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,61	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 98,91	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57-71 Lanthanides	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po 210,0	85 At 210,0	86 Rn 222,0
87 Fr 223,0	88 Ra 226,0	89-103 Actinides	104 Rf 261,0	105 Db 262,0	106 Sg 263,0	107 Bh 265,0	108 Hs 266,0	109 Mt 266,0	110 Ds 271,0	111 Rg 272,0	112 Cn 285,0	113 Nh 284,0	114 Fl 289,0	115 Mc 288,0	116 Lv 293,0	117 Ts 294,0	118 Og 294,0
57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 144,9	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,2	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8
89 Ac 227,0	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu 239,1	95 Am 243,1	96 Cm 247,1	97 Bk 247,1	98 Cf 251,1	99 Es 252,1	100 Fm 252,1	101 Md 256,1	102 No 259,1	103 Lr 260,1	104 Rf 281,1	105 Mc 285,1	106 Db 286,1

Fig. 5. Sistemul periodic al elementelor: elementele tranziționale pe fond roz (seria 3d – roz intens ), lantanidele și actinidele pe fond violet.

Lățirea liniilor duce la apariția spectrelor de benzi, care în anumite condiții pot fi descompuse în liniile constituente. Din acest motiv o tranziție se caracterizează prin poziția benzii determinată de lungimea de undă a maximumului intensității și prin lățimea benzii la jumătatea înălțimii acesteia (semilățime).

Intensitatea reprezintă o caracteristică experimentală de bază a spectrelor, alături de datele poziționale (frecvență și semilățime). Intensitatea unei benzi este determinată de probabilitatea ei și de „populația” inițială a nivelelor între care are loc tranziția.

Spectrele de absorbție în UV și VIS ale solidelor reprezintă tranziții electronice între două stări energetice ale rețelei ca un întreg și nu ca o sumă a tranzițiilor atomilor sau ionilor individuali.

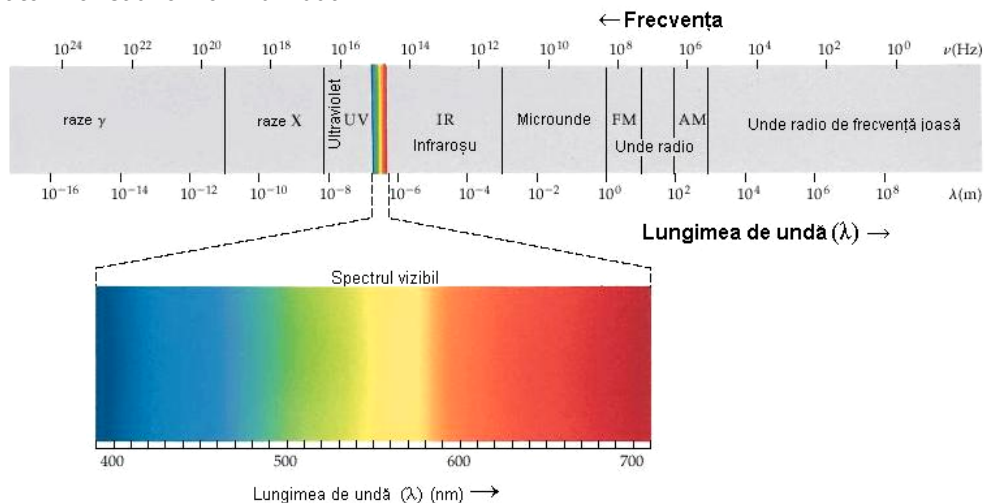


Fig. 6. Spectrul electromagnetic.

Tranzițiile electronice în sensul discutat corespund la realizarea unei stări excitate a solidului prin promovarea unui electron din banda de valență în banda de conducție, ca urmare spectrul de absorbție rezultat va conține o bandă largă și intensă.

În tabelul 11 sunt prezentate elementele tranziționale  $3d$ , principalii cationi derivați de la acestea și cele mai frecvente culori specifice.

Tabelul 11. Configurația electronică a metalelor din seria  $3d$ , a principalilor cationi derivați de la acestea și culorile specifice.

Nr. de ordine Z	Elementul	Configurația electronică	Cationul	Configurația electronică	Culoarea
21	Sc	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^1$	$\text{Sc}^{3+}$	$[_{18}\text{Ar}]$	incolor
22	Ti	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^2$	$\text{Ti}^{4+}$	$[_{18}\text{Ar}]$	incolor
			$\text{Ti}^{3+}$	$[_{18}\text{Ar}] 3d^1$	violet
23	V	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^3$	$\text{V}^{5+}$	$[_{18}\text{Ar}]$	incolor, galben-brun
			$\text{V}^{4+}$	$[_{18}\text{Ar}] 3d^1$	albastru

Nr. de ordine Z	Elementul	Configurația electronică	Cationul	Configurația electronică	Culoarea <b>BUPT</b>
24	Cr	$[_{18}\text{Ar}] 4s^1 3d^5$	$\text{Cr}^{3+}$	$[_{18}\text{Ar}] 3d^3$	verde, roz-roșu
			$\text{Cr}^{4+}$	$[_{18}\text{Ar}] 3d^2$	roșcat
			$\text{Cr}^{6+}$	$[_{18}\text{Ar}]$	galben-portocaliu
25	Mn	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	$[_{18}\text{Ar}] 3d^5$	roz
			$\text{Mn}^{3+}$	$[_{18}\text{Ar}] 3d^4$	violet, verde, brun
			$\text{Mn}^{7+}$	$[_{18}\text{Ar}]$	albastru-violet
26	Fe	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	$[_{18}\text{Ar}] 3d^6$	verde, albastrui
			$\text{Fe}^{3+}$	$[_{18}\text{Ar}] 3d^5$	roșu-brun, galben
27	Co	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^7$	$\text{Co}^{2+}$	$[_{18}\text{Ar}] 3d^7$	albastru, roz-violet
			$\text{Co}^{3+}$	$[_{18}\text{Ar}] 3d^6$	roșu-brun, verde
28	Ni	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^8$	$\text{Ni}^{2+}$	$[_{18}\text{Ar}] 3d^8$	albastru, verde
29	Cu	$[_{18}\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$	$\text{Cu}^+$	$[_{18}\text{Ar}] 3d^{10}$	incolor, roșietic
			$\text{Cu}^{2+}$	$[_{18}\text{Ar}] 3d^9$	albastru, verde
30	Zn	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$	$\text{Zn}^{2+}$	$[_{18}\text{Ar}] 3d^{10}$	incolor

Se observă că rezultă culori foarte variate în funcție de natura cationilor cromofori și cifra lor de oxidare, dar chiar și pentru aceeași cifră de oxidare, culoarea încă mai poate varia în funcție de structura concretă a compusului care conține cationul cromofor.

## II.2. Factori care influențează culoarea compușilor cu cationi tranziționali

Pentru a înțelege modul în care simetria poliedrului de coordinare influențează scindarea orbitalilor  $d$  în câmpul electrostatic al anionilor, să presupunem pentru început un ion monoelectronic,  $d^1$ . În cazul ionului liber, cei 5 orbitali  $d$  sunt degenerați, având aceeași energie; dacă ionul este plasat în câmpul electrostatic al anionilor poliedrului de coordinare, degenerarea orbitalilor  $d$  se suprimă, ei devenind neechivalenți din punct de vedere energetic și se scindează în două nivele:

- un nivel dublu degenerat format din orbitalii  $d_{z^2}$  și  $d_{x^2-y^2}$  (notați  $d_v$  sau  $e_g$ )

orientați după direcția axelor de coordonate;

- un nivel triplu degenerat format din orbitalii  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  și  $d_{yz}$  (notați  $d_e$  sau  $t_{2g}$ ) orientati în cele trei plane:  $xOy$ ,  $yOz$  și  $xOz$ , cu lobi după direcțiile bisectoarelor dintre axele de coordonate.

Respingerea electrostatică dintre orbitalii  $d$  și sarcinile negative ale anionilor care formează poliedrul de coordinare conduce la îmbogățirea în energie

(destabilizarea) unor orbitali, respectiv scăderea energiei (stabilizarea) altor orbitali după cum aceștia sunt plasați mai aproape respectiv mai departe de colțurile poliedrului. Modificarea energetică produsă de liganzi (anioni) asupra orbitalilor  $d$  se numește scindarea orbitalilor  $d$  sub influența câmpului electrostatic. Scindarea orbitalilor  $d$  în câmpuri de simetrie octaedrică și tetraedrică (cele mai frecvente simetrii în compușii oxidici) este prezentată în figura 7 [28].

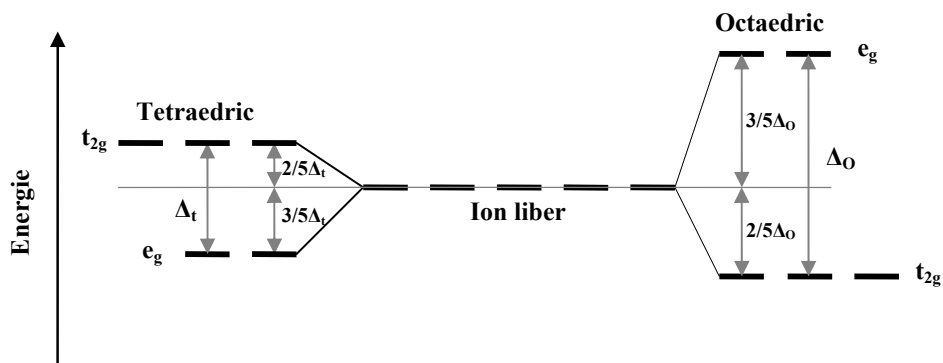


Fig. 7. Scindarea orbitalilor  $d$  în câmp de simetrie octaedrică ( $O_h$ ) și în câmp de simetrie tetraedrică ( $T_d$ ).

Parametrii de scindare se notează  $\Delta_o$  sau  $10D_q$  în cazul câmpului octaedric, respectiv  $\Delta_t$  în cazul câmpului tetraedric.

Pentru a înțelege acest mod de scindare [27,29] trebuie ținut cont că în cazul simetriei octaedrice, axele de coordonate sunt orientate după axele de simetrie  $A^4$  ale octaedrului (figura 8a și b); aceasta înseamnă că orbitalii  $e_g$  ( $d_{xy}$ ) sunt cei mai apropiați de anionii plasați în colțurile octaedrului. În cazul simetriei tetraedrice, axele de coordonate sunt orientate după tetragiroidele  $A_4^2$  (figura 8b); aceasta înseamnă că orbitalii  $e_g$  ( $d_{xy}$ ) sunt cei mai depărtați de anionii plasați în colțurile tetraedrului. În cazul coordonării tetraedrice este figurat și cubul în care este înscris tetraedrul, pentru o urmărire mai ușoară a corespondenței dintre axele  $A^4$  și  $A_4^2$ .

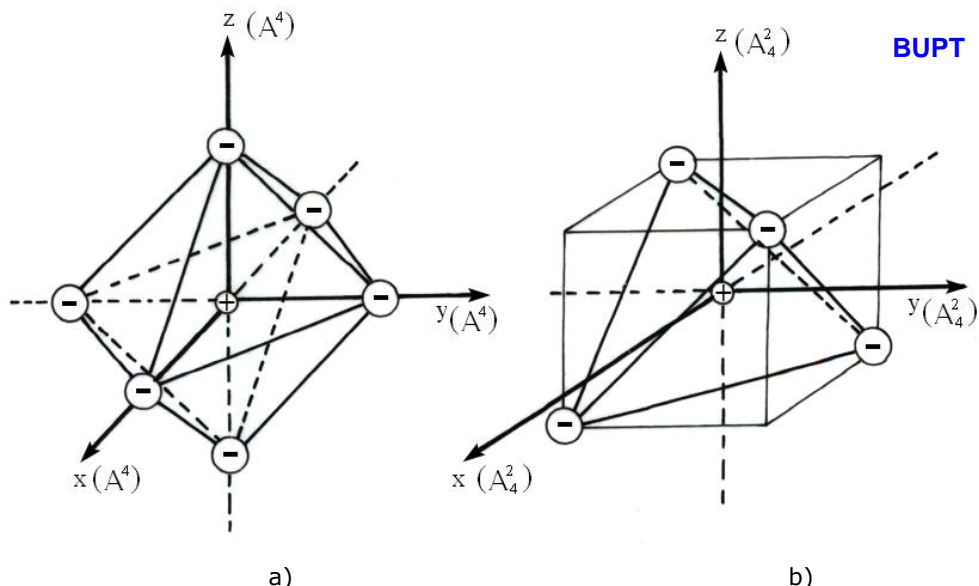


Fig. 8. Poziția reciprocă a anionilor și cationului poliedrelor de coordonare: a) coordonarea octaedrică (n.c.=6); b) coordonarea tetraedrică (n.c.=4).

Forțele de respingere interelectronice care se manifestă între electronii situați în același nivel parțial ocupat al unui ion tranzițional provoacă o serie de perturbări al căror principal rezultat este suprimarea degenerării nivelelor energetice chiar în ionul liber, respectiv scindarea în grupe de nivele de energie cunoscute sub denumirea de termeni [30].

Termenii rezultați în schema de cuplare Russel-Saunders sunt prezentați în tabelul 12.

Tabelul 12. Termenii rezultați în schema de cuplare Russel-Saunders

Configurația	Termenii rezultați
$d^1, d^9$	${}^2D$
$d^2, d^8$	${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
$d^3, d^7$	${}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D(2), {}^2P$
$d^4, d^6$	${}^5D, {}^3H, {}^3G, {}^3F(2), {}^3D, {}^3P(2), {}^1I, {}^1G(2), {}^1F, {}^1D(2), {}^1S(2)$
$d^5$	${}^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^2I, {}^2H, {}^2G(2), {}^2F(2), {}^2D(3), {}^2P, {}^2S$

Scindarea termenilor Russel-Saunders sub acțiunea câmpului cristalin al liganzilor este prezentată în tabelul 13 [30,31].

Repulsiile interelectronice sunt dificil de luat în considerare, dar lucrurile pot fi simplificate considerând două cazuri extreme [32]:

- la limita câmpului slab ( $\Delta_0 \rightarrow 0$ ), câmpul ligandului este atât de slab încât doar repulsiile electronice prezintă importanță și energiile relative ale termenilor sunt determinate de parametri Racah;

- la limita câmpului puternic ( $\Delta_0 \rightarrow \infty$ ), câmpul ligandului este atât de puternic încât repulsiile pot fi ignorate.

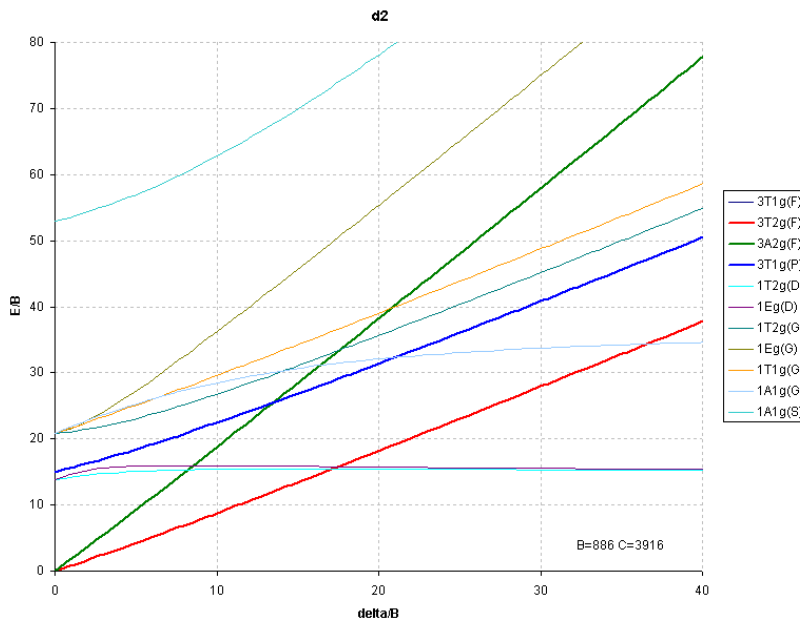
Cazurile intermediare se pot discuta pe baza unor diagrame de corelare între cele două situații extreme.

Tabelul 13. Scindarea termenilor Russel-Saunders în câmpuri de simetrie octaedrică și tetraedrică

Termen	$O_h$	$T_d$
S	$A_{1g}$	$A_1$
P	$T_{1g}$	$T_1$
D	$E_g + T_{2g}$	$E + T_2$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$	$A_2 + T_1 + T_2$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$	$A_1 + E + T_1 + T_2$
H	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$	$E + T_1 + 2T_2$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$	$A_1 + A_2 + E + T_1 + 2T_2$

BUPT

Cele mai utilizate diagrame de acest tip sunt diagramele Tanabe-Sugano [32,33]. Aceste diagrame au fost introduse pentru prima dată de Y. Tanabe și S. Sugano în 1954, ele fiind preluate în forma respectivă în lucrarea lui Figgis [34] și ulterior în alte lucrări [32]. Se impune mențiunea că în forma inițială a acestor diagrame lipsesc unii termeni. În continuare sunt prezentate diagramele Tanabe-Sugano în forma completată după [35] pentru configurațiile  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$  și  $d^8$  în câmp de simetrie octaedrică (figurile 9-15).

Fig.9. Diagrama Tanabe-Sugano pentru configurația  $d^2$ .



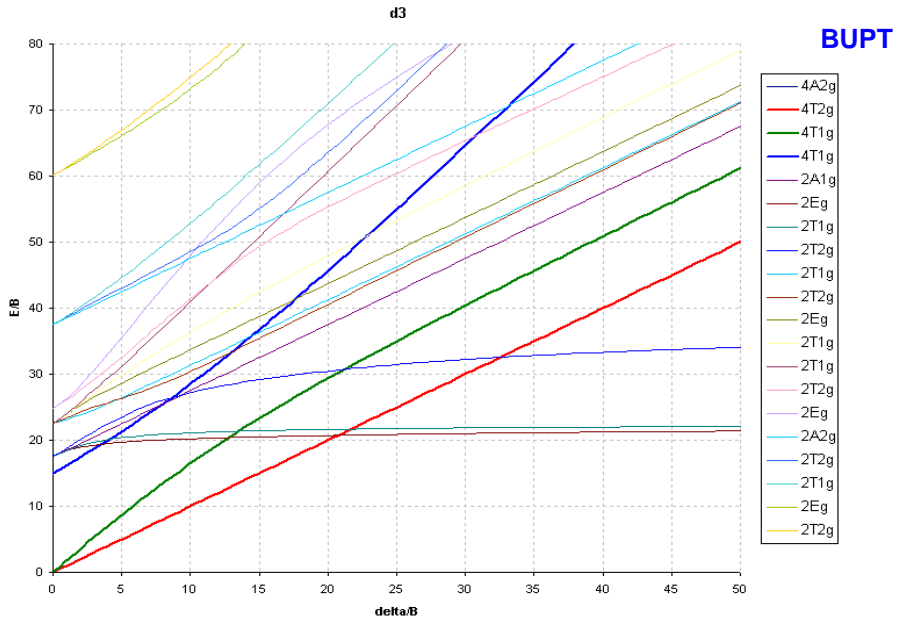


Fig.10. Diagrama Tanabe-Sugano pentru configurația  $d^3$ .

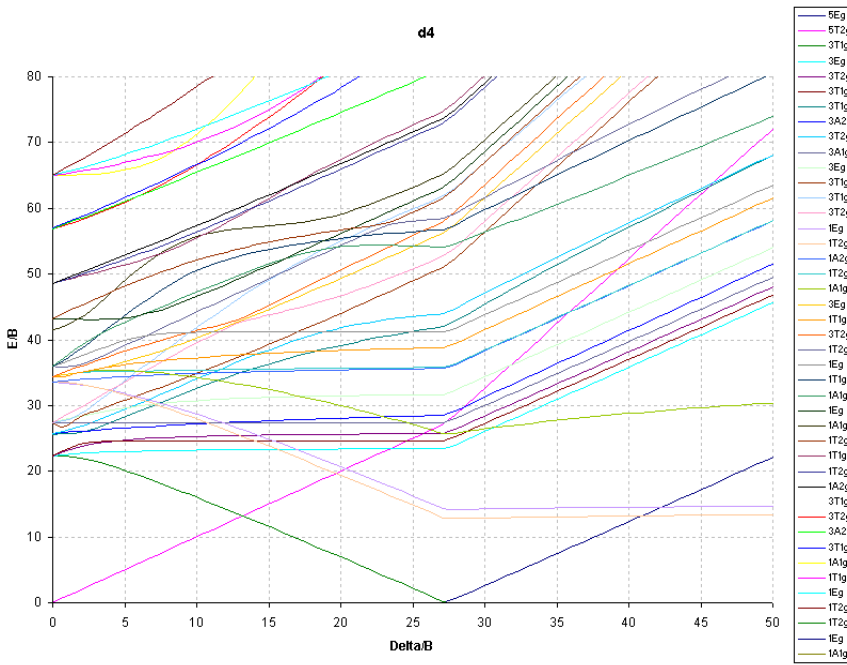


Fig. 11. Diagrama Tanabe-Sugano pentru configurația  $d^4$ .

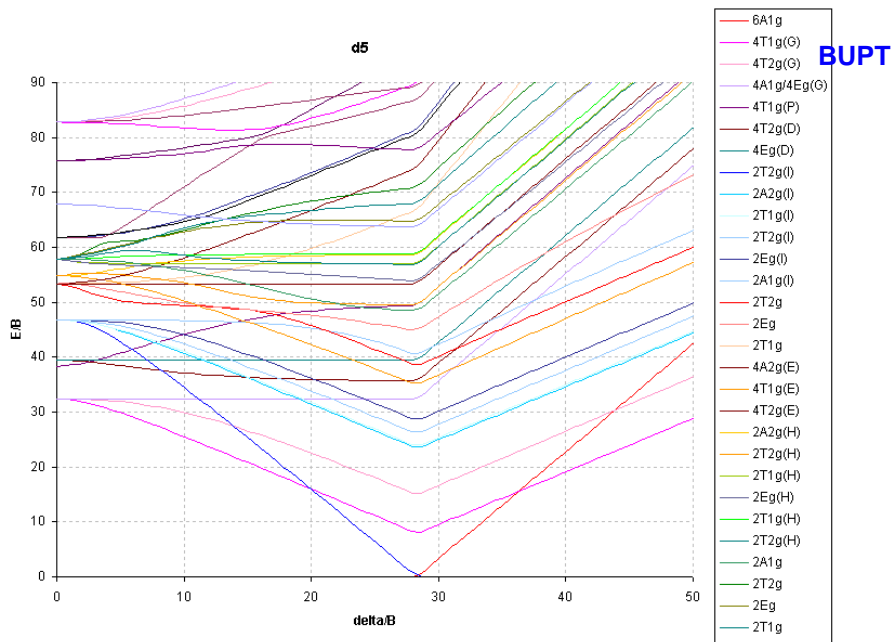


Fig. 12. Diagrama Tanabe-Sugano pentru configurația  $d^5$ .

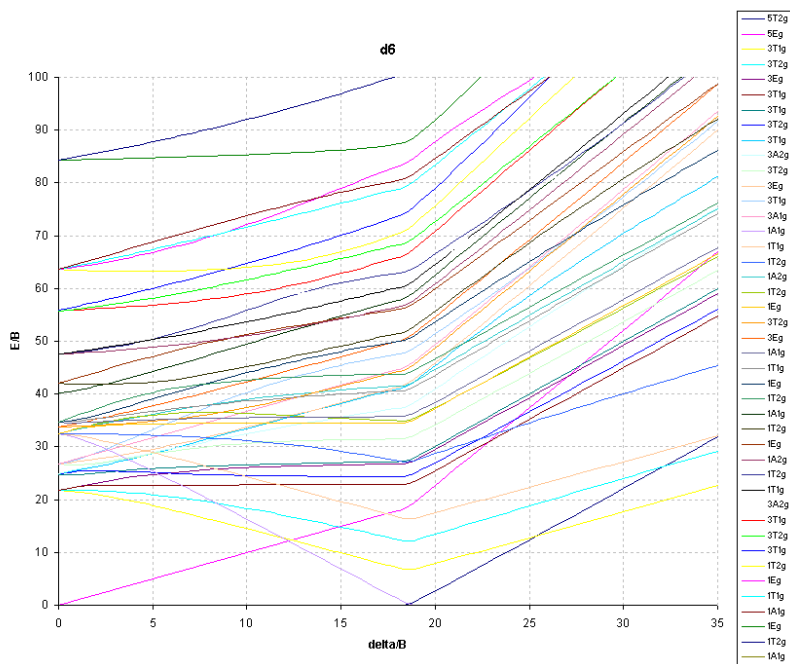


Fig. 13. Diagrama Tanabe-Sugano pentru configurația  $d^6$ .

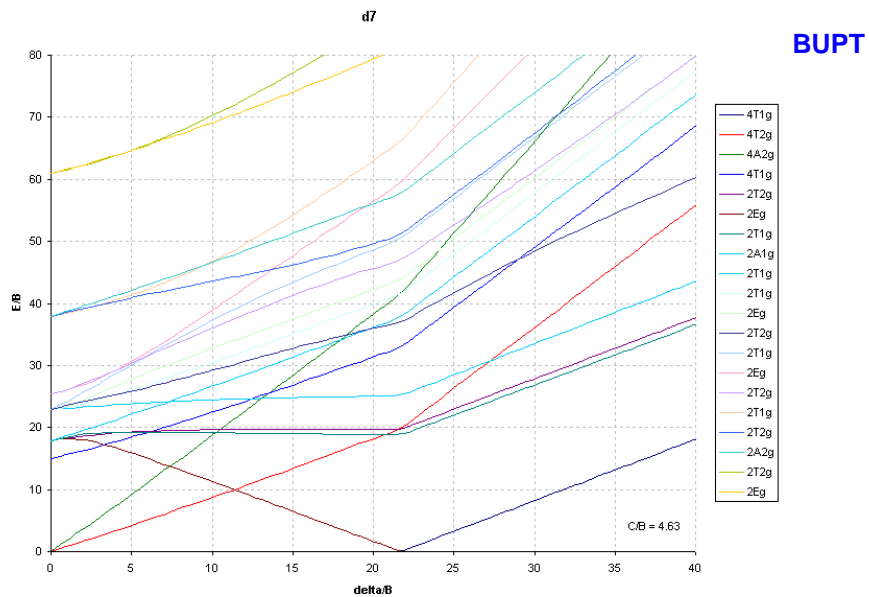


Fig. 14. Diagrama Tanabe-Sugano pentru configurația  $d^7$ .

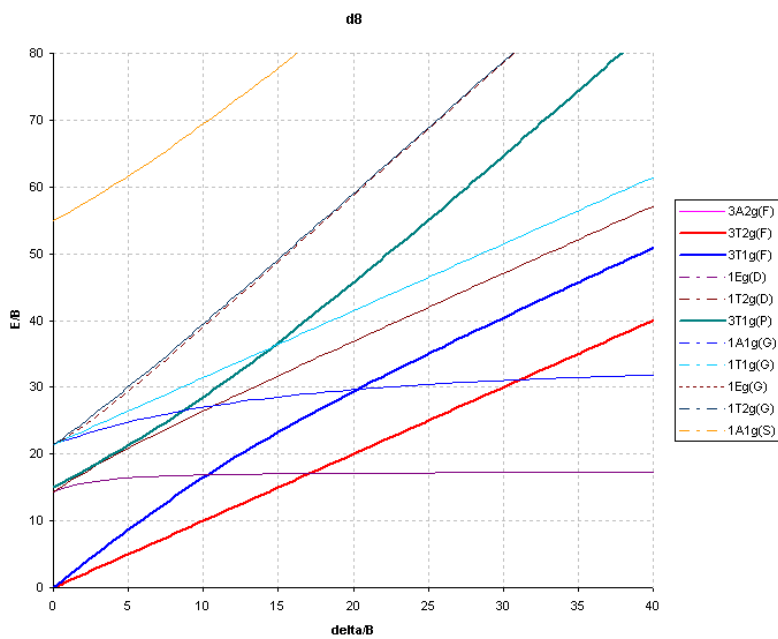


Fig. 15. Diagrama Tanabe-Sugano pentru configurația  $d^8$ .

Aceste diagrame prezintă dependența energiei termenilor de tăria câmpului liganzilor. Energiile termenilor  $E$  sunt exprimate prin raportul  $E/B$ , unde  $B$  este parametrul Racah, iar parametrul de scindare în câmpul liganzilor  $\Delta_0$  este exprimat sub forma  $\Delta_0/B$ . În diagramă, valoarea zero a energiei este considerată ca fiind cea corespunzătoare termenului cu energia cea mai scăzută.

Natura și mărirea scindării orbitalilor este funcție de numărul de coordinare, forma poliedrului de coordinare, natura cationului central, cifra de oxidare a cationului (numărul de electroni  $d$  pe care îi posedă) precum și de natura liganzilor (anionilor).

Diagramele Tanabe-Sugano se pot folosi pentru aflarea parametrilor  $\Delta_0$  și  $B$  din raportul energiilor tranzițiilor observate față de liniile respective. Invers, dacă parametri de câmp electrostatic sunt cunoscuți, se pot face previziuni asupra spectrului generat de câmpul anionilor poliedrului de coordinare.

Numărul și poziția benzilor de absorbție asociate tranzițiilor electronice depinde de:

- configurația electronică (numărul electronilor  $d$ ) a ionului tranzițional (cromofor) care la rândul ei este determinată de natura ionului și cifra lui de oxidare;
- simetria și intensitatea câmpului electrostatic înconjurător, care la rândul lor depind de cifra de coordinare, simetria poliedrului de coordinare și natura liganzilor.

### **II.3. Spectrele electronice și culoarea pigmentilor cu conținut de crom**

Se fabrică o gamă foarte largă de pigmenti termorezistenți în care cromofor este  $Cr^{3+}$ . Aceștia pot fi împărțiți în două grupe:

- a) pigmenti în care  $Cr^{3+}$  este singurul cromofor;
- b) pigmenti în care  $Cr^{3+}$  este prezent alături de alți ioni cromofori ( $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ).

La rândul lor, pigmentii din prima grupă se pot împărți în funcție de culoare astfel:

a.1.) pigmenti de culoare verde:  $Cr_2O_3$  și uvarovitul ( $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ) [23,36,37].

- $\alpha-Cr_2O_3$  (eskolait) prezintă structură de tip corindon ( $\alpha-Al_2O_3$ ); sistem de cristalizare hexagonal; ionii de  $O^{2-}$  formează o rețea hexagonal compactă, iar cationii de  $Cr^{3+}$  sunt înconjurați octaedric de șase ioni  $O^{2-}$ ;
- $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$  (uvarovit) prezintă structură de tip granat; sistem de cristalizare cubic; cationii  $Cr^{3+}$  sunt coordinați octaedric.

a.2.) pigmenti de culoare roz: cu structură de corindon –  $\alpha-(Al,Cr)_2O_3$ , cu structură spinelică –  $ZnO \cdot (Al,Cr)_2O_3$  [23,27,38], cu structură de cordierit –  $2MgO \cdot 2(Al,Cr)_2O_3 \cdot 5SiO_2$  [39,40], cu structură de sfen de staniu –  $CaO \cdot SnO_2 \cdot SiO_2(Cr^{3+})$  [23,41-44]. În această categorie intră și pigmentii cu structură de perovskit –  $AB_{1-x}Cr_xO_3$  ( $A = Y, Nd, Sm, Gd, Er, La$ ), recent semnalati [45].

- spinelul  $ZnO \cdot (Al,Cr)_2O_3$  aparține sistemului cubic - cu structură de spinel normal; cationii  $Zn^{2+}$  ocupă golurile tetraedrice, iar cationii  $Al^{3+}$  respectiv  $Cr^{3+}$  ocupă golurile octaedrice.
- cordieritul  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  respectiv pigmentul roz cu structură de cordierit  $2MgO \cdot 2(Al, Cr)_2O_3 \cdot 5SiO_2$  obținut prin substituția parțială

a  $Al^{3+}$  cu  $Cr^{3+}$ , este izostructural cu berilul ( $Be_2Al_2Si_6O_{18}$ ); cristalizează în sistem ortorombic. În structura cordieritului sunt prezente cicluri formate din șase tetraedri: cinci tetraedri  $[SiO_4]$  și unul  $[AlO_4]$ ; legătura dintre cicluri se realizează prin intermediul tetraedrelor  $[MgO_4]$  și a octaedrelor  $[AlO_6]$ . Formula cristalochimică a cordieritului este:  $Mg_2^{[4]}Al_3^{[6]}[Si_5AlO_{18}]$  [46].

- pigmentii roz de tip perowskit prezintă o celulă elementară cubică în centrul căreia se află cationul cu rază mare, A (Y, Nd, Sm, Gd, Er, La), în colțurile cubului se află cationul cu rază mică,  $Al^{3+}$  (respectiv  $Cr^{3+}$ ) în coordinare octaedrică [45].

Pentru caracterizarea pigmentilor termorezistenți din punct de vedere al naturii ionului cromofor, stării de oxidare și tipului de coordinare a acestuia se utilizează spectrele electronice UV-VIS realizate prin reflexie difuză. Numai în cazuri particulare cum este cel al monocristalelor de rubin (obținute prin metoda Verneuille) se poate lucra pe secțiuni transparente – cu înregistrarea spectrului de transmisie; în acest caz se obțin spectre cu o rezoluție foarte bună.

### II.3.1. Alegerea compușilor studiați și structura acestora

Alegerea compușilor studiați s-a făcut pornind de la interesul practic pe care aceștia îl prezintă ca pigmenți termorezistenți utilizați în mod curent pentru colorarea glazurilor ceramice și a emailurilor [23].

Compușii cromului, domeniul spectral, spectrofotometrele și tehnicile de lucru utilizate în studiul acestora sunt prezentate în tabelul 14 [27,29].

Tabelul 14. Compușii cromului studiați spectrofotometric.

Nr. probă	Compusul	Domeniul spectral $\lambda$ [nm]	Spectrofotometrul și tehnica de lucru
1. 1a	Rubin monocristalin $\alpha-(Al,Cr)_2O_3$	330÷800	SPEKOL -10 reflexie difuză
1. 2a	Rubin pulbere	330÷800	SPEKOL -10 reflexie difuză
1b	Rubin monocristalin	200÷1100	Lambda 40 (Perkin Elmer) transmisie
1c	Rubin monocristalin	330÷800	SPEKORD transmisie
2a	Spinel $ZnO \cdot (Al,Cr)_2O_3$	330÷800	SPEKOL-10 reflexie difuză
2b	Spinel $ZnO \cdot (Al,Cr)_2O_3$	200÷1100	Lambda 40 (Perkin Elmer) reflexie difuză
3a	Cordierit $2MgO \cdot 2(Al,Cr)_2O_3 \cdot 5SiO_2$	330÷800	SPEKOL-10 reflexie difuză
3b	Cordierit $2MgO \cdot 2(Al,Cr)_2O_3 \cdot 5SiO_2$	200÷1100	Lambda 40 (Perkin Elmer) reflexie difuză
4a	Oxid verde de crom $\alpha-Cr_2O_3$	330÷800	SPEKOL -10 reflexie difuză
4b	Oxid verde de crom $\alpha-Cr_2O_3$	200÷1100	Lambda 40 (Perkin Elmer) reflexie difuză

În cazul rubinului (culoare roșu - rubin) s-a pornit de la monocristale obținute prin metoda Verneuille; spectrele electronice prin transmisie au fost realizate pe secțiuni perpendiculare pe axa principală de simetrie  $A^3$ ; spectrele prin reflexie difuză s-au realizat pe pulbere obținută din aceleași monocristale de rubin. (menționăm că atunci când rubinul se produce cu destinație de pigment termorezistent el se obține doar sub formă pulverulentă, prin reacții în stare solidă).

În cazul spinelului  $ZnO \cdot (Al, Cr)_2O_3$  (culoare roz-intens) studiat, acesta a fost obținut în cadrul unor preocupări anterioare [38] privind sinteza unor pigmenți termorezistenți.

Pigmentul roz cu structură de cordierit a fost obținut prin metoda sol-gel [39].

Oxidul verde de crom studiat provine din producția curentă a S.C. "CERASIL" S.A. Oradea.

### **II.3.2. Înregistrarea spectrelor electronice ale compușilor studiați**

Trasarea spectrelor electronice s-a făcut pentru toate probele prin reflexie difuză pe pulberi - tehnica uzuală în caracterizarea spectrofotometrică a pigmentilor termorezistenți. Într-o primă fază s-a utilizat un spectrofotometru SPEKOL-10 (Carl Zeiss - Jena); spectrele obținute sunt prezentate în figura 16 (curbele 1.2a, 2a, 3a și 4a) [27]. Profitând de faptul că în cazul rubinului am avut la dispoziție proba monocristalină, s-a realizat spectrul de reflexie difuză și pentru o astfel de secțiune, orientată perpendicular pe axa  $A^3$  (proba 1.1a). Pe aceeași secțiune s-a înregistrat și spectrul electronic prin absorbție utilizând un spectrofotometru SPEKORD (Carl Zeiss - Jena) - (figura 17). S-a înregistrat de asemenea și spectrul de transmisie al aceleiași probe (figura 18) [27].

Utilizarea unor tehnici variate în cazul rubinului a urmărit pe de o parte sesizarea unor eventuale diferențe privind absorbția luminii în funcție de lipsa respectiv prezența orientării direcției de propagare prin rețeaua cristalină, precum și obținerea unor spectre cu o rezoluție cât mai bună.

Într-o a doua etapă s-a trecut la realizarea spectrelor electronice ale compușilor studiați utilizând un spectrofotometru Lambda 40 (Perkin Elmer) [27,29]. Pentru secțiunea monocristalină de rubin s-a lucrat în lumină transmisă (figura 19), iar pentru probele pulverulente s-a lucrat prin reflexie difuză (figura 20, 21 și 22); s-a utilizat o sferă Ulbrich, cu diametrul de 10 cm, etalon de  $BaSO_4$ . În această etapă s-a urmărit extinderea domeniului de lungimi de undă pentru care s-a înregistrat spectrul și mai ales obținerea unor valori exacte ale pozițiilor benzilor de absorbție care să permită apoi calculul parametrilor spectrali.

#### *Rezultate și discuții*

În figura 16 sunt prezentate spectrele electronice de absorbție realizate prin reflexie difuză ale probelor 1.1a, 1.2a, 2a, 3a și 4a.

Pentru o comparare mai ușoară a spectrelor obținute prin reflexie difuză (SPEKOL-10) cu cele obținute prin transparentă (SPEKORD) s-a utilizat și în cazul primelor aceeași scară pentru abscisă în funcție de  $1/\lambda$ ; în plus, în cadrul spectrelor de reflexie difuză, pe ordonată s-a reprezentat (100-R) și nu R (R - reflectanța).

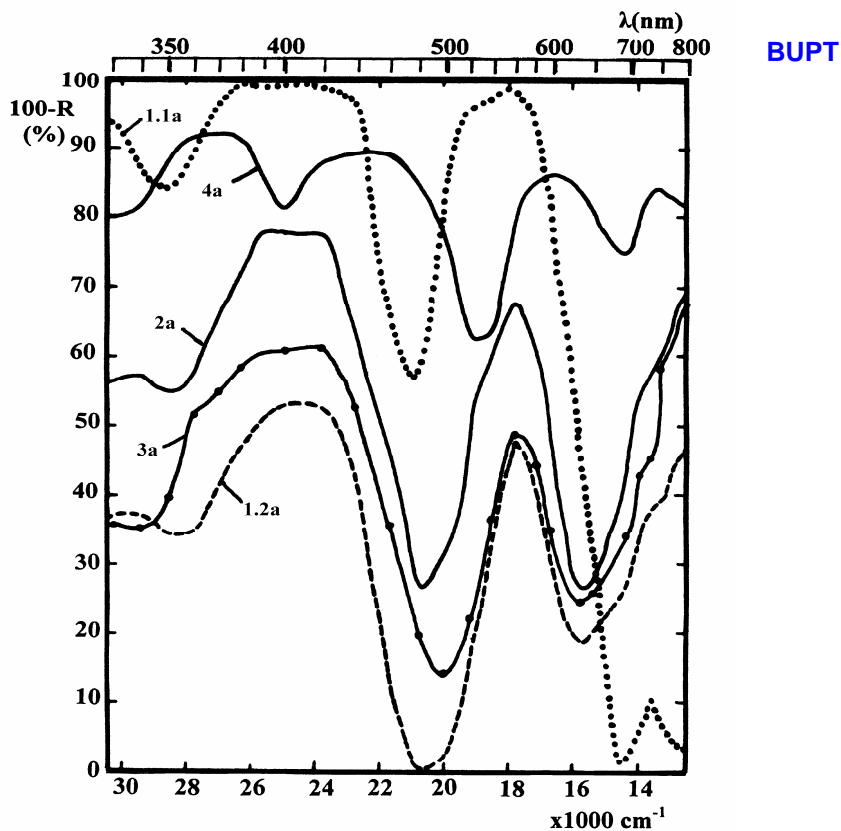


Fig. 16. Spectrele de reflexie difuză ale probelor 1.1a, 1.2a, 2a, 3a și 4a.

În figura 17 este prezentat spectrul de absorbție al rubinului realizat pe o secțiune perpendiculară pe  $A^3$ , utilizând spectrofotometrul SPEKORD UV -VIS. Se remarcă două benzi de absorbție intense la aproximativ 410 și 570 nm alături de care sunt prezente patru benzi mai slabe la 468, 476, 666 și 700 nm. Dacă în spectrul de absorbție din fig. 17, pentru lungimile de undă: 472, 481 și 666 nm benzile de absorbție apar doar sub forma unor umeri, ele sunt totuși evidențiate clar prin transmisie (figura 18).

Realizarea unui astfel de spectru cu o rezoluție deosebită este posibilă doar lucrând pe secțiuni monocristaline, cu o prelucrare avansată (lustruire) a suprafețelor perpendiculare pe fascicolul luminos.

Comparând spectrul de absorbție al rubinului din figura 16 (curba 1.2a) cu cel din figurile 17 și 18 se observă că în esență ele sunt identice, dar cu mențiunea că prin reflexie difuză sunt evidențiate clar doar cele două benzi de absorbție intense de la 410 și 560 nm; mai apare un umăr pe curbă la aproximativ 750 nm.

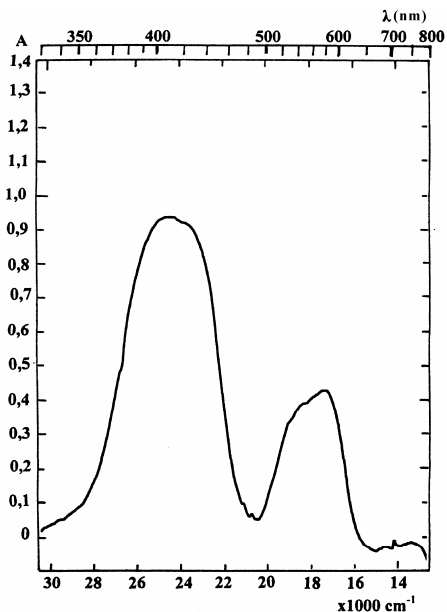


Fig. 17. Spectrul de absorbție al rubinului monocristalin.

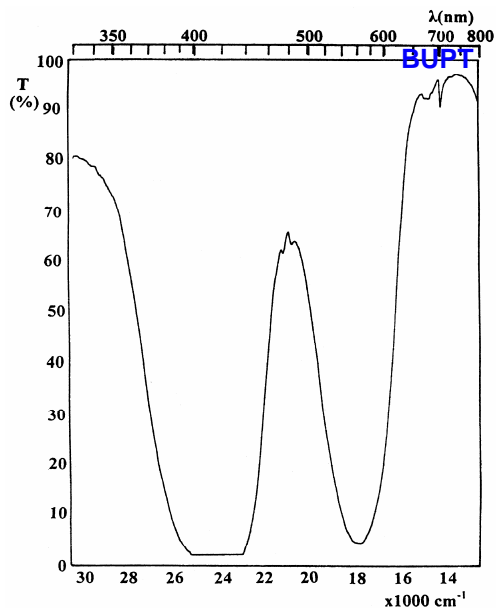


Fig. 18. Spectrul de transmisie al rubinului monocristalin.

Pentru a stabili cu certitudine dacă diferențele între cele două spectre ale rubinului sunt provocate în principal de diferențele de aparatură sau sunt rezultatul deosebirilor între absorbția prin transparentă respectiv prin reflexie difuză, s-a trecut la trasarea spectrului prin reflexie difuză, dar pe aceeași secțiune monocristalină care a fost studiată și prin transparentă. Curba obținută (1.1a, fig. 16) evidențiază aceeași alură ca și în cazul pulberii, cu mențiunea că absorbția este sensibil mai ridicată, dovedind o intensitate mai mare a culorii; acest lucru este absolut normal cunoscut fiind faptul că prin măcinarea solidelor se produce o deschidere a culorii. În plus, în intervalul 700-750 nm este evidențiată clar o bandă de absorbție mai slabă.

Spectrele de absorbție ale spinelului (curba 2a) și ale cordieritului (curba 3a) sunt foarte apropiate de cel al rubinului pulbere (curba 1.2a); această asemănare avansată a spectrelor celor trei pigmenți este în concordanță cu apropierea dintre culorile acestora.

Spectrul electronic al  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (curba 4a) evidențiază trei benzi de absorbție situate la aproximativ 350-380, 410-470 și 580-620 nm.

Pentru obținerea unor date precise privind pozițiile benzilor de absorbție din spectrele electronice ale compușilor studiați s-a apelat la performanțele oferite de un spectrofotometru Lambda 40 (Perkin Elmer).

În figura 19 se prezintă spectrul de transmisie pentru rubinul monocristal.



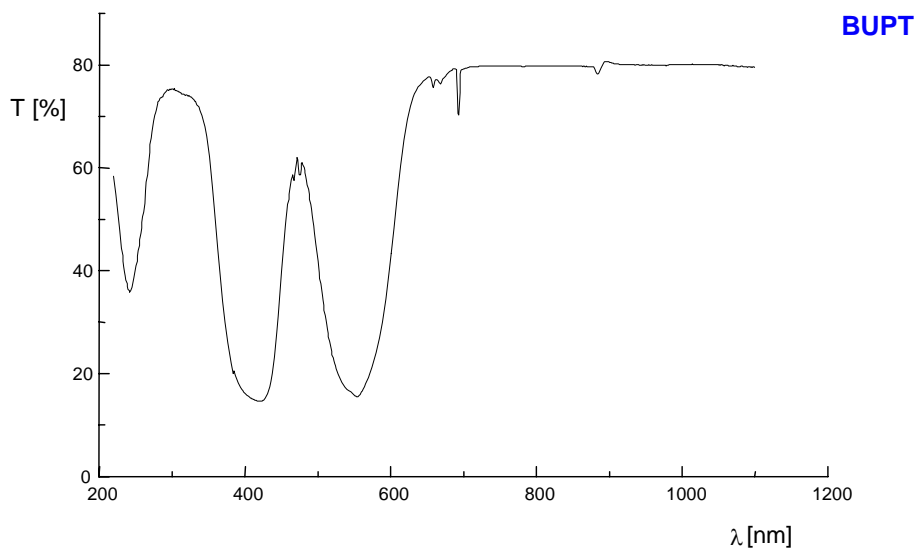


Fig. 19. Spectrul de transmisie al rubinului monocristal

În figurile 20, 21 și 22 se prezintă spectrele de reflexie difuză ale spinelului, cordieritului și oxidului de crom .

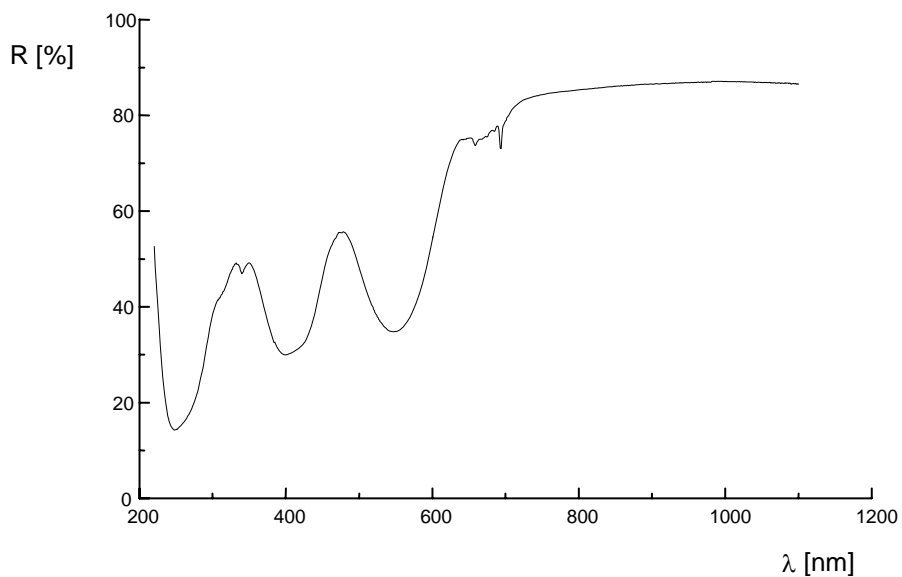


Fig. 20. Spectrul de reflexie difuză al spinelului.

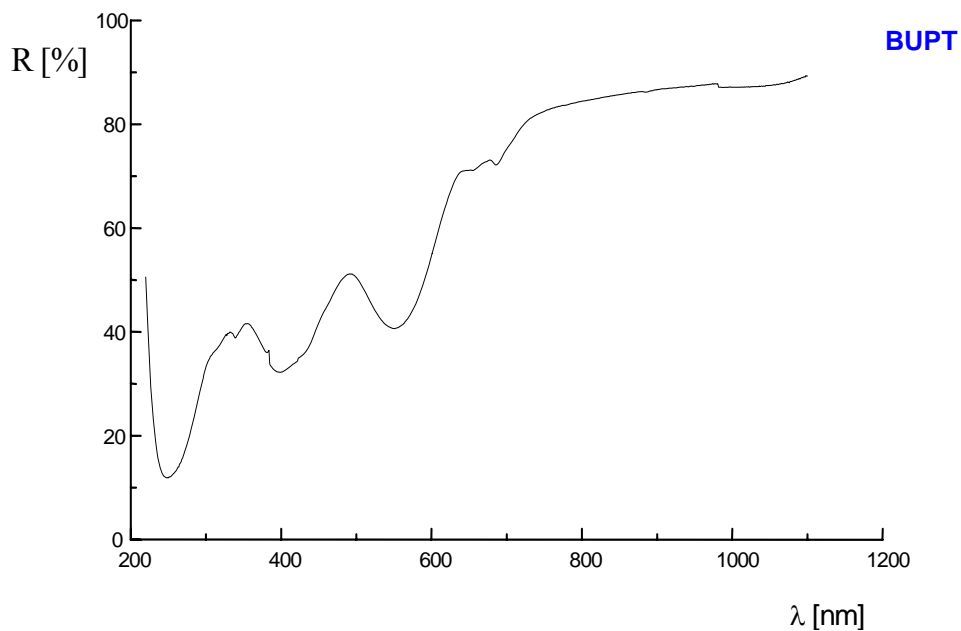


Fig.21. Spectrul de reflexie difuză al cordieritului.

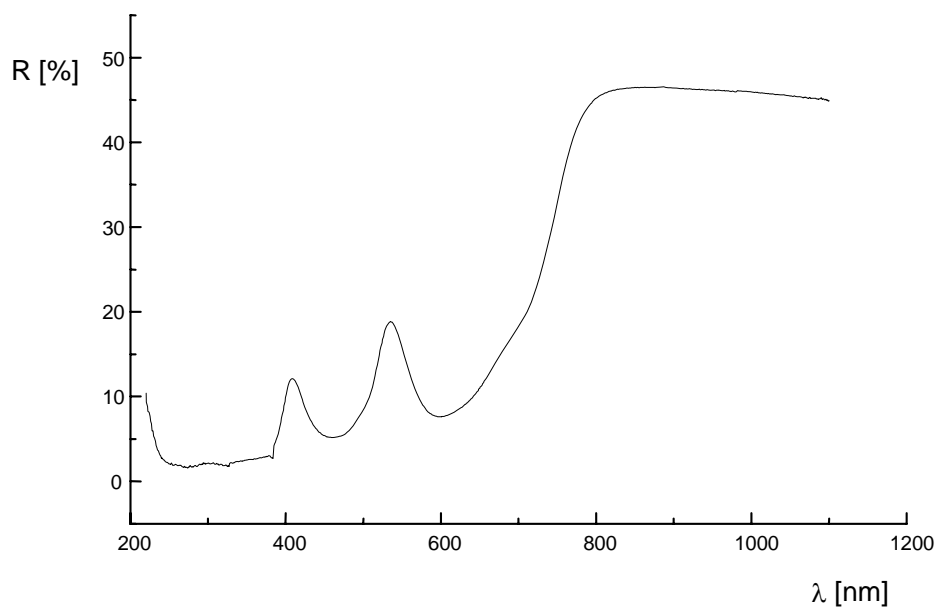


Fig.22. Spectrul de reflexie difuză al oxidului de crom.

În tabelul 15 se prezintă selectiv valorile reflectanței respectiv transmitanței în funcție de lungimea de undă pentru compușii oxidici studiați.

**BUPT**

Tabelul 15. Prezentarea parțială a valorilor reflectanței (R) , respectiv transmitanței (T) în funcție de lungimea de undă ( $\lambda$ ) pentru compușii oxidici studiați

$\lambda$ (nm)	Rubin monocristal (T%)	Spinel (R%)	Cordierit (R%)	Oxid de crom (R%)
220	58,284000	52,583000	50,517000	10,384000
230	45,721000	28,462000	23,348000	5,311000
240	36,310000	16,433000	13,392000	2,690000
241	36,021000	15,923000	13,030000	2,742000
242	35,851000	15,456000	12,670000	2,631000
243	35,890000	15,094000	12,416000	2,513000
244	36,156000	14,835000	12,152000	2,455000
245	36,549000	14,579000	12,079000	2,337000
246	37,076000	14,474000	11,966000	2,272000
247	37,805000	14,319000	11,893000	2,203000
248	38,550000	14,241000	11,842000	2,219000
249	39,283000	14,269000	11,894000	2,117000
250	40,111000	14,307000	11,843000	2,047000
254	43,834000	14,699000	12,254000	2,015000
255	44,916000	14,862000	12,366000	1,864000
256	45,975000	14,991000	12,518000	1,902000
257	47,229000	15,238000	12,725000	1,908000
258	48,288000	15,431000	12,799000	2,019000
260	50,566000	15,781000	13,125000	1,889000
300	75,236999	38,318000	33,170000	2,114000
340	70,489999	46,878000	38,908000	2,340000
380	23,036000	34,445000	36,073000	2,954000
382	21,382000	33,489000	36,002000	2,769000
383	20,639000	33,001000	36,114000	2,737000
384	19,883000	32,506000	36,413000	2,691000
385	20,520000	32,599000	33,757000	4,183000
386	20,030000	32,251000	33,529000	4,375000
390	18,457000	31,064000	32,771000	5,380999
397	16,668000	30,023000	32,259000	8,369999
398	16,490000	29,970000	32,227000	8,856000
399	16,324000	29,960000	32,223000	9,374000
400	16,172000	29,955000	32,253000	9,866000
401	16,036000	29,977000	32,277000	10,302000
402	15,879000	30,012000	32,328000	10,738000
403	15,764000	30,062000	32,393000	11,100000
420	14,659000	31,605000	34,146000	10,142000
421	14,690000	31,737000	34,272000	9,891999
422	14,688000	31,867000	34,402000	9,612000
423	14,570000	31,995000	34,926000	9,142999
424	14,648000	32,165000	34,955000	8,878000
425	14,767000	32,399000	35,085000	8,683999
426	14,834000	32,657000	35,149000	8,445000

$\lambda$ (nm)	Rubin monocristal (T%)	Spinel (R%)	Cordierit (R%)	Oxid de crom (R%)
458	51,647000	51,075000	44,093000	5,158000
459	52,808000	51,502000	44,370000	5,149000
460	53,863000	51,879000	44,629000	5,143000
461	54,809000	52,224000	44,911000	5,143000
462	55,639000	52,573000	45,126000	5,148000
545	16,421000	34,772000	40,831000	17,298000
546	16,316000	34,751000	40,776000	17,013000
547	16,196000	34,741000	40,717000	16,739000
548	16,060000	34,759000	40,666000	16,422000
549	15,909000	34,772000	40,630000	16,126000
550	15,743000	34,785000	40,626000	15,820000
551	15,618000	34,823000	40,611000	15,502000
552	15,518000	34,858000	40,634000	15,182000
553	15,474000	34,928000	40,678000	14,852000
554	15,470000	34,993000	40,729000	14,523000
555	15,514000	35,077000	40,787000	14,213000
595	36,051000	50,193000	52,016000	7,627000
596	37,189000	50,897000	52,492000	7,607000
597	38,346999	51,611000	52,991000	7,588000
598	39,565000	52,364999	53,535000	7,588000
599	40,817000	53,066000	54,042000	7,595000
600	42,119000	53,813999	54,543000	7,603000

Poziția benzilor din spectru stabilită pe baza datelor din tabelul 15, atribuirea acestora și valorile calculate:  $\Delta_o$ , B și  $\beta$  pentru compușii studiați sunt prezentate în tabelul 16.

Valorile  $\Delta_o$ , B și  $\beta$  s-au calculat cu relațiile [47,48]:

$$\Delta_o = v_1$$

$$B = (2v_1^2 + v_2^2 - 3v_1v_2)/(15v_2 - 27v_1)$$

$$\beta = B/B_o$$

unde  $B_o = 920 \text{ cm}^{-1}$  reprezintă valoarea parametrului de repulsie al ionului liber  $\text{Cr}^{3+}$  [48].

În cazul rubinului, cationii de  $\text{Al}^{3+}$  din rețeaua cristalină a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sunt parțial substituiți de către ionii  $\text{Cr}^{3+}$ , fiecare ion  $\text{Cr}^{3+}$  fiind înconjurat octaedric de șase ioni  $\text{O}^{2-}$ .

Examinând diagrama Tanabe – Sugano corespunzătoare  $\text{Cr}^{3+}$  coordonat octaedric (fig. 23), se observă că primele tranziții între starea de bază și stările excitate sunt:

${}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$ ,  ${}^2T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$  și  ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$  [49]. Aceste tranziții de energie mică sunt spin interzise astfel încât vor duce la apariția în spectru a unor benzi de intensitate mică situate la lungimi de P undă mari.

Tabelul 16. Poziția benzilor din spectru, atribuirea benzilor și valorile  $\Delta_0$ , B și  $\beta$  pentru compuşii studiați.

Compusul	Culoare	Benzi de absorbție $\lambda$ [nm]	Atribuire	$\Delta_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	B [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\beta$
$\alpha$ -(Al,Cr) $_2$ O $_3$ Rubin monocristal	roșu strălucitor	242	transfer de sarcină $4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$ $4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$ $2T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$ $2T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$ $2E_g \leftarrow 4A_{2g}$	18050,54	524,73	0,57
		423				
		554				
		659				
		669				
		694				
ZnO·(Al,Cr) $_2$ O $_3$ Spinel	roz intens	243-256	transfer de sarcină $4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$ $4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$ $2T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$ $2T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$ $2E_g \leftarrow 4A_{2g}$	18281,54	655,13	0,71
		400				
		547				
		650				
		659				
		694				
2MgO·2(Al, Cr) $_2$ O $_3$ ·5SiO $_2$ Cordierit	roz	248	transfer de sarcină $4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$ $4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$ $2T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$ $2T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$ $2E_g \leftarrow 4A_{2g}$	18142,82	680,91	0,74
		399				
		551				
		648				
		656				
		690				
$\alpha$ -Cr $_2$ O $_3$ Oxid de crom	verde	230-384 (bandă lată)	transfer de sarcină $4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$ $4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$	16750,42	465,00	0,51
		460				
		597				

BUPT

Analizând spectrul de absorbție al rubinului monocristal (figura 19) se constată prezența a trei benzi slabe, situate la: 694, 669 și 659 nm ce pot fi atribuite tranzițiilor menționate.

De asemenea se constată prezența a două benzi intense, caracteristice tuturor compușilor ce conțin ionul  $\text{Cr}^{3+}$  hexacoordinat, situate în cazul rubinului monocristal la 554 și 423 nm.

Conform diagramei Tanabe-Sugano (figura 23) acestea sunt atribuite tranzițiilor  ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$  și  ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ . Aceste benzi apar în regiunea verde și violet a spectrului și sunt responsabile pentru culoarea roșie a rubinului.

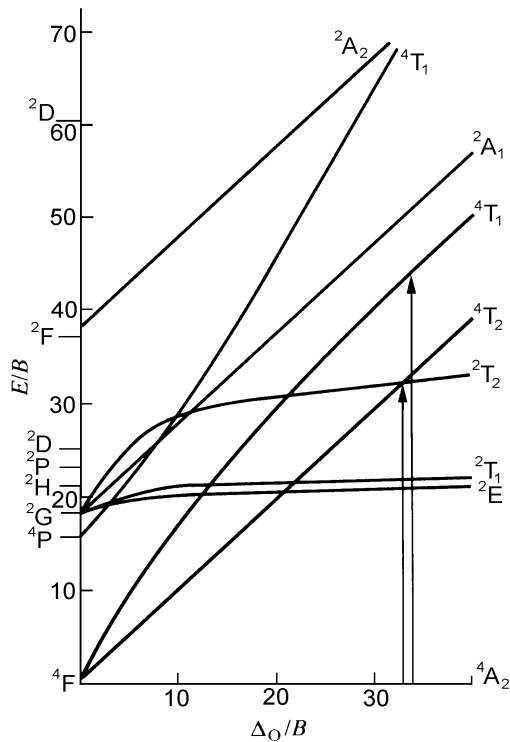


Fig.23. Diagrama Tanabe-Sugano (simplificată) pentru configurația  $d^3$  [32].

În spectru este prezentă de asemenea o bandă intensă, în UV apropiat la 242 nm și atribuită transferului de sarcină ligand-metal, în care o pereche de electroni ai oxigenului este promovată pe orbitalul  $d$  liber al ionului metalic.

Analizând comparativ spectrul aluminatului de zinc și crom (cu structură spinelică) (figura 20) și al pigmentului cu structură de cordierit (figura 21) rezultă că acestea sunt foarte asemănătoare atât prin poziția cât și prin intensitatea benzilor cu toate că rețeaua cristalină a celor doi compuși este diferită.

Această asemănare conduce la concluzia că în cazul pigmentului cu structură de cordierit cationii  $\text{Cr}^{3+}$  au substituit cationii  $\text{Al}^{3+}$  coordinați octaedric și nu pe cei coordinați tetraedric; altfel spus formula cristalochimică a acestui pigment este  $\text{Mg}_2^{[4]}(\text{Al,Cr})_3^{[6]}[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$ .

De fapt această constatare este susținută și de raza ionică a  $\text{Cr}^{3+}$  mai mare

decât a  $\text{Al}^{3+}$ , care sugerează preferința  $\text{Cr}^{3+}$  pentru cifre de coordinare mai mari (6 în loc de 4). Chiar și în cazul coordinării octaedrice, ionul  $\text{Cr}^{3+}$  din rețeaua cristalină de tip cordierit este supus unei comprimări, dovedită de culoarea roz a acestui pigment. Rețeaua cristalină a cordieritului fiind mult mai complexă decât a rubinului sau spinelului explică oarecum dificultatea mai mare de includere a ionului cromofor  $\text{Cr}^{3+}$  și obținere a pigmentilor roz cu structură de cordierit.

Luând în considerare spectrul rubinului monocristal (figura 19) alături de cele ale spinelului (figura 20) și cordieritului (figura 21), se constată că poziția benzilor este aproximativ aceeași în cele trei spectre dar intensitatea benzilor este mult mai mare în cazul rubinului comparativ cu cea a spinelului și a cordieritului.

Spectrul  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se diferențiază de spectrele celorlalți trei compuși și prin banda lată situată între 230-384 nm, atribuită transferului de sarcină ligand-metal și printr-o deplasare spre lungimi de undă mai mari a benzilor atribuite tranzițiilor  ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$  și  ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ .

Analizând comparativ datele din tabelul 5 și spectrele din fig. 6-9, se constată o creștere a parametrului de scindare  $\Delta_o$  și o deplasare hipsocromă a celor două benzi datorate tranzițiilor  ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$  și  ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$  din spectrul rubinului, aluminatului de zinc și cordieritului comparativ cu cele ale  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Această comportare a fost explicată de Orgel [50] prin "comprimarea" ionului de crom. Raza ionului  $\text{Al}^{3+}$  este cu 0,08Å mai mică decât cea a ionului  $\text{Cr}^{3+}$  [51]. Prin urmare, când ionii de aluminiu sunt înlocuiți cu ionii de crom în rețeaua cristalină, rezultă o foarte mare energie de repulsie ceea ce determină o creștere a parametrului de scindare  $\Delta_o$  și deplasarea benzilor în rubin la frecvențe mai mari comparativ cu oxidul de crom.

Referitor la spectrul de transmisie al rubinului monocristal (figura 19), trebuie precizat că în afara benzilor de absorbție interpretate anterior, mai sunt evidențiate încă două benzi slabe la 468 și 476 nm. În literatură nu există nici o referire privind atribuirea acestor benzi. Existența celor două benzi, în cazul probei monocristaline, este însă certă întrucât ele se regăsesc întocmai și pe spectrul înregistrat cu spectrofotometrul SPEKORD UV-VIS (figura 18)

Pe baza datelor înregistrate cu spectrofotometrul Lambda 40, au fost calculate coordonatele tricromatice și lungimea de undă dominantă.

S-au utilizat sursele A, C și iluminantul  $\text{D}_{65}$ . Precizăm că în mod curent, CIE recomandă utilizarea sursei A și a iluminantului  $\text{D}_{65}$  pentru evaluarea spectrului de reflexie sau transmisie al compușilor colorați [52]. Coordonatele cromatice ale emițătorilor standard sunt prezentate în tabelul 17 [52].

Tabelul 17. Coordonatele cromatice ale emițătorilor standard.

Emitător	x	y
A	0,4476	0,4074
C	0,3101	0,3163
$\text{D}_{65}$	0,3127	0,3290

Valorile coordonatelor tricromatice și a lungimii de undă dominante sunt prezentate în tabelul 18.

Tabelul 18. Coordonate tricromatice și lungimi de undă dominante

RUPT

Unghi de observație	Iluminant	Caracteristici spectrale	Proba		
			rubin	cordierit	oxid de crom
2°	A	X	51,08	61,13	10,47
		Y	33,85	49,65	11,36
		Z	14,69	15,54	02,35
		x	0,5127	0,4840	0,4329
		y	0,3398	0,3930	0,4697
		$\lambda_d$	- 505,90	- 496,82	540,80
	C	X	39,73	50,24	09,11
		Y	30,75	47,58	11,77
		Z	45,70	50,13	07,61
		x	0,3420	0,3396	0,3198
		y	0,2647	0,3216	0,4129
		$\lambda_d$	- 514,8	- 489,4	558,6
	D <sub>65</sub>	X	38,58	48,81	08,88
		Y	30,49	47,51	11,89
		Z	42,69	46,34	07,04
		x	0,3452	0,3421	0,3194
		y	0,2728	0,3330	0,4275
		$\lambda_d$	- 516,7	- 489,9	557,4
10°	A	X	49,65	60,87	10,72
		Y	34,45	49,70	11,20
		Z	14,17	15,15	02,31
		x	0,3367	0,3408	0,3283
		y	0,2914	0,3387	0,4173
		$\lambda_d$	- 476,0	- 482,9	550,3
	C	X	37,61	49,01	09,23
		Y	32,07	47,62	11,38
		Z	43,28	48,56	07,56
		x	0,3329	0,3375	0,3276
		y	0,2839	0,3280	0,4039
		$\lambda_d$	- 511,8	- 486,0	562,14
	D <sub>65</sub>	X	36,71	47,86	09,06
		Y	31,77	47,56	11,52
		Z	40,54	45,01	07,02
		x	0,3367	0,3408	0,3283
		y	0,2914	0,3387	0,4173
		$\lambda_d$	- 514,1	- 487,2	561,4

În concluzie:

- Utilizând probe monocristaline, transparente, se pot obține spectre electronice cu o rezoluție foarte bună folosind spectrofotometrul SPEKORD UV-VIS; în cazul rubinului monocristalin sunt evidențiate clar chiar și benzile slabe de la 666 și 700 nm, corespunzând unor tranziții interzise. Trebuie precizat însă că în cazul pigmentilor termorezistenți nu avem de a face în mod uzual cu probe monocristaline ci cu pulberi.



- Spectrele de reflexie obținute pe pulberi sau chiar pe monocristale, utilizând spectrofotometrul SPEKOL - 10 prezintă o rezoluție mai slabă; ele nu permit efectuarea unor calcule spectrale exacte. Aceste spectre rămân utile în privința alurii curbei, permițând eventual identificarea ionului cromofor, inclusiv starea de oxidare și cifra de coordinare, precum și urmărirea influenței unor adaosuri la rețetele de fabricație - care determină modificări ale intensității culorii și nuanței acesteia.
- Utilizarea spectrofotometrului Lambda 40 oferă mai multe avantaje: lărgeste domeniul de lungimi de undă pentru care permite înregistrarea spectrelor electronice, asigură o rezoluție foarte bună inclusiv în cazul probelor pulverulente (similară cu cea obținută pe monocristale) și lucrul cel mai important este că din valorile tabelate R (%) respectiv T (%) funcție de  $\lambda$  este posibilă stabilirea cu precizie a poziției fiecărei benzi de absorbție din spectru și efectuarea calculelor spectrale în consecință.
- Culoarea roz realizată prin substituția parțială a ionilor  $Al^{3+}$  cu  $Cr^{3+}$  în rețele cristaline foarte diferite ( $\alpha-Al_2O_3$  - sistem hexagonal,  $ZnO \cdot Al_2O_3$  - sistem cubic și  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  - sistem ortorombic) este atribuită ionului cromofor  $Cr^{3+}$  coordinat octaedric și în același timp comprimat ca urmare a razei sale ionice mai mari decât a ionului  $Al^{3+}$  pe care îl substituie. Diferența între starea ionilor  $Cr^{3+}$  în rubin respectiv în oxidul de crom constă în lipsa comprimării în ultimul caz ceea ce se regăsește în deplasarea benzilor de absorbție spre lungimile de undă mai mari respectiv culoarea verde a  $Cr_2O_3$ .

## II.4. Spectrele electronice și culoarea pigmentilor cu conținut de cobalt

Compuși pe bază de oxid de cobalt prezintă un interes deosebit pentru chimia pigmentilor termorezistenți, întrucât permit obținerea a diferite culori [23] în funcție de cifra de oxidare și numărul de coordinație ale cationului cromofor, dar și de natura structurii cristaline în care acesta este inclus.

În general, în compuși oxidici cobaltul este prezent sub forma  $Co^{2+}$ , având structura electronică  $[18Ar]3d^7$ . În urma scindării nivelelor energetice ale ionului liber  $Co^{2+}$ , conform schemei de cuplare Russel-Saunders se obțin următorii termeni:  $^4F$ ,  $^4P$ ,  $^2H$ ,  $^2G$ ,  $^2F$ ,  $^2P$  [30,32]. La rândul lor, acești termeni sunt supuși scindării în funcție de simetria câmpului cristalin al liganzilor.

Prezentul subcapitol tratează corelația între culoarea, structura și spectrele electronice ale unor compuși oxidici cu cobalt colorați, anterior obținuți. În tabelul 19 sunt prezentați compușii studiați, culoarea lor și sistemul cristalin din care fac parte, respectiv tipul structural.

Tabelul 19. Compuși cu cromofor cobalt studiați.

Proba nr.	Compus	Culoare	Sistem cristalin / Tip structural
1	$CoO \cdot Al_2O_3$	albastru intens	cubic / spinel normal
2	$(Zn,Co)O \cdot Al_2O_3$	albastru	cubic / spinel normal
3	$CoO \cdot (Al,Co^{3+})_2O_3$	albastru-verzui	cubic / spinel normal
4	$2CoO \cdot SiO_2$	roz-violet	rombic / olivine
5	$2CoO \cdot TiO_2$	verde închis	cubic / spinel invers
6	$2(Zn,Co)O \cdot TiO_2$	verde	cubic / spinel invers

Pigmenții din sistemul  $ZnO \cdot CoO \cdot Al_2O_3$  au fost obținuți pornind de la o combinație complexă hetero polinucleară rezultată în urma reacției de oxidare a azotaților de zinc și cobalt cu 1,2-etandiol la anionul glioxilat [53,54]. Combinația complexă a fost supusă calcinării la  $1200^\circ C$ , timp de o oră.

Pigmentul cu conținut de cobalt având structură de olivină ( $2CoO \cdot SiO_2$ ) a fost obținut prin metoda sol-gel [54,55] pornind de la  $Si(OC_2H_5)_4$  și  $Co(NO_3)_2$ . Gelurile obținute au fost calcinate la  $1100^\circ C$ , timp de o oră.

Pigmenții din sistemul  $ZnO \cdot CoO \cdot TiO_2$  au fost obținute de asemenea prin metoda sol-gel [55,56], gelurile fiind calcinate la  $1200^\circ C$ , timp de o oră.

Fazele cristaline au fost identificate prin difracție RX utilizând un aparat PHILIPS PW 3020, radiația  $Cu_{K\alpha}$ , pe baza fișelor JCPDS [57].

Caracterizarea colorimetrică a compușilor studiați s-a făcut cu ajutorul unui spectrofotometru Lambda 40 (Perkin Elmer). Spectrele de reflexie difuză au fost obținute utilizând ca standard o sferă de integrare Ulbrich ( $BaSO_4$ ). În scopul stabilirii anumitor analogii între compușii solizi cu cobalt și combinațiile sale solubile colorate, au fost de asemenea înregistrate spectre de transmisie pe soluții apoase de  $CoCl_2$ , respectiv soluții de  $CoCl_2$  în diferiți alcooli (metanol, etanol, izopropanol).

### Rezultate și discuții

Conform datelor din literatură [33,58] tranzițiile electronice, respectiv spectrele electronice ale ionilor  $d^7$  în configurație tetraedrică sunt identice cu tranzițiile ionilor  $d^3$  în configurație octaedrică, și anume:

Tabelul 20. Tranzițiile ionilor  $d^7$  în configurație tetraedrică.

Tranziția	Atribuire	Domeniul benzilor pentru diferiți complecși [nm] [58]
${}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$	$\nu_1$	3330-2000
${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$	$\nu_2$	2174-1282
${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$	$\nu_3$	755-615

Pe de altă parte, tranzițiile ionilor  $d^7$  în configurație octaedrică sunt identice cu cele ale ionilor  $d^3$  în configurație tetraedrică, după cum urmează:

Tabelul 21. Tranzițiile ionilor  $d^7$  în configurație octaedrică.

Tranziția	Atribuire	Domeniul benzilor pentru diferiți complecși [nm] [58]
${}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	$\nu_1$	1500-884
${}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	$\nu_2$	751-625
${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	$\nu_3$	580-455

Spectrele electronice ale probelor 1, 2 și 3 sunt prezentate în figura 24 [59].

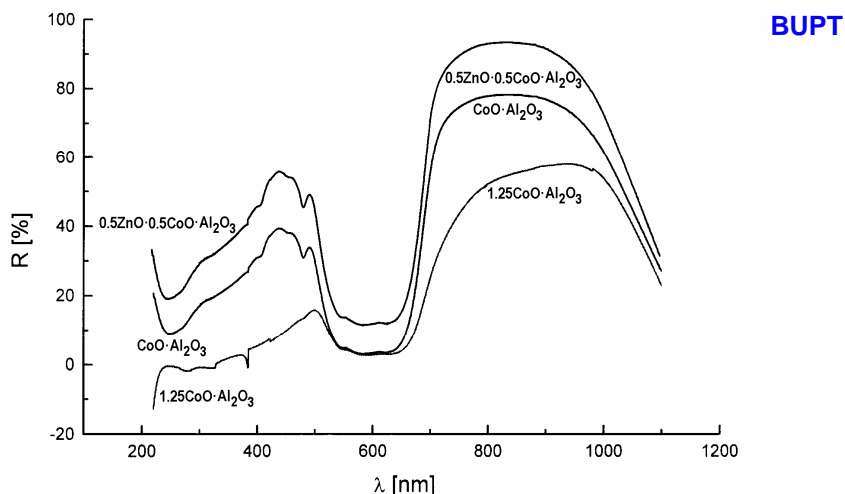


Fig. 24. Spectrele electronice ale probelor 1, 2 și 3.

Caracteristic pentru aceste probe este tipul structural de spinel normal. Probele 1 și 2 prezintă o culoare albastră, iar proba 3 – albastru verzui.

Culoarea albastră este atribuită  $\text{Co}^{2+}$  tetracoordinat  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_4]$ , în cazul  $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $0.5\text{ZnO}\cdot 0.5\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . spectrele electronice ale acestor doi compuși prezintă o bandă intensă de absorbție între 540 și 644 nm. Prin analogie cu spectrele electronice ale anumitor complecși cu cobalt [58], această bandă a fost atribuită tranziției  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ . În plus, mai trebuie menționate o bandă foarte slabă la 480 nm și una de intensitate medie la 248 nm.

Proba 3 având compoziția  $1,25 \text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  prezintă o culoare albastru-verzui. Se remarcă faptul că banda  $\nu_3$  de pe curba acestei probe este mai intensă decât cele ale probelor 1 și 2, iar absorbția în domeniul de lungimi de undă mici este foarte pronunțată; rezultă o bandă slabă .

Pentru această probă a fost identificată prin difracție RX o fază unică, și anume cea spinelică, astfel că putem considera că de fapt această fază reprezintă o soluție solidă între  $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), care se formează la temperaturi mai joase decât  $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . Înrudirile chimice avansate între  $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $a_0 = 8.103 \text{ \AA}$ ) și  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $a_0 = 8.084 \text{ \AA}$ ) îndreptățesc atribuirea formulei  $\text{CoO}\cdot(\text{Al},\text{Co}^{3+})_2\text{O}_3$  acestei soluții solide.

Dacă  $\text{Co}^{3+}$  substituie  $\text{Al}^{3+}$  în golurile octaedrice ale rețelei cristaline spinelice, rezultă că poliedrul de coordinare va fi  $[\text{Co}^{3+}\text{O}_6]$ , iar  $\text{Co}^{2+}$  se va situa în golurile tetraedrice.

În concluzie, în structura soluției solide, alături de legăturile  $\text{Co}^{2+} - \text{O} - \text{Al}^{3+}$  vor fi prezente și legături  $\text{Co}^{2+} - \text{O} - \text{Co}^{3+}$ . Culoarea albastru-verzui a acestei soluții este atribuită prezenței  $\text{Co}^{3+}$  în coordinație octaedrică simultan cu  $\text{Co}^{2+}$  în coordinație tetraedrică.

Culoarea verde determinată de cobalt (chiar și sub formă de  $\text{Co}^{2+}$ ) în coordinație octaedrică se regăsește și în cazul altor compuși oxidici, cum ar fi spre exemplu  $2\text{CoO}\cdot\text{TiO}_2$ . Explicația anterioară pentru culoarea verde a soluției solide  $\text{CoO}\cdot(\text{Al},\text{Co}^{3+})_2\text{O}_3$  este susținută și de faptul că atunci când aceasta este folosită în colorarea unor glazuri sau emailuri se obțin culori albastre, știut fiind faptul că

topiturile silicatiche conduc la reducerea  $\text{Co}^{3+}$  la  $\text{Co}^{2+}$  și includerea acestuia în topitură sub formă de colorant ionic.

**BUPT**

În ceea ce privește spectrele electronice ale celor două probe,  $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $1,25\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , se observă apariția unor diferențe semnificative la lungimi de undă mai mici de 500 nm. Confirmarea presupunerilor anterioare privind prezența soluției solide  $\text{CoO}\cdot(\text{Al},\text{Co}^{3+})_2\text{O}_3$  a fost adusă în cadrul lucrării [60], unde interacțiunile în sistemul  $\text{CoO}\text{--}\text{Co}_2\text{O}_3\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$  au fost urmărite prin calcinarea glioxilatului de cobalt și aluminiu. Formarea fazei spinelice a fost dovedită prin difracție RX ca începând de la temperatura de 700°C (fig. 25).

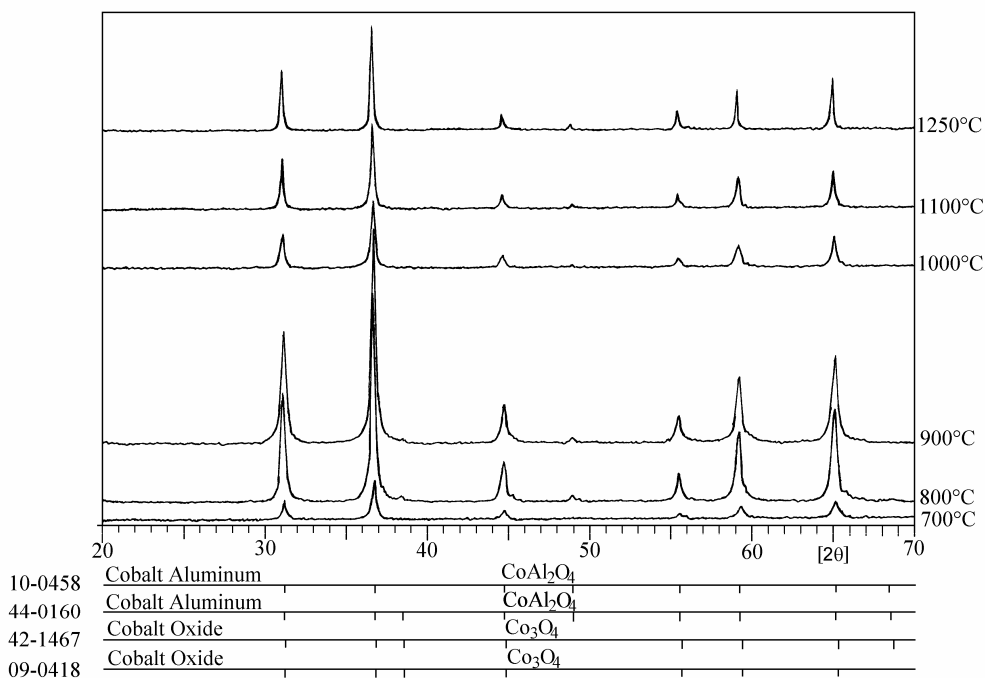


Fig. 25. Spectrele de difracție RX ale probelor calcinate la diferite temperaturi.

Întrucât asemănarea cristalo-chimică avansată între spinelul  $\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$  și spinelul  $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  nu permite diferențierea celor două faze direct din spectrele de difracție RX, s-a trecut la calculul parametrului reticular al fazei spinelice formată la diverse temperaturi între 700 și 1250°C. În acest scop s-au folosit valorile  $d$  (Å) determinate cu ajutorul difractometrului Philips PW 3020 (radiația  $\text{Cu}_{K\alpha}$ ). Calculul parametrului reticular  $a_0$  s-a făcut cu ajutorul relației specifice sistemului cubic [61]:

$$a_0 = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

Valorile calculate ale parametrilor reticulari sunt prezentate în tabelul 22.

Tabelul 22. Valorile parametrului reticular al fazei spinelice formate la diferite temperaturi.

BUP

	700 °C		800 °C		900 °C	
hkl	d [Å]	a <sub>o</sub> [Å]	d [Å]	a <sub>o</sub> [Å]	d [Å]	a <sub>o</sub> [Å]
220	2.86353	8.0993	2.86801	8.1119	2.86487	8.1031
311	2.44101	8.0959	2.44390	8.1055	2.44229	8.1002
400	2.02398	8.0959	2.02506	8.1002	2.02527	8.1011
331	–	–	1.85752	8.0967	1.86001	8.1076
422	1.65177	8.0920	1.65287	8.0974	1.65341	8.1000
511	1.55842	8.0978	1.55734	8.0922	1.55782	8.0947
440	1.43091	8.0944	1.43130	8.0966	1.43052	8.0922
531	–	–	1.36772	8.0915	–	–
a <sub>o</sub> (valoare medie) = 8.0959		8.0990		8.0998		
	1000 °C		1100 °C		1250 °C	
hkl	d(Å)	a <sub>o</sub> (Å)	d(Å)	a <sub>o</sub> (Å)	d(Å)	a <sub>o</sub> (Å)
220	2.86666	8.1081	2.86532	8.1043	2.86801	8.1119
311	2.44293	8.1023	2.44422	8.1066	2.44518	8.1097
400	2.02570	8.1028	2.02656	8.1062	2.02785	8.1114
331	1.85734	8.0959	1.85876	8.1021	1.86055	8.1099
422	1.65451	8.1054	1.65424	8.1041	1.65533	8.1094
511	1.55950	8.1034	1.55985	8.1052	1.56033	8.1077
440	1.43198	8.1005	1.43238	8.1028	1.43306	8.1066
531	–	–	–	–	1.37009	8.1056
a <sub>o</sub> (valoare medie) = 8.1026		8.1045		8.1090		

Ținând cont că parametrul reticular al spinelului CoO·Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conform fișei JCPDS 9-418 [57] este 8,080 Å, iar al spinelului CoO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conform fișei JCPDS 10-

458 [57] este 8,103 Å, se poate afirma că odată cu creșterea temperaturii se confirmă deplasarea echilibrului  $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$  spre stânga, ceea ce se reflectă în variația parametrului reticular înspre cel corespunzător spinelului  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ; abia la temperaturi peste 1000°C valoarea parametrului reticular tinde spre cea specifică spinelului  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Spectrul de reflexie difuză ale probei calcinate la 700°C (figura 26) se caracterizează prin absorbție ridicată pe întreg domeniul vizibil, ceea ce reflectă prezența simultană a celor doi cromofori  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_4]$  și  $[\text{Co}^{3+}\text{O}_6]$ .

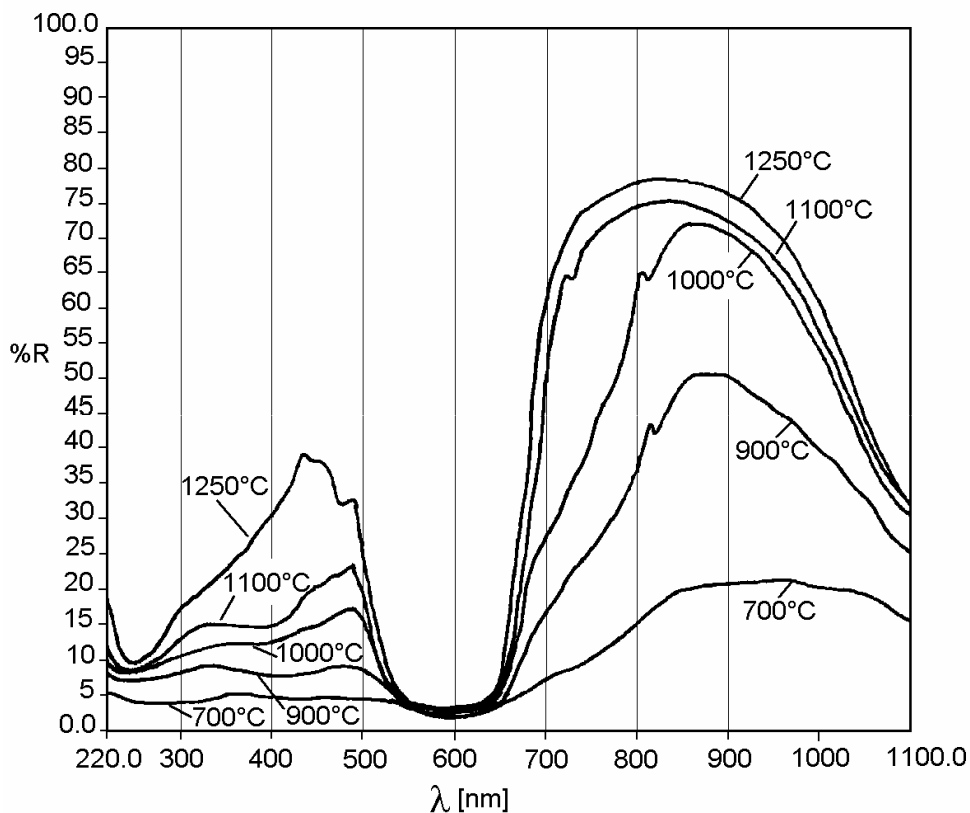


Fig. 26. Spectrele de reflexie difuză ale probei calcinate la diferite temperaturi.

Spectrul de reflexie difuză al probei calcinate la 1000°C se apropie de spectrul caracteristic al  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_4]$ , iar probele calcinate la 1100°C și 1250°C prezintă spectrul de absorbție tipic al spinelului  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , respectiv al cromoforului  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_4]$ .

În tabelul 18 este prezentat și pigmentul roz-violet cu structură de olivină (proba 4) și alți doi pigmenți de culoare verde cu structură de spinel invers (probele 5 și 6). Spectrele de reflexie difuză ale probelor 4,5 și 6 sunt prezentate în figura 27.

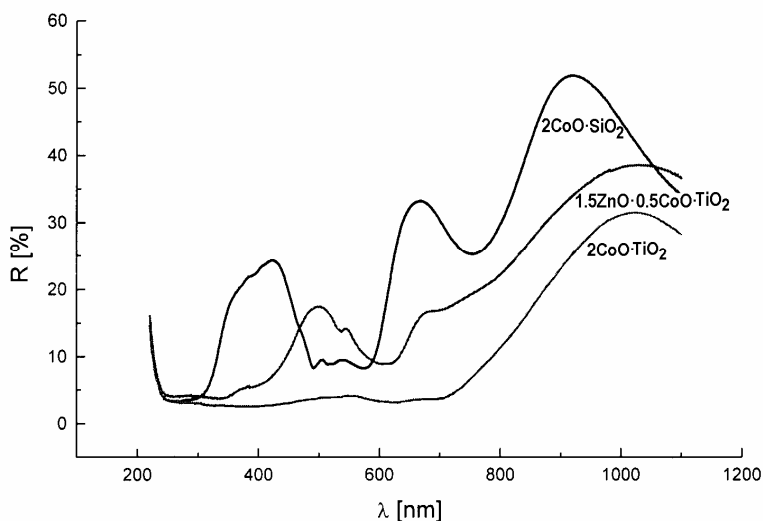


Fig. 27. Spectrele electronice ale probelor 4, 5 și 6.

În proba 4, cu compoziția  $2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$ , cobaltul este coordonat octaedric  $[\text{CoO}_6]$ . Culoarea roz a probei este atribuită tocmai acestei coordinații octaedrice, la fel ca și în cazul sărurilor de cobalt, a cristalo-hidraților sau soluțiilor apoase.

În spectrul electronic al  $2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$  sunt bine definite următoarele benzi de absorbție: o bandă la 750 nm, atribuită tranziției  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) (v_2)$  și respectiv o altă bandă situată între 490 și 570 nm, atribuită tranziției  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) (v_3)$ .

În plus, spectrul mai prezintă o bandă de absorbție în domeniul UV apropiat, la 240-300 nm, corespunzătoare unei tranziții de energie ridicată.

Probele 5 și 6 prezintă structură de spinel invers [62], în care cationii  $\text{Co}^{2+}$ , respectiv  $\text{Zn}^{2+}$  sunt situați în proporție de 50% în golurile octaedrice  $[\text{CoO}_6]$  și 50% în cele tetraedrice  $[\text{CoO}_4]$ , cealaltă jumătate din golurile octaedrice fiind ocupate de cationii  $\text{Ti}^{4+}$ .

Pentru proba 6, cu stoichiometria  $1,5\text{ZnO}\cdot 0,5\text{CoO}\cdot\text{TiO}_2$  distribuția ionilor  $\text{Co}^{2+}$ , respectiv  $\text{Zn}^{2+}$  este statistică. Culoarea probei 5, cu compoziția  $2\text{CoO}\cdot\text{TiO}_2$  este verde închis, iar a probei 6 – verde intens.

Spectrul electronic al probei 6 poate fi considerat ca o suprapunere între benzile de absorbție specifice pentru  $[\text{CoO}_6]$  și  $[\text{CoO}_4]$ . Pe întreg domeniul de lungimi de undă de la 220 la 800 nm absorbția probelor 5 și 6 este puternică. În cazul probei 6 spectrul prezintă o bandă largă de absorbție între 230 și 450 nm, dar și o alta rezultată prin însumarea mai multor benzi între 520 și 800 nm. Culoarea verde a acestor compuși poate fi atribuită prezenței simultane a  $[\text{CoO}_6]$  și  $[\text{CoO}_4]$  și interacțiunilor electronice între aceștia.

În figura 28 sunt prezentate spectrele electronice de transmisie ale  $\text{CoCl}_2$  în soluție apoasă (culoare roz) și respectiv în etanol (culoare albastră), înregistrate cu un spectrofotometru SPECORD (Carl Zeiss Jena). În literatură, culoarea roz a soluției apoase, dar și a cristalo-hidratului  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  este atribuită coordonării octaedrice a  $\text{Co}^{2+}$   $[\text{Co}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ , iar culoarea albastră a soluției alcoolice este atribuită coordonării tetraedrice.

Se poate observa că spectrul soluției apoase de  $\text{CoCl}_2$  prezintă o bandă de

absorbție intensă la 520 nm, atribuită tranziției  ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F) (v_3)$ . Se apreciază că poziția acestei benzi este în bună concordanță cu banda similară a  $2CoO \cdot SiO_2$ .

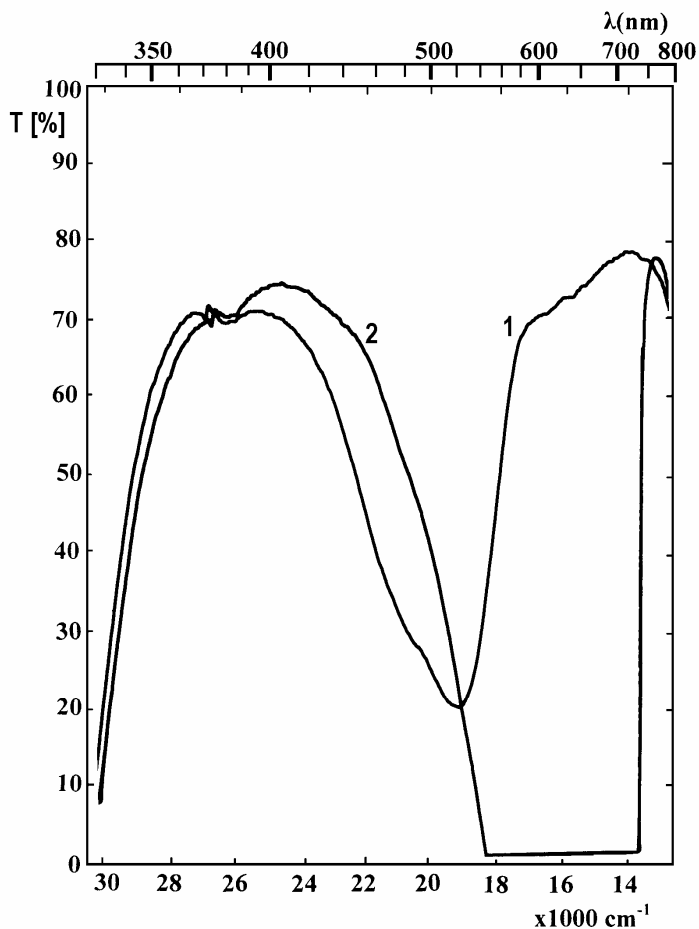


Fig. 28. Spectrele electronice de transmisie ale  $CoCl_2$  în soluție apoasă (1) și respectiv în etanol (2).

Spectrul soluției alcoolice de  $CoCl_2$  prezintă o bandă intensă de absorbție între 540 și 700 nm, care poate fi atribuită tranziției  ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}(F) (v_3)$ , în acord cu banda similară de la spinelul  $CoO \cdot Al_2O_3$ .

Pe baza datelor înregistrate cu ajutorul spectrofotometrului Lambda 40, au fost calculate coordonatele tricromatice ale probelor 1, 3, 4, 5 și 6. Au fost utilizate sursele A și C și iluminantul  $D_{65}$ . Trebuie menționat că în prezent CIE recomandă chiar utilizarea sursei A și a iluminantului  $D_{65}$  pentru evaluarea spectrelor de transmisie sau reflexie ale compușilor colorați [52].

Valorile coordonatelor tricromatice sunt listate în tabelul 23.



Tabelul 23. Valorile coordonatelor tricromatice pentru probele 1,3,4,5 și 6.

Unghiul de observație	Sursa	Caracteristicile spectrale	BUPT				
			Probele				
			1	3	4	5	6
2°	A	X	6.94	4.26	18.84	3.83	11.57
		Y	6.70	4.94	12.62	3.72	11.83
		Z	12.45	3.89	5.86	1.16	4.45
		x	0.2661	0.3256	0.5048	0.4401	0.4155
		y	0.2569	0.3772	0.3382	0.4270	0.4247
	C	X	10.86	4.69	15.75	3.41	10.44
		Y	8.82	5.94	11.32	3.78	12.54
		Z	42.88	12.26	21.15	3.74	13.76
		x	0.1736	0.2051	0.3267	0.3119	0.2842
		y	0.1409	0.2593	0.2347	0.3459	0.3413
	D <sub>65</sub>	X	10.13	4.50	15.13	3.31	10.13
		Y	8.79	6.00	11.25	3.78	12.60
		Z	39.31	11.36	19.28	3.45	12.78
		x	0.1740	0.2057	0.3314	0.3138	0.2852
		y	0.1510	0.2744	0.2465	0.3587	0.3548
10°	A	X	6.94	4.30	18.40	3.90	11.73
		Y	7.49	5.22	12.63	3.71	11.93
		Z	12.55	3.76	6.03	1.13	4.26
		x	0.1699	0.2055	0.3215	0.3177	0.2888
		y	0.1761	0.2973	0.2491	0.3601	0.3640
	C	X	10.81	4.67	15.23	3.39	10.37
		Y	10.66	6.49	11.47	3.75	12.71
		Z	42.50	11.74	21.43	3.63	13.08
		x	0.1690	0.2039	0.3164	0.3150	0.2868
		y	0.1666	0.2833	0.2383	0.3482	0.3515
	D <sub>65</sub>	X	10.16	4.51	14.71	3.31	10.13
		Y	10.54	6.52	11.39	3.76	12.76
		Z	39.11	10.91	19.64	3.36	12.17
		x	0.1699	0.2055	0.3215	0.3177	0.2888
		y	0.1761	0.2973	0.2491	0.3601	0.3640

*În concluzie*

Culoarea compușilor cu cobalt variază într-un domeniu larg în funcție de structura lor cristalină. Caracterizarea acestor compuși prin intermediul spectrelor electronice a permis stabilirea cifrei de oxidare a cationului cromofor și interpretarea culorii în corelație cu tranzițiile electronice.

A fost confirmată prezența  $\text{Co}^{2+}$  în coordinare tetraedrică în compușii albaștri (spinelul  $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  și soluția alcoolică de  $\text{CoCl}_2$ )

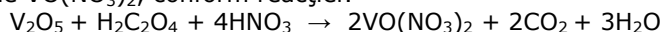
Datele obținute cu ajutorul spectrofotometrului Lambda 40 permit caracterizarea obiectivă a culorii compușilor studiați prin calculul coordonatelor tricromatice.

## II.5. Spectrele electronice și culoarea pigmentilor cu conținut de vanadiu BUPT

Compușii oxidici cu conținut de vanadiu stau la baza obținerii mai multor pigmenti termorezistenți, cum ar fi: pigmenti galbeni cu structură de baddeleyit –  $(Zr,V)O_2$ , pigmenti galbeni cu structură de casiterit –  $(Sn,V)O_2$ , pigmenti albaștri cu structură de zircon –  $(Zr,V)SiO_4$  [23]. Specific ionului de vanadiu este capacitatea acestuia de a realiza diferite cifre de oxidare și deci implicit diferite culori, în funcție de condițiile de lucru și natura combinațiilor chimice formate. În general compușii cu  $V^{5+}$  au culoare galbenă, cei cu  $V^{4+}$  - albastră, cei cu  $V^{3+}$  - verde și cei cu  $V^{2+}$  - mov [32,63]. Studiile întreprinse au ca scop corelarea spectrelor electronice și culoarea unor pigmenti cu conținut de vanadiu cu cifra de oxidare și numărul de coordonare ale cationului cromofor, ca și cu structura și compoziția chimică ale rețelelor cristaline – gazdă utilizate, cu scopul de a stabili parametrii optimi necesari obținerii unor pigmenti de calitate având structură de baddeleyit și zircon.

Într-o primă etapă au fost înregistrate spectrele electronice ale unor compuși în care vanadiul se află la diferite cifre de oxidare și care au așadar diferite culori. S-a lucrat cu soluții apoase de  $NH_4VO_3$ ,  $NaNH_4(VO_3)_2$  și  $V_2O_5$ . S-a observat că  $V_2O_5$  prezintă o solubilitate suficientă (comparabilă cu cea a  $NH_4VO_3$ ) dacă soluția este lăsată în repaos timp de 8-10 ore. Soluțiile de  $NH_4VO_3$  și  $V_2O_5$  au o culoare galben-intens, iar cea de  $NaNH_4(VO_3)_2$  - galben-portocaliu. În toate cele trei cazuri cromoforul este  $V^{5+}$  (ion  $d^0$ ), sub formă de  $(VO_3)^{1-}$  [64].

Pornind de la  $V_2O_5$  și acid azotic, în prezența acidului oxalic, s-a obținut o soluție albastră de  $VO(NO_3)_2$ , conform reacției:



Pornind de la soluția galbenă de  $V_2O_5$  redusă cu Zn metalic s-a obținut o soluție verde, culoare atribuită ionului  $d^2 V^{3+}$ . Pentru ambele soluții obținute au fost înregistrate spectrele electronice utilizând un spectrofotometru UV-VIS JASCO V-530 (Japonia). Curbele obținute fiind prezentate în figurile 29 și 30:

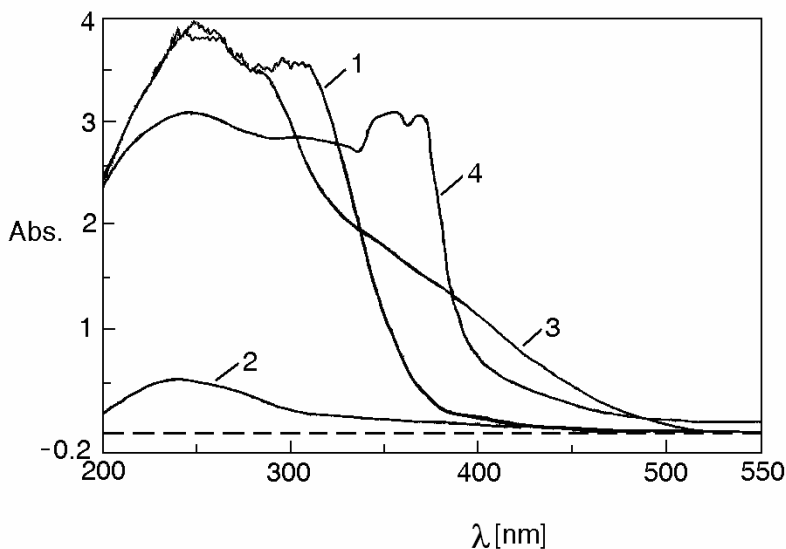


Fig. 29. Spectrele de absorbție ale  $NH_4VO_3$  (1),  $V_2O_5$  (2),  $NaNH_4(VO_3)_2$  (3), și respectiv soluției verzi cu  $V^{3+}$  (4).

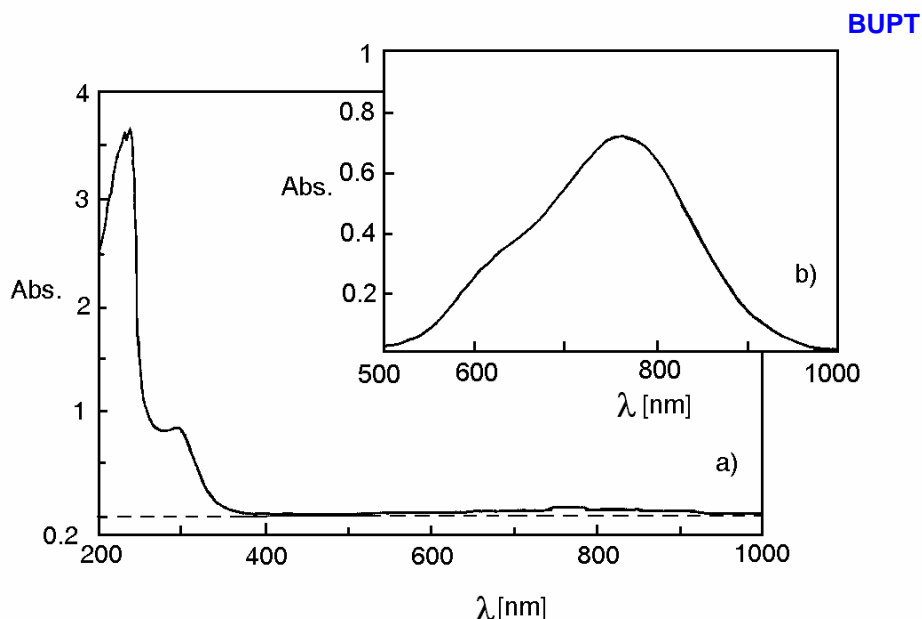


Fig. 30. Curba de absorbție a  $\text{VO}(\text{NO}_3)_2$  (albastru): a) – soluția inițială; b) – soluția inițială, detaliu pentru intervalul 500-1000 nm.

Într-o etapă următoare s-a încercat sinteza unor pigmenti galbeni cu structură de baddeleyit, respectiv albaștri și galbeni cu structură de zircon [65].

Cum culoarea galbenă este atribuită cationului cromofor  $\text{V}^{5+}$ , s-a încercat prin realizarea anumitor compoziții favorizarea apariției acestei cifre de oxidare. Obținerea de pigmenti galbeni cu structură de baddeleyit presupune includerea cationului cromofor ( $\text{V}^{5+}$ ) în rețeaua cristalină a  $\text{ZrO}_2$ , prin substituția parțială a  $\text{Zr}^{4+}$ . Această substituție este posibilă de exemplu prin înlocuirea a doi cationi  $\text{Zr}^{4+}$  cu un cuplu ( $\text{V}^{5+} \text{V}^{3+}$ ). Culoarea obținută este galben-verzui, adică un amestec de galben datorat  $\text{V}^{5+}$  și verde datorat  $\text{V}^{3+}$ . În scopul de a obține pigmenti galbeni, ionii de vanadiu trebuie asociați cu cationi trivalenți necromofori ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ) [66,67].

În rețelele concepute,  $\text{V}^{5+}$  a fost introdus sub formă de  $\text{V}_2\text{O}_5$  și  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , iar ca sursă de cationi trivalenți s-a utilizat  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pentru  $\text{Y}^{3+}$  și respectiv  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pentru  $\text{Bi}^{3+}$ . Stoichiometria a fost aleasă pornind de la condiția de a substitui doi cationi  $\text{Zr}^{4+}$  cu un cuplu alcătuit dintr-un ion pentavalent ( $\text{V}^{5+}$ ) și unul trivalent ( $\text{Y}^{3+}$ , respectiv  $\text{Bi}^{3+}$ ). Compozițiile proiectate pot fi scrise după cum urmează:

$(\text{Zr}_{1-2x}\text{V}_x^{5+}\text{R}_x^{3+})\text{O}_2$ , unde  $\text{R}^{3+} = \text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  ( $x = 0,05 \div 0,1$ ).

Pigmenții cu structură de zircon au fost obținuți pornind de la amestecuri de baddeleyit și cuarț, cu raportul molar  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2 = (1-x)/1$ . Au fost adăugați  $x$  moli de  $\text{V}^{5+}$  și 10-12% NaCl. Amestecurile au fost supuse măcinării umede în moara cu bile. Vanadiul a fost introdus sub formă de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Temperatura de sinteză a fost cuprinsă între 600°C și 1200°C pentru pigmentii cu structură de baddeleyit, și 1150°C pentru cei cu structură de zircon. După răcire și spălare, pigmentii au fost analizați prin difracție RX și au fost caracterizați din punct de vedere colorimetric prin reflexie difuză.

În figura 31 sunt prezentate spectrele de difracție RX al pigmentului galben cu compoziția  $Zr_{1-2x}Bi_x^{3+}V_x^{5+}O_2$ , respectiv al pigmentului albastru  $Zr_{1-x}V_x^{4+}SiO_4$  - BUPS-a lucrat cu un difractometru DRON-3, radiația  $Cu_{K\alpha}$ .

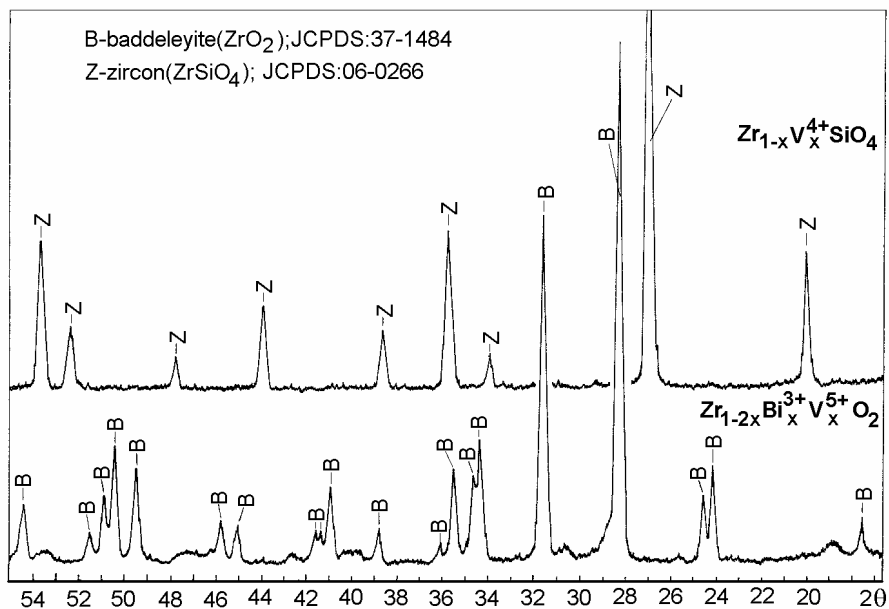


Fig. 31. Spectrele de difracție RX ale pigmentilor galben  $Zr_{1-2x}Bi_x^{3+}V_x^{5+}O_2$ , respectiv albastru  $Zr_{1-x}V_x^{4+}SiO_4$ .

Spectrele confirmă prezența compușilor proiectați (baddeleyit și zircon) ca faze unice.

Curbele de reflexie difuză ale celor doi pigmenti sunt prezentate în figurile 32 și 33.

Pentru comparație, este prezentată și curba de reflexie difuză a  $V_2O_5$  (figura 34). Toate curbele de reflexie difuză au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru Lambda 40 – Perkin Elmer.

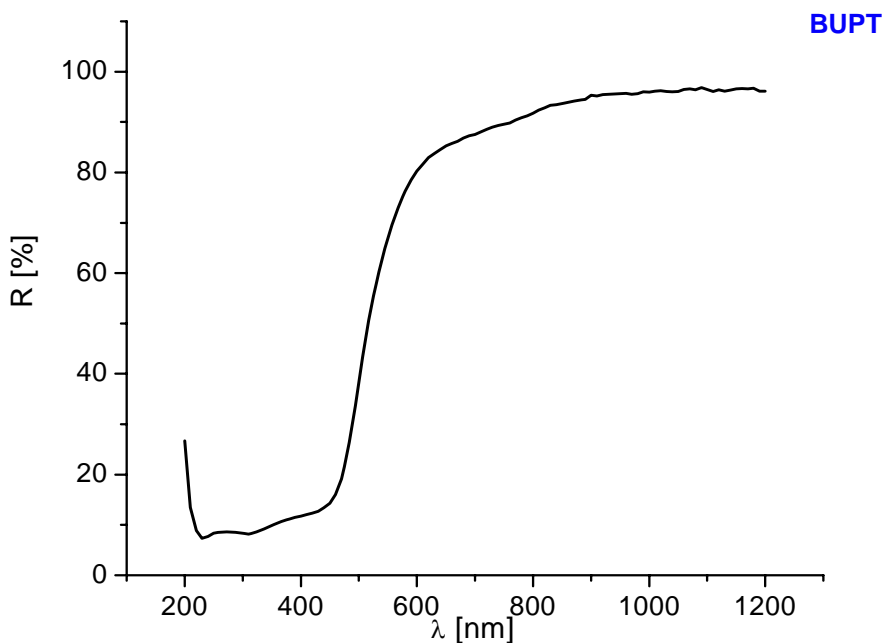


Fig. 32. Curba de reflexie difuză al pigmentului  $Zr_{1-2x}Bi_x^{3+}V_x^{5+}O_2$  obținut la 1100°C.

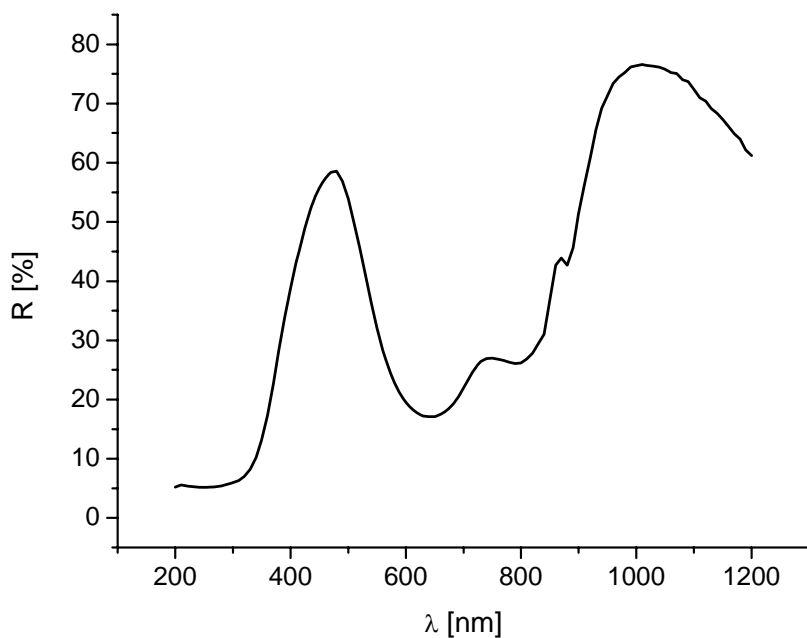
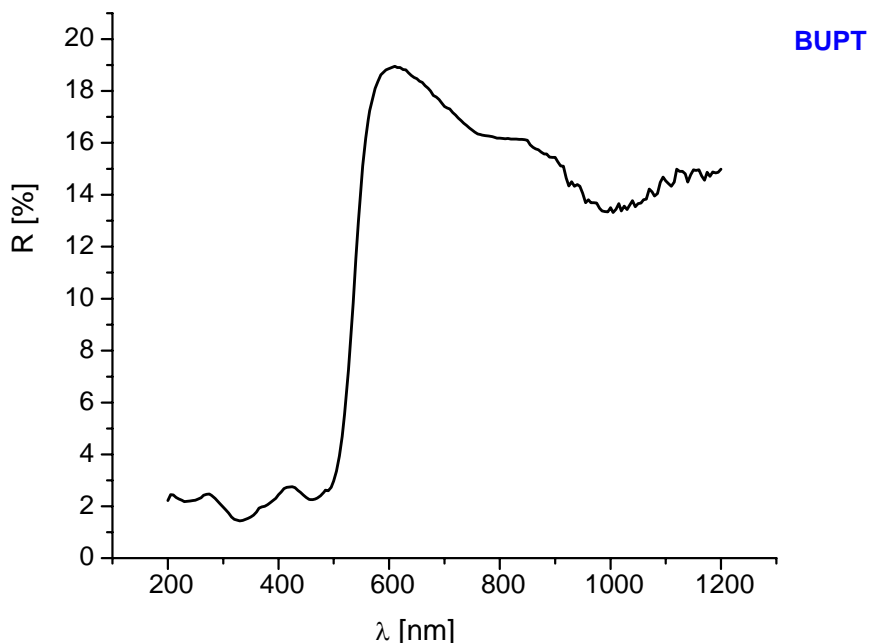


Fig. 33. Curba de reflexie difuză al pigmentului  $Zr_{1-x}V_x^{4+}SiO_4$  obținut la 1150°C.

Fig. 34. Curba de reflexie difuză a  $V_2O_5$ .

Spectrele electronice prezentate în figura 29 (curbele 1,2 și 3) arată că în cazul compușilor conținând  $V^{5+}$ , (ion  $d^0$ ) curbele prezintă o bandă de absorbție intensă la 400 nm – în cazul  $NH_4VO_3$ , respectiv la 500 nm în cazul  $V_2O_5$  și  $NaNH_4(VO_3)_2$ . Această sarcină este atribuită unui transfer de sarcină de la ligand la metal (TSLM) [32]:  $V^{5+} (3d) \leftarrow O^{2-} (n)$ . Banda de absorbție corespunzătoare acestor tranziții se deplasează către lungimi de undă mai mari odată cu scăderea energiei corespunzătoare tranziției. Transferul de sarcină de la ligand la metal se face mai ușor în soluție, fapt dovedit de culoarea galbenă a soluției de  $NH_4VO_3$ , în timp ce  $NH_4VO_3$  solid este necolorat. Densitatea de electroni în oxoanionul  $(VO_3)^-$  poate fi mai mare în soluție decât în  $NH_4VO_3$  cristalin, unde oxoanionii alternează în rețeaua cristalină cu anioni  $NH_4^+$ .

Spectrul de absorbție din figura 29, curba 4, corespunzând soluției verzi cu cromoforul  $V^{3+}$  (ion  $d^2$ ) diferă de curbele caracteristice ionului  $V^{5+}$  prin două benzi înguste și foarte apropiat situate: la 355 nm și respectiv la 369 nm. Aceste două benzi sunt atribuite unei tranziții  $d-d$  ale ionului  $V^{3+}$  în câmpul octaedric al liganzilor [58,68].

În figura 30 (a și b) este prezentată curba de absorbție a  $VO(NO_3)_2$ , respectiv un detaliu al acesteia. Imediat lângă banda de absorbție intensă în domeniul UV apropiat (la 238 nm), atribuită tranziției TSLM, pot fi observate încă trei benzi: la 299,5 nm (intensă), la 626 nm (foarte slabă) și la 763,5 nm (slabă); cele trei benzi în domeniul vizibil și o bandă în UV sunt caracteristice  $V^{4+}$  în ionul  $(VO)^{2+}$  [63]. Este foarte important de observat că în cazul ionului  $V^{5+}$  culoarea galbenă este asociată tranziției TSLM care dă o bandă la aproximativ 500 nm. O astfel de bandă de absorbție este urmărită și în cazul pigmentilor galbeni cu structură de baddeleyit.

Curba de reflexie prezentată în figura 32 corespunde pigmentului galben cu cea mai bună culoare obținută prin asocierea  $V^{5+}$  cu  $Bi^{3+}$  pentru substituția a doi ioni

$Zr^{4+}$ . Culoarea acestui pigment este practic neschimbată în domeniul de temperaturi cuprins între 900 și 1200°C. Se observă un maxim de absorbție la 500nm, în acord cu culoare galben-intens și nuanța ușor portocalie a pigmentului obținut.

În ceea ce privește compozițiile în care s-a folosit cuplul ( $V^{5+} Y^{3+}$ ) pentru a substitui ionii  $Zr^{4+}$ , rezultatele au fost nesatisfăcătoare pe întreg domeniul de temperaturi testat. Culoarea pigmentilor obținuți a fost maro-gălbui, similar cu cea a  $V_2O_5$  și practic identică cu cea a unor compoziții binare  $ZrO_2 - V_2O_5$ . În nici una dintre probele studiate nu a apărut culoare verde specifică ionului  $V^{3+}$ . Aceste rezultate au condus la următoarele concluzii:

- rețeaua cristalină a baddeleyitului este favorabilă includerii ionului  $V^{5+}$ , dar nu și a  $V^{3+}$ ;
- în scopul de a facilita substituția  $Zr^{4+}$  este necesară asocierea  $V^{5+}$  cu un ion trivalent.

Rezultatele foarte bune obținute prin asocierea  $V^{5+}$  cu  $Bi^{3+}$  sunt explicabile prin valoarea mică a razelor celor doi cationi comparativ cu cea a  $Zr^{4+}$ . Mai mult, temperatura scăzută de topire a  $Bi_2O_3$  (825°C) și a  $V_2O_5$  (675°C) asigură efectul mineralizator necesar includerii celor doi ioni în rețeaua cristalină a baddeleyitului.

Spectrul electronic al pigmentului albastru cu structură de zircon (figura 33) prezintă trei benzi de absorbție cu maxime la 769, 630, respectiv 300 nm - la limita dintre VIS și UV apropiat.

În literatură [69] tranzițiile electronice aferente celor trei benzi sunt cele prezentate în figura 35.

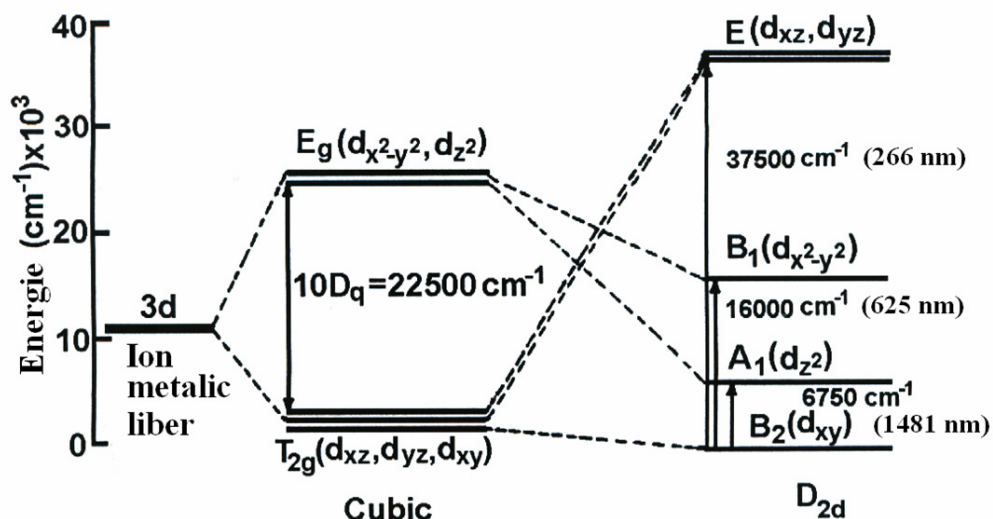


Fig. 35. Schema nivelurilor energetice ale  $V^{4+}$  (ion  $d^1$ ) în câmp cristalin cu simetrie cubică deformată (n.c.=8), în structura  $ZrSiO_4$ .

Dintre acestea, tranziția  $B_2 \rightarrow A_1$  situată la  $6750 \text{ cm}^{-1}$  (1481 nm) se află în infraroșu; tranziția  $B_2 \rightarrow B_1$  situată la  $16000 \text{ cm}^{-1}$  (625 nm) se află în domeniul vizibil, iar tranziția  $B_2 \rightarrow E$  situată la  $37500 \text{ cm}^{-1}$  (266 nm) se află la limita între domeniul VIS și UV. În plus, spectrele pigmentului albastru  $Zr_{1-x}V_x^{4+}SiO_4$  prezintă la

$13000\text{ cm}^{-1}$  (769 nm) un umăr atribuit unei tranziții spin-interzisă.

Se poate spune că poziția benzilor de absorbție în cazul pigmentului albastru este practic identică cu cea prezentată în literatură [69] și atribuită cromoforului  $V^{4+}$  în coordonare cubică deformată.

Trebuie spus că poziția benzilor de absorbție pentru  $VO(NO_3)_2$  este identică cu cea a benzilor pentru pigmentul albastru  $Zr_{1-x}V_x^{4+}SiO_4$ , chiar dacă intensitatea benzilor de la 626,5 respectiv 763,5nm este inversă.

Rezultatele obținute subliniază faptul că obținerea unor pigmenți de calitate în care cromofor este vanadiul depinde mai puțin de prezența și acțiunea unor mineralizatori, ci în mare măsură culoarea acestora poate fi dirijată prin utilizarea unor condiții de lucru care fac posibilă atingerea acelor cifre de oxidare corespunzătoare lucrurilor dorite. Temperatura foarte scăzută de topire a  $V_2O_5$  (675°C) susține acest punct de vedere. În acest caz utilizarea unor mineralizatori specifici reacțiilor în stare solidă nu este necesară.

## **II.6. Relațiile de izomorfie – baza teoretică pentru elaborarea rațională a compozițiilor oxidice**

Tratarea sistematică a relațiilor de izomorfie, pornind de la diagramele de faze ale sistemelor concrete de acest tip și ținând cont de înrudirile cristalochimice ale rețelelor cristaline reprezintă bazele teoretice pentru elaborarea rațională a rețetelor de fabricație a materialelor oxidice cu proprietăți prestabilite [70].

Importanța relațiilor de izomorfie în elaborarea rațională a rețetelor de fabricație este ilustrată în cele ce urmează cu argumente și exemple concrete atât din experiența proprie cât și pe baza datelor din literatură.

### **II.6.1. Condițiile pentru ca două substanțe să prezinte izomorfie**

Relația de izomorfie reprezintă cel mai înalt grad de înrudire cristalochimică. Două sau mai multe substanțe cristaline sunt izomorfe atunci când particulele lor îndeplinesc concomitent următoarele patru condiții [71,72]:

- prezintă același tip structural;
- particulele constituente ale rețetelor cristaline sunt legate prin același fel de legături chimice;
- particulele nodale au dimensiuni apropiate; pe baza observațiilor experimentale se afirmă că diferențele dimensionale trebuie să fie sub 15%;
- prezintă interacțiuni de polarizare asemănătoare.

Două substanțe izomorfe prezintă proprietatea de sincristalizare, adică de cristalizare sub forma unei faze unice, din soluție sau din topitură, denumită soluție solidă sau cristal mixt, în care particulele unei specii cristaline sunt substituite parțial de particulele celeilalte specii – într-o distribuție statistică. Totalitatea cristalelor mixte de compoziții diferite pe care le pot forma doi compuși izomorfi, se numește „serie izomorfă”. Se disting: serii izomorfe continue și serii izomorfe discontinue.

Seriile izomorfe continue rezultă atunci când particulele celor două substanțe se pot substitui în orice proporție. Esențial este faptul că proprietățile fizice (densitate, indicele de refracție, parametrii reticulari, proprietățile electrice, etc.) ale cristalelor mixte variază liniar în raport cu compoziția acestora. Diagrama de faze a unui sistem binar A – B cu izomorfie continuă prezintă o curbă lichidus și o curbă solidus, care unesc punctele de topire ale celor doi componenți. Domeniul monofazic



al cristalelor mixte se află sub curba solidus. Spre exemplu, în figurile 36, 37, 38 și 39 A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , FeO, NiO, CoO iar B =  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  respectiv MgO.

**BUPT**

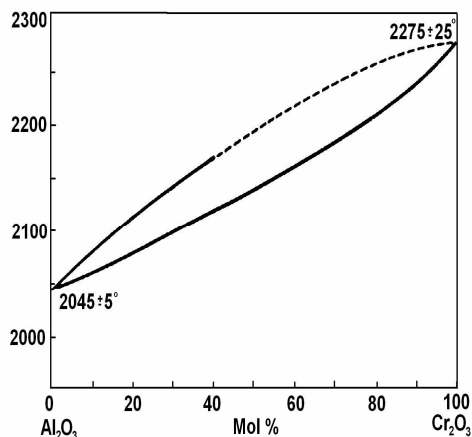


Fig. 36. Diagrama de faze a sistemului  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [73].

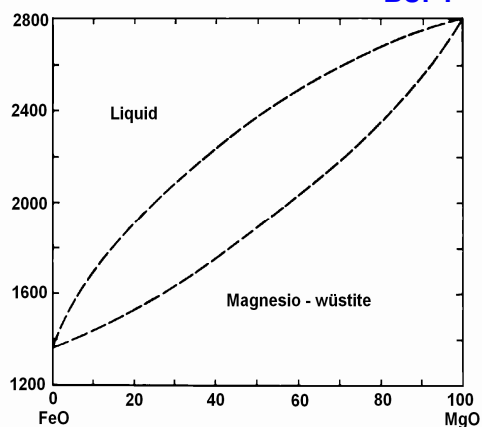


Fig. 37. Diagrama de faze a sistemului FeO-MgO [73].

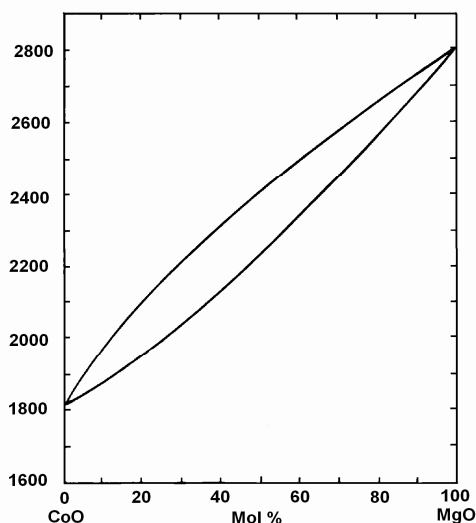


Fig. 38. Diagrama de faze a sistemului MgO-CoO [73].

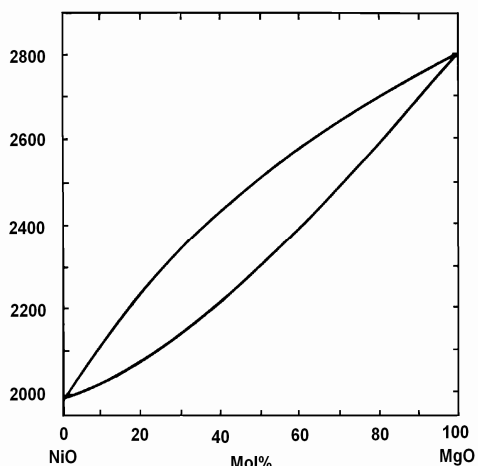


Fig. 39. Diagrama de faze a sistemului MgO-NiO [73].

Seriile izomorfe discontinue rezultă atunci când formarea cristalelor mixte este posibilă numai în anumite domenii de concentrație. Vorbim de izomorfie parțială, care poate fi bilaterală sau numai unilaterală. Cauza principală a izomorfiei parțiale constă în diferențele dimensionale relativ mari între particulele nodale ale celor două substanțe (celelalte trei condiții fiind îndeplinite) care conduc la tensionări ale rețelelor cristaline formate prin substituție. Așa stau lucrurile spre exemplu între  $\text{CaO}$  pe de o parte și MgO, FeO, CoO, NiO pe de altă parte.

Pentru a putea prevedea și valorifica relațiile de izomorfie a unor substanțe este necesară cunoașterea tipului structural al rețelelor cristaline în cauză, natura legăturii chimice și dimensiunile (razele) particulelor nodale.

În cazul compușilor oxidici, lucrurile se simplifică într-o anumită măsură: legătura chimică este preponderent ionică; tipul structural este precizat în fișele JCPDS [57]; anionul este același ( $O^{2-}$ ). Mai rămâne ca razele cationilor și interacțiunile de polarizare să fie cât mai apropiate.

Fiindcă razele cationilor reprezintă parametrul cu cele mai largi posibilități de exploatare experimentală în obținerea cristalelor mixte, dar și cu serioase restricții, în tabelul 24 sunt date razele ionice (după diferiți autori) ale unor ioni care intervin frecvent în cristalele mixte de interes practic pentru chimia și tehnologia pigmentilor termorezistenți.

Seriile izomorfe rezultate prin substituții simple, constând în înlocuirea unei particule cu alta având aceeași cifră de oxidare sunt denumite serii izovalente [72]. În acest caz, pentru compușii oxidici, condiția restrictivă este ca raza cationilor să fie cât mai apropiată. Analizând valorile razelor ionice prezentate în tabelul 24 se observă cu ușurință că dintre cationii divalenți, seria:  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  prezintă raze foarte apropiate, iar dintre cationii trivalenți, seria:  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  prezintă raze foarte apropiate. Aceste serii de cationi stau la baza formării multor serii izomorfe izovalente de interes practic.

Seriile izomorfe rezultate prin substituții izomorfe heterovalente [72] sunt rezultatul substituției unui cation cu sarcină mai mică, prin altul cu sarcină mai mare, ceea ce atrage după sine și substituția altui cation prin unul de sarcină mai mică (substituție cuplată) după regula însumării valențelor și atingerea neutralității electrice. În acest caz condiția este ca volumul perechilor de ioni să fie cât mai apropiat. Aceste substituții largesc mult posibilitățile de obținere a unor soluții solide cu proprietăți dirijate, dar impun și o elaborare mai atentă a compozițiilor chimice și a condițiilor de sinteză. Este bine cunoscută seria izomorfă a feldspaților plagioclazi albit – anortit ( $Na[AlSi_3O_8]$  –  $Ca[Al_2Si_2O_8]$ ) formată în natură prin substituția perechilor:  $(Na^+ Si^{4+}) \longleftrightarrow Ca^{2+} Al^{3+}$  sau seria izomorfă a melilitelor: gehlenit – akermanit ( $Ca_2Al_2SiO_7$  –  $Ca_2MgSi_2O_7$ ) formată în zgurile de furnal prin substituția cuplată:  $Al^{3+} Al^{3+} \longleftrightarrow Mg^{2+} Si^{4+}$ .

Tabelul 24. Razele ionice în funcție de cifra de oxidare, respectiv în funcție de numărul de coordinare (în cazul valorilor date de Shannon și Kingery).

Nr. atomic	Simbolul chimic	Valența	Raza [Å] după:			
			Ahrens, citat în [72]	Alți autori, citați în [72]	Shannon și Kingery, citați în [6]	
					pentru n.c.=6	pentru n.c.=4
8	O	2-		1,40 ***	1,40	1,38
11	Na	1+	0,97		1,02	0,99
12	Mg	2+	0,66		0,72	0,49
13	Al	3+	0,51		0,53	0,39
14	Si	4+	0,42		0,40	0,26
19	K	1+	1,33		1,38	
20	Ca	2+	0,99		1,00	
22	Ti	2+		0,80 *	0,86	
		3+	0,76			
		4+	0,68		0,61	

Nr. atomic	Simbolul chimic	Valența	Raza [Å] după:			
			Ahrens, citat în [72]	Alți autori, citați în [72]	Shannon și King, citați în [6]	
					pentru n.c.=6	pentru n.c.=4
23	V	2+	0,88		0,79	0,36
		3+	0,74			
		4+	0,63			
		5+	0,59			
24	Cr	2+	0,63	0,83 *	0,73	0,44
		3+			0,62	
		4+			0,55	
		6+			0,52	
25	Mn	2+	0,80		0,67	
		3+	0,66			
		4+	0,60			
		7+	0,46			
26	Fe	2+	0,74		0,77	0,63
		3+	0,64		0,65	0,49
27	Co	2+	0,72		0,74	
		3+	0,63		0,61	
28	Ni	2+	0,69		0,69	
30	Zn	2+	0,74		0,75	0,60
39	Y	3+	0,92		0,89	
40	Zr	4+	0,79		0,72	
50	Sn	2+	0,93		0,93	
		4+	0,71		0,69	
56	Ba	2+	1,34		1,36	
57	La	3+	1,14		1,06	
59	Pr	3+	1,06			
		4+	0,92			
60	Nd	3+	1,04		1,00	

Notă:

Valorile notate cu \* sunt luate după Goldschmidt

Valorile notate cu \*\* sunt luate după Pauling

Valorile notate cu \*\*\* sunt luate după Zachariassen

## II.6.2. Valorificarea relațiilor de izomorfie în elaborarea rațională a unor compoziții de interes practic

### II.6.2.1. Pigmenți cu structură spinelică

Spinelii sunt compuși oxidici cu formula generală  $AB_2O_4$ , cristalizați în sistemul cubic [32,74]; denumirea derivă de la mineralul spinel,  $MgAl_2O_4$ , cu aceeași structură. În formula  $A^{m+}B_2^{n+}O_4$ , A și B sunt cationi metalici care trebuie să respecte condiția:  $1 \cdot m + 2 \cdot n = 8$ . Aceasta înseamnă  $m = 2$ ,  $n = 3$  sau  $m = 4$ ,  $n = 2$  și mai rar  $m = 6$ ,  $n = 1$ .

Celula elementară a rețelei spinelice conține opt unități  $AB_2O_4$  și are ocupate 8

goluri tetraedrice și 16 goluri octaedrice. În funcție de modul de ocupare a acestor goluri spinelii pot fi:

**BUPT**

- normali - în care cationii A sunt plasați în golurile tetraedrice (pe care le ocupă în proporție de 1/8), iar B ocupă golurile octaedrice (ocupând jumătate dintre acestea). Pentru a scoate în evidență acest aranjament al cationilor, în literatură [32] se folosește paranteza dreaptă pentru cationii coordinați octaedric; spre exemplu:  $(A^{2+})[B^{3+}]_2O_4$ . Un exemplu tipic de spinel normal este  $Mg[Al_2]O_4$  (figura 40)

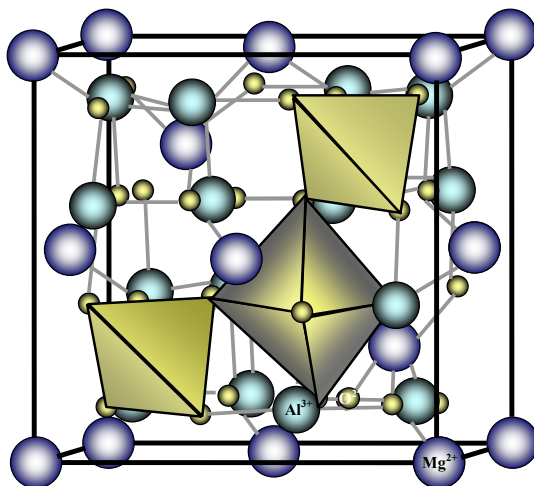


Fig. 40. Celula elementară a spinelului ( $MgAl_2O_4$ ) [75].

- inversi - în care cationii B se află 50% în goluri tetraedrice și 50% în goluri octaedrice, iar cationii A se află în cealaltă jumătate din golurile octaedrice ocupate:  $(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$ ; spre exemplu:  $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ ,  $Fe^{3+}[Co^{2+}Fe^{3+}]O_4$ .

- micști - în care ocuparea golurilor tetraedrice și octaedrice de către cationii A și B este statistică; atât cationii A cât și B se află în ambele tipuri de goluri; exemplu:  $Ni_{1-\lambda}^{2+}Al_{\lambda}^{3+}[Ni_{\lambda}^{2+}Al_{2-\lambda}^{3+}]O_4$ .

Pentru desemnarea tipului structural al unui spinel, în literatură [32] se utilizează *factorul de ocupare*, notat cu  $\lambda$ ; acesta reprezintă fracțiunea de atomi B aflați în poziții tetraedrice. Pentru un spinel normal;  $\lambda=0$ , iar pentru un spinel invers,  $\lambda=0,5$ .

În tabelul 25 sunt prezentați câțiva cationi A și B, uzuali în structurile spinelice, configurațiile electronice ale acestora și factorii de ocupare ( $\lambda$ ).

Tabelul 25. Factorul de ocupare ( $\lambda$ ) a unor cationi A și B în structurile spinelice.

B \ A	$Mg^{2+}$ $d^0$	$Mn^{2+}$ $d^5$	$Fe^{2+}$ $d^6$	$Co^{2+}$ $d^7$	$Ni^{2+}$ $d^8$	$Cu^{2+}$ $d^9$	$Zn^{2+}$ $d^{10}$
$Al^{3+}$ $d^0$	0	0	0	0	0,38	0	
$Cr^{3+}$ $d^3$	0	0	0	0	0	0	0
$Fe^{3+}$ $d^5$	0,45	0,1	0,5	0,5	0,5	0,5	0
$Mn^{3+}$ $d^4$	0						0
$Co^{3+}$ $d^6$					0		0

Se poate remarca faptul că ionii A și B cu configurații electronice  $d^0$  favorizează structura de spinel normal ( $\lambda=0$ ). Atunci când  $A^{2+}$  este un ion  $d^6$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  sau  $d^9$ , iar  $B^{3+}$  este  $Fe^{3+}$  este favorizată structura de spinel invers. Această preferință este legată de stabilizarea ionilor  $d^6$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  și  $d^9$  în câmpul octaedric al liganzilor, concomitent cu absența stabilizării în același câmp pentru ionii  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ).

Structura spinelică stă la baza unei game largi de pigmenți termorezistenți [23] bazați pe substituțiile multiple atât între cationii divalenți ( $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), cât și între cei trivalenți ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Asocierea unor ioni necromofori ( $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) în proporții variabile, cu unul sau mai mulți cationi cromofori ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) conduce la o gamă foarte variată de culori și nuanțe. În tabelul 26 sunt prezentați câțiva dintre pigmenții cu structură spinelică.

Tabelul 26. Compoziția și culoarea unor pigmenți cu structură spinelică.

Nr.	Compoziția	Culoarea
1.	$CoAl_2O_4$	Albastru intens (albastru lui Thénard)
2.	$Co_{1-x}Zn_xAl_2O_4$	Albastru a cărui intensitate scade odată cu creșterea lui x
3.	$ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$	Roz (pentru $x < 0,16$ )
4.	$CoCr_2O_4$	Verde albastrui intens
5.	$Co_{1-x}Zn_xAl_{2-y}Cr_yO_4$	Nuanțe de albastru verzui (funcție de x și y)
6.	$ZnAl_{2-x-y}Fe_x^{3+}Cr_yO_4$	Nuanțe de maro (brun-gălbui, brun-oranj, brun scortişoară, brun-roșiatic, brun-castaniu, brun-cașmir)
7.	$ZnCr_{2-x-y}Fe_x^{3+}Ni_yO_4$	Brun (Cuba)
8.	$Co_{1-x}Fe_x^{2+}Fe_2^{3+}O_4$	Negru
9.	$Co_{1-x}Fe_x^{2+}Fe_{2-y}^{3+}Cr_yO_4$	Negru
10.	$Fe_{1-x}^{2+}Mn_x^{2+}Fe_{2-y}^{3+}Mn_y^{3+}O_4$	Negru
11.	$CuCr_2O_4$	Negru
12.	$Co_{1-x-y}Ni_xCu_y^{2+}Fe_{2-z-v}^{3+}Cr_zMn_v^{3+}O_4$	Negru
13.	$Co_2TiO_4$ (spinel invers)	Verde-închis
14.	$Co_{2-x}Zn_xTiO_4$ (spinel invers)	Verde
15.	$Fe_2TiO_4$	Maro

Interes practic pentru pigmenții termorezistenți prezintă în special spinelii cu formula  $AB_2O_4$  în care A reprezintă cationi divalenți ( $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), iar cationi trivalenți ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ); acești pigmenți prezintă o bună stabilitate la agresivitatea topiturilor generatoare de glazuri sau emailuri.

Compoziția rațională a acestor pigmenți presupune un raport molar:

$$\Sigma \text{oxizi metale divalente } (A^{2+}O) / \Sigma \text{oxizi metale trivalente } (B_2^{3+}O_3) = 1/1$$

Ținând cont însă de aptitudinea metalelor tranzitionale de a-și modifica cifra de oxidare în funcție de atmosfera de lucru și de compoziția chimică a sistemului, se înțelege că este necesară cunoașterea sau cel puțin previziunea stării de oxidare a

acestor metale în compozițiile elaborate. Dacă ținem cont însă că la utilizarea pigmentilor în colorarea glazurilor, în timpul procesului de ardere la temperaturi de regulă peste 800°C este favorizată deplasarea echilibrului redox spre cifra de oxidare inferioară, rezultă că în compoziția pigmentului, ionii tranziționali se pot găsi la cifra de oxidare superioară numai în cazul când aceasta reprezintă starea cea mai stabilă a cationilor respectivi (în condițiile date), cum este cazul  $\text{Fe}^{3+}$  [76].

Dacă în pigment sunt prezenți cationi de exemplu  $\text{Co}^{3+}$  sau chiar  $\text{Mn}^{3+}$ , riscul reducerii lor la  $\text{Co}^{2+}$  respectiv  $\text{Mn}^{2+}$  în timpul arderii glazurii este relativ mare; în timpul reducerii se eliberează surplusul de oxigen, ceea ce generează defecte (înțepături) ale stratului de glazură.

Pe de altă parte capacitatea cationilor tranziționali de a participa la echilibru redox cu formarea unor faze spinelice de tipul  $\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$  sau  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  urmată de formarea unor soluții solide spinelice, trebuie luată în calcul la stabilirea condițiilor optime de sinteză a acestor pigmenți.

Rezultatele anterioare [60] obținute au arătat că la sinteza pigmentului albastru Thénard ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) în timpul tratamentului termic intervine echilibrul redox  $\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$  și formarea spinelului dorit,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , este precedată de formarea spinelului  $\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) și a unei soluții solide spinelice  $\text{Co}^{2+}\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x^{3+}\text{O}_4$ . Diferențierea între spinelul  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , soluția solidă spinelică și spinelul  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  este foarte dificilă prin difracție RX datorită relațiilor de izomorfie a acestor faze; doar determinări de precizie a parametrului reticular al fazei spinelice reflectă prezența soluției solide spinelice și deplasarea echilibrului redox  $\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$  spre dreapta odată cu creșterea temperaturii [60]. Culoarea albastru-verzui sau chiar verde reflectă chiar prezența soluției solide  $\text{Co}^{2+}\text{Al}_{2-x}\text{Co}_x^{3+}\text{O}_4$ . Utilizarea unui astfel de pigment cu conținut de  $\text{Co}^{3+}$  în colorarea unei glazuri conduce la culoarea albastră; în timpul arderii glazurii  $\text{Co}^{3+}$  se reduce la  $\text{Co}^{2+}$ , cu eliberarea surplusului de oxigen aferent și cu riscul apariției înțepăturilor în glazură.

Cunoașterea acestor particularități ale formării fazelor spinelice permite recomandarea unor condiții reducătoare în timpul sintezei pigmentului, care să favorizeze formarea  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , și în plus utilizarea unui raport molar  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CoO}$  supraunitar, pentru a defavoriza formarea  $\text{Co}_3\text{O}_4$  alături de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Diagrama de echilibru a sistemului  $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  arată chiar că între spinelul  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3$  există un domeniu îngust de izomorfie, cu formarea unei soluții solide spinelice mai bogată în  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [77].

Importanța atmosferei reducătoare în timpul sintezei pigmentilor spinelici în sistemele  $\text{ZnO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}-\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  a fost dovedită într-o serie de lucrări anterioare [53,54,78,79,80], în special prin utilizarea metodei bazată pe calcinarea unor combinații complexe heteropolinucleare, obținute prin oxidarea etilenglicolului cu azotații metalelor dorite.

Un loc aparte în categoria pigmentilor cu structură spinelică îl reprezintă pigmentii roz, obținuți prin substituția parțială a  $\text{Al}^{3+}$  cu  $\text{Cr}^{3+}$ . Compoziția acestora corespunde formulei  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . În cazul acestor pigmenți compozițiile utilizate pot prezenta și un raport molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO} > 1$ , când în pigmentul obținut, alături de faza spinelică este prezent și corindonul ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) din care  $\text{Al}^{3+}$  poate fi de asemenea parțial substituit cu  $\text{Cr}^{3+}$ , rezultând rubinul ( $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ). Teoretic se poate ajunge până la 0,08 sau altfel spus  $\text{Al}^{3+}$  poate fi substituit cu  $\text{Cr}^{3+}$  până la 8% (procente molare). Peste acest conținut de  $\text{Cr}^{3+}$  sunt prezente pe lângă legăturile  $\text{Cr}-\text{O}-\text{Al}$  și legături  $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ , acestea din urmă imprimând culoarea verde și conducând la impurificarea culorii roz.

### II.6.2.2. Pigmenți cu structură de baddeleyit și de zircon

BUPT

Tratarea concomitentă a celor două tipuri de pigmenți este justificată doar de faptul că în ambele cazuri se realizează substituția cationilor  $Zr^{4+}$  cu cationi cromofori.

*Pigmenții cu structură de baddeleyit* derivă de la  $ZrO_2$  (sistem monoclinic) prin substituția parțială a cationilor  $Zr^{4+}$  cu cationi  $V^{m+}$ . Întrucât vanadiul formează cationi cu cifre de oxidare diferite și culori specifice ( $V^{5+} \rightarrow$  galben,  $V^{4+} \rightarrow$  albastru,  $V^{3+} \rightarrow$  verde), obținerea pigmenților cu structură de baddeleyit oferă un exemplu foarte bun privind posibilitățile de dirijare a substituțiilor prin alegerea potrivită a compoziției amestecului de reacție [66]:

- substituția  $2Zr^{4+} \rightarrow V^{5+}R^{3+}$  ( $R^{3+} = Y^{3+}, In^{3+}, Ga^{3+}, Bi^{3+}$ ) conduce la pigmenți de culoare galben-oranj specifică pentru  $V^{5+}$  ( $R^{3+}$ - fiind cationi necromofori);
- substituția  $2Zr^{4+} \rightarrow V^{5+}V^{3+}$  conduce la pigmenți de culoare galben verzui determinată de prezența concomitentă a celor doi ioni cromofori;

Ambele substituții decurg după regula însumării valențelor.

*Pigmenți cu structură de zircon* derivă de la  $ZrSiO_4$  prin substituția parțială a  $Zr^{4+}$  cu  $V^{4+}$  (pentru a obține pigmenți de culoare albastră) sau cu  $Pr^{4+}$  (pentru a obține pigmenți de culoare galbenă). Întrucât pigmenții albaștri și galbeni cu structură de zircon prezintă o comportare foarte bună în colorarea glazurilor, ei au făcut obiectul multor studii – urmărindu-se găsirea condițiilor optime de sinteză. Este bine știut că obținerea acestor pigmenți presupune prezența cationilor cromofori în sistemul din care are loc formarea zirconului (prin reacția dintre  $ZrO_2$  și  $SiO_2$ ) astfel încât cromoforii să fie incluși (prin substituție) în rețeaua cristalină a silicatulului de zirconiu. Pigmenții albaștri au compoziția  $Zr_{1-x}V_x^{4+}SiO_4$  ( $x=0,1\div 0,2$ ), iar pigmenții galbeni au compoziția  $Zr_{1-x}Pr_x^{4+}SiO_4$  [26]. În privința condițiilor de sinteză există diferențe importante între cei doi pigmenți, în sensul că pigmentul albastru  $Zr_{1-x}V_x^{4+}SiO_4$  se obține la temperaturi mai joase ( $900\div 1000^\circ C$ ), dar esențial este adaosul de NaCl în proporție surprinzător de ridicată (10-15%).

Majoritatea autorilor afirmă că NaCl are rol de mineralizator; afirmația se bazează pe analogia cu alte sisteme oxidice, în care reactanții prezintă rețele cristaline relativ stabile la temperatura de lucru, iar rolul mineralizatorilor (în special compuși cu fluor) este de a labiliza aceste rețele, eventual de a forma topituri eutectice și a facilita reacția dorită. Dacă ținem cont că  $V_2O_5$  utilizat ca sursă de  $V^{4+}$  are o temperatură de topire surprinzător de joasă ( $690^\circ C$ ) atunci se poate spune că utilizarea unui alt mineralizator este lipsită de sens. Și totuși efectul pozitiv, chiar decisiv, al NaCl la obținerea pigmenților albaștri  $Zr_{1-x}V_x^{4+}SiO_4$  este o realitate.

Pe baza experienței proprii [65] și analiza datelor din literatură afirmăm că rolul NaCl la obținerea acestor pigmenți nu este al unui mineralizator propriu-zis, ci reprezintă un flux de temperatură ridicată – având ca rol esențial asigurarea unei atmosfere protectoare, care să „forțeze” vanadiul să își asume cifra de oxidare 4+, obligatorie pentru dezvoltarea culorii albastre a acestor pigmenți.

Un argument suplimentar pentru această explicație îl reprezintă și constatarea unor rezultate mai bune atunci când sinteza acestor pigmenți se realizează în creuzete închise (care evită pierderea prin volatilizare a NaCl și în același timp accesul oxigenului din atmosfera cuptorului spre amestecul de reacție). În cazul creuzetelor deschise, la suprafața amestecului de reacție culoarea este verzuie sau chiar verde-gălbui, ceea ce reflectă prezența pe lângă  $V^{4+}$  și a  $V^{5+}$ .

Un alt argument împotriva rolului mineralizator propriu-zis al NaCl la sinteza

pigmenților albaștri este și faptul că efectul lui pozitiv nu se regăsește și la sinteza pigmentilor galbeni  $Zr_{1-x}Pr_x^{4+}SiO_4$  deși reacția de bază este aceeași, doar cromoforul diferă; în acest caz  $CaF_2$  dă rezultate mai bune, iar temperatura optimă de sinteză este mai ridicată ( $1100 \div 1200^\circ C$ ).

### II.6.2.3. Pigmenți cu structură de sfen de staniu (malayait)

Denumirea de sfen de staniu se datorează înrudirii cristalochimice cu mineralul denumit sfen:  $CaTiSiO_5$ . Prin substituția cationilor  $Ti^{4+}$  cu  $Sn^{4+}$  se ajunge la formula  $CaSnSiO_5$ , corespunzătoare sfenului de staniu. Denumirea de malayait a mineralului natural cu aceeași formulă,  $CaSnSiO_5$ , provine de la țara unde a fost descoperit în 1965, Malaysia.

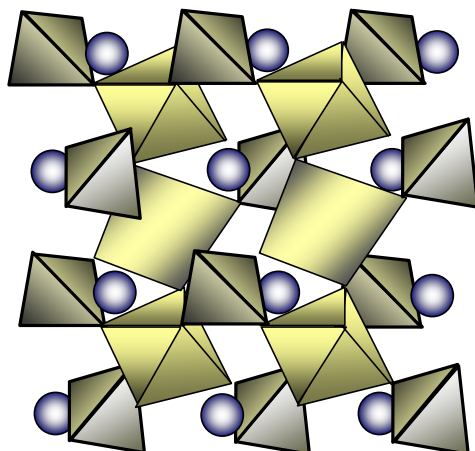
În rețeaua cristalină a malayaitului, octaedri  $[SnO_6]$  sunt legați între ei prin tetraedri  $[SiO_4]$  și poliedri  $[CaO_7]$ . Indicele de refracție ridicat și rezistența bună față de agresivitatea chimică a topiturilor generatoare de glazuri și emailuri, fac ca malayaitul să poată fi utilizat cu succes ca rețea gazdă pentru obținerea pigmentilor termorezistenți. Dintre aceștia cel mai mare interes practic îl prezintă pigmentii roz obținuți prin includerea cromului ca ion cromofor, în rețeaua cristalină a malayaitului [41,42,66,81,82]. Deși acești pigmenți sunt utilizați pe scară largă în industria ceramică, în privința modului în care se realizează substituția cationilor rețelei gazdă cu cationi cromofori și a corelației dintre spectrul electronic de absorbție a luminii în domeniul vizibil și starea cationului cromofor (poliedrul de coordinare și cifră de oxidare) încă mai sunt controversate în literatură.

Frecvent se afirmă că în pigmentii roz pe bază de sfen de staniu cromoforul este  $Cr^{3+}$  coordonat octaedric [42,66,81]. Spectrul de reflexie difuză al acestor pigmenți diferă esențial de spectrul tipic al  $Cr^{3+}$  coordonat octaedric, în rubin, spinel sau cordierit [27,29] (figurile 19, 20 și 21); în acești din urmă pigmenți se regăsesc cele două benzi de absorbție, atribuite tranzițiilor  ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$  (la  $400 \div 420$  nm), respectiv  ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$  (la aproximativ 550 nm). În pigmentii roz pe bază de sfen de staniu, spectrul de reflexie difuză prezintă o bandă largă de absorbție între  $450 \div 600$  nm [29,41,81]. În lucrări mai vechi [83] includerea cromului în structura sfenului de staniu se explică printr-o adiție izomorfă de  $R_2O_3$  ( $R^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Y^{3+}$ ); această adiție se poate face până la 20% mol  $R_2O_3$  și se bazează pe substituția perechii  $(Ca^{2+}Sn^{4+}) \rightarrow 2R^{3+}$ ; formula soluției solide rezultate se poate scrie astfel:  $Ca_{1-x}Sn_{1-x}Cr_{2x}^{3+}SiO_5$ .

Având în vedere razele ionice ale cationilor substituiți  $R_{Ca^{2+}} = 1,00 \text{ \AA}$ ,  $R_{Sn^{4+}} = 0,69 \text{ \AA}$  (în coordinare octaedrică, n.c. = 6) se poate spune că substituția  $Sn^{4+} \rightarrow Cr^{3+}$  este credibilă, dar nu același lucru se poate afirma despre substituția  $Ca^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$ .

Mai mult, trebuie ținut cont că malayaitul are o structură complexă (figura 41) în care  $Ca^{2+}$  prezintă număr de coordinare 7; aceasta înseamnă o rază ionică a  $Ca^{2+}$  chiar mai mare de  $1,00 \text{ \AA}$ .





BUPT

Fig. 41. Modelul structurii cristaline a malayaitului [75].

În structura malayaitului octaedri  $[\text{SnO}_6]$  formează lanțuri legate între ele prin tetraedri  $[\text{SiO}_4]$  și poliedri  $[\text{CaO}_7]$ .

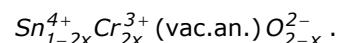
Studii complexe asupra pigmentilor roz cu structură de malayait (bazate pe spectroscopie Raman, absorbție optică, rezonanță electronică de spin, susceptibilitate magnetică și măsurători ale parametrilor celulei elementare) au condus la concluzia că majoritatea ionilor de crom sunt tetravalenți [84,85,86]; altfel spus includerea ionului cromofor în rețeaua cristalină se face prin substituția  $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ ; lungimea legăturii  $\text{Cr}^{4+} \text{---} \text{O}^{2-}$ ; se admite însă și posibilitatea substituției  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$  în coordinare tetraedrică.

Dacă se ține cont de razele ionice:  $R_{\text{Sn}^{4+}} = 0,69 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Cr}^{4+}} = 0,55 \text{ \AA}$  (în coordinare octaedrică) și  $R_{\text{Si}^{4+}} = 0,39 \text{ \AA}$  (în coordinare tetraedrică) se poate observa

că media razelor cationilor substituiți  $\frac{0,69 + 0,39}{2} = 0,54$  este foarte apropiată de raza ionilor  $\text{Cr}^{4+}$  (0,55 Å) în coordinare octaedrică. Aceasta înseamnă că se poate considera posibilă și substituția  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ , cu mențiunea că acești ioni de  $\text{Cr}^{3+}$  tetra coordinați vor suferi o comprimare în câmpul electrostatic al ionilor.

Dacă admitem că în pigmentii roz cu structură de malayait, cromoforul este  $\text{Cr}^{4+}$  (ion  $d^2$ ) coordonat atât octaedric, cât și tetraedric, atunci se explică spectrul de reflexie difuză al acestor pigmenti, esențial diferit de al rubinului și al pigmentilor roz cu structură de spinel.

Pe de altă parte prezența  $\text{Cr}^{4+}$ , ca rezultat al substituției ionilor  $\text{Sn}^{4+}$  este susținută și de posibilitatea obținerii unor pigmenti roșu-carmin cu structură de casiterit,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x^{4+}\text{O}_2$ , în care se înțelege că nu există posibilitatea substituției altor cationi; desigur că și în acești pigmenti nu se poate exclude o substituție de tipul  $3\text{Sn}^{4+} \rightarrow 4\text{Cr}^{3+}$ , chiar dacă această variantă este mai greu de acceptat, sau



Prezența cromoforului  $\text{Cr}^{4+}$  tetra coordonat este susținută și în lucrarea [87].

Mai trebuie precizat că la obținerea pigmentilor roz uzuali, pe bază de sfen de staniu se lucrează cu exces de  $\text{SnO}_2$  și chiar  $\text{SiO}_2$ , de exemplu raport molar  $\text{CaO} : \text{SnO}_2 : \text{SiO}_2 = 1:1,3:1,2$  [88]; în acest caz fazele prezente în pigment sunt

malayaitul și casiteritul, admitându-se prezența cromoforului în structura ambelor faze.

**BUPT**

#### II.6.2.4. Compuși oxidici cu structură perovskitică

Mineralul perovskit,  $\text{CaTiO}_3$ , prezintă o rețea cristalină care este prototipul multor compuși oxidici cu formula generală  $\text{ABO}_3$ . În forma sa ideală rețeaua perovskitică (figura 42) prezintă simetrie cubică, în care cationul A (cu rază ionică mare) este coordinat cub-octaedric, iar cationul B (cu rază ionică mică) este coordinat octaedric.

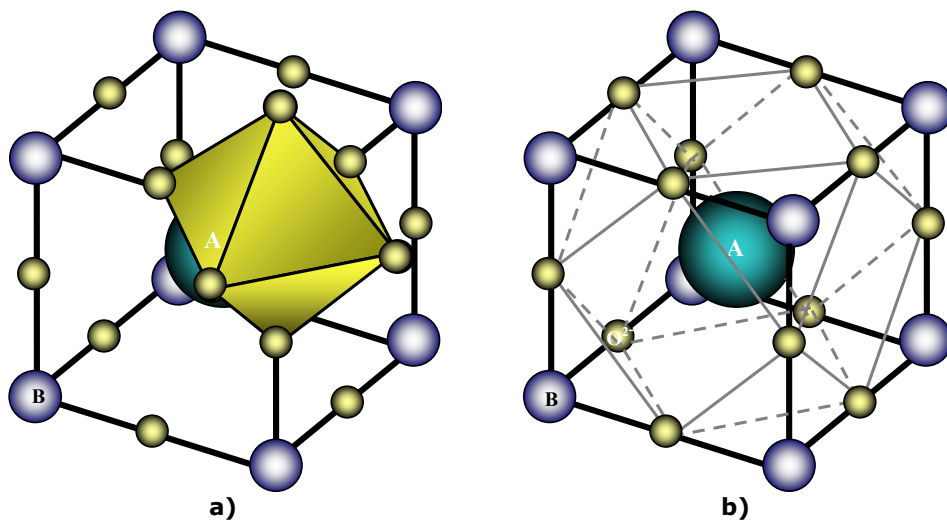


Fig. 42. Rețeaua perovskitică ideală: a) coordonarea cub-octaedrică (n.c.=12) a cationului A, cu rază ionică mare; b) coordonarea octaedrică (n.c.=6) a cationului B, cu rază ionică mică [75].

Suma sarcinilor celor doi cationi trebuie să fie 6; cele mai frecvente cazuri sunt  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}$  și  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}$ . Deseori structura perovskitică este deformată prin alungire, turtire după axa de simetrie  $\text{A}^3$  (rezultă simetrie romboedrică), după  $\text{A}^4$  (rezultă simetrie tetragonală) sau după  $\text{A}^2$  (rezultă simetrie monoclinică). Structurile deformate sunt lipsite de centru de simetrie și ca urmare aceste cristale se caracterizează printr-o polarizare electrică permanentă. Multe dintre aceste cristale lipsite de centru de simetrie prezintă o comportare feroelectrică și piezoelectrică [17,32].

O structură înrudită cu cea perovskitică prezintă tetrafluoronichelatul (II) de potasiu ( $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ); structura acestuia poate fi considerată ca fiind formată din straturi cu structură perovskitică, în care octaedri  $[\text{NiF}_6]$  sunt legați prin ioni comuni de fluor, iar cationii  $\text{K}^+$  se găsesc între straturile de octaedri [32].

Tetrafluoronichelatul (II) de potasiu ( $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) este prototipul structural al unor compuși oxidici care se bucură de un interes deosebit din partea cercetătorilor, deoarece stau la baza obținerii supraconductorilor de temperatură ridicată (mult peste 77 K, temperatura de fierbere a azotului lichid – produs ieftin). Supraconductorii de temperaturi ridicate au fost descoperiți în 1986, cum este de exemplu  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ ; unul dintre cele mai studiate materiale oxidice cu

proprietăți supraconductoare este  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , care are de asemenea o structură perovskitică, dar cu deficiență de atomi de oxigen [32].

**BUPT**

Caracteristică pentru structura perovskitică este marea varietate de substituții posibile ale cationilor rețelei cristaline cu posibilități largi de a acționa asupra proprietăților fizice (feroelectricitate, piezoelectricitate, supraconducție) ale cristalelor obținute. Aceasta explică preocupările extrem de numeroase pentru sinteza unor faze perovskitice, cu compoziții variate și utilizând tot mai mult metode de sinteză neconvenționale. Pe această cale se urmărește utilizarea unor amestecuri de reacție cât mai omogene și deseori o atmosferă controlată în timpul tratamentului termic astfel încât cifrele de oxidare a cationilor tranziționali să fie influențate în sensul dorit, iar în final proprietățile materiale obținute să fie cât mai optime. Esențial pentru obținerea unor materiale cu proprietăți superioare este proiectarea rațională a compozițiilor chimice, bazată pe substituțiile izomorfe și înrudirile cristalochimice. Pentru exemplificarea mării diversități a compușilor oxidici cu structură perovskitică, de interes practic, și totodată pentru sublinierea principiilor de proiectare a compozițiilor, în tabelul 27 sunt prezentați o serie de compuși oxidici cu structură perovskitică de interes practic.

Tabelul 27. Compoziția unor faze perovskitice de interes practic

Nr.	Compoziția	Metoda de sinteză utilizată	Bibliografie
1.	$\text{La}^{3+}\text{Sr}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{Co}^{3+}\text{O}_6$	Pechini	[89]
2.	$\text{LaNiO}_3$ , $\text{LaNiO}_4$ $\text{LaCoO}_3$ , $\text{La}_2\text{CoO}_4$	Pechini	[90]
3.	$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	Combustie	[91]
4.	$\text{Sm}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3$ ; $x=0-0,23$	Metoda hidrazină	[92]
5.	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x=0-0,5$ ) $\text{LnCrO}_3$ ( $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Dy, Gd, Y}$ )	Combustie	[93]
6.	$\text{Ba}(\text{Ln}_{2/3}^{3+}\text{B}_{1/3}^{6+})\text{O}_3$ $\text{Ln}^{3+}=\text{Dy, Gd, Sm}$ ; $\text{B}^{6+}=\text{Mo, W}$	Precursori polimerici	[94]
7.	$\text{SrR}_2\text{O}_4$ $\text{R}^{3+}=\text{Y, La, Sm, Eu, Gd, Er, Zb}$	Pechini	[95]
8.	$\text{Ba}_2\text{MSnO}_{6-x}$ $\text{M}=\text{Ce, La, Nd}$ ; $x=0$ sau $0,5$	Combustie	[96]
9.	$\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{Mo}_{1/3})\text{O}_3$ $\text{Sr}(\text{In}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	Pechini (precursori polimerici)	[97]
10.	$\text{LaNiO}_3$	Pechini	[98]

Recent, rețeaua cristalină perovskitică a fost luată în studiu și ca bază pentru obținerea unor pigmenți termorezistenți. Pornind de la perovskiti incolori  $\text{AAIO}_3$  (în care  $\text{A}^{3+}=\text{Y, La, Nd, Dy, Gd}$ ) s-au obținut pigmenți de culoare roșietică, prin substituția parțială a  $\text{Al}^{3+}$  cu  $\text{Cr}^{3+}$  [45,99,100]. Includerea cromoforului în rețeaua cristalină perovskitică și obținerea unor pigmenți de culoare roșie necesită temperaturi de sinteză ridicate,  $1400^\circ\text{C}$  [45].

Rezultatele privind obținerea acestor pigmenti [101,102] au arătat că temperatura de formare a fazei perovskitice și dezvoltarea culorii roșu-maroniu poate coborî până la 800°C în cazul utilizării metodei bazată pe calcinarea unor combinații complexe heteropolinucleare; aceste combinații se obțin prin oxidarea etilenglicolului cu azotații metalelor dorite:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ .

Compozițiile studiate s-au proiectat pornind de la premiza substituției parțiale a  $\text{Al}^{3+}$  cu  $\text{Cr}^{3+}$  spre exemplu:  $\text{LaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ,  $\text{NdAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  în care  $x=0,05-0,10$ .

Exemplificarea rolului pe care îl au relațiile de izomorfie în lărgirea gamei de compuși oxidici, cu proprietăți fizice dirijate, ar putea continua cu: pigmenti cu structură de willemite ( $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{SiO}_4$ ) sillenit ( $\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{1-3x}\text{Al}_{4x}\text{O}_{20}$ ), granați ( $3\text{MeO}\cdot\text{R}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  în care:  $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ , iar  $\text{R}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ), etc.

De adăugat că prin substituție parțială a cationilor unei rețele cristaline, cu cationi diferiți, efectul poate fi de stabilizare sau de destabilizare a rețelei inițiale. Pentru fiecare caz concret în parte problema stabilității se poate explica numai printr-o foarte bună cunoaștere a rețelei inițiale (în care volumul prea mare sau prea mic al cationilor – în strânsă corelație cu numărul de coordinare și simetria poliedrului de coordinare, poate provoca tensionarea edificiului reticular) și în egală măsură a caracteristicilor ionilor cu care se face substituția (rază ionică, interacțiuni de polarizare).

## II.7. Concluzii

- Caracterizarea pigmentilor termorezistenți reprezintă o problemă de mare interes atât pentru utilizatorii acestora (industria ceramică și de obiecte emailate) cât mai ales pentru producătorii de pigmenti – permanent interesați de asimilarea de noi tipuri de pigmenti, cu lărgirea gamei de culori obținute.
- Corelația dintre natura cromoforului – structura rețelei cristaline gazdă – spectrul de absorbție în vizibil – culoarea compușilor cu cationi tranzitoriali în general și pigmentilor termorezistenți în particular reprezintă baza rațională pentru înțelegerea factorilor care influențează culoarea și deschiderea de noi posibilități practice pentru îmbunătățirea calității pigmentilor sau chiar dezvoltarea de noi tipuri de pigmenti.
- Spectrele electronice prezentate în acest capitol au fost realizate prin tehnici variate: transmisie (prin secțiuni monocristaline și soluții) și reflexie (pe pulberi de pigmenti), utilizând în majoritatea cazurilor pigmenti obținuți direct, în condiții de laborator, cu cunoașterea exactă a compoziției și condițiilor de sinteză. Aceste spectre reprezintă o bază de date utilă pentru toți cei preocupați de acest domeniu
- Pigmentii caracterizați acoperă o gamă largă de cromofori și tipuri de rețete cristaline, fiind tratați cromoforii cei mai interesanți din punct de vedere teoretic și practic, și anume:  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{Cr}^{4+}$ ),  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ , în coordonări diferite.
  - în cazul cromoforului  $\text{Cr}^{3+}$  culoarea cea mai interesantă, dar și cea mai sensibilă este roz-roșu, obținută prin substituția  $\text{Al}^{3+}$  cu  $\text{Cr}^{3+}$  în rețele cristaline de corindon, spinel sau cordierit, astfel încât cationii de  $\text{Cr}^{3+}$  să fie supuși unei comprimări din partea celor 6 anioni ai poliedrului de

coordinare, cu deplasarea pozițiilor benzilor de absorbție spre lungimi de undă mai mici decât în cazul  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . utilizarea unui spectrofotometru performant în trasarea spectrelor de reflexie a permis citirea cu precizie a poziției benzilor de absorbție pentru toate probele studiate.

- În cazul cromoforului  $\text{Co}^{2+}$  au fost studiate trei tipuri de pigmenți: cu structură de olivin, în care culoarea este datorată coordinării octaedrice  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]$ , cu structură de spinel normal, în care culoarea albastră este datorată coordinării tetraedrice  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_4]$  și cu structură de spinel invers (ortotitanatul de cobalt), în care culoarea este datorată prezenței cromoforului atât în coordonare tetraedrică  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_4]$ , cât și octaedrică  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]$ .
- În cazul vanadiului au fost studiați pigmenți de culoare galbenă (structură de baddeleyit) în care cromoforul este  $\text{V}^{5+}$  și pigmenți de culoare albastră (cu structură de zircon) în care cromoforul este  $\text{V}^{4+}$ .

În toate cazurile studiate s-a urmărit corelarea culorii pigmenților cu spectrele de absorbție (reflexie), compoziția și structura, apelând la datele din literatură, dar aducând și interpretări proprii bazate pe cunoașterea structurii cristaline și a compoziției chimice.

- Abordarea relațiilor de izomorfie ca bază teoretică pentru elaborarea rațională a compozițiilor oxidice reprezintă un pas decisiv în vederea alegerii compoziției amestecurilor destinate obținerii unui anumit pigment, astfel încât să poată fi obținute rezultate foarte bune în urma unui număr cât mai redus de experimente.

### III. Sinteza unor pigmenți termorezistenți cu conținut de crom BUPT

Studiile întreprinse în cadrul acestui capitol se disting în primul rând prin faptul că s-au folosit deșeurile de piele cromată din industria pielăriei ca sursă de crom în rețetele pentru fabricarea unor pigmenți termorezistenți.

*Aceste studii au făcut obiectul Grantului Td cu tema „SUDII ASUPRA PARAMETRIILOR CARE INFLUENȚEAZĂ CULOAREA GLAZURILOR CERAMICE CU IONI TRANZIȚIONALII” cod CNCSIS 42, finanțat de Ministerul Educației și Cercetării [103].*

În cazul pigmenților cu structură de tip perovskit – care reprezintă unul dintre cele mai noi tipuri de pigmenți semnalati în literatură – a fost abordată sinteza atât prin metoda clasică, cât și prin utilizarea uneia dintre metodele neconvenționale și inclusiv utilizând ca sursă de crom deșeurile de piele cromată din industria pielăriei.

#### III.1. Prezentarea deșeurilor de piele cromată din industria pielăriei

##### Situația pe plan internațional

În dările de seamă periodice și în literatură se arată că industria de piele tăbăcita din Marea Britanie generează cantități substanțiale de pierderi, astfel încât 40-50% din pieile animale sunt rebutate la pregătire, generând anual cca. 600.000 tone de deșeuri solide din piele [104]. Aproximativ 90% din toate pieile sunt tăbăcite cu sare de crom ( $\text{Cr}^{3+}$ ), în acest context produsele rezultate nefiind considerate toxice.

Opinia publică este neliniștită datorită toxicității  $\text{Cr}^{6+}$  (produs cu toxicitate ridicată și cancerigen) care contaminează prin lixiviere apa și solul din apropierea locurilor de depozitare a deșeurilor din piele cromată.

Impactul asupra mediului înconjurător datorat deșeurilor din piele, respectiv contaminării prin lixiviere este influențat de timpul de expunere, pH-ul mediilor apoase, condițiile climatice din zona respectivă, frecvența ciclurilor îngheț-dezghet, de udare-saturare cu apă și uscare. Deșeurile din piele tăbăcita conținând  $\text{Cr}^{3+}$  implică o atenție specială din cauza cantităților mari produse anual și din cauza restricțiilor legislative și reglementărilor actuale pe plan european, conform Directivelor C.E. 96/C 59101 referitor la depozitarea ecologică a deșeurilor.

Necesitatea micșorării cantității de deșeuri din piele și subproduse din industria de pielărie impune o strategie clară și fermă de reutilizare a lor, în detrimentul obișnuinței de eliminare prin incinerare, de cele mai multe ori cu risc crescut asupra poluării mediului.

Acțiunea de valorificare este însoțită, în mod firesc, de obiectii care se fac în contextul riscului de poluare a solului și apei freactice.

Un concept general al capacității de valorificare relevă necesitatea ca tehnologiile industriale să tindă către obținerea de reziduuri valorificabile, iar criteriile de valorificare să fie aceleași pentru orice tip de material rezidual și să se identifice cu cele de utilizare ale materiilor prime naturale și prelucrate.

Poluarea apelor și solului, prin difuzia și solubilizarea substanțelor periculoase este criteriul fundamental, restrictiv al activităților de gestionare prin depozitare sau valorificare industrială a deșeurilor din pielărie. Contaminarea prin lixiviere este,

după cum se știe, un proces complex de natura fizico-chimică și biogeofizică definit de solubilizare, difuzie, absorbție, reacții chimice și biochimice. Aceste fenomene sunt influențate de factorii interni, specifici deșeurilor din piele. Restricțiile actuale și mai ales cele privind perspectiva imediată privind protecția mediului au făcut ca multe cercetări să aibă ca obiectiv transformarea acestor deșeuri în produse cu utilizări diverse.

Practic, s-au obținut rezultate în două direcții principale:

- recuperarea materialului proteic inclusiv sub formă de gelatină și hidroliza cu substanțe alcaline prin tratarea deșeurilor pe cale chimică sau enzimatică;
- recuperarea cromului din turta reciclabilă prin combustie la diferite temperaturi după un tratament peroxidic, oxidare în aer umed, rezultând  $\text{Cr}^{6+}$ . Cromul recuperat s-a inertizat prin adăugare în ciment sau mortare, pentru colorare.

S-au obținut chiar materiale de construcții și izolatoare din bucăți de piele tăbăcită tratate cu poliizocianati (conform semnalărilor din literatura de specialitate).

Un aspect aparte îl constituie preocuparea pentru obținerea oxidului verde de crom și a unor pigmenți pe bază de  $\text{Cr}^{3+}$ .

Problema este în atenția institutelor de cercetări din industria pielăriei, precum și a institutelor de cercetare-dezvoltare din domeniul protecției mediului alături de Inspectoratele de Protecția Mediului și centrele de cercetare din cadrul universităților și facultăților de profil.

Comportarea deșeurilor de piele – atât într-o formă de valorificare în diferite domenii, cât și într-un mod specific de eliminare - în contact cu parametrii de mediu este complexă și, de aceea, greu previzibilă. Caracterizarea completă a tuturor interacțiunilor cu mediul este practic imposibilă, iar opțiunea privind stocarea în anumite condiții sau valorificarea unui deșeu poate fi mai corectă dacă ia în considerare mai multe procedee de lixiviere, inertizare, tehnologii și tratamente în vederea reciclării și/sau valorificării. Este nevoie de modelarea factorilor de mediu care influențează migrarea compușilor poluanți, în vederea stabilirii unei decizii cât mai corecte de gestionare, condițiile reale de mediu fiind diferite de cele stabilite în laborator sau stații pilot.

### **Situația pe plan național**

Industria de pielărie generează cantități importante de deșeuri din piele cromată, situate la nivel de 30-40 mii tone/an. O mare parte din aceste deșeuri se prezintă sub formă de tăiței, iar altele sunt bucăți mai mari având forme variate.

În prezent, în țară, doar o foarte mică proporție din aceste deșeuri din piele sunt reutilizate. Restricțiile actuale și mai ales cele în perspectiva imediată privind protecția mediului au făcut ca transformarea acestor deșeuri în produse cu utilizări diverse să se pună cu o acuitate tot mai mare.

Mai trebuie ținut cont că volumul deșeurilor din piele crește rapid ca urmare a activităților de producție în sistemul *in lohn*, prin care pieile crude sunt duse în străinătate (în special Italia, Anglia și Grecia), sunt prelucrate prin cromare și readuse ca materie primă pentru producție; deșeurile de piele care rezultă în procesul de croire și confecționare a produselor rămân la noi în țară și se adaugă la producția indigenă.

Pentru a se vedea etapele din procesul de prelucrare a pieilor care introduc surse de crom, în figura 43 se prezintă schematic principalele faze ale unui proces de prelucrare a pieilor de bovine pentru încălțăminte [105]. De menționat că deșeurile solide de la confecționarea produselor din piei finite înglobează efectul tuturor surselor de crom utilizate pe parcursul procesului, în diverse etape.

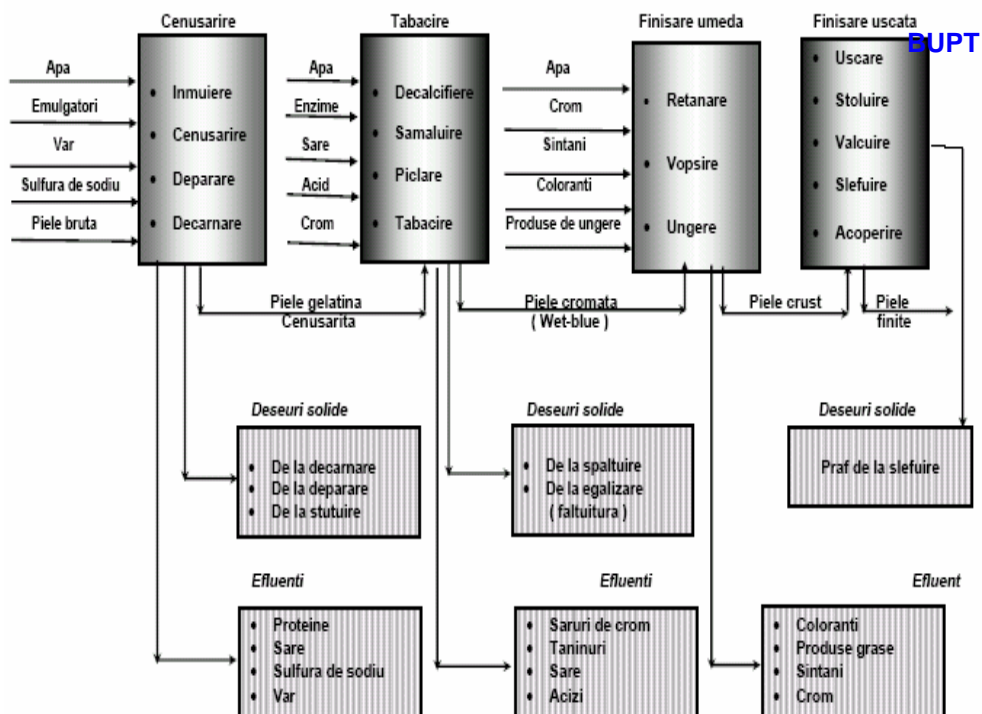


Fig. 43. Prezentare schematică a principalelor faze ale unui proces de prelucrare a pieilor de bovine pentru încălțăminte, cu evidențierea diverselor tipuri de deșeuri aferente fiecărei etape.

Poluanții rezultați la tăbăcării depind de operațiile aplicate asupra pieilor, pentru obținerea unui anumit sortiment de piele. Prin cenușărire, pielea este pregătită pentru tăbăcire, prin parcurgerea următoarelor operații:

- **Înmuierea**, constă în absorbția apei de către pielea deshidratată în perioada de conservare. Apele rezultate de la această operație conțin: sare, carbonat de sodiu, naftalină, emulgatori, proteine solubile, ser sanguin și impurități solide, prezente pe pielea brută;

- **Depărarea-calcificarea**, constă în eliminarea părului și a epidermei, urmată de o defibrare a pieilor în mediu bazic. Apele rezultate conțin: var hidratat, sulfură de sodiu, hidrosulfură de sodiu, cheratine;

- **Decalcificarea – sămăluirea**, are rolul de a neutraliza pielea, prin eliminarea calciului cu ajutorul unor acizi minerali sau organici și de a completa eliminarea reziduurilor epidermice și a distruge parțial fibrele elastice din piele cu ajutorul unor enzime specifice. Flotele rezultate conțin: sulfat de sodiu, săruri de amoniu, acizi anorganici (HCl), acizi organici (acid lactic, acid formic) și enzime;

- **Piclarea**, desăvârșește decalcificarea și aduce pielea gelatină la un pH acid, în scopul ușurării pătrunderii agenților tananți în piele. Această operație se realizează cu acizi minerali (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) în prezență de clorură de sodiu. Flotele de la piclare conțin în principal: clorură de sodiu, acizi anorganici, săruri de calciu;

- **Degresarea** se face în scopul eliminării grăsimilor naturale din piele cu ajutorul unor solvenți organici. Apele rezultate de la această operație conțin:



grăsimi, emulgatori și solvenți organici cum ar fi: tetraclorura de carbon, tricloretilena, white-spirit, petrol, etc. [105].

**BUPT**

### **III.2. Acțiunea nocivă a cromului asupra apelor și a organismului uman**

Majoritatea cercetărilor efectuate asupra toxicității metalelor grele au arătat că efectul toxic în soluții diluate se datorează aproape în întregime cationului, toxicitatea anionului fiind neglijabilă. Se presupune că majoritatea ionilor au un caracter nociv datorită influenței lor negative asupra enzimelor. Ionii de crom sunt componenți normali ai enzimelor celulare, în cantități mici. În cantități mai mari, însă deranjează procesele enzimatice devenind toxici.

Toxicitatea ionilor metalici este influențată foarte mult de prezența sau absența altor ioni metalici, efectul poluant al acestora asupra mediului fiind aditiv.

Cromul este răspândit în majoritatea sistemelor biologice, fiind recunoscut ca esențial pentru om. Cromul metalic nu este toxic, dar sărurile sale sunt toxice atât pentru om cât și pentru fauna acvatică (cu excepția peștilor, care au o rezistență avansată, chiar la doze mari, toxicitatea variind în funcție de specie, de cifra de oxidare a cromului și de asemenea în funcție de pH și durezza apei).

Cromul poate pătrunde în organismul uman pe cale respiratorie, prin intermediul unor pulberi așa-numite "ceață de crom", pe cale digestivă, sau transcutanat.

Cromul se fixează pe proteinele țesutului pulmonar, apoi trece foarte lent în sânge, chiar și după câțiva ani de la expunere. În sânge Cr(III) se fixează pe proteinele plasmatice, pe când Cr(VI) se acumulează lent în hematii.

S-a demonstrat efectul toxic pronunțat al cromului hexavalent asupra tuturor celulelor vii; în schimb se consideră că în forma trivalentă cromul prezintă un efect toxic mai redus, în primul rând ca urmare a solubilității scăzute a majorității compușilor cromului III, care determină o mobilitate mai redusă și deci o posibilitate mai redusă de a fi absorbit de celulele vii. S-a demonstrat însă că și Cr (III) poate afecta sănătatea celulelor vii, dar la concentrații mult mai mari decât Cr (VI). Spre exemplu, în cazul semințelor de orz crescute în prezența unei soluții de Cr (III) 100 μM s-a observat o inhibare a creșterii de 40%, în timp ce o soluție de Cr (VI) 100 μM a provocat o inhibare de 75% la nivelul mugurilor și de 90% la nivelul rădăcinilor.

Dat fiind caracterul nociv al ionilor de Cr(VI) și Cr(III) existenți în apă sub formă de  $\text{CrO}_4^{2-}$  sau  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , există limitări precise în țara noastră cu privire la apele de suprafață, apele potabile, și pentru condițiile de descărcare a apelor uzate, reziduale, în rețelele de canalizare ale centrelor populate.

În cazul cromului, concentrația maximă admisă la deversarea în canalizare este de 1,0 mg/l Cr(III) și 0,1 mg/l Cr(VI), conform NTPA - 002/1997.

### **III.3. Determinări experimentale privind valorificarea deșeurilor de piele cromată în industria pigmentilor termorezistenți**

Valorificarea deșeurilor din piele în producția de pigmenți termorezistenți pornește de la ideea soluționării concomitente a cel puțin două probleme, și anume:

- incinerarea deșeurilor;

- încorporarea cenușii, reprezentată în principal de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ca și component util al produsului final.

**BUPT**

În literatură [104] sunt semnalate preocupări de valorificare a cromului din deșeurile din industria pielăriei pentru obținerea pigmenților ceramici. Soluția propusă se bazează pe hidroliza alcalină a deșeurilor (cu  $\text{NaOH}$  4-8%,  $\text{CaO}$  4-8%,  $\text{MgO}$  8%-la  $\text{pH}=9,5-10$ , sau cu amoniac-la  $\text{pH}\leq 7,5$ ) urmată de încălzirea amestecului la  $90-95^\circ\text{C}$  și adaos de 0,25% enzime. După filtrare se separă proteinele hidrolizate de partea solidă care conține cromul. După uscare la  $140^\circ\text{C}$ , 12 ore, deșeul solid cu conținut de crom este utilizat în amestecurile de materii prime destinate obținerii pigmenților. Această schemă este complexă, greoaie și costisitoare.

Soluția testată în încercările preliminare se bazează pe utilizarea deșeurilor cu conținut de crom direct în amestecul de materii prime destinat obținerii pigmenților. Ea poate fi considerată ca derivând din soluția eliminării deșeurilor prin incinerare. Pe lângă faptul că este mult mai simplă, această soluție oferă avantajele amintite: căldura de ardere a părții organice este valorificată în bilanțul energetic al procesului, cenușa (în esență  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) intră în compoziția pigmentului, atmosfera reducătoare generată este favorabilă proceselor chimice care au loc.

Această soluție presupune realizarea unor amestecuri de materii prime, în care pe lângă materiile prime clasice pentru industria pigmenților termorezistenți ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sau  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc.) este inclus și deșeul din piele (figura 44) – ca sursă de  $\text{Cr}$  (III). Calcinarea amestecului de materii prime asigură incinerarea deșeului din piele, iar cenușa formată reprezintă sursa de  $\text{Cr}$  (III), care intră în continuare în reacție cu ceilalți componenți din amestec conducând la produsul de reacție proiectat.



Fig. 44. Deșeul din piele utilizat în determinările experimentale.

În cadrul studiilor experimentale au fost abordate trei din cele mai importante tipuri de pigmenți termorezistenți, și anume:

- a) pigmenți roz cu structură de sfen de staniu;
- b) pigmenți roz cu structură spinelică;
- c) pigmenți roz cu structură perovskitică.

**BUPT**

Într-o primă etapă s-a trecut la determinarea conținutului de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  din deșeurile utilizate. Determinarea s-a făcut pe baza reziduuului rămas în urma ardeii și calcinării unor probe de deșeu, la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ , timp de 1 oră. Culoarea verde închis a reziduuului confirmă faptul că acesta este reprezentat de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Conținutul de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  determinat în deșeu a fost de 6,5%.

Datorită pericolului formării în timpul calcinării amestecurilor de materii prime a unor gaze de ardere care pot conține compuși volatili nocivi rezultați din arderea deșeurilor de piele, s-a apelat la principiile cunoscute de la incinerarea deșeurilor și anume introducerea încărcăturii în incinta de ardere direct la temperaturi peste  $800^\circ\text{C}$ . În aceste condiții compozițiile destinate obținerii de pigmenți termorezistenți utilizând ca sursă de cromofor ( $\text{Cr}^{3+}$ ) deșeurile de piele cromată se aprind aproape instantaneu și ard cu flacără liniștită, datorită omogenității amestecului care conține deșeu. În urma observațiilor practice efectuate cu ocazia sintezei pigmenților termorezistenți, ținând cont de inconvenientele care apar pe parcursul procesului, instalația de sinteză a fost optimizată în scopul diminuării la maxim a emisiilor nocive și a creșterii randamentului, folosindu-se instalația prezentată în figura 45 [106]:

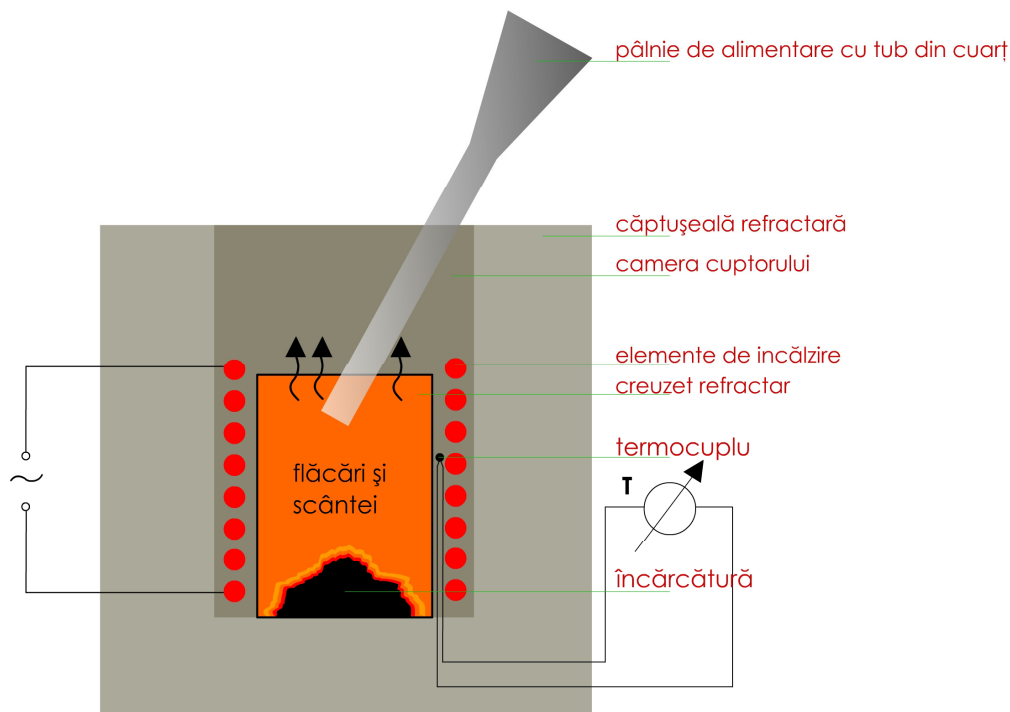


Fig. 45. Schema instalației utilizate la arderea amestecurilor și obținerea pigmenților [106].

Amestecurile pulverulente rezultate în urma mojarării amestecurilor de materii prime supuse uscării în etuvă sunt introduse cu ajutorul unei pâlnii și al unui tub de cuarț direct în creuzetul refractar aflat la temperatura de 900°C în cuptor, unde acestea se aprind instantaneu arzând cu flacără liniștită, eliminând practic pericolul unor emisii nocive. Acest procedeu asigură totodată o manipulare facilă și sigură a materiilor prime de calcinat și o bună reproductibilitate a sintezei.

În toate amestecurile studiate s-a asigurat același conținut de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  în pigment, și anume 5%, cantitatea de deșeu necesară a fi adăugată în fiecare rețetă fiind calculată cu ajutorul relației:

$$m = \frac{n_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{P_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} \cdot 100$$

unde  $m$  - masa de deșeu ce trebuie adăugată (g)  
 $n_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  - număr de moli  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 $M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  - masa moleculară a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (g/mol) iar  
 $P_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  - conținutul în  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  al deșeului (6,5 %)

Schema de preparare a amestecurilor de materii prime a fost cea uzuală în producția de pigmenți, varianta cu omogenizare umedă prezentată în figura 46.

Față de această metodă clasică s-au practicat unele abateri impuse de specificul amestecurilor în care s-a utilizat reacția de precipitare, respectiv de particularitățile de ardere a deșeurilor de piele.

Există însă anumite dificultăți legate de utilizarea deșeurilor de piele ca sursă de Cr (III) în producția de pigmenți. Două dintre acestea sunt:

- dificultatea omogenizării inițiale a deșeului (foarte voluminos) cu ceilalți componenți ai amestecului;
- formarea unor gaze de ardere în timpul calcinării amestecurilor, care pot conține compuși volatili nocivi, rezultați la degradarea pielii.

Pentru ambele inconveniente au fost găsite soluții:

- folosind o cantitate mărită de apă de amestecare rezultă o suspensie care în etuvă fierbe într-o primă fază și contribuie la degradarea deșeurilor, astfel încât după uscare la 150-180°C (împreună cu toți componenții amestecului); masa obținută se mojarază relativ ușor și se obține un amestec omogen;
- la calcinarea amestecului respectiv introdus în cuptor la rece, peste 300°C începe o descompunere progresivă a deșeului cu formarea unor componenți urât mirositori, poluanți. Pentru evitarea acestui inconvenient s-a apelat la principiile cunoscute de la incinerarea deșeurilor și anume introducerea direct la temperaturi peste 800°C. În acest caz compoziția se aprinde aproape instantaneu. Întrucât creuzetele și capsulele ceramice nu suportă șocul termic respectiv, a fost necesară utilizarea unor creuzete de nichel. Rămâne însă problema că atunci când se aplică arderi la temperaturi ridicate (1200-1300°C) este necesară o calcinare ulterioară în creuzete ceramice.

BAPT

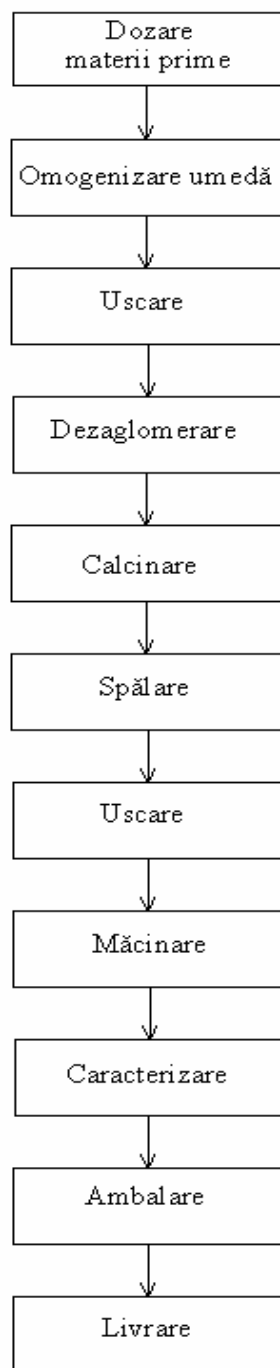


Fig. 46. Schema de preparare a amestecurilor de materii prime, varianta cu omogenizare umedă.

**III.3.1. Pigmenți roz cu structură de sfen de staniu****BUPT****III.3.1.1. Mod de lucru, compoziții**

O parte dintre compozițiile amestecurilor studiate pentru obținerea pigmenților cu structură de sfen de staniu sunt prezentate în tabelul 28. Conținutul de oxid cromofor în toate rețetele este de 5%. Acest conținut a fost stabilit ca fiind optim pe baza datelor din literatură și a unor rezultate proprii anterioare. De asemenea, tot pe baza datelor din literatură s-au utilizat cei mai eficienți mineralizatori pentru acest sistem, și anume  $\text{CaF}_2$  (2% în toate probele) și  $\text{B}_2\text{O}_3$  (1 sau 2%);  $\text{B}_2\text{O}_3$  s-a introdus sub formă de acid boric  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [41,42,81,82,84,86,87].

Tabelul 28. Compozițiile amestecurilor studiate pentru obținerea pigmenților cu structură de sfen de staniu.

Proba nr.	Rețeta (moli)			Sursa de $\text{Cr}^{3+}$ (5% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	Mineralizatori		Materii prime
	CaO	$\text{SnO}_2$	$\text{SiO}_2$		$\text{CaF}_2$ (%)	$\text{B}_2\text{O}_3$ (%)	
P.60	0.1	0.1324	0.1167	deșeu	2	-	$\text{CaCO}_3$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{SiO}_2$ ( cuarț ), deșeu, $\text{CaF}_2$
P.61	0.1	0.1324	0.1167	deșeu	2	2	$\text{CaCO}_3$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{SiO}_2$ ( cuarț ), deșeu, $\text{CaF}_2$ , $\text{H}_3\text{BO}_3$
P.61.a	0.1	0.1324	0.1167	deșeu	2	1	$\text{CaCO}_3$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{SiO}_2$ ( cuarț ), deșeu, $\text{CaF}_2$ , $\text{H}_3\text{BO}_3$
P.62	0.1	0.1523	0.1167	deșeu	2	2	$\text{CaCO}_3$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{SiO}_2$ ( cuarț ), deșeu, $\text{CaF}_2$ , $\text{H}_3\text{BO}_3$
P.99	0.1	0.132	0.1	deșeu	2	-	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CaCO}_3$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ , deșeu, $\text{CaF}_2$
P.100	0.1	0.132	0.3	deșeu	2	-	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ , deșeu, $\text{CaF}_2$
P.101	0.1	0.132	0.1	deșeu	2	1	$\text{CaCO}_3$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{SiO}_2$ ( cuarț ), deșeu, $\text{CaF}_2$ , $\text{H}_3\text{BO}_3$
P.102	0.1	0.132	0.3	deșeu	2	1	$\text{CaCO}_3$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{SiO}_2$ ( cuarț ), deșeu, $\text{CaF}_2$ , $\text{H}_3\text{BO}_3$

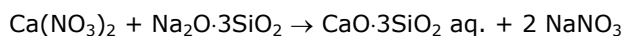
Proba nr.	Rețeta (moli)			Sursa de Cr <sup>3+</sup> (5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Mineralizatori		Materii prime <b>BUPT</b>
	CaO	SnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>		CaF <sub>2</sub> (%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	
P.103	0.1	0.132	0.1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2	1	CaCO <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> ( cuarț ), (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CaF <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
P.104	0.1	0.132	0.3	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2	1	CaCO <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> ( cuarț ), (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CaF <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
P.105	0.1	0.132	0.3	deșeu	2	1	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, SnO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> ( cuarț ), deșeu, CaF <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
P.106	0.1	0.132	0.3	deșeu	2	1	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, SnO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O·3SiO <sub>2</sub> , deșeu, CaF <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
P.107	0.1	0.132	0.2	deșeu	2	1	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, SnO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> ( cuarț ), deșeu, CaF <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
P.108	0.1	0.132	0.2	deșeu	2	1	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, SnO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O·3SiO <sub>2</sub> , deșeu, CaF <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>

Pentru comparație, în probele 103 și 104 cromoforul s-a introdus sub formă de bicromat de amoniu (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

CaO s-a introdus sub formă de CaCO<sub>3</sub> sau Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.

SiO<sub>2</sub> s-a introdus sub formă de cuarț măcinat – materie primă uzuală în industria ceramică.

În unele probe SiO<sub>2</sub> s-a introdus sub forma unor precursori hidrosilicatici, care rezultă în urma reacției de precipitare care are loc la aducerea în contact a soluției de silicat de sodiu cu soluția de azotat de calciu [41,107], reacție care s-a realizat în prezența SnO<sub>2</sub> și a deșeului de piele.



SnO<sub>2</sub> s-a introdus sub formă de casiterit.

Deoarece silicatul de sodiu utilizat (LOBA FEINCHEMIE) are modul 3, pentru realizarea unor rapoarte molare CaO/SiO<sub>2</sub> diferite de 1/3 s-a practicat adaosul de CaCO<sub>3</sub> (prezent în timpul precipitării) sau Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – adăugat după separarea precipitatului prin filtrare și spălare.

După calcinarea la temperaturi cuprinse între 1150°C și 1250°C, probele au fost răcite, spălate, măcinate umed și apoi uscate.

**BUPT**

Caracterizarea pigmenților obținuți s-a făcut într-o primă etapă pe baza observațiilor vizuale privind culoarea și colorarea apei de spălare, care reflectă prezența cromului nelegat ( $\text{Cr}^{6+}$ ).

S-a trecut apoi la caracterizarea colorimetrică prin spectrofotometrie de reflexie difuză, utilizând un spectrofotometru SPEKOL 10 (Karl Zeiss-Jena). Determinarea compoziției fazale a probelor s-a făcut prin difracție RX, utilizând un difractometru DRON 3, radiația  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ .

### III.3.1.2. Rezultate și discuții

Spectrele de reflexie difuză ale unora dintre pigmenții obținuți sunt prezentați în figura 47.

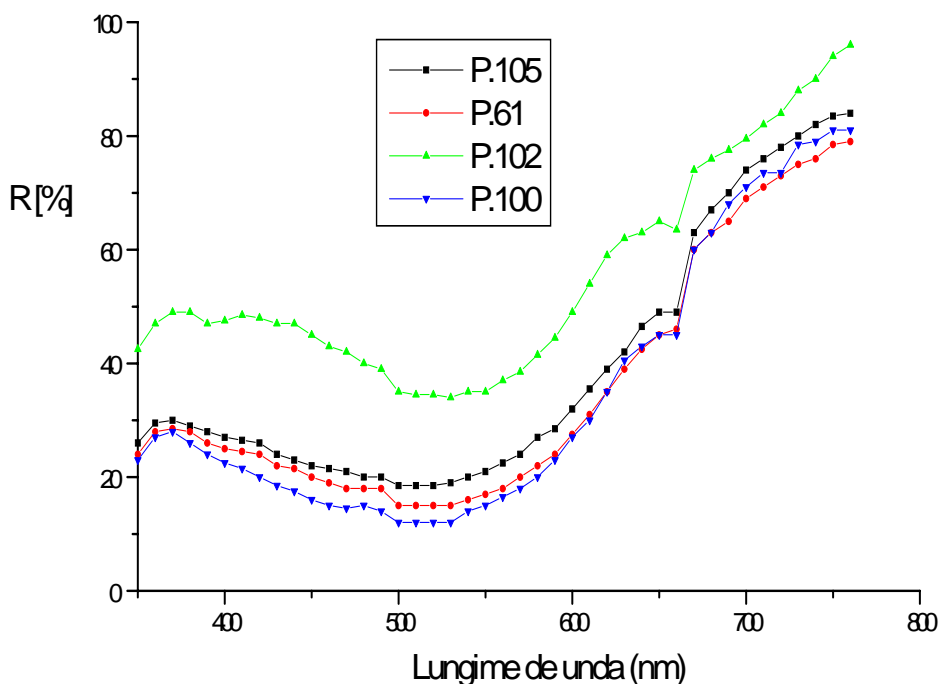


Fig. 47. Spectrele de reflexie difuză ale pigmenților **P.61**, **P.100**, **P.102**, **P.105**.

În figura 48 este prezentat spectrul de difracție RX pentru unul dintre pigmenții obținuți. Identificarea fazelor s-a făcut pe baza caracteristicilor cristalografice ale fazelor posibile conform fișelor JCPDS 25-0176 -  $\text{CaSnSiO}_5$  (*malayait*) și respectiv 41-1445 -  $\text{SnO}_2$  (*casiterit*) [57].



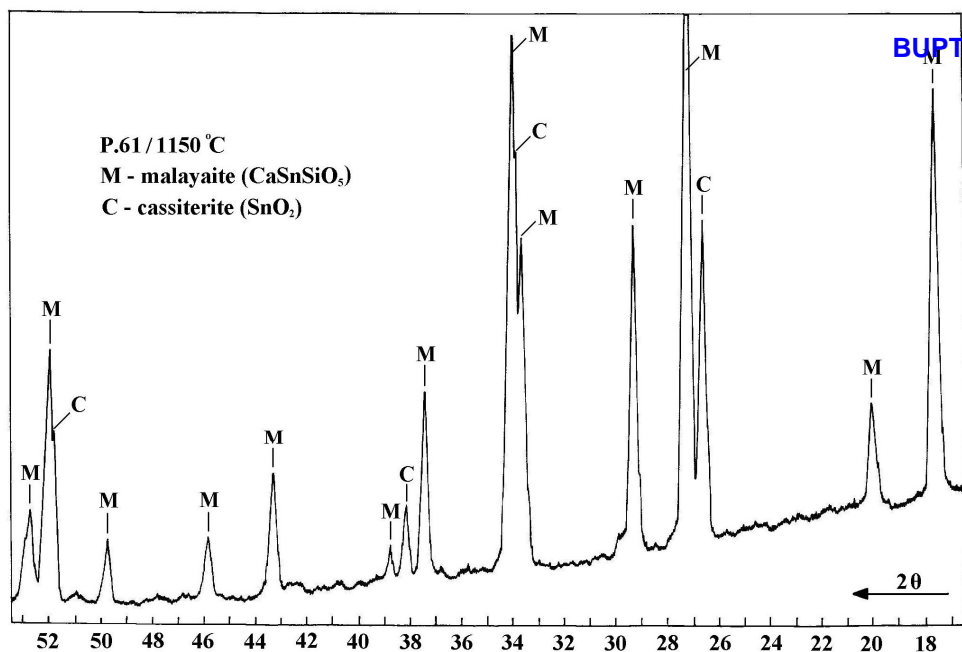


Fig. 48. Spectrul de difracție RX al pigmentului P.61. calcinat la 1150°C.

Caracterizarea colorimetrică și fazală a probelor obținute a condus la următoarele observații:

➤ Toate rețetele studiate conduc la obținerea unor culori ce variază între roz-liliachiu deschis și roșu-marونیu închis, așa cum se observă în figurile 49a și 49b; calitatea acestor pigmenți, apreciată prin culoare și proporția de crom solubil (îngălbenirea apei de spălare) variază foarte mult;



Fig. 49a. Imaginea pigmenților pe bază de sfen de staniu obținuți (P.60, P.61, P.99, P.100, P.101, P.102, P.103, P.104).



Fig. 49b. Imaginea pigmenților pe bază de sfen de staniu obținuți (P.105, P.106, P.107, P.108, P.109).

➤ Toate probele în care cromul s-a introdus sub formă de deșeu sunt în mod evident de o mai bună calitate decât cele în care s-a folosit  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; primele au culori mai intense și mai înspre roșu, iar proporția de crom solubil din apa de spălare este aproape neglijabilă;

➤ Probele cu exces de  $\text{SiO}_2$  față de stoichiometria malayaitului (raport molar  $\text{CaO} : \text{SnO}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 1,32 : 3$ ) sunt de calitate mai bună (culoare mai înspre roșu și sensibil mai intensă);

➤ Între probele care diferă prin modul de introducere a  $\text{CaO}$  (prin  $\text{CaCO}_3$ , respectiv  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) diferența este foarte mică din punct de vedere al culorii. Totuși, rezultatul este mai bun în cazul utilizării de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , mai ales în privința comportării amestecului la ardere. Aceasta se explică prin faptul că la descompunere azotatul furnizează oxigen suplimentar în sistem, pentru arderea componentei organice din deșeu. În aceste amestecuri comportarea deșeurii se aseamănă cu cea a compușilor organici (aminoacizi, diamine, dioli, etc.) utilizați în metoda combustiei [108-112].

➤ Probele în care  $\text{SiO}_2$  s-a introdus prin intermediul silicaturii de sodiu, cu formarea unui precursor hidrosilicatic confirmă avantajele indicate în literatură cu privire la această metodă [41,107]; se obțin culori intense, iar cromul solubil lipsește practic, chiar și în absența mineralizatorului  $\text{B}_2\text{O}_3$ ;

➤ Analiza fazală prin difracție RX a arătat că în toate probele studiate faza principală este sfenul de staniu (malayaitul), alături de care este prezent casiteritul.

➤ Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor obținuți (figura 45) evidențiază o bandă largă de absorbție între 450 și 600 nm. Aceste spectre sunt similare cu cele arătate în literatură pentru sfen de staniu [41,42,81].

În privința obținerii pigmentilor pe bază de sfen de staniu cu utilizarea deșeurilor de piele ca sursă de  $\text{Cr}^{3+}$  se poate aprecia că determinările experimentale efectuate au arătat o serie de avantaje ale soluției propuse, și anume:

- căldura eliberată la incinerarea deșeurii este valorificată în amestecul de reacție (in situ), contribuind la creșterea mai rapidă a temperaturii (în special în intervalul 800-1000 °C) și facilitarea proceselor endoterme care au loc în paralel în amestecul de reacție (de exemplu decarbonatarea  $\text{CaCO}_3$ );
- atmosfera în masa amestecului de reacție este puternic reducătoare, ceea ce favorizează mult deplasarea echilibrului redox  $\text{Cr}^{6+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$  înspre  $\text{Cr}$  (III) și facilitează formarea compusului oxidic final – în care cromul este legat sub formă trivalentă;
- se elimină dezavantajul obținerii unui  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  impurificat cu carbon (culoare verde negricioasă) specific soluției de valorificare a acestor deșeuri prin combustie, în vederea recuperării  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; în amestecurile de materii prime complexe destinate obținerii pigmentilor termorezistenți este facilitată arderea carbonului prin dispersia lui în amestec și prin temperaturile mai ridicate (1200÷1300) impuse de obținerea unor pigmenti cu o cristalinitate avansată, care să le confere o bună comportare față de agresivitatea chimică a topiturilor generatoare de glazuri sau emailuri (în a căror colorare se utilizează);
- comportarea amestecurilor de materii prime la temperaturi între 800-1000 °C este similară cu cea întâlnită la obținerea unor compuși oxidici prin metoda combustiei [108-112]; metoda combustiei pornește de la compuși organici (polioli, acizi dicarboxilici, aminoacizi, etc.) și săruri ale metalelor tranziționale dorite; se obțin precursori de tipul unor combinații complexe sau rășini care conțin cationii tranziționali, iar în urma combustiei rezultă oxizii respectivi într-o formă reactivă și intim amestecați, ceea ce favorizează reacția între aceștia și formarea compusului oxidic dorit la temperaturi mai joase decât în metoda

clasică (bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri) și cu caracteristici fizico-chimice superioare.

**BUPT**

Folosirea deșeurilor de piele ca sursă de crom în amestecuri de materii prime uzuale pentru obținerea pigmenților termorezistenți, urmată de omogenizare umedă și apoi uscare conduce la o masa în care deșeul are o comportare asemănătoare cu rășinile folosite în unele variante ale metodei combustiei. În privința efectului reducător provocat în interiorul amestecului supus calcinării putem afirma că deșeul din piele este cel puțin la fel de eficient ca și diferitele combinații complexe sau chiar rășini utilizate în metoda combustiei.

### **III.3.1.3. Testarea pigmenților pe bază de sfen de staniu**

Criteriul decisiv privind calitatea acestor pigmenți termorezistenți este comportarea lor în colorarea unor matrici vitroase cum sunt glazurile ceramice și emailurile de acoperire pentru oțel și fontă.

Ca urmare, s-a trecut la testarea unora dintre pigmenții obținuți (cei cu rezultatele cele mai bune) în colorarea unor glazuri pentru faianță. S-a optat pentru aceste glazuri întrucât colorarea lor folosind tipurile respective de pigmenți prezintă într-adevăr interes practic.

Având în vedere că modul în care pigmentul se comportă în matricea vitroasă depinde în mare măsură de compoziția acesteia și temperatura la care trebuie arsă, s-a testat comportarea pigmenților obținuți în mai multe tipuri de glazuri pentru faianță; glazurile utilizate sunt cele produse în mod curent în fabrici pentru faianță de menaj (S.C. FAIMAR S.A. Baia Mare și S.C. CESIRO S.A. Sighișoara) sau faianță de placaj (S.C. MONDIAL S.A. Lugoj).

Pigmenții au fost adăugați în aceste glazuri în proporție de 8%; barbotinele s-au aplicat pe epruvete din faianță biscuitată. După uscarea stratului de glazură probele au fost arse la următoarele temperaturi (cu palier de 30 de minute):

- 1170°C – cele cu glazură transparentă provenind de la S.C. FAIMAR S.A. Baia Mare;
- 1170°C – cele cu glazură opacă provenind de la S.C. FAIMAR S.A. Baia Mare;
- 1160°C – cele cu glazură transparentă provenind de la S.C. MONDIAL S.A., Lugoj;
- 980°C – cele cu glazură transparentă provenind de la S.C. CESIRO S.A.

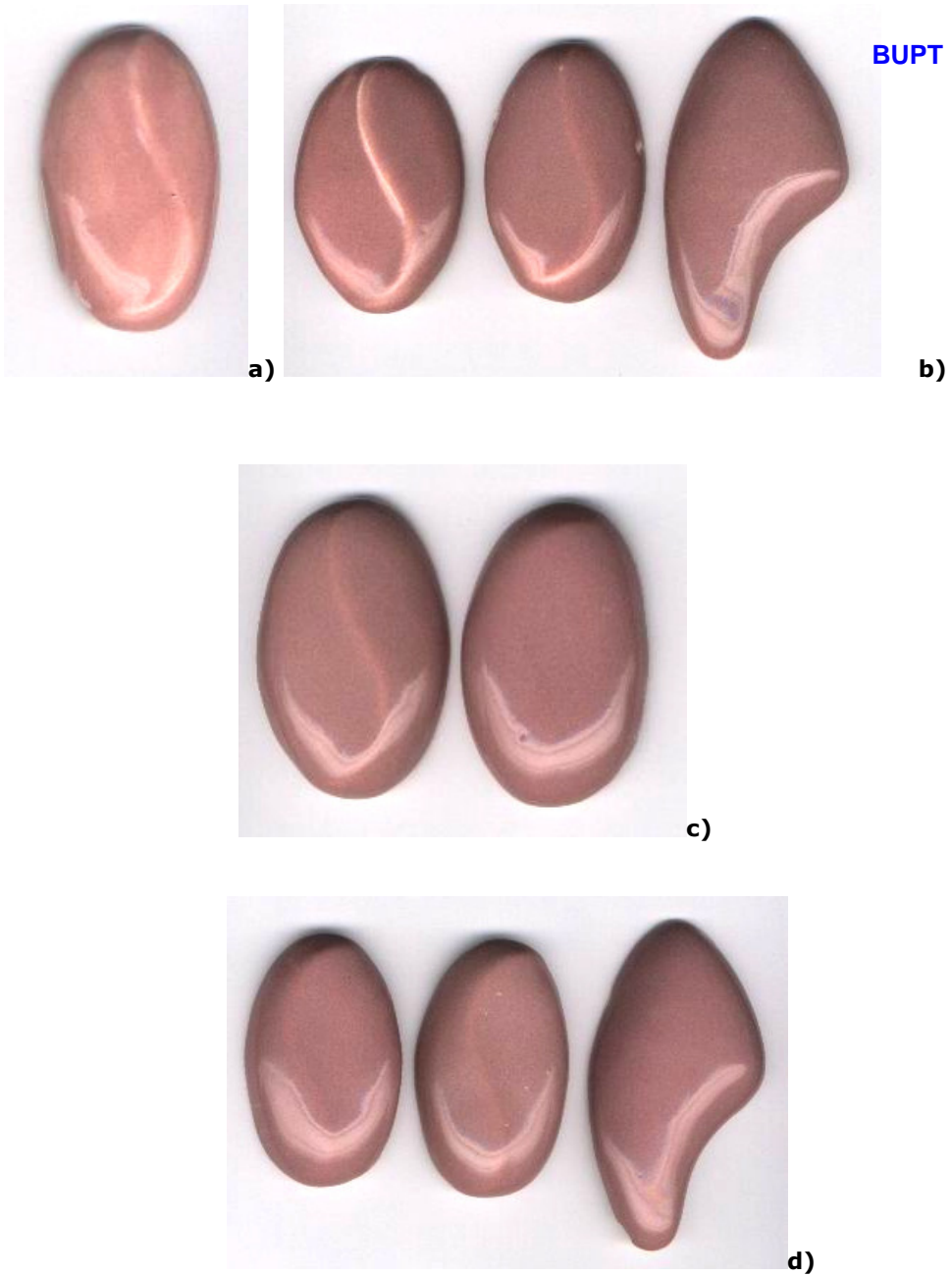


Fig. 50. Glazuri opacizate pentru faianță (FAIMAR Baia Mare, 1160°C) colorate cu pigmenții obținuți: **a)** – P.60, **b)** – P.61, **c)** – P.103, **d)** – P.105.



Fig. 51. Glazuri transparente pentru faianță (FAIMAR Baia Mare, 1160°C) colorate cu pigmenții obținuți: **a)** – P.61, **b)** – P.105.



Fig. 52. Glazuri opacizate pentru faianță (MONDIAL Lugoj, 980°C) colorate cu pigmenții obținuți: **a)** – P.61, **b)** – P.105.





Fig. 53. Glazuri opacizate pentru faianță (CESIRO Sighișoara, 1160°C) colorate cu pigmenții obținuți: **a)** – P.61, **b)** – P.105.

Rezultatele obținute arată o comportare foarte bună a pigmenților în glazuri de FAIMAR și MONDIAL. Culoarea rezultată prin introducerea pigmenților în glazuri opace este roz, iar în glazuri transparente roz-vișiniu. Compararea rezultatelor cu cele obținute prin introducerea unor pigmenți similari (inclusiv de import) în aceleași glazuri arată că ei se comportă practic la fel.

În cazul glazurii de CESIRO se constată că pigmentul suferă o solubilizare avansată și prin urmare acest tip de pigment nu este potrivit pentru colorarea glazurilor respective.

### III.3.2. Pigmenți cu structură spinelică

Pe baza datelor din literatură și a unor rezultate proprii anterioare [27,38,80,85,113,114,115,116,117] privind sinteza pigmenților cu structură spinelică de culoare roz respectiv verde-albăstrui, s-a trecut la testarea deșeurilor de piele cromată ca sursă de crom la obținerea acestor pigmenți. Punctul de plecare l-a reprezentat stoichiometria spinelului de zinc ( $ZnO \cdot Al_2O_3$  sau  $ZnAl_2O_4$ ), în care  $Al^{3+}$  a fost parțial substituit cu  $Cr^{3+}$ , după cum se poate vedea din rețetele prezentate în tabelul 29.

În plus, pentru obținerea pigmenților verde-albăstrui, o parte din ionii  $Zn^{2+}$  au fost substituiți cu ioni  $Co^{2+}$ . Mineralizatorul folosit a fost  $CaF_2$  în proporție de 2% procente masă, în toate probele.

Tabelul 29. Rețetele pigmenților de culoare roz, respectiv verde-albăstrui cu structură de spinel.

Proba nr.	Raport molar oxizi*				Sursa de crom	Temperatura de sinteză [°C]	Culoare
	ZnO	CoO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1.	1	-	0.95	0.05	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1200	roz murdar
2.	1	-	0.95	0.05	deșeu piele	1200	roz
3.	1	-	0.90	0.10	deșeu piele	1200	roz
4.	0.75	0.25	0.66	0.33	deșeu piele	1100	verde-albăstrui
5.	0.25	0.75	0.66	0.33	deșeu piele	1100	verde-albăstrui

\* S-au folosit: ZnO, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O

În cazul probelor cu conținut relativ redus de Cr<sup>3+</sup> (probele 1, 2 și 3) utilizarea deșeurii de piele în care cromul prezintă o dispersie avansată facilitează distribuția uniformă a cromului în amestecul de reacție. Probele 4 și 5 urmăresc pe de o parte diversificarea gamei de culori a pigmenților cu conținut de crom ( alături de Co<sup>2+</sup>), iar pe de altă parte reprezintă o soluție pentru consumarea unor cantități mai mari de deșeu din piele.

În cazul probelor 1, 2 și 3, după calcinarea la 1000°C culoarea este cenușie (reflectând arderea incompletă a carbonului din deșeu) cu o slabă tentă roz la suprafață. Temperatura minimă la care culoarea este roz pur este 1200°C, la un palier de 2 ore. Între 1200 și 1300°C culoarea nu se schimbă. Creșterea conținutului de Cr<sup>3+</sup> din pigmenți (proba 3) nu conduce la intensificare a culorii dar creează pericolul apariției legăturilor Cr-O-Cr și deci impurificarea culorii.

Aceste rezultate dovedesc faptul că pigmenții roz cu structură spinelică pot fi obținuți utilizând ca sursă de Cr<sup>3+</sup> deșeurile de piele din industria pielăriei; rezultatele obținute sunt chiar mai bune decât în cazul clasic al utilizării (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Probele 4 și 5 după arderea la aceeași temperatură (1200°C) prezintă culoarea verde-albăstrui datorită prezenței concomitente a cromoforilor Co<sup>2+</sup> (coordinat tetraedric) și Cr<sup>3+</sup> (coordinat octaedric). Nuanța culorii depinde de raportul între cei doi cromofori. În figura 54 sunt prezentate mostrele de culoare ale celor cinci pigmenți din tabelul 27 obținuți la temperatura de 1200°C.



Fig. 54. Pigmenții de culoare roz, respectiv verde-albăstrui cu structură spinelică.



Prezența fazei spinelice sub formă de soluție solidă  $\text{ZnAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_4$  (în pigmentii roz), respectiv  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$  (în pigmentii verde-albăstrii) este confirmată de spectrele de difracție RX ale acestor pigmenți. Pentru exemplificare, în figura 55 sunt prezentate spectrele de difracție ale probelor 2 și 5.

Identificarea fazei spinelice s-a făcut pe baza fișelor JCPDS [57] și anume 05-0669 pentru  $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  și respectiv 44-0160 pentru  $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

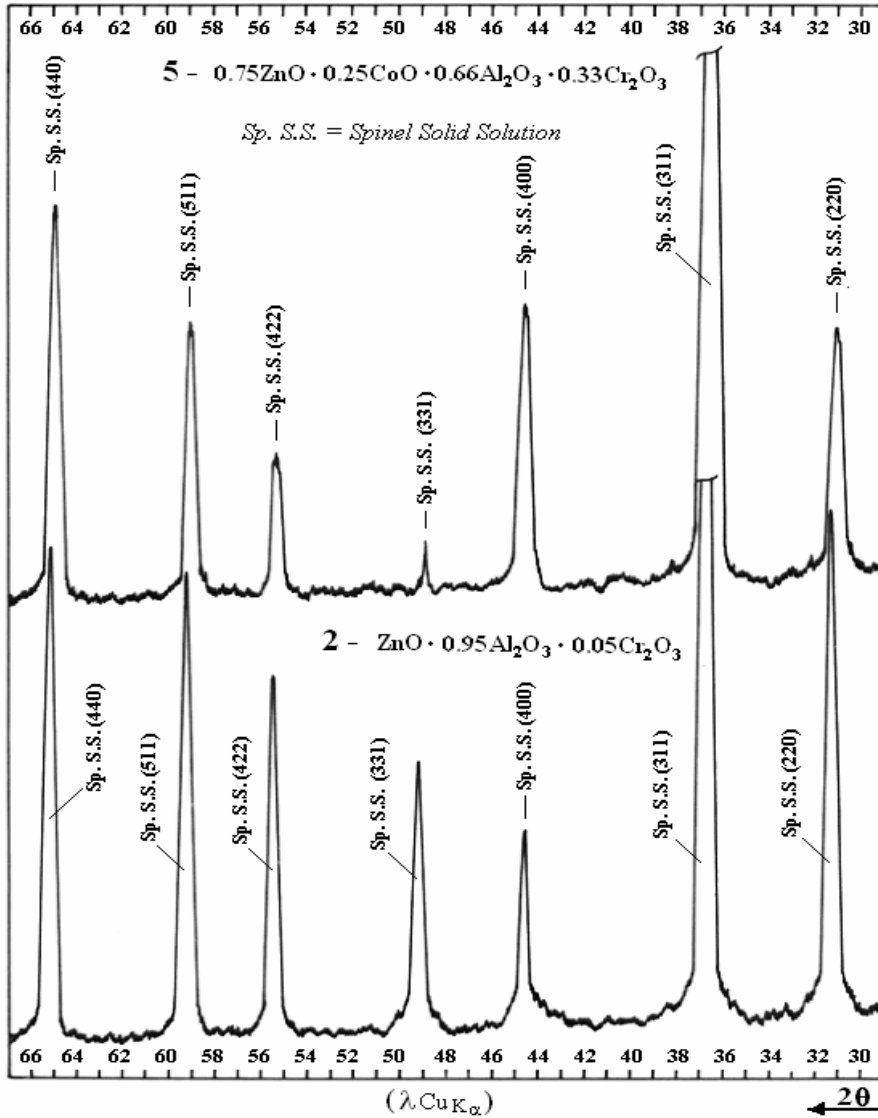


Fig. 55. Spectrele de difracție ale probelor 2 și 5.

Spectrele de reflexie difuză ale probelor 1, 2 și 3 sunt cele specifice pigmenților roz cu structură spinelică obținuți prin substituția  $\text{Al}^{3+}$  cu  $\text{Cr}^{3+}$ . În figura 56 este prezentat spectrul de reflexie difuză al pigmentului 2.

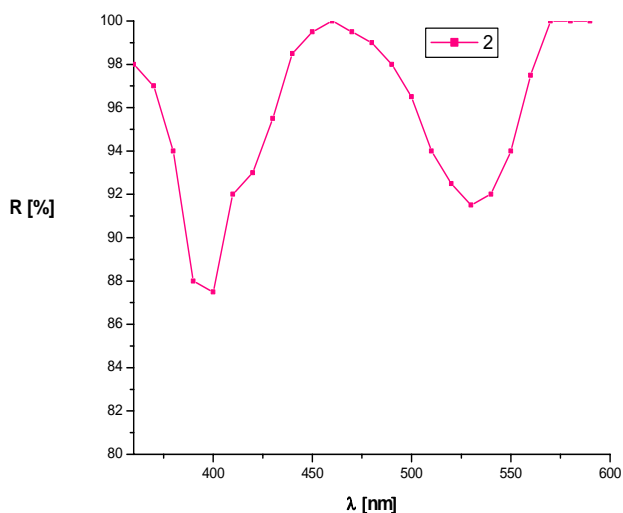


Fig. 56. Spectrul de reflexie difuză al pigmentului 2.

Cele două benzi de absorbție de la 400 nm și respectiv 530 nm corespund tranzițiilor  ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ , respectiv  ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$  ale  $\text{Cr}^{3+}$  (ion  $d^3$ ) [27,32,33,].

Spectrele de reflexie difuză ale pigmenților 4 și 5 (figura 57) prezintă o bandă largă de absorbție între 520 și 650 nm, care este rezultatul suprapunerii benzilor de absorbție ale  $\text{Co}^{2+}$  coordonat tetraedric și  $\text{Cr}^{3+}$  coordonat octaedric (cu prezența legăturii Cr-O-Cr).

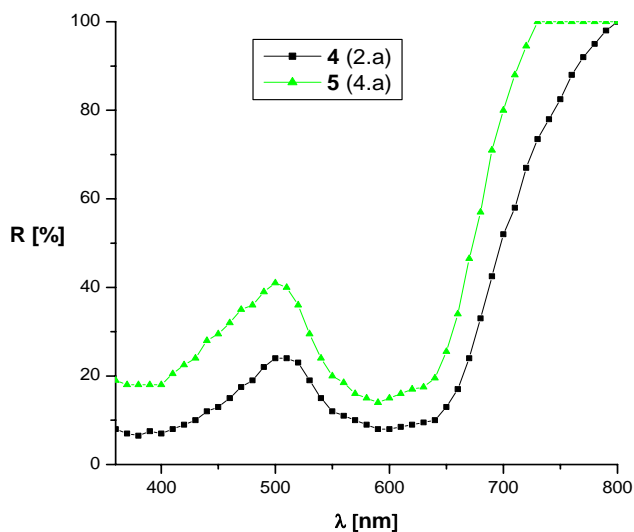


Fig. 57. Spectrele de reflexie difuză al pigmenților 4) și 5.

*Testarea pigmentilor spinelici în colorarea glazurilor [118]***BUP**

S-au utilizat două glazuri pentru faianță de menaj: o glazură transparentă (G150) și o glazură opacizată (G010F). Temperatura de ardere recomandată pentru aceste glazuri este între 1150°C și 1160°C.

*Pigmentul 3* cu structură spinelică, de culoare roz a condus la o culoare slab verzuie în glazura transparentă G150, respectiv alb cu o ușoară tentă verzuie în glazura opacizată G010F. Aceasta reflectă lipsa de stabilitate a pigmentului față de agresivitatea topiturilor generatoare de glazuri; cromoforul  $Cr^{3+}$  este scos din rețeaua cristalină a pigmentului determinând colorarea ionică (verde) a matricei vitroase. Observațiile microscopice confirmă acest lucru; glazura transparentă G150 reprezintă o fază omogenă, izotropă și uniform colorată slab verzei. Glazura opacizată G010F reprezintă o matrice vitroasă uniform colorată în care sunt dispersate particulele de opacizant ( $ZrSiO_4$ ) de dimensiuni micrometrice. Aceasta înseamnă că pigmentii roz cu structură spinelică nu sunt adecvați pentru obținerea culorii roz în glazurile studiate.

*Pigmentul 5* cu structură spinelică, de culoare verde-albăstrui a condus la o culoare verde-albăstrui intensă în glazura transparentă G150 (figura 58) și la o culoare mai pală în cea opacizată (figura 59).



Fig. 58. Glazura transparentă G150 colorată cu pigmentul 5.



Fig. 59. Glazura opacizată G010F colorată cu pigmentul 5.

Observațiile microscopice au arătat că și acest pigment este dizolvat de topitura de sticlă, ionii cromofori  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Cr}^{3+}$  imprimând culoarea matricii vitroase (omogenă în cazul glazurii transparente, respectiv cu particule de opacizant dispersate – în cazul glazurii opacizate). Culoarea glazurilor obținute utilizând pigmentul 5 cu structură spinelică este foarte plăcută, practic acest tip de pigment putând fi utilizat cu succes în colorarea glazurilor.

### III.3.3. Pigmenți cu structură de perovskit

În forma sa ideală rețeaua perovskitică prezintă simetrie cubică; compușii oxidici cu rețea perovskitică corespund formulei  $\text{ABO}_3$  în care cationul A (cu rază ionică mai mare) este coordinat cub-octaedric, iar cationul B (cu rază ionică mică) este coordinat octaedric.

În pigmenții roșii cu structură perovskitică semnalati în literatură  $\text{A}^{3+} = \text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ , iar  $\text{B}^{3+} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  [45,99]. Datele semnalate în literatură au arătat că pentru obținerea pigmenților roșii cu structură perovskitică prin metoda clasică – bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi - sunt necesare temperaturi ridicate 1300-1500 °C, cu durata de până la 15 ore.

#### III.3.3.1. Pigmenți cu structură de perovskit obținuți prin metoda tradițională

În vederea obținerii de pigmenți termorezistenți cu structură de perovskit, de culoare roz-roșiatică, cu formula generală  $\text{ABO}_3$  (în care  $\text{A}^{3+} = \text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , iar  $\text{B}^{3+} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ), au fost utilizate următoarele materii prime:

- oxizi ai elementelor lantanidice și  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , care s-au introdus ca atare în amestecul de materii prime;
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , care s-a introdus sub formă de  $\text{Al}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ ;
- $\text{Cr}^{3+}$ , introdus sub formă de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sau  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;
- Ca adaos mineralizator s-a folosit  $\text{CaF}_2$  și  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ .

Pornind de la aceste materii prime s-au realizat compozițiile prezentate în tabelul 30 [101].

Omogenizarea amestecurilor s-a făcut pe cale umedă în moara cu bile (Pulverisette) timp de 30 de minute, după care acestea au fost uscate, dezaglomerate și apoi încărcate în creuzete de lumină, în vederea calcinării. Calcinarea s-a făcut în cuptor electric cu bare din  $\text{MoSi}_2$ , la temperatura de 1300°C și 1400°C, cu palier de 1 oră.

După răcire, probele au fost mojarate și apoi supuse analizei fazale prin difracție de raze X (utilizând un difractometru DRON 3), caracterizării colorimetrice (cu ajutorul unui spectrofotometru SPEKOL 10) și apoi testării în colorarea unor emailuri de acoperire.

Raționamentul care a stat la baza elaborării compozițiilor studiate pornește de la considerentele geometrice impuse de formarea rețelei cristaline perovskitice; în plus, cationul de rază ionică mică trebuie să fie  $\text{Al}^{3+}$  (0,53Å), pentru a putea fi substituit parțial cu cationul cromofor  $\text{Cr}^{3+}$  (0,62Å). Aceste considerente conduc la o rază a cationului trivalent din centrul celei elementare de cca. 1Å – condiție îndeplinită de o gamă restrânsă de cationi, cum sunt:  $\text{Y}^{3+}$ (0,89Å),  $\text{La}^{3+}$ (1,06Å),  $\text{Nd}^{3+}$ (1,00Å),  $\text{Sm}^{3+}$ (0,96Å),  $\text{Gd}^{3+}$ (0,94Å),  $\text{Dy}^{3+}$ (0,91Å),  $\text{Yb}^{3+}$ (0,86Å) [6]. Se observă că este vorba de cationi care nu sunt foarte accesibili. Mai intră în discuție și  $\text{Bi}^{3+}$  (0,96Å), cu mențiunea că  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  manifestă o acțiune fondantă pronunțată.

Tabelul 30. Compozițiile amestecurilor studiate.

Proba nr.	Compoziția amestecului	Sursa de Cr <sup>3+</sup>	Culoarea după calcinare la 1400°C	BUPT Observații
1	0,5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,5Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,95Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,05Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	roz	-
2	0,5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,5Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,95Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,05Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	roz	-
3	0,8Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,2Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,95Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,05Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	roz	-
4	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,95Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,05Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	roz	-
5	0,95Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,05Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,95Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,05Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	roz	-
6	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,95Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,05Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	roz-roșiatic	2% CaF <sub>2</sub>
7	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,95Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,05Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	roz	3% K <sub>2</sub> [TlF <sub>6</sub> ]
8	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,95Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,05Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	roz-roșiatic	2% CaF <sub>2</sub>
9	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,95Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,05Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	roz	2% CaF <sub>2</sub>
10	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,95Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,05Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	roz	2% CaF <sub>2</sub>
11	0,98La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,2Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,95Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,05Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	roz	2% CaF <sub>2</sub>
12	0,98La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,2Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,95Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,05Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	roz	2% CaF <sub>2</sub>
13	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,92Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,08Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	roz	2% CaF <sub>2</sub>

Caracteristicile cristalografice ale fazelor perovskitice formate în sistemele R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R<sup>3+</sup>= Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>) sunt prezentate în tabelul 31 [57,119,120].

Tabelul 31. Caracteristicile cristalografice ale fazelor perovskitice formate în sistemele R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nr. crt.	Compus	Sistem de cristalizare	Parametrii celulei elementare				Temperatura de topire (°C)	Bibliografie
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	α		
1	YAlO <sub>3</sub>	ortorombic	5,179	5,329	7,370		[119] p.228; [120] p.1022; [7] 33-41	
2	LaAlO <sub>3</sub>	romboedric	5,357	-	-	60°6'	2100 [119] p.232; [6] p.1022; [57] 31-22	
3	NdAlO <sub>3</sub>	romboedric	5,286	-	-	60°25'	~2060 [119] p.239, [6] p.1022; [57] 39-487	
4	GdAlO <sub>3</sub>	ortorombic	5,251	5,301	7,445		1980±40 [119]p.243,325; [120] p.1022; [7] 46-395	
5	DyAlO <sub>3</sub>	ortorombic	5,318	5,207	7,396		[119] p.325; [57] 39-1437	
6	YCrO <sub>3</sub>	ortorombic	5,243	5,524	7,534		~2300 [119]p.331,607; [57] 34-365	

Nr. crt.	Compus	Sistem de cristalizare	Parametrii celei elementare				Temperatura de topire (°C)	Bibliografie
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	a		
6	YCrO <sub>3</sub>	ortorombic	5,243	5,524	7,534		~2300	[119]p.331,607; [57] 34-365
7	LaCrO <sub>3</sub>	ortorombic	5,479	5,516	7,759		~2420	[119]p.331,608; [57] 33-701
8	NdCrO <sub>3</sub>	ortorombic	5,419	5,486	7,693		~2320	[119]p.331, 609 [57] 39-1429
9	GdCrO <sub>3</sub>	ortorombic	5,308	5,510	7,597			[119]p.331, 610 [57] 25-1056
10	DyCrO <sub>3</sub>	ortorombic	5,262	5,502	7,549			[119] p.331, [57] 25-1050

Se observă că în cazul fazelor perovskitice aluminatice se disting două cazuri: aluminații cationilor A cu rază mai mare (LaAlO<sub>3</sub> și NdAlO<sub>3</sub>) prezintă simetrie romboedrică, în timp ce aluminații cationilor cu rază mai mică (YAlO<sub>3</sub>, GdAlO<sub>3</sub> și DyAlO<sub>3</sub>) prezintă simetrie ortorombică. Simetria romboedrică derivă din cea cubică prin alungire după axa de simetrie A<sup>3</sup>, iar simetria ortorombică – prin alungire după axa A<sup>4</sup> și comprimare, respectiv alungire după axele A<sup>2</sup>. Cifrele de coordinare ale cationilor A și B rămân neschimbate. Poliedrii de coordinare ai cationului B, și anume octaedrii [AlO<sub>6</sub>], respectiv [CrO<sub>6</sub>] suferă o înclinare și o deformare ușoară, confirmată în literatură [121].

În ceea ce privește fazele perovskitice cromitice de interes practic, se constată că ele prezintă toate simetrie ortorombică.

Se remarcă temperaturile de topire foarte înalte ale acestor faze perovskitice, ceea ce le recomandă ca rețele cristaline gazdă pentru pigmenți termorezistenți.

Înrudirea cristalochimică avansată între aluminații și cromiții prezentați în tabelul 29, alături de razele ionice apropiate ale Al<sup>3+</sup> și Cr<sup>3+</sup> sugerează posibilitatea obținerii unor faze perovskitice de tipul soluțiilor solide, în care Al<sup>3+</sup> să fie parțial substituit cu Cr<sup>3+</sup>. De altfel, analiza fazală prin difracție RX pe probele calcinate la 1400°C a dovedit formarea fazelor proiectate.

În probele 1 și 2, singura fază formată este cea provskitică ortorombică; aceasta înseamnă că pe de o parte cationii A<sup>3+</sup> sunt reprezentați de Y<sup>3+</sup> și Dy<sup>3+</sup> într-o distribuție statistică, iar pe de altă parte cationii B<sup>3+</sup> sunt reprezentați de Al<sup>3+</sup> și Cr<sup>3+</sup>. Pentru exemplificare, în figura 60 este prezentat spectrul de difracție RX al probei 1.

În probele 4,5,6,7 și 8, precum și în probele 9, 10 și 13 faza perovskitică formată este cea cu simetrie romboedrică; pentru exemplificare, în figura 61 este prezentat spectrul de difracție RX al probei 8. Identificarea fazelor s-a făcut pe baza fișelor JCPDS [57].

Colorile probelor calcinate la 1300°C și 1400°C sunt practic identice.

În funcție de compoziția probelor, culoarea variază între roz deschis și roz-roșiatic-marونی. Culoarea depinde de natura cationului A<sup>3+</sup>, de sursa prin care a fost introdus ionul cromofor (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sau (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) precum și de prezența mineralizatorului (CaF<sub>2</sub>) sau lipsa acestuia.

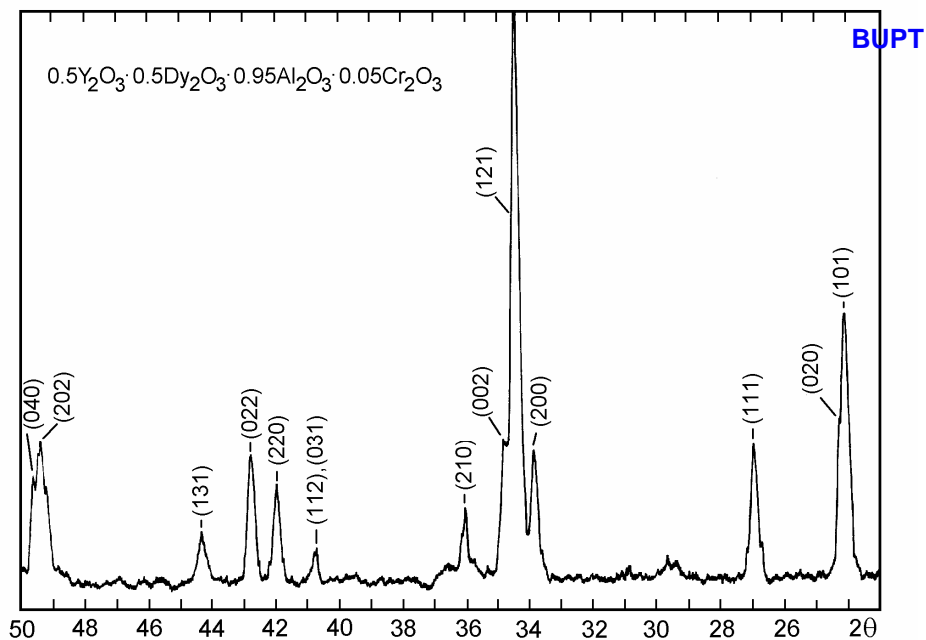


Fig. 60. Spectrul de difracție RX al probei 1.

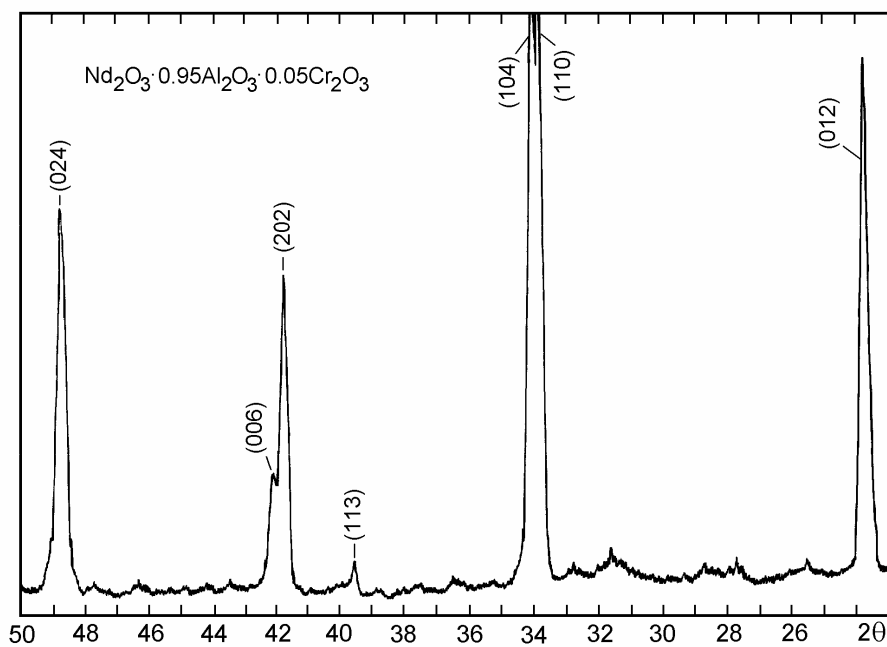


Fig. 61. Spectrul de difracție RX al probei 8.

Pentru caracterizarea colorimetrică a pigmenților obținuți au fost trasate curbele de reflexie difuză, utilizând ca etalon de alb BaSO<sub>4</sub>. În figura 62 sunt prezentate spectrele de reflexie difuză pentru câteva dintre probele obținute.

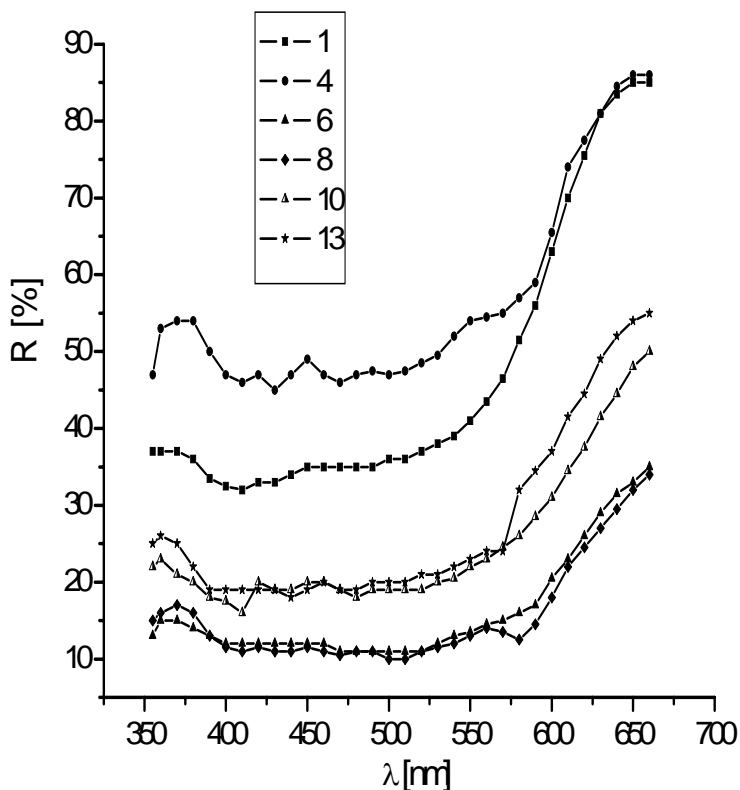


Fig. 62. spectrele de reflexie difuză pentru câteva dintre probele obținute.

Se constată că toate curbele prezintă o bandă largă de absorbție între 380 și 600 nm; se poate afirma că aceste spectre sunt foarte asemănătoare cu cele ale pigmenților roz pe bază de sfen de staniu [41,42,81], în care cromoforul este de asemenea Cr<sup>3+</sup>. Spectrele de reflexie difuză prezentate în figura 62 sunt similare cu cel prezentat în literatură [45] pentru un pigment de culoare roșiatică având structură perovskitică: Y<sub>x</sub>(Al<sub>2-x-y</sub>)Cr<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (x=1,004, iar y=0,026), obținut prin calinare la 1500°C cu palier de 15 ore.

Aceasta înseamnă că în toate structurile perovskitice obținute (atât cele cu simetrie ortorombică, dar și cele cu simetrie romboedrică) deformarea octaedrelor [CrO<sub>6</sub>] impusă de rețeaua perovskitică gazdă conduce la lărgirea benzilor de absorbție atribuite tranzițiilor  ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$  și  ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$  până la suprapunerea acestora. Ca rezultat, culoarea roz este mai puțin pură, ea căpătând nuanțe de violaceu și maroniu.

Compararea culorii probelor între ele permite câteva observații privind efectul naturii cationului A<sup>3+</sup>, al sursei de Cr<sup>3+</sup> și adaosului de CaF<sub>2</sub>:



- probele 1,2,3,4 și 5, în care cromul a fost introdus sub formă de  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  și nu s-a folosit mineralizator au culori roz deschis destul de apropiate; o nuanță mai roșiatică prezintă proba 1. probele 3 și 5, cu conținut de  $\text{Bi}^{3+}$  prezintă un grad de sinterizare destul de avansat, iar în proba 3 s-a separat chiar o peliculă verzuie la baza încărcăturii, motiv pentru care compozițiile bogate în  $\text{Bi}^{3+}$  au fost considerate nesatisfăcătoare.
- între probele 6,7 și 8, cu conținut de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  există o diferență clară, în sensul că probele 6 și 8 prezintă o culoare roz-roșiatică sensibil mai intensă decât proba 7; aceasta dovedește efectul mineralizator al  $\text{CaF}_2$  mult mai bun în acest caz decât al  $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$ . Culoarea practic identică a probelor 6 și 8 arată că nu există o diferență notabilă în acest caz între  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sau  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ca sursă de crom.
- probele 9,10,11,12 și 13 cu conținut de  $\text{La}_2\text{O}_3$  prezintă culori asemănătoare cu ale probelor 6 și 8, doar puțin mai deschise; substituția parțială a  $\text{La}^{3+}$  cu  $\text{Bi}^{3+}$  contribuie la o ușoară intensificare a culorii; probele 9 și 13 au practic aceeași culoare, ceea ce arată că mărirea conținutului de  $\text{Cr}^{3+}$  nu se regăsește într-o intensificare a culorii.

Compozițiile testate arată că toate sistemele studiate conduc la formarea fazelor perovskitice cu dezvoltarea culorii roz datorată  $\text{Cr}^{3+}$ . Prezența mineralizatorului  $\text{CaF}_2$  în amestecurile de reacție conduce la intensificarea culorii roz-roșiatică a pigmentilor. Între culorile probelor cu aceeași compoziție, calcinate la 1300°C sau 1400°C nu se remarcă diferențe notabile.

Testarea pigmentilor obținuți s-a făcut pentru colorarea unui email de acoperire obținut pe baza unei frite semitransparente (cu conținut de fluoruri). Pigmentii s-au adăugat în proporție de 5%. Barbotina de email s-a obținut prin măcinare în moara cu bile timp de 30 minute. Aplicarea acestora s-a făcut prin turnare pe plăcuțe din tablă de oțel grunduite în prealabil, apoi arderea emailului uscat s-a făcut la temperatura de 820°C, timp de 3 minute.

Rezultatele obținute arată că pigmentii pot fi utilizați pentru bținerea unor emailuri de acoperire de culoare roz-liliachiu. Rezistența pigmentilor la agresivitatea topiturii generatoare de email, respectiv păstrarea culorii acestora este mai bună în cazul probelor calcinate la 1400°C.

Încercările de utilizare a pigmentilor obținuți pentru colorarea unor glazuri de tip vitrus cu temperatura de ardere 1200°C au dovedit că pigmentii nu rezistă în aceste condiții. În literatură [45] se afirmă că pigmentii cu structură perovskitică obținuți prin calcinare la 1500°C cu palier de 15 ore s-au comportat foarte bine la colorarea unei glazuri pentru gresie porțelanată cu temperatura de ardere 1220°C (ardere rapidă). Aceasta înseamnă că deși structura perovskitică se formează la 1400°C sau chiar 1300°C cu palier de o oră și se dezvoltă culoarea roz, totuși, obținerea unei rețele cristaline cu o bună rezistență la agresivitate atopiturilor generatoare de glazură necesită o temperatură de calcinare a pigmentilor peste 1400°C și mai ales un palier mai lung decât 1 ora.

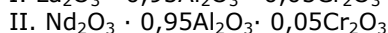
### III.3.3.2. Pigmenți cu structură de perovskit obținuți prin metoda precursorilor organici

Pornind de la rezultatele din capitolul III.3.3.1., precum și de la rezultatele din literatură, care au arătat că pentru obținerea pigmentilor roșii cu structură perovskitică prin metoda clasică - bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi - sunt necesare temperaturi ridicate, 1300-1500 °C, cu paliere lungi, s-a trecut în continuare la încercări de găsire a unor soluții care să permită obținerea pigmentilor cu structură perovskitică la temperaturi mai joase. Pe baza rezultatelor

anterioare [60,117], care au dovedit posibilitatea formării compușilor oxidici la temperaturi sensibil mai joase în cazul utilizării unor metode neconvenționale și-a apelat la utilizarea unor precursori organici de tipul glioxilaților.

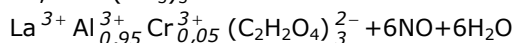
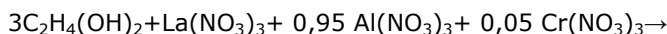
Materiile prime utilizate au fost: 1,2-etandiol,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Compozițiile oxidice proiectate ale fazelor perovskitice studiate sunt următoarele :



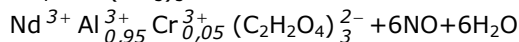
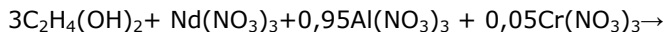
Combi-națiile complexe utilizate ca precursori pentru obținerea fazelor perovskitice s-au obținut prin oxidarea la cald, în soluție apoasă, a 1,2-etandiolului de către azotații metalelor  $\text{A}^{3+}$  și  $\text{B}^{3+}$ . Studiile anterioare privind obținerea combinațiilor complexe [122,123,124] au arătat că 1,2-etandiolul este oxidat de către ionul  $\text{NO}_3^-$  cu formarea glioxilatului.

Reacția globală de oxidare a etilenglicolului cu azotații de aluminiu, lantan (sau neodim) și crom poate fi scrisă astfel:



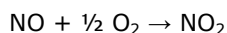
combinația complexă  
(glioxilat de La, Al și Cr)

respectiv :



combinația complexă  
(glioxilat de Nd, Al și Cr)

Oxidul de azot format se oxidează imediat la  $\text{NO}_2$  :



Soluția apoasă care conține  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  sau  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  și 1,2-etandiolul, se încălzește la 90-100°C, în sistem deschis. Pe parcursul reacției se degajă  $\text{HNO}_3$  și  $\text{NO}_2$  cu separarea unui produs solid, combinația complexă (precursorul organic) de culoare verde pal.

Tratarea termică a probelor s-a făcut în cuptor electric, cu palier de 1 oră, la temperaturi cuprinse între 600 și 1400 °C. Analiza fazală a probelor calcinate s-a realizat prin difracție RX, utilizând un difractometru DRON 3 (radiația  $\text{CuK}\alpha$ ). Probele au fost analizate termic (DTA, TG) utilizând un derivatograf C MOM Budapest.

Într-o primă fază, amestecurile destinate obținerii celor două faze perovskitice (I și II) au fost împărțite în două probe:

- a) fără adaos de mineralizator;
- b) cu adaos de mineralizator 2%  $\text{CaF}_2$ .

S-au obținut 4 probe (Ia, Ib, IIa, IIb), prezentate în tabelul 32 [102]; probele au fost supuse calcinării în cuptor cu bare de MoSi<sub>2</sub> la temperatura de 1200 °C și 1400 °C cu palier de o oră.

Tabelul 32. Compoziția fazelor perovskitice studiate.

Nr. probă	Stoichiometria	Temp. de calcinare (°C)	CaF <sub>2</sub> (%)	Culoarea	Compoziția fazală
I.a	LaAl <sub>1-0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	1200	-	Roz	LaAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric
		1400	-	Roz	LaAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric
I.b	La Al <sub>1-0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	1200	2,0	Roz-marونی	LaAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric
		1400	2,0	Roz-marونی	LaAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric
II.a	Nd Al <sub>1-0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	1200	-	Roz	NdAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric
		1400	-	Roz	NdAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric
II.b	Nd Al <sub>1-0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	1200	2,0	Roz-roșietic	NdAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric
		1400	2,0	Roz-roșietic	NdAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric
I.1	La Al <sub>1-0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	107	-	Verde	Amorf
I.2	La Al <sub>1-0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	600	-	Galben	Amorf
I.3	La Al <sub>1-0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	700	-	Galben	LaAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric
I.4	La Al <sub>1-0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	750	-	Roz-pal	LaAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric
I.5	La Al <sub>1-0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	800	-	Roz	LaAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric
I.6	La Al <sub>1-0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	1000	-	Roz	LaAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric
I.7	La Al <sub>1-0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	1000	0,5	Roz-închis	LaAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric
I.8	La Al <sub>1-0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	1000	1,0	Roz-violaceu	LaAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric
I.9	La Al <sub>1-0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	1000	2,0	Roz-roșietic	LaAlO <sub>3</sub> perovskit, romboedric

După răcire s-a constatat că între probele I și II arse la cele două temperaturi nu există o diferență vizibilă de culoare, din acest motiv în determinările ulterioare atenția noastră s-a concentrat asupra fazei perovskitice cu conținut de lantan (LaAl<sub>0,95</sub>Cr<sub>0,05</sub>O<sub>3</sub>). Este important de remarcat însă că probele cu conținut de CaF<sub>2</sub> prezintă culoare sensibil mai intensă decât cele fără CaF<sub>2</sub>.

Compoziția complexă cu conținut de La a fost supusă în continuare calcinării la temperaturi din ce în ce mai joase. S-a constatat că probele calcinate la 600 și 700 °C prezintă culoare galbenă care reflectă prezența ionului Cr<sup>6+</sup>. Începând cu 750 °C, probele au culoare roz care sugerează prezența fazei perovskitice. La toate

temperaturile, probele cu conținut de  $\text{CaF}_2$  prezintă culoare sensibil mai intensă (figura 63).

BUPT



Fig. 63. Culoarea probelor calcinate la diferite temperaturi.

Spectrele de difracție RX ale glioxilului de  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  și  $\text{Cr}^{3+}$ , calcinat la temperaturi diferite sunt prezentate în figura 64.

Se remarcă faptul că începând de la  $750^\circ\text{C}$  singura fază cristalină semnalată este cea perovskitică, în concordanță cu datele cristalografice prezentate în fișa JCPDS: 31-0022 corespunzătoare pentru  $\text{LaAlO}_3$ , sistem romboedric. O dată cu creșterea temperaturii însă maximele de difracție cresc în înălțime și se îngustează, ceea ce reflectă un proces de avansare a ordonării rețelei cristaline. Acest efect al temperaturii se observă foarte bine în figura 65 unde este prezentat maximul de difracție corespunzător planelor (110), de la  $2\theta=33,41^\circ$ , în aceleași condiții experimentale de înregistrare a spectrelor.

De asemenea, se observă efectul mineralizator al  $\text{CaF}_2$  asupra cristalinității probelor prin faptul că maximul de difracție al probei cu  $\text{CaF}_2$ , calcinată la  $1200^\circ\text{C}$  este la fel de intens cu al probei fără  $\text{CaF}_2$ , calcinată la  $1400^\circ\text{C}$ .

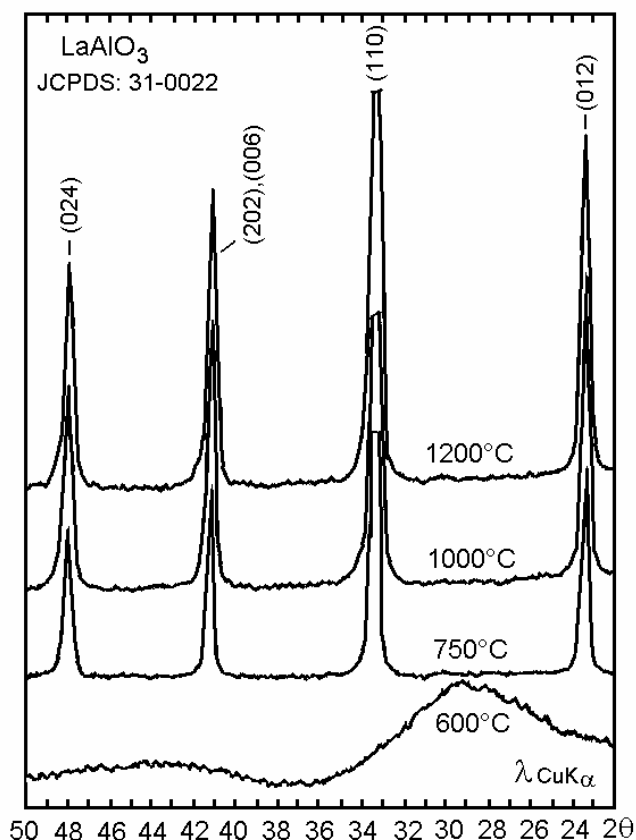


Fig. 64. Spectrele de difracție RX ale glioxilatului de La<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> și Cr<sup>3+</sup>, calcinat la diferite temperaturi.

Spectrul de difracție RX al probei calcinate la 600°C (de culoare galbenă) nu evidențiază prezența unor cromați cristalini, proba fiind amorfă; culoarea galbenă și colorarea în galben a apei de spălare dovedește însă prezența Cr<sup>6+</sup>. Aceasta înseamnă că în timpul încălzirii combinației complexe, Cr<sup>3+</sup> suferă un proces de oxidare la Cr<sup>6+</sup>, atribuit bazicității ridicate a oxidului de lantan (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

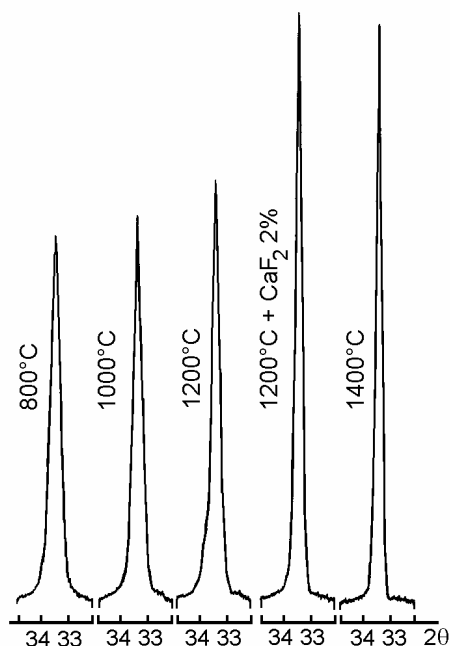


Fig. 65. Efectul temperaturii asupra maximumului de difracție corespunzător planelor (110), de la  $2\theta=33,41^\circ$ .

Pe baza acestei evoluții se poate afirma că în timpul tratamentului termic la temperaturi în jur de  $600^\circ\text{C}$ , se formează o fază oxidică binară conținând  $\text{La}^{3+}$  și  $\text{Cr}^{6+}$  cu o reactivitate foarte ridicată și intim asociată cu oxidul de aluminiu, aflat de asemenea într-o formă foarte reactivă. În jur de  $750^\circ\text{C}$  are loc formarea fazei perovskitice reprezentată de aluminatul de lantan în care  $\text{Al}^{3+}$  este parțial substituit cu  $\text{Cr}^{3+}$ . Formarea acestei faze presupune reducerea  $\text{Cr}^{6+}$  la  $\text{Cr}^{3+}$ .

Esențial este că prin această metodă, faza perovskitică se formează la temperaturi mult mai joase decât prin metoda clasică bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi.

Caracteristic pentru fazele perovskitice formate prin această metodă este faptul că prezintă un grad de dispersie avansat – încărcătura creuzetului prezintă un aspect pufos chiar și pentru proba calcinată la  $1400^\circ\text{C}$ . Doar în probele cu conținut de  $\text{CaF}_2$  se remarcă un început de sinterizare la temperaturi peste  $1200^\circ\text{C}$ . Măcinarea probelor decurge foarte ușor.

În figura 66 sunt prezentate curbele DTA și TG ale glioxilatului de  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  și  $\text{Cr}^{3+}$ .

Se observă un efect exoterm puternic la  $170^\circ\text{C}$  urmat de alte efecte exoterme mai slabe, toate însoțite de pierdere de masă care sunt atribuite descompunerii în trepte a combinației complexe. Efectul exoterm de la  $840^\circ\text{C}$ , pe curba DTA, însoțit de o ușoară pierdere de masă pe curba TG, îl atribuim formării fazei perovskitice, însoțită de reducerea cromului de la  $\text{Cr}^{6+}$  la  $\text{Cr}^{3+}$ . Această deplasare a momentului formării fazei perovskitice spre temperaturi mai ridicate este explicabilă în cazul înregistrării derivatogramei când crește continuu temperatura.

Caracterizarea colorimetrică a pigmentilor s-a realizat prin trasarea curbelor de reflexie difuză utilizând un spectrofotometru SPEKOL 10.

Spectrele de reflexie difuză ale unora dintre probele pe bază de lantan obținute, sunt prezentate în figura 67. BUP

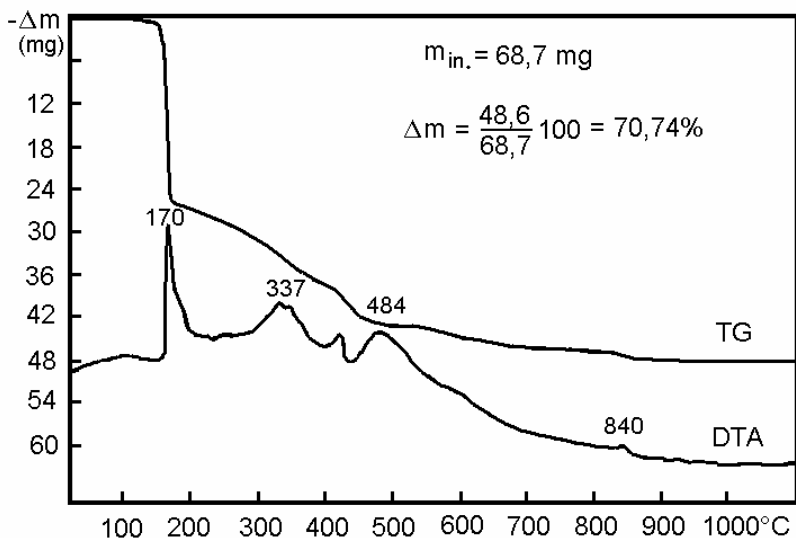


Fig. 66. Curbele DTA și TG ale glioxilatului de  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  și  $\text{Cr}^{3+}$ .

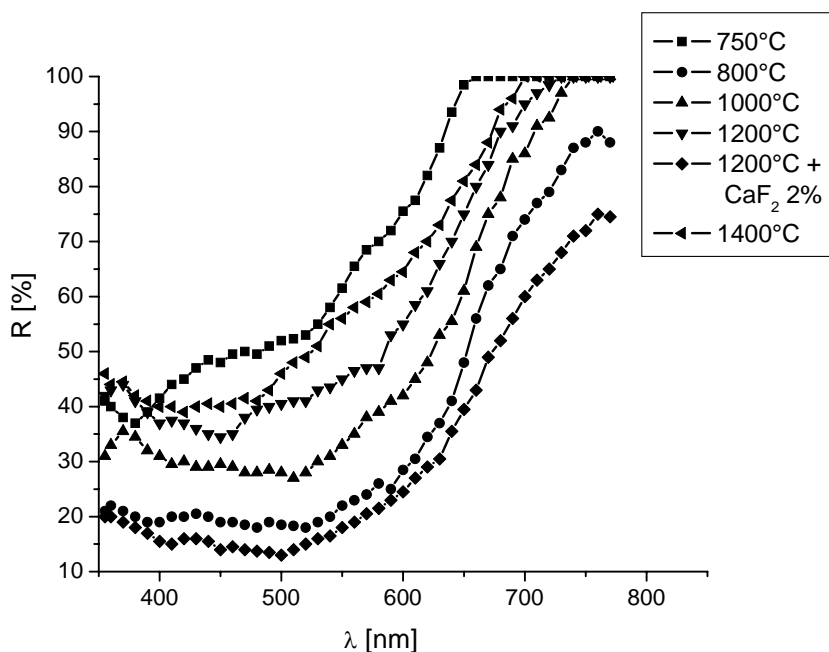


Fig. 67. Spectrele de reflexie difuză ale unora dintre probele pe bază de lantan calcinate la diferite temperaturi.

Se constată că toate curbele prezintă o bandă largă de absorbție între 380 nm și 650 nm; spectrele de reflexie difuză prezentate în figura 67 sunt similare <sup>BUPF</sup>cel prezentat în literatură [45] pentru un pigment de culoare roșietică cu structura perovskitică, având compoziția  $Y_x(Al_{2-x-y})Cr_yO_3$  ( $x = 1,004$  și  $Y = 0,026$ ) care a fost obținut la temperatura de 1500°C.

Verificarea experimentală a pigmenților perovskitici obținuți s-a făcut pentru colorarea unor glazuri de tip vitrus în care pigmentul s-a introdus în proporție de 7%. Temperatura de ardere a glazurii a fost 1180°C.

Au fost testați pigmenți cu stoichiometria  $LaAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$  obținuți fără adaos de mineralizator și respectiv cu adaos de 2%  $CaF_2$  la temperatură de calcinare 1200°C, cu palier de o oră. S-a constatat că pigmenții testați nu rezistă în aceste condiții. Aceiași pigmenți obținuți la 1200°C au fost testați în colorarea unor emailuri de acoperire, cu temperatura de ardere 820°C; în aceste condiții comportarea pigmenților a fost bună, obținându-se emailuri de culoare roz - violaceu respectiv roz - maroniu în concordanță cu culoarea pigmenților.

În concluzie, se poate spune că utilizarea precursorilor organici de tipul glioxilaților de La, Al și Cr permite obținerea fazei perovskitice  $LaAl_{1-0,95}Cr_{0,05}O_3$  la temperaturi joase, începând de la 750°C; aceasta prezintă un grad de dispersie avansat și o reactivitate ridicată; pe de altă parte, pigmenții perovskitici obținuți, chiar după calcinare la 1200°C, nu rezistă la agresivitatea topiturilor de glazură, dar prezintă o bună comportare în colorarea unor emailuri de acoperire. Datorită gradului de dispersie avansat - corelat direct cu condițiile specifice de formare - pigmenții obținuți prezintă interes potențial pentru realizarea unor decoruri pe ceramică și sticlă în condiții speciale de ardere rapidă și temperaturi joase.

### **III.3.3.3. Pigmenți cu structură de perovskit obținuți utilizând ca sursă de cromofor ( $Cr^{3+}$ ) deșeurii de piele cromată.**

În continuare s-a urmărit verificarea posibilității de introducere a cromului și în acest tip de pigmenți prin intermediul deșeurilor de piele.

Compozițiile studiate corespund perovskiților romboedrici, și anume:

**I:**  $La_2O_3 \cdot 0,95 Al_2O_3 \cdot 0,05 Cr_2O_3$ , realizată în două variante:

**I.a.** - din azotați (de La, Al și respectiv Cr);

**I.b.** - din oxizi, supuși omogenizării umede, uscării și apoi calcinării.

**II:**  $0,5 La_2O_3 \cdot 0,5 Nd_2O_3 \cdot 0,95 Al_2O_3 \cdot 0,05 Cr_2O_3$ , realizată numai în varianta din azotați: **II.a.**

Cromul s-a introdus în toate cazurile sub formă de deșeu.

În varianta **a.** azotații de La, respectiv Nd s-au preparat pornind de la aceiași oxizi care s-au realizat și în varianta **b.**, prin tratare cu acid azotic concentrat.

Pe baza rezultatelor anterioare [67] care au confirmat efectul mineralizator al  $CaF_2$  la obținerea acestor pigmenți, pentru rețeta **I.a.** s-au preparat trei amestecuri:

I.a. - fără  $CaF_2$

I.a. - cu adaos de 1%  $CaF_2$

I.a. - cu adaos de 2%  $CaF_2$

În mod similar s-a procedat și cu rețeta II.a.

După omogenizare și uscare în etuvă amestecurile au fost supuse calcinării la temperaturi de 1100, 1200 și 1300°C, cu palier de 2 ore la temperatura maximă. După răcire probele au fost spălate, măcinate, uscate și apoi supuse analizei fazale prin difracție RX și caracterizării colorimetrice prin spectrofotometrie de reflexie.



Rezultatele obținute arată că în probele calcinate la 1100°C unica fază prezentă este cea perovskitică. Culoarea acestor probe este însă roz murdar, iar la spălarea în apă se îngălbenește puternic. Aceasta înseamnă că la 1100°C cromul încă nu este corespunzător legat.

Probele calcinate la 1200°C prezintă practic același spectru de difracție RX ca și cele calcinate la 1100°C, dar cu maxime de difracție mai intense și mai înguste, ceea ce reflectă o creștere a gradului de cristalinitate.

În figurile 68 și 69 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor I.a. și I.a. cu adaos de  $\text{CaF}_2$  calcinate la 1200°C. Identificarea fazelor perovskitice s-a făcut pe baza fișelor JCPDS: 31-0022 pentru  $\text{LaAlO}_3$ , respectiv 39-0487 pentru  $\text{NdAlO}_3$ .

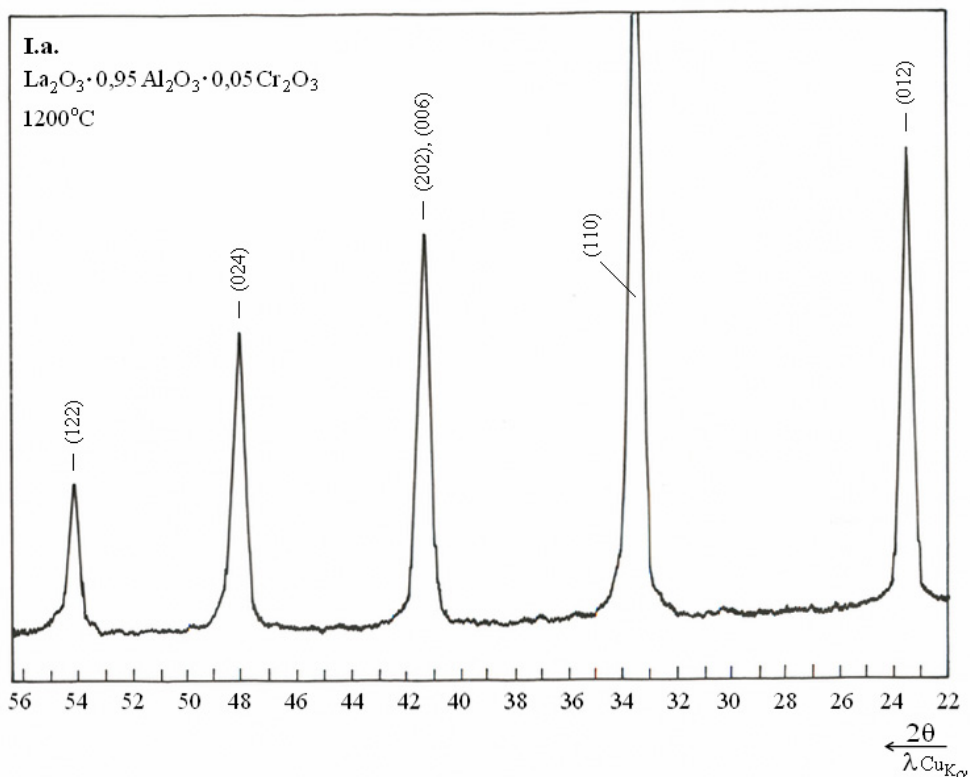


Fig. 68. Spectrul de difracție RX ale probei I.a. calcinată la 1200°C.

În privința culorii probelor, se constată că pentru probele calcinate la 1200°C culoarea roz-pal până la roz-maroni variază în funcție de metoda utilizată și de prezența  $\text{CaF}_2$ :

- culoarea probei I.a. este mai „curată” decât a probei I.b.;
- culoarea probei II.a. este practic identică cu cea a probei I.a.;
- în cazul probelor II.a. adaosul de  $\text{CaF}_2$  determină intensificarea culorii.

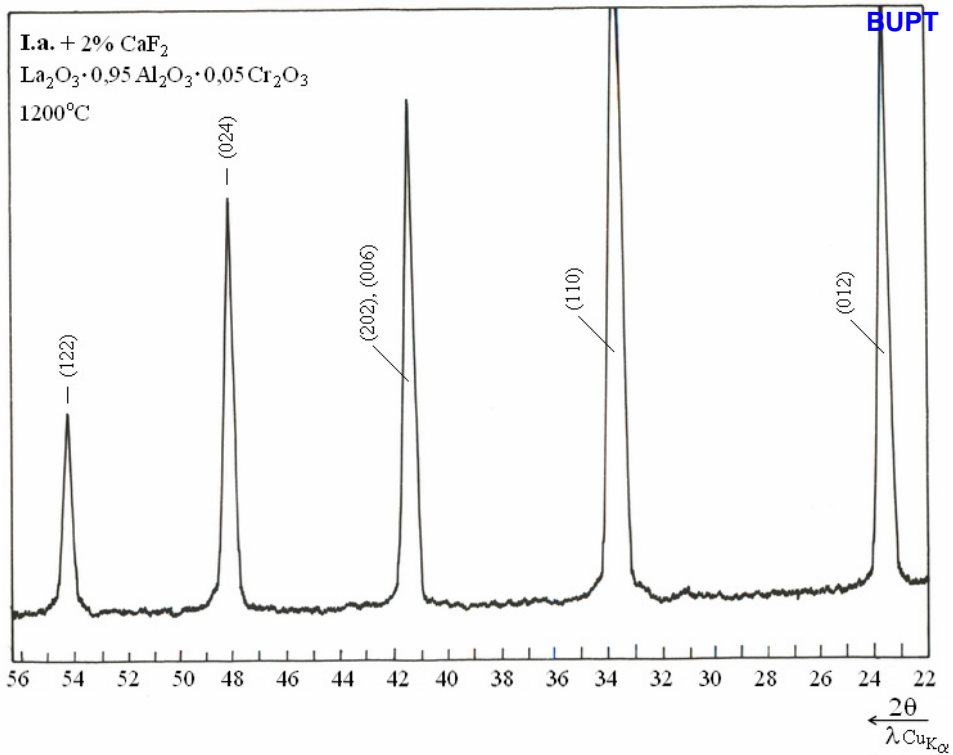


Fig. 69. Spectrul de difracție RX ale probei I.a. cu adaos de CaF<sub>2</sub>, calcinată la 1200°C.

Spectrele de reflexie difuză ale probelor calcinate la 1200°C sunt prezentate în figura 70. Ele prezintă un maxim de absorbție (minim de reflexie) larg între 380 și 600nm, în concordanță cu spectrele prezentate în literatură [67] pentru acest tip de pigmenți. Intensificarea culorii probelor cu adaos de CaF<sub>2</sub> se regăsește pe spectre în deplasarea acestora spre reflectanțe mai mici.

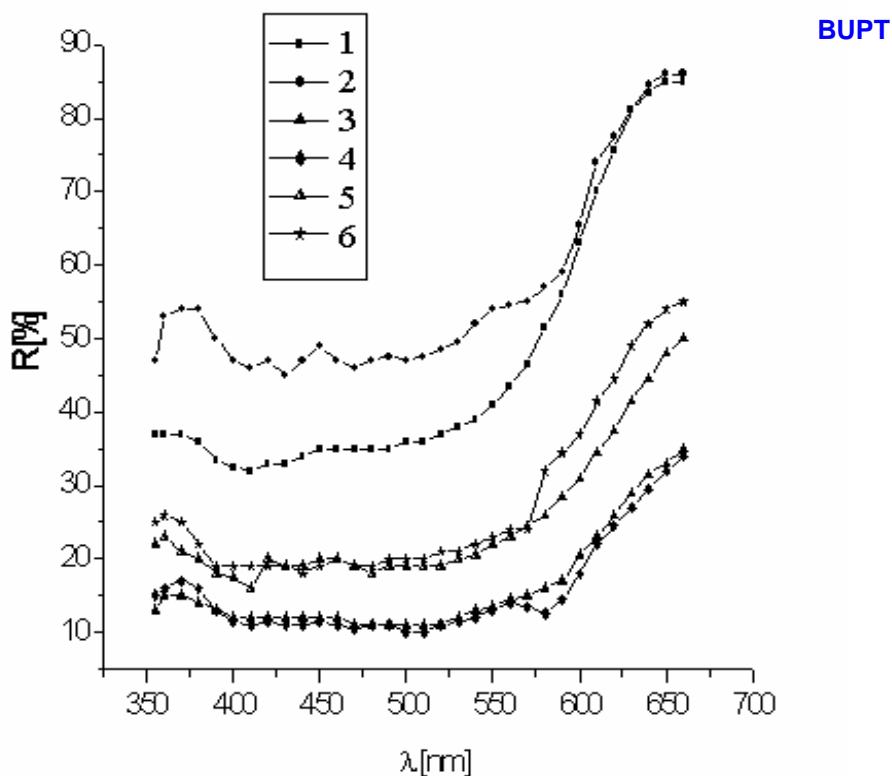


Fig. 70. Spectrele de reflexie difuză ale probelor calcinate la 1200°C: **1** - I.a. fără CaF<sub>2</sub>; **2** - I.b.; **3** - I.a. cu 2% CaF<sub>2</sub>; **4** - II.a. cu 2% CaF<sub>2</sub>; **5**- II.a. cu 1% CaF<sub>2</sub>; **6** - I.a. cu 1% CaF<sub>2</sub>

Aceste rezultate confirmă faptul că deșeurile de piele cromată pot fi utilizate foarte bine ca sursă de crom și în cazul pigmentilor termorezistenți cu structură perovskitică. În cazul introducerii La (respectiv Nd), Al și Cr sub formă de azotați și a cromului sub formă de deșeurii de piele, transformările chimice care au loc în timpul calcinării amestecurilor se apropie de „metoda combustiei”; oxidarea carbonului și azotului (N<sup>3-</sup>) din partea organică a deșeurii este asigurată de reducerea N<sup>5+</sup> + 5e<sup>-</sup> → N<sup>0</sup> (din anionul azotat); procesul începe imediat peste 300°C, dar pentru evitarea apariției de gaze poluante (oxizi de azot NO<sub>x</sub>) se recomandă introducerea amestecurilor în cuptor direct la temperaturi peste 800°C.

### III. 4. Concluzii

- Deșeurile de piele pot fi valorificate pentru introducerea cromului în compoziția unor pigmenti termorezistenți, fără a presupune o calcinare prealabilă a acestora – cu recuperarea cenușii reprezentate în special de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Dificultățile privind înglobarea acestor deșeurii (voluminoase) în amestecurile de materii prime destinate obținerii pigmentilor termorezistenți precum și

inconveniente legate de pericolul de poluare în procesul de calcinare au fost depășite prin adaptări corespunzătoare ale parametrilor de lucru în faza de omogenizare, constând în utilizarea unui exces de apă, astfel încât uscarea este precedată de un proces de fierbere care accelerează degradarea deșeurilor cu obținerea unui amestec ușor friabil.

- Inconveniente legate de pericolul de poluare cu compuși volatili toxici în procesul de calcinare pot fi depășite prin introducerea amestecului de materii prime direct în cuptorul încălzit la temperaturi peste 800°C, când acesta se aprinde aproape instantaneu, având loc arderea componentelor organici.
- Cenușa rezultată din arderea deșeurilor, reprezentată de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , funcționează ca reactant în masa amestecului de materii prime, iar căldura eliberată la arderea componentelor organice din deșeu este valorificată direct în ansamblul bilanțului energetic al procesului.
- Dacă se ține cont de prezența proteinelor în deșeurile din piele, înseamnă că atunci când unii componenți ai amestecului de materii prime se introduc sub formă de azotați (de exemplu  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), o parte dintre procesele care au loc în timpul arderii sunt similare cu cele din sinteza compușilor oxidici prin metoda combustiei, ceea ce explică în bună măsură efectul pozitiv al acestor deșeuri.
- Pigmenții cu structură de malayait (sfen de staniu), obținuți prin introducerea cromoforului ( $\text{Cr}^{3+}$ ) în amestecul de materii prime sub formă de deșeuri din piele cromată prezintă calități cel puțin egale cu pigmenții obținuți utilizând surse clasice de crom.
- Comportarea pigmenților cu structură de malayait (obținuți prin utilizarea deșeurilor) în colorarea unor glazuri pentru faianță, atât transparente cât și opacizate, a dovedit o comportare foarte bună a acestora.
- Deșeurile de piele pot fi utilizate ca sursă de crom și în sinteza pigmenților cu structură spinelică; culoarea acestora se poate varia în limite largi, de la roz (când conțin un singur cromofor –  $\text{Cr}^{3+}$ ) la verde-albăstrui (când alături de crom conțin și  $\text{Co}^{2+}$ ) sau chiar la maro sau negru (când conțin mai mulți cromofori).
- Efectul pozitiv al introducerii cromoforului  $\text{Cr}^{3+}$  sub forma deșeurilor din piele se regăsește și în cazul sintezei pigmenților perovskitici: temperatura de 1200°C necesară obținerii acestor pigmenți cu utilizarea deșeurilor este sensibil mai joasă decât în cazul sintezei aceluiași pigmenți din materii prime clasice; această temperatură se apropie de cea la care acești pigmenți se pot obține prin metoda calcinării unor glioxilați de lantan, aluminiu și crom – mult mai costisitoare.

## IV. Studiul interacțiunii pigment-glazură

BUPT

În fabricația glazurilor colorate sunt destul de frecvente situațiile în care producătorul de obiecte ceramice glazurate declară că unii pigmenți nu corespund din punct de vedere calitativ, în sensul că nu rezistă în glazurile respective, adică nu conduc la culoarea așteptată și specifică acelor pigmenți. Pe de altă parte, aceiași pigmenți pot prezenta o comportare normală sau chiar foarte bună în alte glazuri (eventual chiar la același producător). Aceste realități reflectă clar existența unor interacțiuni complexe între glazură și pigment, în timpul procesului de ardere.

Aspectul interacțiunii pigmentului cu topitura generatoare de glazură în care este introdus cu scopul de a o colora este unul de primă importanță, de el depinzând alegerea tipului de pigment pentru o glazură dată. Datorită faptului că nu toți pigmenții ceramici rezistă la agresivitatea topiturilor generatoare de glazuri, diferența de comportament având originea în structura cristalină a pigmenților ceramici și în compoziția chimică a glazurilor, atunci când se alege un anumit pigment pentru colorarea unei glazuri trebuie avută în vedere nu doar culoarea dorită, ci și caracteristicile pigmentului, care trebuie să asigure rezistența acestuia în glazura respectivă.

Dificultăți majore intervin atunci când culoarea glazurii colorată cu pigmentul dispersat în matricea vitroasă diferă esențial de culoarea glazurii colorată ionic de către cromoforul din pigment eliberat în urma acțiunii dizolvante a topiturii asupra pigmentului.

Tocmai din aceste motive în practica uzuală producerea de pigmenți cât și utilizarea acestora (producerea de glazuri), înainte de introducerea pe linia de fabricație se verifică îndeplinirea condițiilor de compatibilitate pigment-glazură exact în condițiile producătorului de glazură colorată.

Scopul studiilor întreprinse în cadrul prezentului capitol l-a constituit urmărirea comportării unei game relativ largi de pigmenți, de tipuri structurale și culori variate în colorarea unor glazuri pentru faianță de menaj.

S-a pornit de la glazuri transparente utilizate în mod curent în fabricația faianței de menaj și de la pigmenți termorezistenți disponibili pe piață (de fabricație CERASIL S.A. Oradea sau din import).

### IV.1. Determinări experimentale

Compoziția oxidică a glazurilor utilizate este prezentată în tabelul 33 [125].

Tabelul 33. Compoziția oxidică a glazurilor utilizate (% masă).

Glazura	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	ZnO	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO	PbO
A	55,76	0,12	9,71	9,40	1,73	3,74	7,50	6,60	3,13	1,44	0,88
B	59,48	0,18	11,46	12,5	2,28	3,44	---	7,70	1,50	1,49	---

Pentru început, s-a efectuat analiza fazală prin difracție RX a pigmenților testați. În acest scop s-a utilizat un difractometru RX DRON 3, folosind radiația Cu<sub>Kα</sub>. Identificarea fazelor s-a făcut pe baza fișelor J.C.P.D.S. [57].

Pentru caracterizarea obiectivă a culorii pigmenților s-a utilizat spectrofotometria de reflexie difuză folosind un spectrofotometru SPEKOL 10 (cal. Zeiss-Jena).

Toți pigmentii au fost introduși în glazură în proporție de 5%.

Aplicarea glazurilor pe plăcuțe din masă de faianță de menaj s-a făcut prin imersare. Plăcuțele utilizate în acest scop au fost obținute în prealabil din barbotină prin turnare în forme de ipsos, uscare și apoi ardere la 1180°C, în cuptor cu bare de SiC.

Arderea glazurilor s-a realizat în cuptor cu bare de SiC la temperaturi între 1160°C și 1180°C, cu palier de 15 minute.

## IV.2. Rezultate și discuții

Fazele identificate în pigmentii utilizați sunt prezentate în tabelul 34 [125]:

Tabelul 34. Compoziția fazală a pigmentilor testați.

Nr.	Cod	Culoare	Faze identificate	Cromofor	Proveniență
1	PGD 105	Roz	Casiterit	Cr <sup>3+</sup>	Import
2	M 78	Roz	Casiterit	Cr <sup>3+</sup>	Cerasil
3	BZ 64	Albastru	Silicat de zirconiu	V <sup>4+</sup>	Cerasil
4	GZ 70	Galben	Silicat de zirconiu	Pr <sup>4+</sup>	Cerasil
5	RZ 36	Maro	Silicat de zirconiu	Fe <sup>3+</sup>	Cerasil
6	VV 65	Verde	Granat	Cr <sup>3+</sup>	Cerasil
7	R.Ref	Vișiniu	Casiterit, Malayait	Cr <sup>3+</sup>	Import
8	R20	Vișiniu	Casiterit, Malayait	Cr <sup>3+</sup>	Cerasil

În prima fază a determinărilor experimentale atenția a fost îndreptată spre obținerea de glazuri colorate cu ajutorul unor pigmenti care de regulă nu prezintă probleme în utilizare. Glazurile obținute, arse la 1160°C, utilizând primii șase pigmenti din tabelul 32 sunt prezentate în figura 70.



Fig. 70. Glazurile A și B colorate cu pigmentii: PGD105, M 78, BZ 64, GZ 70, RZ 36, VV 65.

Se constată că acești pigmenti se comportă bine în cele două glazuri, afirmație bazată pe concordanța între culoarea pigmentului utilizat și culoarea glazurii

obținute. Această concordanță este susținută de aceeași alură a spectrelor de reflexie difuză a fiecărui pigment și al glazurilor colorate cu acesta, așa cum reiese din figurile 71, 72, 73, 74, 75, 76.

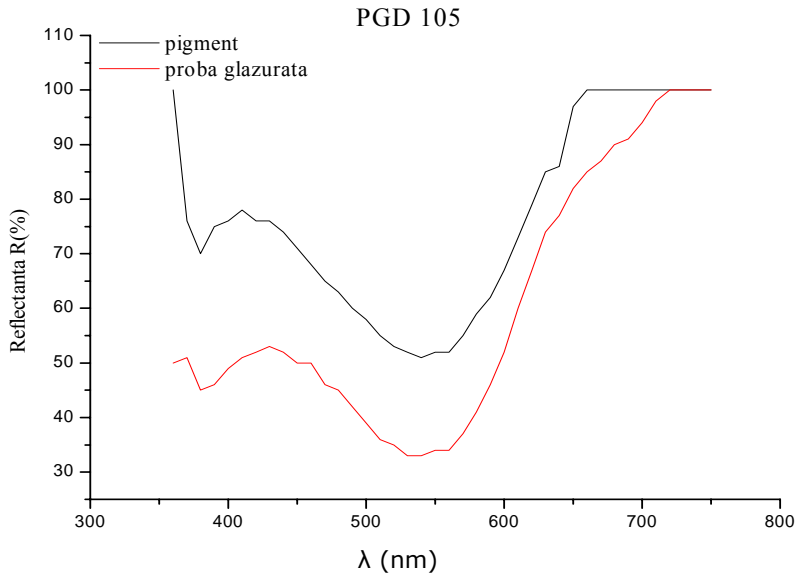


Fig. 71. Spectrul de reflexie difuză al pigmentului PGD 105, respectiv al glazurii A colorată cu acesta.

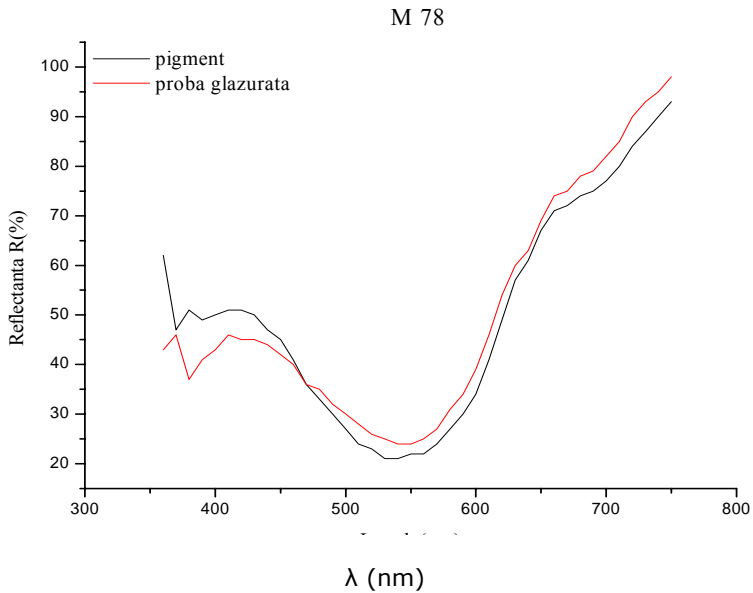


Fig. 72. Spectrul de reflexie difuză al pigmentului M 78, respectiv al glazurii A colorată cu acesta.

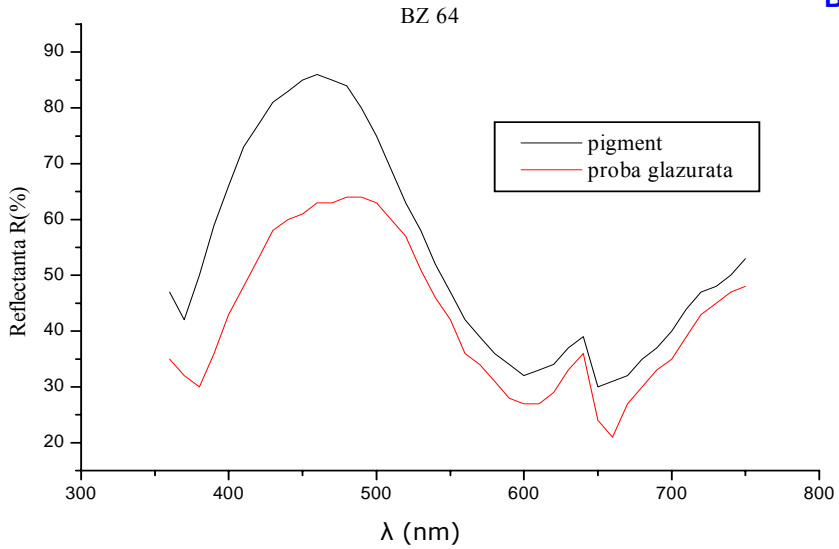


Fig. 73. Spectrul de reflexie difuză al pigmentului BZ 64, respectiv al glazurii A colorată cu acesta.

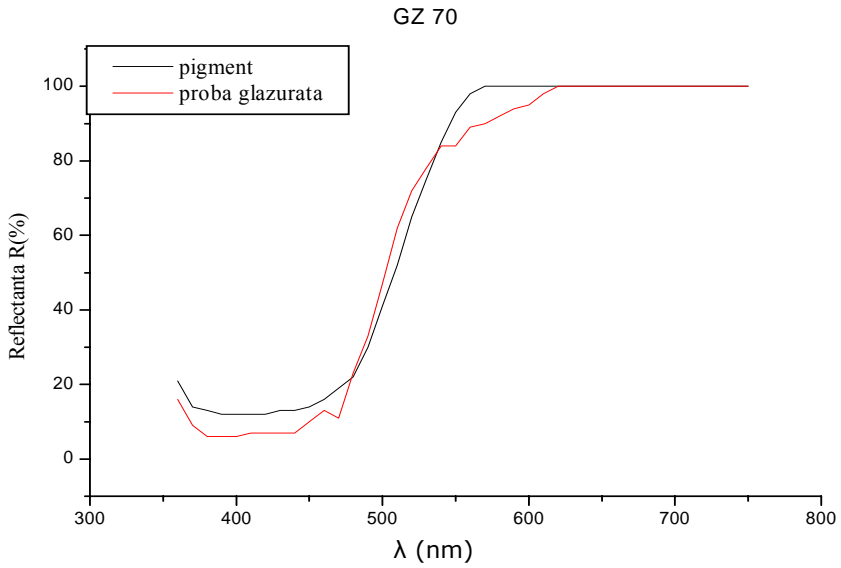


Fig. 74. Spectrul de reflexie difuză al pigmentului GZ 70, respectiv al glazurii A colorată cu acesta.



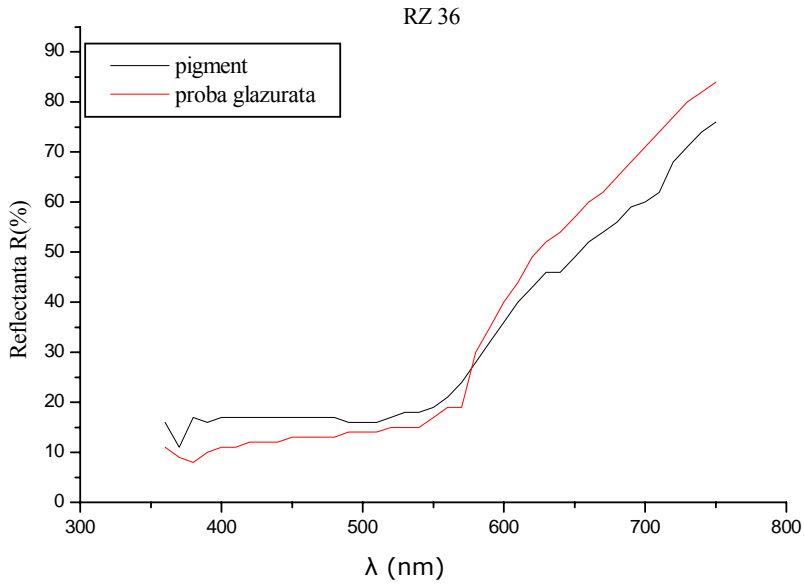


Fig. 75. Spectrul de reflexie difuză al pigmentului RZ 36, respectiv al glazurii A colorată cu acesta.

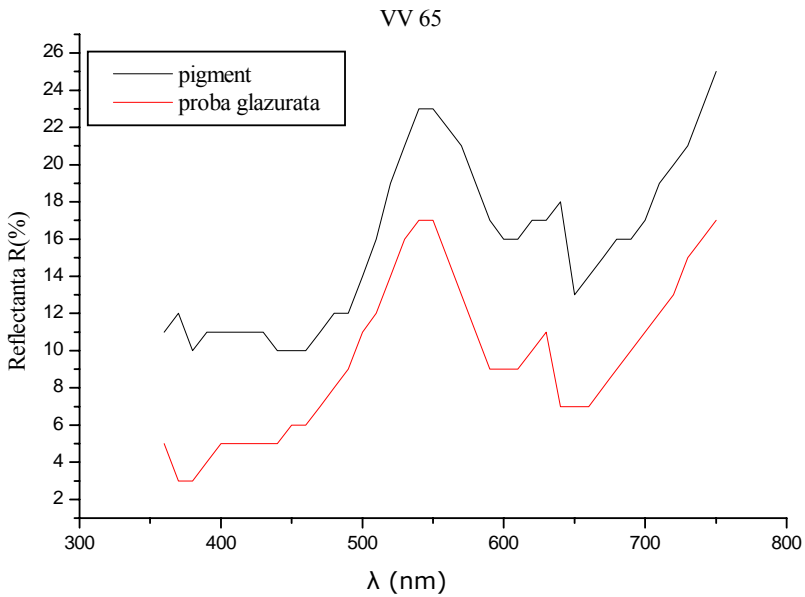


Fig. 76. Spectrul de reflexie difuză al pigmentului VV 65, respectiv al glazurii A colorată cu acesta.

Într-o a doua fază a determinărilor experimentale atenția a fost concentrată asupra glazurilor vișinii colorate cu pigmenți pe bază de sfen de staniu (Malayait) și casiterit, în care cromoforul este  $\text{Cr}^{3+}$  inclus în rețelele cristaline ale ambelor faze cristaline.

Atenția acordată acestui tip de pigment este justificată de problemele pe care utilizarea lui le creează deseori în condiții industriale, în sensul apariției unei variații nedorite de culoare.

Cei doi pigmenți cu structură de malayait utilizați în această fază (pozițiile 7 și 8 din tabelul 32) au aceeași compoziție fazală așa cum reiese din spectrele de difracție RX prezentate în figurile 77 și 78.

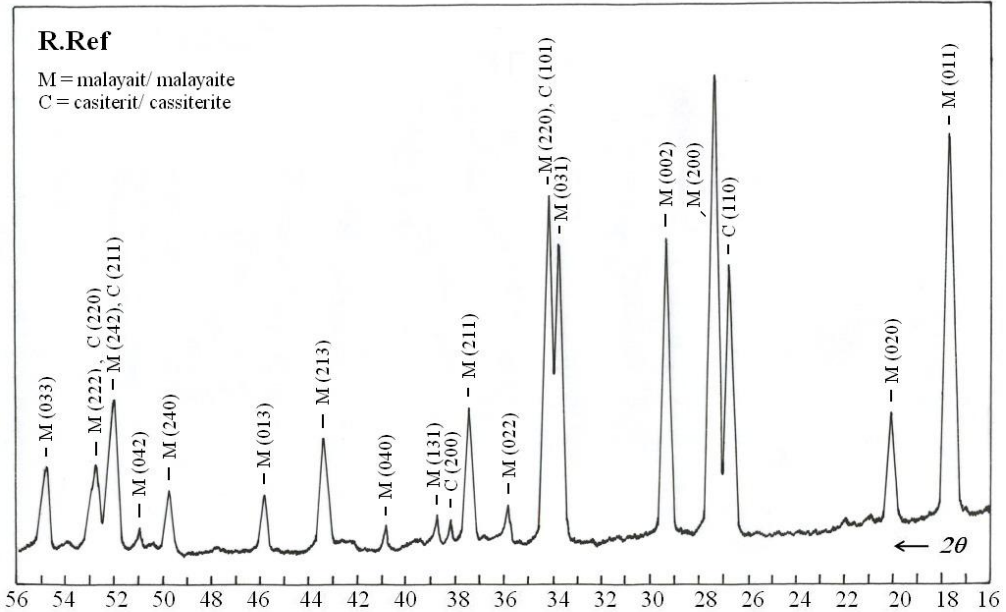


Fig. 77. Spectrul de difracție RX al pigmentului R.Ref.

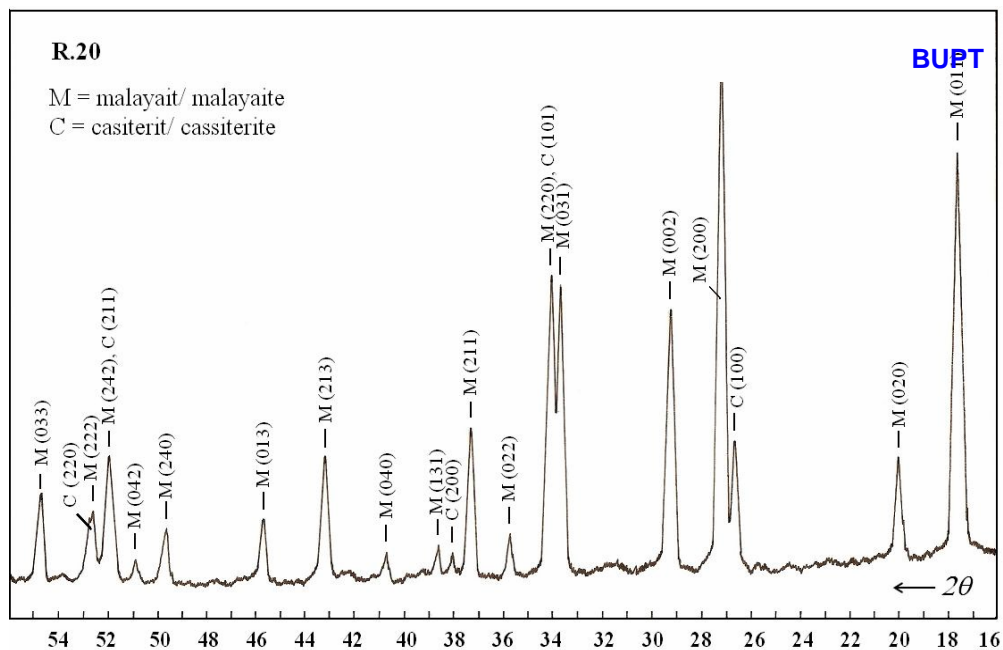


Fig. 78. Spectrul de difracție RX al pigmentului R.20.

Culoarea celor doi pigmenți este practic identică, așa cum reiese din spectrele de reflexie difuză prezentate în figura 79.

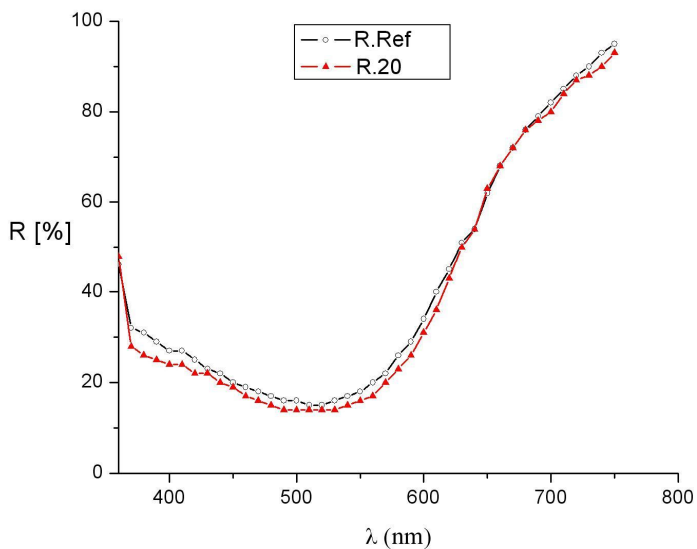


Fig. 79. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor R.Ref și R.20.

Atenția principală a fost acordată comportării celor doi pigmenți în glazura A, deoarece în cazul acesteia au fost semnalate probleme frecvente la colorarea cu acești pigmenți. Pigmenții au fost testați însă și în glazura B, cu urmărirea efectului adausului de ZnO. Condițiile de lucru aplicate la colorarea glazurii cu cei doi pigmenți au fost identice. Arderea s-a făcut la trei temperaturi:  $T_1=1160^{\circ}\text{C}$ ,  $T_2=1170^{\circ}\text{C}$  și  $T_3=1180^{\circ}\text{C}$ , cunoscut fiind că interacțiunea pigment-glazură este influențată pe lângă caracteristicile compoziționale și structurale ale acestora și de temperatură și de atmosfera din timpul arderii. Totodată au fost studiate și glazuri derivate de la cele două glazuri de bază A și B, prin adaos de calcit, wollastonit, sau ZnO. Aceste adaosuri s-au introdus la măcinare, odată cu pigmentul și au urmărit înțelegerea corelației dintre compoziția chimică a glazurii și stabilitatea chimică a pigmentului.

Notarea glazurilor obținute și proporția de adaosuri sunt prezentate în tabelul 35[125].

Tabelul 35. Natura și proporția adaosurilor practicate la glazurile A și B

Indicativ glazură	Adaosuri (%)			Observații asupra glazurilor arse la $1160^{\circ}\text{C}$
	Calcit	Wollastonit	ZnO	
A.a	-	-	-	Numai R.20 se comportă bine
A.b	3,2	-	-	Ambii pigmenți se comportă acceptabil
A.c	7,5	-	-	Ambii pigmenți se comportă foarte bine
A.d	-	6,6	-	Ambii pigmenți se comportă foarte bine
A.e	-	15,4	-	Ambii pigmenți se comportă foarte bine
A.f	-	-	5	Numai R.20 se comportă acceptabil
B.a	-	-	-	Ambii pigmenți se comportă foarte bine
B.f	-	-	7,5	Numai R.20 se comportă bine

*Observații asupra glazurilor arse la  $1160^{\circ}\text{C}$*

Probele arse la temperatura de  $1160^{\circ}\text{C}$  sunt prezentate în figura 80.

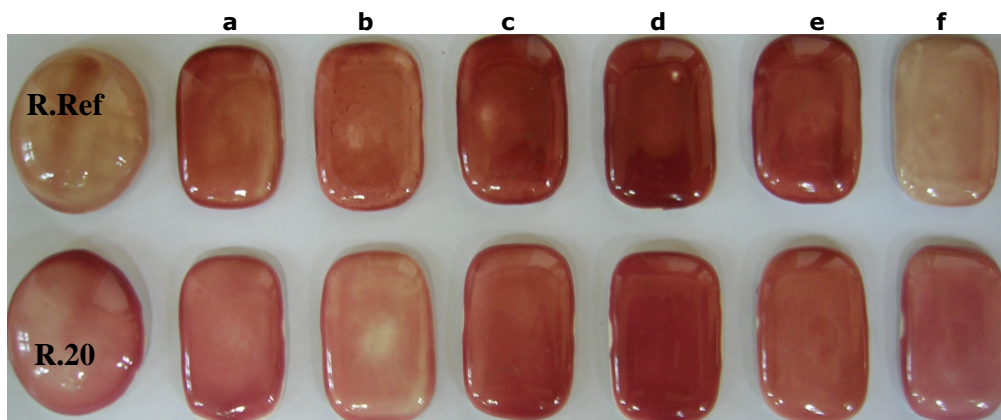


Fig. 80. Probele arse la temperatura de  $1160^{\circ}\text{C}$ .

În glazura de referință A.a (fără adaosuri suplimentare la măcinare) numai pigmentul R.20 se comportă bine, imprimând o culoare uniformă roz-roșiatic.

Pigmentul R.Ref prezintă un început de atac din partea glazurii, formând zone de culoare verde-gălbui.

**BUPT**

Adaosul de calcit (A.b și A.c) și mai ales de wollastonit (A.d și A.e) îmbunătățește mult comportarea pigmentilor; inclusiv pigmentul R.Ref conduce la glazuri de culoare roz-roșiatic intens și uniform. Efectul pozitiv al creșterii conținutului de CaO din glazură prin adaosul de calcit se poate explica prin efectul ionului comun  $\text{Ca}^{2+}$  cu cel din pigment. Rezultatul este chiar mai bun în cazul adaosului de wollastonit, când pe lângă CaO se introduce și  $\text{SiO}_2$  care crește vâscozitatea topiturii și compensează creșterea bazicității provocată de oxidul de calciu.

Adaosul de ZnO (A.f) înrăutățește comportarea pigmentilor; în timp ce glazura colorată cu pigmentul R.20 suferă doar o estompare a culorii, glazura colorată cu pigmentul R.Ref este de culoare verde-gălbui cu mici zone cu tentă roz.

În glazura de referință B.a ambii pigmenti se comportă foarte bine, imprimând culoare roșu intens.

Adaosul de ZnO (B.f) conduce la o glazură în care pigmentul R.Ref se comportă nesatisfăcător (zone de culoare verde-gălbui) în timp ce pigmentul R.20 încă se comportă bine.

*Observații asupra glazurilor arse la 1170°C*

Probele arse la temperatura de 1170°C sunt prezentate în figura 81.

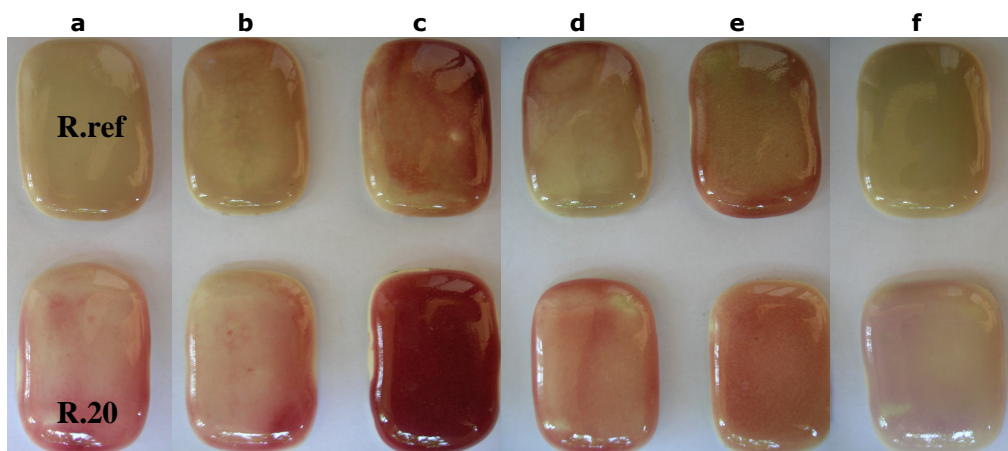


Fig. 81. Probele arse la temperatura de 1170°C.

La această temperatură s-a urmărit doar comportarea pigmentilor în glazurile derivate de la glazura de referință A. Din punct de vedere al topirii și întinderii glazurile încă se comportă bine.

Din punct de vedere al comportării pigmentilor, toate glazurile (A.a, A.b, A.c, A.d, A.e și A.f) se prezintă necorespunzător, în sensul că nu mai prezintă culoarea roz-roșiatic uniformă și intensă.

Gradul de alterare al pigmentilor este însă diferit: mai pronunțat pentru R.Ref și mai slab pentru R.20; este evident efectul pozitiv al adaosului de calcit, și mai ales de wollastonit, în sensul că aceste glazuri reflectă doar un început de degradare a pigmentului și apariție a culorii verde-gălbui.

*Observații asupra glazurilor arse la 1180°C*

Probele arse la temperatura de 1180°C sunt prezentate în figura 82.

**BUPT**



Fig. 82. Probele arse la temperatura de 1180°C.

Pe lângă faptul că glazurile prezintă un început de scurgere, ele arată clar o degradare avansată a pigmentului: culoarea predominantă este verde, atribuită cromoforului  $\text{Cr}^{3+}$  în matricea vitroasă. Doar în glazurile cu pigment R.20 și adaos de calcit și wollastonit se mai regăsesc zone de culoare roz-roșiatic.

În cazul glazurii B, în mod curent cei doi pigmenți testați prezintă o comportare mult mai bună decât în glazura A. Din tabelul 33 se observă că glazura B nu conține ZnO. În plus, dintre adausurile practicate la glazura A (tabelul 35) se distinge efectul negativ al ZnO. Pentru a obține o confirmare suplimentară privind efectul negativ al ZnO în compoziția glazurii, asupra comportării pigmentilor de malayait, s-a practicat un adaos de 7,5% ZnO și la glazura B. Glazurile obținute prin ardere la 1170°C, colorate cu cei doi pigmenți, sunt prezentate în figura 83.

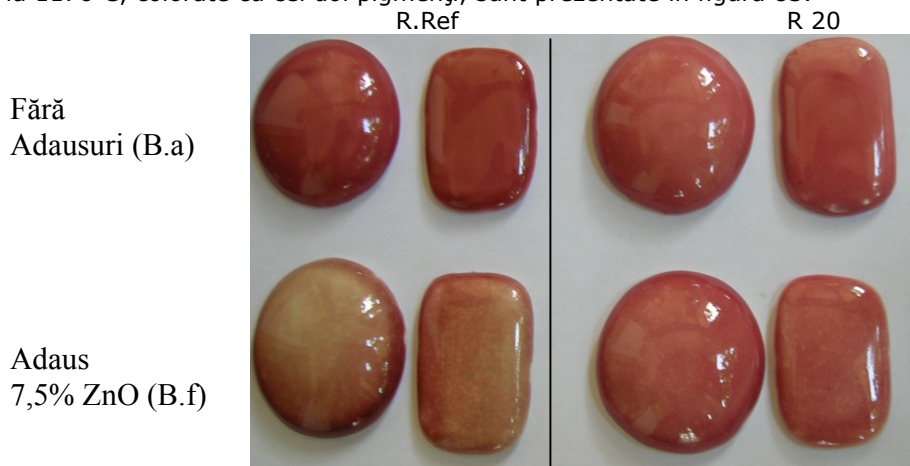


Fig. 83. Glazura B colorată cu R.Ref și R.20, arsă la 1170°C.

Se constată următoarele:

- în cazul pigmentului R.Ref adausul de ZnO 7,5% la măcinare conduce la o alterare a culorii.
- în cazul pigmentului R20 alterarea culorii este abia perceptibilă la adausul de ZnO.

Aceste rezultate reflectă rolul negativ al prezenței ZnO în compoziția glazurilor colorate cu pigmenți pe bază de malayait. O explicație posibilă a acestei comportări este interacțiunea dintre pigment și ZnO cu formarea cromitului de zinc (verde).

### IV.3. Concluzii

- Comportarea pigmentilor termorezistenți în colorarea glazurilor ceramice este influențată de tipul structural al pigmentului, compoziția chimică a glazurii și temperatura de ardere a acesteia.
  - În cazul pigmentilor care au la bază rețele cristaline foarte rezistente față de agresivitatea chimică a topiturilor, cum sunt cei cu structură de  $ZrSiO_4$  (galben -  $Pr^{4+}$  și albastru -  $V^{4+}$ ), precum și cei care generează aceeași culoare sub formă de pigment cât și sub formă de colorant ionic - cum sunt cei albaștri cu structură spinelică, comportarea în procesul de colorare este în general foarte bună;
  - În cazul pigmentilor care generează culoare esențial diferită față de cea pe care o imprimă cationul cromofor în matricea vitroasă, cum este cazul tipic al pigmentilor roz-roșu cu structură de sfen de staniu (malayait) și casiterit, comportarea în procesul de colorare este foarte sensibilă în funcție de compoziția chimică a glazurii și temperatura de ardere.
- Comportarea pigmentilor pe bază de malayait și casiterit în colorarea glazurilor de bază este condiționată și de compoziția chimică a acestora: prezența ZnO în aceste glazuri influențează defavorabil stabilitatea pigmentilor.
- Pentru pigmentii roz și vișinii cu structură de sfen de staniu și casiterit se poate obține o îmbunătățire a comportării lor în unele glazuri pentru faianță, prin creșterea conținutului de CaO și  $SiO_2$  în compoziția acestora (adaos de marmură sau wollastonit). Prezența respectiv creșterea conținutului de ZnO determină înrăutățirea comportării acestor pigmenți în glazurile studiate. Trebuie precizat că nu există foarte multe posibilități de acțiune asupra compoziției chimice a glazurii, datorită restricțiilor impuse de proprietățile tehnologice ale acestora (coeficient de dilatare, fuzibilitate, vâscozitate, tensiune superficială).
- Comportarea pigmentului R.20 la colorarea glazurilor pentru faianță este superioară unor pigmenți similari din import, în condițiile în care compozițiile fazale și culorile acestor pigmenți sunt identice. Aceasta reflectă condițiile specifice de sinteză (temperatură și mineralizator) care asigură o rețea cristalină cu ordonare avansată și reactivitate minimă.



## V. Glazuri decorative cristalizate

BUPT

### V.1. Obținerea unor glazuri decorative nefritate

În cadrul glazurilor decorative, primul loc este ocupat de glazurile cristalizate. Acestea constă dintr-o matrice vitroasă, în care sunt distribuite cristale bine dezvoltate, uneori vizibile chiar cu ochiul liber. Efecte decorative deosebite se obțin atunci când cristalele separate au habitus prismatic sau chiar acicular, cu formarea de „cuiburi” fibro-radiare. Prezența unor coloranți ionici în aceste glazuri intensifică efectele decorative, ca urmare a repartizării inegale a colorantului, între faza vitroasă și fazele cristaline.

Dintre glazurile cristalizate, larg răspândite sunt cele cu conținut de  $\text{TiO}_2$  și  $\text{ZnO}$  [1,11]. Fazele cristaline separate în aceste glazuri sunt: rutilul ( $\text{TiO}_2$ ) și willemitul ( $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Ambele minerale prezintă tendință de dezvoltare a unor cristale prismatice sau chiar aciculare (sistem tetragonal – pentru rutil, respectiv sistem trigonal – pentru willemit). Dezvoltarea unor cristale de formă și dimensiune potrivită, pentru a asigura efectul decorativ, este condiționată de utilizarea unor sisteme oxidice ale căror topituri prezintă în domeniul de subrăcire, o vâscozitate relativ redusă, pentru a facilita procesul de creștere a cristalelor [126].

Pe lângă o compoziție oxidică adecvată a topiturii, o influență hotărâtoare asupra proceselor de cristalizare are și viteza de răcire și grosimea stratului de glazură.

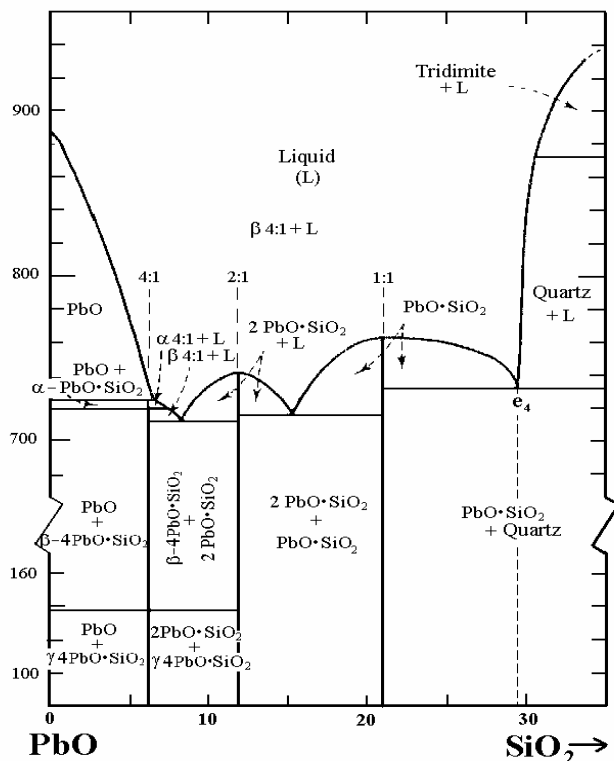
Scopul studiilor întreprinse l-a constituit elaborarea unor glazuri cristalizate pentru produse de faianță, cu temperaturi de ardere în jur de  $1150^\circ\text{C}$ ; s-a urmărit stabilirea conținutului optim de  $\text{TiO}_2$  și  $\text{ZnO}$ , a unei compoziții chimice a matricei vitroase care să favorizeze dezvoltarea fazelor cristaline și în același timp să asigure un bun acord glazură-ciob. În literatură [127] se arată posibilitatea obținerii unei glazuri cristalizate cu rețeta: 73,7% frită cu compoziția  $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ ; 10,5% feldspat potasic; 4,2% cuarț; 5,3%  $\text{ZnO}$ ; 5,8%  $\text{TiO}_2$  și 0,5% bentonită, cu temperatură de ardere  $1140\div 1180^\circ\text{C}$ .

Pe baza unor datelor din literatură privind sinteza unor silicați, prin intermediul reacțiilor de precipitare [128], inclusiv obținerea  $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$  și a unor glazuri pe baza acestuia [129], obiectivul propus a fost obținerea unor glazuri decorative silico-plumbo-alkaline nefritate, cu un conținut cât mai redus de  $\text{PbO}$ .

Din punct de vedere experimental, într-o primă etapă s-a obținut silicatul de plumb, pe baza reacției de precipitare care are loc la aducerea în contact a unei soluții de azotat de plumb cu o soluție de silicat de sodiu. Stoichiometria silicatlului de plumb s-a stabilit astfel încât să prezinte un efect fondant maxim, la un conținut minim de  $\text{PbO}$ ; aceste condiții sunt îndeplinite pentru compoziția  $e_4$  din diagrama de faze a sistemului  $\text{PbO}\text{-SiO}_2$  (figura 84) [73].



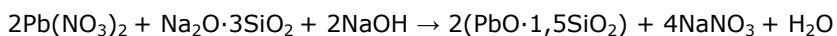
BUPT

Fig. 84. Diagrama de faze a sistemului PbO-SiO<sub>2</sub>.

Compoziția eutecticului e<sub>4</sub> este: 71% PbO și 29% SiO<sub>2</sub>, ceea ce înseamnă aproximativ stoechiometria PbO·1,5SiO<sub>2</sub>.

S-a folosit un silicat de sodiu granulat (Loba Feinchemie) cu stoechiometria Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub> și ca urmare a fost necesară o corecție de modul, prin adaos de NaOH, în vederea obținerii silicaturii de plumb cu modulul dorit (1,5). S-a folosit Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Reactivul București) și NaOH (Chemapol - Praha).

Reacția globală de obținere a silicaturii de plumb, prin precipitare, este următoarea [130]:



După dozare, Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub> s-a dizolvat, apoi s-a adăugat cantitatea corespunzătoare de NaOH; soluția obținută s-a adăugat treptat, sub agitare continuă, peste soluția de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Formarea precipitatului are loc practic instantaneu. Suspensia rezultată s-a încălzit la temperatura de 40÷50°C, timp de 30 minute, după care precipitatul s-a separat prin filtrare sub vid, s-a spălat și apoi s-a supus uscării la 150°C. În vederea utilizării acestui precipitat în rețetele pentru glazuri, s-a determinat pierderea la calcinare a acestuia, obținându-se 5,2 %. Compoziția fazală a precipitatului uscat și apoi calcat la 600°C timp de 1 oră s-a stabilit prin difracție RX.

În a doua etapă a determinărilor experimentale s-a trecut la utilizarea silicatului de plumb obținut, alături de feldspat de Căpuș, nisip cuarțos de Muștele Rece,  $TiO_2$ , ZnO și caolin S, pentru elaborarea unor glazuri. Măcinarea glazurilor s-a realizat în moara planetară cu bile (Pulverisette), timp de 5 minute, după care acestea au fost aplicate prin imersie, pe plăcuțe de faianță din masa S.C.FAIMAR S.A. Baia Mare. După uscare s-a trecut la stabilirea condițiilor de ardere a glazurilor. Arderea s-a făcut în cuptorul cu bare de SiC, urmată de răcire în cuptor până a doua zi. Gradul de cristalizare al glazurilor și habitusul cristalelor formate au fost urmărite în lumină reflectată utilizând un microscop L 2020A dotat cu cameră digitală. Natura fazelor cristaline prezente a fost stabilită prin difracție RX utilizând un difractometru DRON 3, radiația  $Cu_{K\alpha}$ .

Analiza fazală prin difracție RX (radiația  $Cu_{K\alpha}$ ) a precipitatului uscat a arătat că acesta este amorf. După calcinare la  $600^\circ C$  proba este relativ bine cristalizată; spectrul de difracție RX prezentat în figura 85 evidențiază o singură fază, și anume un ortosilicat de plumb ( $Pb_2SiO_4$ ) cu spectrul de difracție practic identic cu cel prezentat în fișa JCPDS nr. 30-723 [57], obținut pentru  $Pb_2SiO_4$  format prin cristalizare din sticlă - la  $500^\circ C$ , 24 de ore.

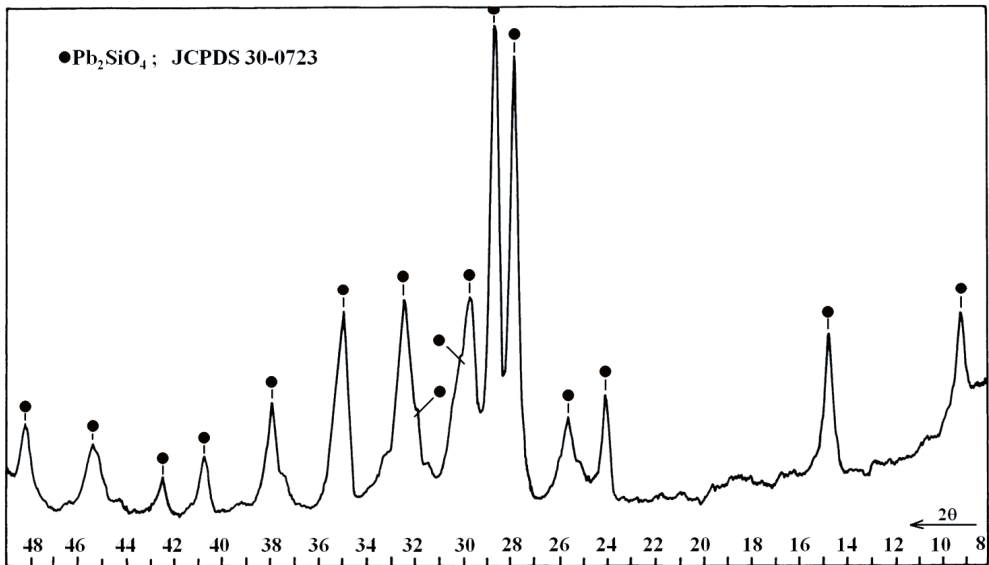


Fig. 85. Spectrul de difracție RX al precipitatului calcinat la  $600^\circ C$ .

Surplusul de  $SiO_2$ , nelegat sub forma ortosilicatului de plumb se află sub formă amorfă, intim amestecat cu acesta.

Rețetele pentru o parte dintre glazurile studiate [130] sunt prezentate în tabelele 34, 35, 36 și 37. Pentru calculul compoziției oxidice a glazurilor s-au folosit compozițiile chimice ale feldspatului, nisipului și wollastonitului (în % masă) prezentate în tabelul 38. În tabelul 39 sunt prezentate compozițiile oxidice (% mol) ale unora dintre glazurile studiate pentru care s-a calculat  $\alpha$  și respectiv pentru care s-au obținut rezultate bune.

Tabelul 34. Rețete ale glazurilor studiate.

Materia primă (%)	G.1	G.2	G.3	G.4	G.5	G.6	G.7	G.8	G.9	G.10
PbO·1,5SiO <sub>2</sub>	50	60	70	50	60	70	60	50	60	60
Feldspat	25	20	15	19	14	9	18	20	17	14,5
Nisip	24	19	14	30	25	20	16	19	17	14,5
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	5	10
Caolin S	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Wollastonit	-	-	-	-	-	-	5	10	-	-

Tabelul 35. Rețete ale glazurilor studiate (continuare).

Materia primă (%)	G.11	G.12	G.13	G.14	G.15	G.16	G.17	G.18	G.19	G.20
PbO·1,5SiO <sub>2</sub>	60	60	60	60	60	60	55	55	55	50
Feldspat	14,5	16,5	15,5	14	11,5	11,5	11,5	11,5	9	14
Nisip	14,5	16,5	15,5	13,5	11	11	11	11	8,5	13,5
ZnO	-	-	-	-	-	5	5	10	10	5
TiO <sub>2</sub>	10	6	8	10	10	10	10	6	6	10
Pigment 0,5ZnO·0,5CoO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Caolin S	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Wollastonit	-	-	-	-	5	-	5	-	5	5

Tabelul 36. Rețete ale glazurilor studiate (continuare).

Materia primă (%)	G.21	G.22	G.23	G.24	G.25	G.26	G.27	G.28	G.29	G.30
PbO·1,5SiO <sub>2</sub>	60	60	60	55	55	50	55	50	40	40
Feldspat	17	15	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	16,5	14
Nisip	17	14	11	11	11	11	11	11	16	13,5
ZnO	-	-	-	-	-	-	5	5	5	5
TiO <sub>2</sub>	-	-	10	10	10	10	10	10	10	10
Pigment	-	-	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Caolin S	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Wollastonit	-	-	-	5	-	5	-	5	5	5
BaO·4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	10	5	5	10	10	5	5	5	10

Tabelul 37. Rețete ale glazurilor studiate (continuare).

Materia primă (%)	G.31	G.32	G.33	G.34
PbO·1,5SiO <sub>2</sub>	50	45	40	35
Feldspat	11,5	11,5	11,5	11,5
Nisip	11	11	11	11
ZnO	5	5	5	5
TiO <sub>2</sub>	10	10	10	10
Pigment	1,5	1,5	1,5	1,5
Caolin S	1	1	1	1
Wollastonit	-	5	-	5
Frită	10	10	20	20

Tabelul 38. Compoziția oxidică a materiilor prime utilizate.

Materia primă	Compoziția oxidică (% masă)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P.C.
Feldspat Căpuș	70	16	0,2	-	6	4	1,20	0,5	2
Nisip Muntele Rece	99,2	0,2	0,025	0,05	-	-	0,50±0,10	-	-
Wollastonit	51,2	0,96	0,85	-	0,12	0,21	46,2	-	0,40
Caolin S	47,86	36,95	0,42	-	0,11	1,78	0,11	0,30	12,47

Tabelul 39. Compoziția oxidică a unora dintre glazurile studiate.

Glazura	% oxizi											
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	PbO	MgO	CaO	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	TiO <sub>2</sub>	CoO
G.2	50,58	3,61	0,049	2,00	42,75	0,100	0,34	-	-	-	9,5·10 <sup>-3</sup>	-
G.22	42,12	2,80	0,038	1,50	42,75	0,078	0,25	-	6,47	3,53	7·10 <sup>-3</sup>	0,31
G.27	35,25	3,08	0,030	1,15	39,19	0,060	0,19	5,34	3,23	1,77	10	0,31
G.28	36,38	3,08	0,070	1,15	35,63	0,060	2,50	5,34	3,23	1,77	10	0,31
G.31	36,26	3,08	0,030	1,15	41,69	0,060	0,19	5,34	1,50	-	10	0,31
G.34	36,95	3,08	0,070	1,15	37,05	0,060	3,00	5,34	3,00	-	10	0,31

Pe baza compoziției oxidice a unora dintre glazurile studiate și a valorilor prezentate în literatură pentru coeficienții oxizilor componenți [5,131] au fost calculate valorile coeficienților de dilatare termică pentru aceste glazuri, valori prezentate în tabelul 40:

Tabelul 40. Coeficienții de dilatare și tensiunile superficiale ale unora dintre glazurile studiate.

Glazura	<b>G.2</b>	<b>G.22</b>	<b>G.27</b>	<b>G.28</b>	<b>G.31</b>	<b>G.34</b>
Coeficientul de dilatare termică · 10 <sup>6</sup> (K <sup>-1</sup> )	5,60	5,82	5,48	5,46	5,47	5,53
Tensiunea superficială (mN/m)	248,26	221,65	245,05	254,90	245,50	256,70

Primele observații asupra probelor glazurate au condus la următoarele constatări:

- primele șase rețete (G.1 ÷ G.6) arată că pentru topirea corespunzătoare aceste glazuri necesită temperaturi de ardere între 1180°C (glazura G.4) și 1120°C (glazura G.3). Comportarea cea mai bună la topire o prezintă glazurile în care feldspatul și nisipul cuarțos se află în raport de masă apropiat de 1:1.

- la aplicarea glazurilor apare problema fisurării stratului de glazură la uscare, determinată de finețea ridicată a precipitatului (PbO·1,5SiO<sub>2</sub>) utilizat. Parțial, această problemă poate fi rezolvată acționând asupra condițiilor de precipitare (soluții diluate, fără încălzire prealabilă), astfel încât precipitatul să fie mai grosier.

- glazurile G.7 și G.8 arată că adaosul de wollastonit în rețetele acestora conduce la topituri mai fluide, astfel încât la 1150°C chiar și glazura G.8 (cu numai 50% PbO·1,5SiO<sub>2</sub>) prezintă o bună întindere.

- glazurile G.9, G.10, G.11, G.12 și G.13 au urmărit posibilitățile de obținere a glazurilor cristalizate prin adaos de ZnO (în G.9 și G.10), respectiv TiO<sub>2</sub> (G.11, G.12 și G.13). S-a constatat că ZnO singur, chiar în proporție de 10% nu conduce la glazuri cristalizate. În schimb, TiO<sub>2</sub> singur conduce la glazuri cristalizate, dar numai la concentrații de cel puțin 10%. Pentru 8% TiO<sub>2</sub> (glazura G.13) nu s-a observat vre-un proces de cristalizare.

- asocierea TiO<sub>2</sub> (10%) cu un pigment spinelic cu conținut de Co<sup>2+</sup> (0,5ZnO·0,5CoO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a condus la glazuri cristalizate (G.14 și G.15) care prezintă și un efect decorativ datorat repartiției neuniforme a cromoforului (Co<sup>2+</sup>) între matricea vitroasă și faza cristalină.

- glazura G.15, în a cărei rețetă s-a folosit și 5% wollastonit, arată un efect favorabil asupra dezvoltării cristalelor, atribuit efectului de reducere a vâscozității topiturii - manifestat de wollastonit.

- glazurile G.16 ÷ G.20 au urmărit găsirea unor compoziții optime din punct de vedere al proceselor de cristalizare, prin asocierea TiO<sub>2</sub> cu ZnO și eventual wollastonit: s-a constatat că prezența TiO<sub>2</sub> (10%) alături de ZnO (5% în G.17 și respectiv 10% în G.19) și de wollastonit conduce la glazurile cele mai intens cristalizate și mai ales cu cristale mai bine dezvoltate, dispuse atât în cuiburi fibro-radiare cât și sub formă de împâslituri. Reducerea conținutului de TiO<sub>2</sub> la 6% nu conduce la glazuri cristalizate, nici măcar prin asocierea cu ZnO și wollastonit.

- glazurile G.1 ÷ G.10 au prezentat un grad important de fisurare care reflectă lipsa acordului între coeficientul de dilatare al ciobului ( $\alpha_{ciob} = 5,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) și al glazurii ( $\alpha_{glazură\ G.2} = 5,60 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ). Acest neajuns s-a diminuat până la eliminare în cazul glazurilor cristalizate. Totuși, în timp au mai apărut fisuri și în aceste glazuri, ceea ce arată că se impune o îmbunătățire și a acestui acord.

- glazurile G.21 și G.22 au urmărit reducerea coeficientului de dilatare al glazurii și creșterea elasticității acesteia ( $\alpha_{glazură\ G.22} = 5,82 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) prin prezența B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, introdus sub forma unui borat de bariu sintetizat în acest scop. S-a constatat o îmbunătățire sensibilă a acordului, chiar dacă în timp și aceste glazuri au prezentat un grad slab de fisurare, coeficientul de dilatare al glazurilor fiind foarte apropiat de cel al ciobului, ori în general, acesta este necesar să aibă un coeficient de dilatare cu  $(0,5 \div 1) \cdot 10^{-6}$  mai mare decât cel al glazurii, astfel încât glazura să fie solicitată la compresiune. Nu trebuie uitat însă că ele sunt concepute nu pentru a fi folosite ca atare, ci ca bază de la care prin adaos de TiO<sub>2</sub>, ZnO și pigmenti adecvați se obțin glazuri cristalizate (ori adaosul de ZnO contribuie de asemenea la reducerea  $\alpha$ )

- glazurile G.23 ÷ G.28 au urmărit obținerea unor glazuri cristalizate cu conținut de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prin valorificarea rezultatelor obținute anterior; s-a constatat că se confirmă observațiile privind efectul pozitiv al asocierii TiO<sub>2</sub> (10%) cu ZnO (5%) și wollastonit (5%). Nu s-a evidențiat un efect negativ al B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asupra proceselor de cristalizare.

- Întrucât s-a constatat că efectul pozitiv al B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în ceea ce privește reducerea coeficientului de dilatare al glazurilor era diminuat de efectul de creștere al coeficientului de dilatare indus de BaO din BaO·4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizat, s-a încercat obținerea unor glazuri în care B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este introdus sub forma unei frite cu 15% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și 85% PbO·1,5SiO<sub>2</sub>. S-au obținut glazurile G.31 ÷ G.34 ale căror rețete sunt prezentate în tabelul 37.

- încercările de scădere a conținutului de PbO·1,5SiO<sub>2</sub> din rețetele glazurilor (G.29 și G.30) sub 50% au dovedit că se pot obține glazuri bine topite la 1170°C, dar gradul de cristalizare a fost redus și nu a asigurat obținerea efectului decorativ

dorit. Această dezvoltare slabă a cristalelor de rutil reflectă o vâscozitate prea ridicată a glazurilor în domeniul de subrăcire.

- valorile calculate ale tensiunilor superficiale confirmă efectul adaosului de wollastonit în sensul creșterii tensiunii superficiale (în glazurile G.28 și G.34), efect datorat conținutului de CaO.

Pentru o apreciere subiectivă a gradului de cristalizare al glazurilor obținute și a efectului decorativ, în figura 86 sunt prezentate o parte dintre acestea.



Fig.86. Unele dintre glazurile decorative cristalizate obținute.

Pentru urmărirea obiectivă a gradului de cristalizare și mai ales a habitusului cristalelor, glazurile au fost studiate microscopic în lumină reflectată. Imaginile prezentate în figura 87 reflectă prezența cristalelor de rutil ( $\text{TiO}_2$ ) de formă aciculară sau chiar prismatică, de dimensiuni ce ating 1-2 mm, dispuse în cuiburi fibro-radiare, dar și sub formă de împâslituri.

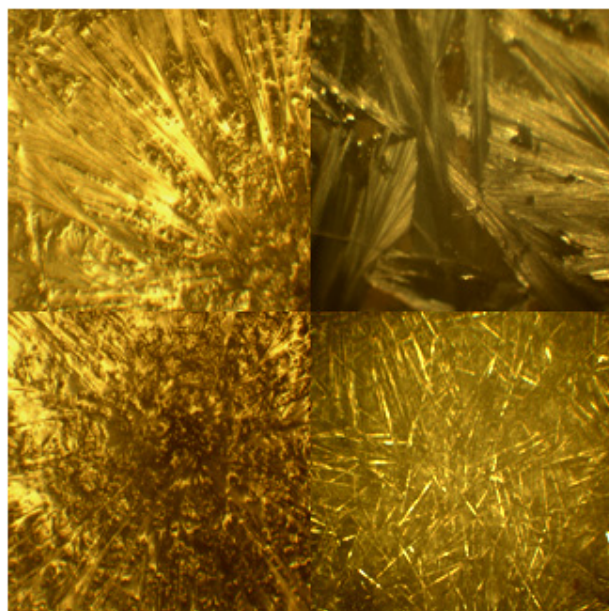


Fig. 87. Cristale de rutil ( $\text{TiO}_2$ ) de forma aciculară sau prismatică, dispuse în cuiburi fibro-radiare și sub formă de împâslituri. Imagini de M.O. în lumină reflectată, pe glazura G.28.

Pentru a dovedi natura fazelor cristaline s-a apelat la analiza prin difracție RX efectuată pe suprafața plăcuțelor glazurate. În figura 88 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale glazurilor G.27 și G.28 și de asemenea spectrul realizat pe frita obținută din glazura G.28, care a fost uscată, topită la 1250°C și apoi fritată.

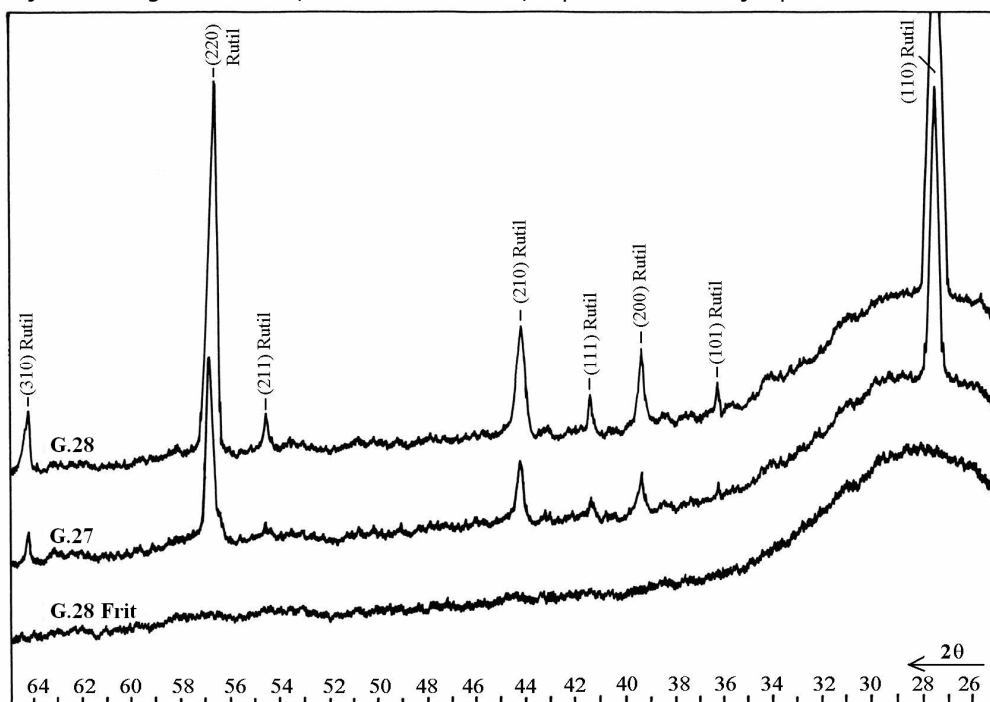


Fig. 88. Spectrele de difracție RX ale glazurilor G.27 și G.28, respectiv al fritei obținută din glazura G.28.

Se observă că frita obținută din G.42 este amorfă, în timp ce în glazurile G.42 și G.41 este prezentă aceeași fază cristalină, rutilul. Aceste spectre nu evidențiază prezența willemitei, ceea ce înseamnă că ZnO fie este inclus în matricea vitroasă, fie se găsește sub formă de willemite criptocristalin. Se remarcă însă o cristalizare mai avansată a rutilului în glazura G.42 – cu conținut de wollastonit, ceea ce confirmă observațiile anterioare privind efectul pozitiv al wollastonitului asupra proceselor de cristalizare.

În privința spectrului de difracție al rutilului prezent în aceste glazuri, trebuie remarcate unele diferențe ale intensității maximelor de difracție, în raport cu cele prezentate în fișa JCPDS nr. 21-1276 [57], și anume: maximul de difracție de la  $2\theta = 36,116^\circ$ , corespunzător planelor (101), cu  $I_{rel} = 50$  în fișa JCPDS, este foarte slab în spectrele acestor glazuri, în schimb maximele de la  $2\theta = 56,692^\circ$  ( $I_{rel} = 20$ ) și de la  $2\theta = 44,089^\circ$  ( $I_{rel} = 10$ ) sunt sensibil mai intense. Aceste diferențe se pot explica prin modul de realizare a spectrelor, pe glazuri – unde este prezent și un efect de orientare preferențială a cristalelor și în mod implicit a familiilor de plane reticulare, efect care în metoda difracției pe pulberi este eliminat.

Prezența fazei cristaline în glazura G.42 și lipsa acesteia în frita obținută din aceeași glazură confirmă faptul că regimul de răcire liberă a glazurilor în cuptor este suficient de lent pentru a conduce la glazuri cristalizate.

Studii separate pe frita G.42 au dovedit că procesul de cristalizare se desfășoară preponderent în intervalul de temperatură 750÷650°C

BUPT

## V.2. Studii cinetice ale proceselor de cristalizare a glazurilor decorative

Scopul determinărilor experimentale care fac obiectul prezentului subcapitol îl reprezintă studiul cinetic al procesului de cristalizare a rutilului în glazurile deja elaborate, în condiții ne-izoterme. Energiile aparente de activare au fost calculate prin metoda Kissinger [132,133,134,135,136]. Gradul de cristalizare al rutilului a fost analizat prin microscopie optică în lumină reflectată, iar natura fazelor cristaline a fost stabilită prin difracție RX.

Studiul cinetic al proceselor de cristalizare a fost efectuat pe glazurile G.27 și G.28, selectate pe baza efectului lor decorativ (rezultat în urma procesului de cristalizare) și care prezintă diferențe esențiale între proporția și caracteristicile fazei cristaline (formă și dimensiune).

Rețetele glazurilor studiate și compozițiile lor oxidice au fost prezentate în subcapitolul V.1., în tabelele 36, respectiv 39.

În scopul efectuării studiului cinetic, au fost prelevate probe din cele două glazuri, care după uscare au fost topite la 1250°C (în creuzete de alumina) și apoi frite prin răcire rapidă în apă. După măcinare în mojarul cu pistil, fritele obținute au fost supuse analizei termice (DTA) utilizând un instrument Shimadzu DTA 50. Atmosfera în care s-a lucrat a fost aerul, iar vitezele de încălzire testate în domeniul de temperaturi 25-800°C au fost de 2, 5, 10, 15, 20°C min<sup>-1</sup> [137]. Natura fazelor cristaline a fost stabilită cu ajutorul unui difractometru DRON 3, radiația Cu<sub>Kα</sub>. Gradul de cristalizare al probelor și habitusul cristalelor formate a fost urmărit în lumină reflectată, utilizând un microscop Guangzhou L 2020A cu cameră digitală.

Curbele DTA la cristalizare înregistrate pentru glazura G.27 la diferite viteze de încălzire sunt prezentate în figurile 89, 90 și 91.

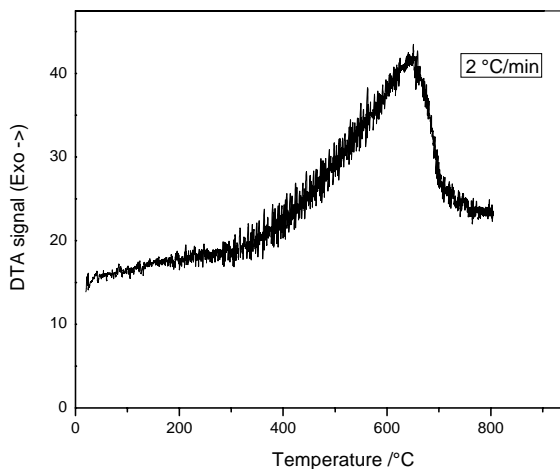


Fig. 89. Curba DTA pentru proba G.27, vitează de încălzire de 2°C/min.



BUPT

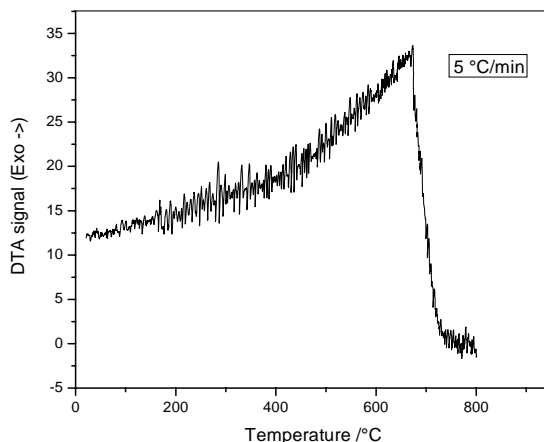


Fig. 90. Curba DTA pentru proba G.27, viteză de încălzire de 5°C/min.

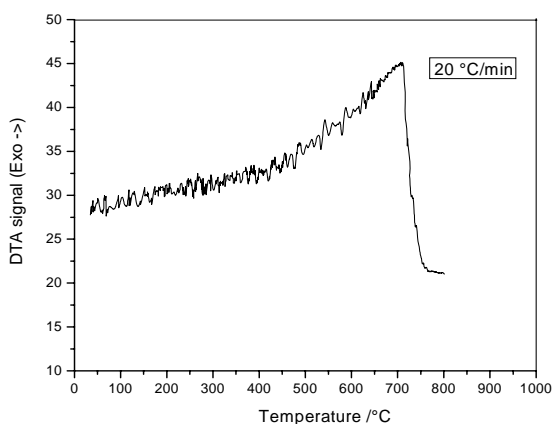


Fig. 91. Curba DTA pentru proba G.27, viteză de încălzire de 20°C/min.

Din figurile 89-91 se observă că pe curbele DTA, peste efectul exoterm principal se suprapune o structură fină de variații, mai pronunțată cu cât viteza de încălzire este mai redusă. Un comportament similar a fost explicat în literatură [138] prin contactul neuniform al probei pulverulente de analizat cu suportul aparatului, care influențează eficiența contactului termic și deci transferul de căldură. În mod particular, în cazul probelor analizate, faza cristalină (rutitul) reprezintă maximum 10% din masa probei, restul fiind fază vitroasă (în care se dezvoltă faza cristalină). Această situație concretă poate de asemenea influența eficiența transferului termic.

Temperaturile corespunzătoare vitezei maxime cu care se desfășoară procesul de cristalizare (temperaturile maximelor DTA) pentru diferite viteze de încălzire a probelor G.27 și G.28 sunt prezentate în tabelul 41 [137].

Tabelul 41. Temperatura maximelor DTA ( $T_p$ ) pentru diferite viteze de încălzire ( $\beta$ ), energiile aparente de activare ( $E_a$ ) și coeficienții de corelare ( $r^2$ ) pentru probele G.27 și G.28.

$\beta / ^\circ\text{C min}^{-1}$	G.27			G.28		
	$T_p / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$r^2$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$r^2$
2	651.87			620.80		
5	673.41			645.02		
10	692.24	296	0.99880	661.93	242	0.99805
15	700.12			674.11		
20	706.86			685.87		

#### Analiza Kissinger

Metoda Kissinger, numită și metoda vitezei maxime, permite calculul energiei de activare indiferent de ordinul de reacție, pe baza variației temperaturilor maximelor DTA cu viteza de încălzire sau răcire a probei [132,133]. Presupunând că temperatura maximului DTA este temperatura la care viteza procesului de cristalizare este maximă, iar ordinul de reacție rămâne același pe parcursul procesului, Kissinger a stabilit ecuația

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{RT_p} + \text{const.}$$

unde:  $\beta$  - viteza de încălzire;

$T_p$  - temperatura maximului DTA (la care procesul se desfășoară cu viteză maximă);

R - constanta generală a gazelor.

Energiile aparente de activare ( $E_a$ ) pentru procesele de cristalizare ale probelor G.27 și G.28 au fost calculate din panta funcției lineare  $\ln(\beta/T_p^2)$  funcție de  $1/T_p$ . Graficele obținute sunt prezentate în figura 92, iar valorile calculate ale energiilor aparente de activare sunt prezentate în tabelul 41.

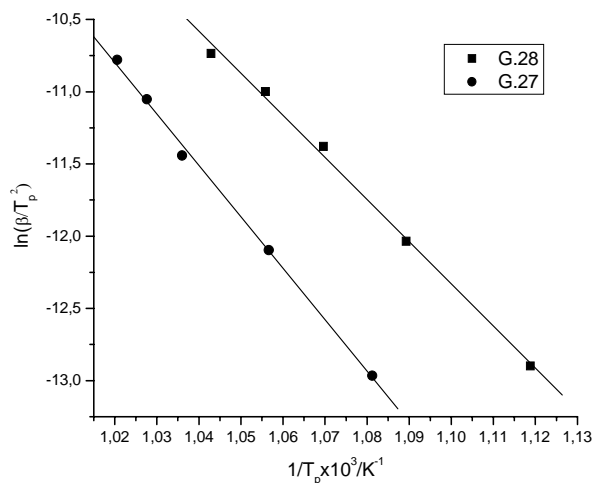


Fig. 92. Graficele  $\ln(\beta/T_p^2)$  funcție de  $1/T_p$  pentru glazurile G.27 și G.28.

După cum se observă, energia aparentă de activare este ușor mai mică în cazul glazurii G.28 decât în cazul G.27.

În figura 93 sunt prezentate glazurile G.27 și G.28 pentru o apreciere comparativă a gradului de cristalizare și a efectului decorativ obținut.



Fig. 93. Imagine comparativă a glazurilor G.27 și G.28

Gradul de cristalizare și în special habitusul cristalelor obținute a fost evaluat prin microscopie optică în lumină reflectată (figurile 94 și 95).

Imaginile prezentate arată clar prezența cristalelor aciculare sau chiar prismatice de rutil ( $\text{TiO}_2$ ) cu dimensiuni de până la 1-2 mm, împâslite (figura 94) sau dispuse sub formă de cuiburi fibro-radiare (figura 95).

Se poate observa cu ușurință că în glazura G.28 cristalele de rutil sunt mai dezvoltate decât în glazura G.27. Acest fapt se poate explica prin prezența wollastonitului în rețeta glazurii G.28, respectiv a  $\text{CaO}$  – care reduce vâscozitatea matricii vitroase favorizând astfel procesul de cristalizare. Această constatare este în perfect acord cu valoarea calculată a energiei de activare a procesului de cristalizare, care este mai mică în cazul glazurii G.28 ( $242 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) decât în cazul glazurii G.27 ( $296 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Compoziția fazală a celor două glazuri G.27 și G.28 a fost prezentată în figura 88 și arată că faza cristalină formată în cazul ambelor glazuri este rutilul. O privire comparativă a spectrelor RX ale celor două glazuri confirmă gradul de cristalizare mai accentuat în cazul G.28, prin intensitatea mai mare a maximelor corespunzătoare rutilului, pentru această glazură.

Totodată, prezența fazei cristaline urmărite în G.28 și lipsa acesteia în frita obținută din aceeași glazură confirmă faptul că viteza de răcire liberă în cuptor până a doua zi este suficient de mică pentru a permite apariția efectului decorativ prin cristalizarea rutilului.

BUPT

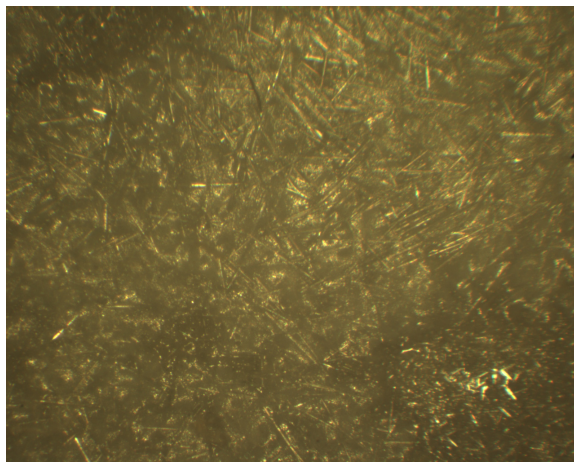


Fig. 94. Imaginea de microscopie optică a glazurii decorative cristalizate G.27, putere de mărire 10x.

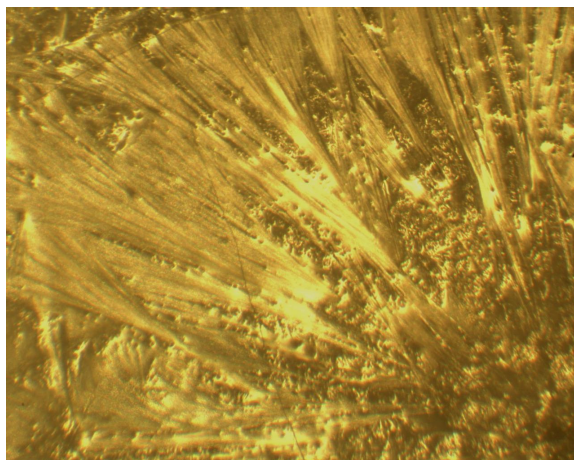


Fig. 95. Imaginea de microscopie optică a glazurii decorative cristalizate G.28, putere de mărire 10x.

### V.3. Concluzii

- Utilizarea silicatlui de plumb ( $\text{PbO} \cdot 1,5\text{SiO}_2$ ) sintetizat prin precipitare permite obținerea unor glazuri cristalizate, decorative, cu temperatură de ardere cuprinsă între  $1120 \div 1180^\circ\text{C}$ , în funcție de conținutul de silicat de plumb. Față de datele prezentate în literatură privind utilizarea unui silicat cu raport molar  $\text{PbO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ , silicatul utilizat, cu raport molar  $\text{PbO}:\text{SiO}_2 = 1:1,5$  permite obținerea glazurilor cu un conținut mai redus de  $\text{PbO}$ , atât datorită stoichiometriei propriuzise

a silicatului, cât și unui efect fondant mai bun care permite reducerea proporției de silicat din rețetă.

• Dezvoltarea cristalelor de rutil astfel încât să asigure efectul decorativ necesită un conținut de minim 10%  $\text{TiO}_2$  în rețetele glazurilor, precum și o compoziție a matricei vitroase care să determine o vâscozitate suficient de mică în domeniul de subrăcire ( $750 \div 650^\circ\text{C}$ ) pentru a favoriza procesul de creștere a cristalelor de rutil.

• Obținerea unor glazuri cristalizate cu efectul decorativ dorit necesită cel puțin 50-55% silicat de plumb ( $\text{PbO} \cdot 1,5\text{SiO}_2$ ) în rețetele studiate. Adăosul de 5-10% wollastonit facilitează procesele de cristalizare. Pentru reglarea acordului glazură-ciob un bun efect prezintă  $\text{ZnO}$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$  utilizat.

• Studiul cinetic al proceselor de cristalizare a glazurilor studiate, bazat pe înregistrarea curbelor DTA pentru diferite viteze de încălzire și utilizând metoda Kissinger, permite determinarea energiilor aparente de activare ale procesului de cristalizare a rutilului.

• Energia aparentă de activare a procesului de cristalizare a rutilului depinde de compoziția oxidică a matricei vitroase; conținutul mai ridicat de  $\text{CaO}$  în glazura G.28 determină scăderea vâscozității topiturii, favorizând astfel procesul de cristalizare a rutilului.

• Valoarea mai mică a energiei aparente de activare în cazul glazurii G.28 se reflectă în proporția mai ridicată de fază cristalină și în habitusul prismatic pronunțat al cristalelor de rutil, cu accentuarea efectului decorativ.

## VI. Concluzii generale

BUPT

Soluția cea mai practică de colorare a glazurilor ceramice, cu obținerea unor efecte estetice deosebite se bazează pe utilizarea pigmentilor termorezistenți, în care cromoforii sunt cationi ai elementelor tranziționale. Obținerea rezultatelor dorite presupune cunoașterea factorilor care influențează interacțiunea între glazura topită și pigment astfel încât să se poată acționa asupra compoziției glazurii și asupra caracteristicilor pigmentului, cu alegerea cuplului optim glazură-pigment.

Studiile întreprinse în cadrul tezei de doctorat sunt orientate spre aspecte esențiale ale compoziției și proprietăților glazurilor și ale pigmentilor termorezistenți, respectiv ale interacțiunilor glazură-pigment, cu scopul înțelegerii factorilor care influențează culoarea glazurilor ceramice cu cationi tranziționali.

Sunt parcurse succesiv următoarele faze:

- I. Studiul documentar sistematic și sintetic al aspectelor particulare privind compoziția, structura și proprietățile glazurilor ceramice.
- II. Caracterizarea pigmentilor termorezistenți, cu accent asupra factorilor care influențează culoarea acestora.
- III. Sinteza unor pigmenți termorezistenți cu conținut de crom.
- IV. Studiul interacțiunii glazură-pigment.
- V. Glazuri decorative cristalizate

În urma studiilor întreprinse se desprind următoarele concluzii principale:

- I.1. Glazurile colorate se pot obține pe trei căi principale: colorare ionică, colorare coloidală și respectiv colorarea cu ajutorul pigmentilor termorezistenți. Dintre acestea, cea mai utilizată și cu cele mai largi posibilități de diversificare este colorarea cu pigmenți termorezistenți.
- I.2. Obținerea culorilor dorite în cazul glazurilor colorate cu pigmenți termorezistenți presupune reducerea la minim a interacțiunii între topitura de glazură și pigment; deseori acest deziderat nu este ușor de atins. Diminuarea interacțiunii între glazură și pigment, respectiv dirijarea acesteia în sensul dorit presupune o foarte bună cunoaștere a corelației compoziție – proprietăți atât în cazul glazurii cât și al pigmentului, cu respectarea și exploatarea principiilor chimice de bază (interacțiunea acid-bază, interacțiunea lichid-solid, efectul combinat al vâscozității, tensiunii superficiale și bazicității unei topituri asupra interacțiunii lichid-solid).
- I.3. Posibilitățile de a acționa asupra compoziției chimice a glazurii în sensul diminuării interacțiunii dintre aceasta și pigment nu sunt foarte largi, deoarece realizarea unei glazuri destinată unei anumite mase ceramice date, cu temperatura de ardere impusă este condiționată de efectele fiecărui oxid asupra proprietăților glazurii în stare topită (fuzibilitate, vâscozitate, tensiune superficială), precum și în stare solidificată (acordul glazură-ciob).
- II.1. Culoarea compușilor cu cationi tranziționali în general și a pigmentilor termorezistenți în particular este determinată de: natura cationului tranzițional, cifra de oxidare, numărul de coordinare și intensitatea interacțiunilor electronice dintre electronii  $d$  ai cationului și electronii anionului poliedrului de coordinare.
- II.2. Culoarea compușilor cu cationi tranziționali este corelată cu spectrele electronice ale acestora. Spectrele au fost realizate pentru o gamă largă de compuși, utilizând aparatură variată (SPEKORD UV-VIS, SPEKOL 10 și Lambda

40) și tehnici variate: transmisie pentru soluții și secțiuni monocristaline, reflexie difuză pentru probele pulverulente de pigmenți. Merită subliniată concordanța deplină între spectrele realizate prin transmisie pe secțiuni monocristaline de rubin și spectrele realizate prin reflexie difuză pe probele de pigment – cu mențiunea că în cazul general al pigmentilor este utilizabilă doar tehnica prin reflexie difuză.

- II.3. Spectrele electronice ale pigmentilor studiați au făcut obiectul mai multor lucrări științifice publicate în țară sau străinătate, interpretarea acestora s-a făcut utilizând datele din literatură, dar adăugând și contribuții proprii privind tratarea sistematică și comparativă a corelației compoziție – structură – culoare. Aceste spectre reprezintă o bază de date foarte utilă pentru cei preocupați de domeniul pigmentilor termorezistenți.
- II.4. Pigmenții caracterizați acoperă o gamă largă de cromofori și tipuri de rețete cristaline, fiind tratați cromoforii cei mai interesanți din punct de vedere teoretic și practic, și anume:  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{Cr}^{4+}$ ),  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ , în coordineri diferite.
- În cazul cromoforului  $\text{Cr}^{3+}$  culoarea cea mai interesantă, dar și cea mai sensibilă este roz-roșu, obținută prin substituția  $\text{Al}^{3+}$  cu  $\text{Cr}^{3+}$  în rețele cristaline de corindon, spinel sau cordierit, astfel încât cationii de  $\text{Cr}^{3+}$  să fie supuși unei comprimări din partea celor 6 anioni ai poliedrului de coordinare, cu deplasarea pozițiilor benzilor de absorbție spre lungimi de undă mai mici decât în cazul  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . utilizarea unui spectrofotometru performant în trasarea spectrelor de reflexie a permis citirea cu precizie a poziției benzilor de absorbție pentru toate probele studiate.
  - În cazul cromoforului  $\text{Co}^{2+}$  au fost studiate trei tipuri de pigmenți: cu structură de olivin, în care culoarea este datorată coordinerii octaedrice [ $\text{Co}^{2+}\text{O}_6$ ], cu structură de spinel normal, în care culoarea albastră este datorată coordinerii tetraedrice [ $\text{Co}^{2+}\text{O}_4$ ] și cu structură de spinel invers (ortotitanatul de cobalt), în care culoarea este datorată prezenței cromoforului atât în coordinare tetraedrică [ $\text{Co}^{2+}\text{O}_4$ ], cât și octaedrică [ $\text{Co}^{2+}\text{O}_6$ ].
  - În cazul vanadiului au fost studiați pigmenți de culoare galbenă (structură de baddeleyit) în care cromoforul este  $\text{V}^{5+}$  și pigmenți de culoare albastră (cu structură de zircon) în care cromoforul este  $\text{V}^{4+}$ .
- II.5. Pentru elaborarea rațională a compozițiilor destinate obținerii pigmentilor doriți este subliniată importanța cunoașterii și valorificării relațiilor de izomorfie a rețelelor cristaline. Pe baza rezultatelor proprii, dar și a unor date din literatură, sunt exemplificate compoziții ale pigmentilor cu structură de: spinel, baddeleyit, zircon, malayait, perovskit.
- III.1. Studiile întreprinse în capitolul III se disting în primul rând prin faptul că s-au folosit deșeurile de piele cromată din industria pielăriei, ca sursă de crom în rețetele pentru fabricarea unor pigmenți termorezistenți. Rezultatele obținute arată că:
- Deșeurile de piele pot fi valorificate pentru introducerea cromului în compoziția unor pigmenți termorezistenți, fără a presupune o calcinare prealabilă a acestora – cu recuperarea cenușii reprezentate în special de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
  - Dificultățile privind înglobarea acestor deșeuri (voluminoase) în amestecurile de materii prime destinate obținerii pigmentilor termorezistenți precum și inconvenientele legate de pericolul de poluare în procesul de calcinare au fost depășite prin adaptări corespunzătoare ale parametrilor de lucru în faza de omogenizare, constând în utilizarea

unui exces de apă, astfel încât uscarea este precedată de un proces de fierbere care accelerează degradarea deșeurii cu obținerea unui amestec ușor friabil.

- Inconveniente legate de pericolul de poluare cu compuși volatili toxici în procesul de calcinare pot fi depășite prin introducerea amestecului de materii prime direct în cuptorul încălzit la temperaturi peste 800°C, când acesta se aprinde aproape instantaneu, având loc arderea componentelor organici.
  - Cenușa rezultată din arderea deșeurii, reprezentată de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , funcționează ca reactant în masa amestecului de materii prime, iar căldura eliberată la arderea componentelor organice din deșeu este valorificată direct în ansamblul bilanțului energetic al procesului.
- III.2. Dacă se ține cont de prezența proteinelor în deșeurile din piele, înseamnă că atunci când unii componenți ai amestecului de materii prime se introduc sub formă de azotați (de exemplu  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), o parte dintre procesele care au loc în timpul arderii sunt similare cu cele din sinteza compușilor oxidici prin metoda combustiei, ceea ce explică în bună măsură efectul pozitiv al acestor deșeuri.
- III.3. Pigmenții cu structură de malayait (sfen de staniu), obținuți prin introducerea cromoforului ( $\text{Cr}^{3+}$ ) în amestecul de materii prime sub formă de deșeuri din piele cromată prezintă calități cel puțin egale cu pigmenții obținuți utilizând surse clasice de crom. Comportarea pigmenților cu structură de malayait (obținuți prin utilizarea deșeurilor) în colorarea unor glazuri pentru faianță, atât transparente cât și opacizate, a dovedit o comportare foarte bună a acestora.
- III.4. Deșeurile de piele pot fi utilizate ca sursă de crom și în sinteza pigmenților cu structură spinelică; culoarea acestora se poate varia în limite largi, de la roz (când conțin un singur cromofor –  $\text{Cr}^{3+}$ ) la verde-albăstrui (când alături de crom conțin și  $\text{Co}^{2+}$ ) sau chiar la maro sau negru (când conțin mai mulți cromofori).
- III.5. Efectul pozitiv al introducerii cromoforului  $\text{Cr}^{3+}$  sub forma deșeurilor din piele se regăsește și în cazul sintezei pigmenților perovskitici: temperatura de 1200°C necesară obținerii acestor pigmenți cu utilizarea deșeurii este sensibil mai joasă decât în cazul sintezei acelorași pigmenți din materii prime clasice; această temperatură se apropie de cea la care acești pigmenți se pot obține prin metoda calcinării unor glioxilați de lantan, aluminiu și crom – mult mai costisitoare.
- IV.1. Referitor la comportarea pigmenților termorezistenți în colorarea glazurilor ceramice, rezultatele obținute conduc la diferențierea a două cazuri limită:
- În cazul pigmenților care au la bază rețele cristaline foarte rezistente față de agresivitatea chimică a topiturilor, cum sunt cei cu structură de  $\text{ZrSiO}_4$  (galben –  $\text{Pr}^{4+}$  și albastru –  $\text{V}^{4+}$ ), precum și cei care generează aceeași culoare sub formă de pigment cât și sub formă de colorant ionic – cum sunt cei albaștri cu structură spinelică, comportarea în procesul de colorare este în general foarte bună;
  - În cazul pigmenților care generează culoare esențial diferită față de cea pe care o imprimă cationul cromofor în matricea vitroasă, cum este cazul tipic al pigmenților roz-roșu cu structură de sfen de staniu (malayait) și casiterit, comportarea în procesul de colorare este foarte sensibilă în funcție de compoziția chimică a glazurii și temperatura de ardere.



- IV.2. Comportarea pigmentilor pe bază de malayait și casiterit în colorarea glazurilor de bază este condiționată și de compoziția chimică a acestora: prezența ZnO în aceste glazuri influențează defavorabil stabilitatea pigmentilor.
- IV.3. Pentru pigmentii roz și vișinii cu structură de sfen de staniu și casiterit se poate obține o îmbunătățire a comportării lor în unele glazuri pentru faianță, prin creșterea conținutului de CaO și SiO<sub>2</sub> în compoziția acestora (adaos de marmură sau wollastonit). Prezența respectiv creșterea conținutului de ZnO determină înrăutățirea comportării acestor pigmenti în glazurile studiate. Trebuie precizat că nu există foarte multe posibilități de acțiune asupra compoziției chimice a glazurii, datorită restricțiilor impuse de proprietățile tehnologice ale acestora (coeficient de dilatare, fuzibilitate, vâscozitate, tensiune superficială). Comportarea pigmentului R.20 la colorarea glazurilor pentru faianță este superioară unor pigmenti similari din import, în condițiile în care compozițiile fazale și culorile acestor pigmenti sunt identice. Aceasta reflectă condițiile specifice de sinteză (temperatură și mineralizator) care asigură o rețea cristalină cu ordonare avansată și reactivitate minimă.
- V.1. Pentru completarea gamei de glazuri cu efect decorativ au fost abordate și glazurile cristalizate. Contribuția originală adusă în cadrul acestui capitol constă în evitarea fritării unor glazuri plumbice prin utilizarea silicatului de plumb obținut prin reacția de precipitare dintre silicatul de sodiu și azotatul de plumb.
- V.2. Utilizarea silicatului de plumb (PbO·1,5SiO<sub>2</sub>) sintetizat prin precipitare permite obținerea unor glazuri cristalizate, decorative, cu temperatură de ardere cuprinsă între 1120÷1180°C, în funcție de conținutul de silicat de plumb. Față de datele prezentate în literatură privind utilizarea unui silicat cu raport molar PbO:SiO<sub>2</sub> = 1:1, silicatul utilizat, cu raport molar PbO:SiO<sub>2</sub> = 1:1,5 permite obținerea glazurilor cu un conținut mai redus de PbO, atât datorită stoichiometriei propriuzise a silicatului, cât și unui efect fondant mai bun care permite reducerea proporției de silicat din rețetă.
- V.3. Dezvoltarea cristalelor de rutil astfel încât să asigure efectul decorativ necesită un conținut de minim 10% TiO<sub>2</sub> în rețetele glazurilor, precum și o compoziție a matricei vitroase care să determine o vâscozitate suficient de mică în domeniul de subrăcire (750÷650°C) pentru a favoriza procesul de creștere a cristalelor de rutil.
- V.4. Obținerea unor glazuri cristalizate cu efectul decorativ dorit necesită cel puțin 50-55% silicat de plumb (PbO·1,5SiO<sub>2</sub>) în rețetele studiate. Adaosul de 5-10% wollastonit facilitează procesele de cristalizare. Pentru reglarea acordului glazură-ciob un bun efect prezintă ZnO și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizat.
- V.5. Studiul cinetic al proceselor de cristalizare a glazurilor studiate, bazat pe înregistrarea curbelor DTA pentru diferite viteze de încălzire și utilizând metoda Kissinger, permite determinarea energiilor aparente de activare ale procesului de cristalizare a rutilului.
- V.6. Energia aparentă de activare a procesului de cristalizare a rutilului depinde de compoziția oxidică a matricei vitroase; conținutul mai ridicat de CaO în glazura G.28 determină scăderea vâscozității topiturii, favorizând astfel procesul de cristalizare a rutilului.
- V.7. Valoarea mai mică a energiei aparente de activare în cazul glazurii G.28 se reflectă în proporția mai ridicată de fază cristalină și în habitusul prismatic pronunțat al cristalelor de rutil, cu accentuarea efectului decorativ.

Rezultatele cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat fac obiectul unui număr de 21 lucrări publicate în țară sau străinătate, dintre care 5 în reviste cotate I.S.I.

BUPT

## Bibliografie

### BUPT

1. Stefanov S., Batschwarov S., *Ceramic Glazes, Chemistry, Technology and Practical Application With 1400 Glaze Formulae*, Bauverlag GmbH, Wiesbaden u. Berlin, 1988.
2. Norton F.H., *Fine Ceramics, Technology and Applications*, McGraw-Hill, New York, 1970.
3. Stefanov S., *Ceramic Glazes and Frits, Ceramic Monographs – Handbook of Ceramics*, Verlag Schmid GmbH, Freiburg i. Brg., Deutschland, Supplement to InterCeram 34, 1985.
4. Scholze H., *Glasuren, Handbuch der Keramik*, Gruppe III L, Verlag Schmid GmbH, Freiburg i. Brg., Germany, 1972.
5. Cahn, R.W., Haasen P., Kramer E.J., *Materials Science and Technology*, vol.9, Glasses & Amorphous Materials volume editor Zarzycki J., VCH Weinheim, 1991.
6. Richerson W., David D., *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
7. Villa C.E., Dinger D.R., Funk J.E., *A Spreadsheet Program to Predict Glaze Compositions I*, InterCeram, vol. 46, nr.5, 1997
8. Firatli A.C., Mallinckrodt D.v., Widjojo H., *Rechnergestützte Glasurenentwicklung*, Keramische Zeitschrift, 32 Jahrgang, nr.12, 1980.
9. Lengersdorff M., *Praktische Berechnungen von Massen und Glasuren*, Sprechsaal-Verlag, Coburg, 2. Auflage, 1965.
10. F.C. Kracek, *Study on Alkali Silicates*, Year Book, Carnegie Inst. Washington, 61-65, 1933, citat în National Institute of Standards and Technology & American Ceramic Society NIST Standard Reference Database 31 – Phase Equilibria Diagrams Database, version 2.1
11. Matthes W.E., *Keramische Glasuren: ein Handbuch mit über 1100 Rezepten; mit Erläuterungen und Formeln*, Augustus Verlag, 1997.
12. Appen A., *Chemie des Glases*, Verlag Chemie Leningrad, 1974, citat în S. Stefanov, S. Batschwarov, *Ceramic Glazes, Chemistry, Technology and Practical Application with 1400 Glaze Formulae*, Bauverlag GmbH, Wiesbaden u. Berlin, 1988.
13. Munier P., *Technologie des faïences*, Ed. Gauthier Villars, Paris, 1957
14. Singer F., Singer Sonja, *Industrial Ceramics*, Chapman & Hall Ltd., London, 1963.
15. Teuchert K., *Silikat Journal*, nr. 9, 1968.
16. Schultze W., *Farbenlehre und Farbenmessung*, Springer Verlag, Berlin 1975.
17. Kittel H., *Pigmente. Herstellung, Eigenschaften, Anwendung*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH., Stuttgart, 1960.
18. Pascal P., *Traité de Chimie Minérale*, Tom 18, Ed. Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1956.
19. Weyl W.A., *Coloured Glasses*, Dawson of Pall Mall, London, 1959.
20. Weyl W.A., *Coloured Glasses*, Published by Society of Glass Technology "Thornton", Sheffield, 1986.
21. Eppler R.A., *Zirconia - Based Color for Ceramic Glazes*, American Ceramic Society Bulletin, vol. 56, nr. 2p. 213, 1977.
22. Seabright S.A., *Ceramic Pigments*, U. S. Patent nr. 1, 441, 447, 11 mai, 1948.
23. Eppler R.A., *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940, Weinheim, vol A5, 1986, p. 545.
24. Speer D., *Dissertation Synthese neuer glasur-stabiler anorganischer farbkörper*, Universität Hannover, 1987.

25. Budnicov P. P., Berejnoi A. S., Bulavin I. A., Grissk B. M., Kukolev G. V., Poluboiarihov D. N., *Tehnologia produselor ceramice și refractare*, Ed. Tehnică, București, 1960.
26. Tcheichvili L., Weyl W. A., *The synthesis of ceramic pigments*, Glass Industry, nr.3 (martie), 1963, p. 145.
27. Păcurariu C., Lazău I., **Lazău R.I.**, *Considerații privind corelația între structura, spectrele electronice și culoarea unor compuși oxidici ai cromului*, Revista de Chimie, vol. 51, nr. 11, 2000, p. 821.
28. Drăgulescu C., Petrovici E., *Introducere în chimia anorganică modernă*, Ed. Facla, Timișoara, 1973, p. 329.
29. Lazău I., Cor D., **Lazău R. I.**, Păcurariu C., Bartiș T., *Factors that influence the color of the compounds containing transitional ions*, Chem. Bull. POLITEHNICA Univ (Timișoara), vol. 45, nr. 2, 2000, p. 219.
30. Marcu G., *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Academiei Române, București, 1984.
31. Brezeanu M., Spacu P., *Chimia combinațiilor complexe*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974.
32. Shriver E. F., Atkins W., Langford C.H., *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1990.
33. Lever A.B.P., *Electronaia spectroscopia neorganicerkih soedinenii*, Moskva "Mir", 1987.
34. Figgis B.N., *Introduction to Ligand Fields*, Wiley, New York, 1966.
35. <http://www.chem.vt.edu/confchem/1999/b/lancashire/TSintro.html>
36. Becherescu D., Lazău I., Gașpar D., Martin O., *Brevet nr. 105155, 1994.*
37. Păcurariu C., Lazău I., Ștefănescu M., **Lazău R.I.**, *Studiul formării uvarovitului prin metoda sol-gel*, Materiale de Construcții, vol. 31, nr. 1, 2001, p. 9.
38. Lazău I. - *Sinteza unor pigmenți ceramici în sistemul ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu adaos de diverși oxizi cromofori*, Materiale de Construcții, vol. 23, nr. 4, 1993, p. 281.
39. Lazău I., Păcurariu C., Jurca R. M., *Sinteza cordieritului și a unor pigmenți cu structură de cordierit prin metoda sol-gel*, Materiale de Construcții, vol. 29, nr. 2, 1999, p. 85.
40. Pirkov V. P., Cerepanina L. I., Denisov A. N., Bizir L. A., Soldatova G. M., *Kermiceskie pigmenti tipa cordierita*, Stekloi i keramika, nr. 5, 1981, p.22.
41. Lazău I., Jurca R.M., Martin O., *Utilizarea hidrosilicatului de calciu de precipitare în obținerea unor pigmenți ceramici*, Materiale de Construcții, vol. 20, nr. 4, 1990, p.223.
42. Rotsche I., Schroder R., Reichel I., *Untersuchungen an Farbkörper auf der Basis SnO<sub>2</sub> für die Keramische Industrie*, Silikattechnik, nr.10, 1985, p. 316.
43. Kanaoka Shigeto, Kato Ikno, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, nr.5, 1986, p.457.
44. Lopez E., Monzonis G. C., Navarro J., *American Ceramic Society Bulletin*, nr.12, 1984, p.1492.
45. Baldi G., Dolen N., *Synthesis of a new class of red pigments based on perovskite type lattice A<sub>x</sub>B<sub>(2-x-y)</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>3</sub> for use in body stain and high temperature glazes. Effect of Cr<sup>3+</sup> and metal a on the colour of ceramic pigment*, Materials Engineering, nr.2, 1999, p.151.
46. Morosin B., *Acta Crystallographica*, B, vol.28, part. 6, 1972, p.1899.
47. Brezeanu M., Patron L., Andruh M., *Combinații complexe polinucleare și aplicațiile lor*, Ed. Academiei Române, București, 1986.
48. Alarcon J., Escribano P., Gargallo L, J., *Br. Ceram. Trans. J.*, 83, 1984, p. 81.

49. Glerup J., Monsted O., Schaffer C.E., *Inorganic Chemistry*, vol. 15, nr.6, 1976, p.1399.
50. Orgel L.E., *Ion Compression and the Colour of Ruby*, *Nature*, vol.179, June 29, 1957, p. 1348. **BUPT**
51. Arlett R.H., *Behavior of Chromium in the System  $MgAl_2O_4-Al_2O_3$* , *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 45, nr.11, 1962, p. 523.
52. Murdoch J. B., *Illumination Engineering From Edison's Lamp to the Laser*, Macmillan Publishing Company, New York, 1985.
53. Pcurariu C., Lazău I., Birzescu M., Becherescu D., Adămuț C., *Materiale de Construcții*, vol. 24, nr. 3, 1994, p. 194.
54. Păcurariu C., Lazău I., Becherescu D., Boboș I., *Revue Roumain de Chimie*, vol. 42, nr. 6, 1997, 447.
55. Păcurariu C., Lazău I., Jurca M., Becherescu D., *Comparative Study Concerning the Synthesis of Certain Oxide Compounds in the Systems  $MO-TiO_2$  and  $MO-SiO_2$  by Different Methods*, *Materials Engineering*, vol. 10, nr. 2, 1999, p. 139.
56. Lazău I., Păcurariu C., Becherescu D., *Aspects Regarding the Formation of the Spinel Phase in the  $MeO-Al_2O_3$  and  $MeO-TiO_2$  Systems*, *Euro Ceramics V*, Versailles, France, vol. 132-136, 1997, p. 65.
57. \*\*\*\*The Powder Diffraction File, JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction Data, 1997.
58. Greenwood N. N., Earnshaw A., *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
59. Păcurariu C., Lazău I., Davidescu C., **Lazău R.I.**, *Correlation Between the Color, the Structure and the Electronic Spectra of Some Cobalt Compounds*, *Solid State Chemistry*, septembrie 3-8, Praga, 2000, p.307.
60. Lazău I., Păcurariu C., **Lazău R.I.**, *Study of the Specific Features Regarding the Formation of the Spinel Phases in the  $CoO-Co_2O_3-Al_2O_3$  System*, *Inter-ceram*, vol. 51, nr. 4, 2002, p. 266.
61. Becherescu D., Cristea V., Marx F., Menessy I., Winter F., *Metode fizice în chimia silicaților*, Editura științifică și enciclopedică, București, 1977.
62. Eppler R.A., *Inverse Spinel Pigments*, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 66, nr.11, 1983, p. 794.
63. Spacu P., Stan M., Gheorghiu C., Brezeanu M., *Tratat de Chimie Anorganică*, Vol. III, Ed. Tehnică, București, 1978.
64. Lazău I., Păcurariu C., **Lazău R.I.**, Cor D, *Considerations Concerning The Correlation Between The Structure, The Electronic Spectra And The Color Of Some Vanadium Compounds*, Conferința Jubiliară a Societății Române de Ceramică, București, 22 iunie, 2001, p. 18.
65. Păcurariu C., Lazău I., **Lazău R.I.**, *Thermoresistant Pigments Containing Vanadium. Composition - Synthesis Conditions - Structure - Color Correlations*, Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Ceramic Congress, Vol. 34 "Science For New Technology Of Silicate Ceramics" CIMTEC 2002, Florence, Italy, July 14-18, p. 69.
66. Tcheichvili L., Weyl W.A., *The synthesis of ceramic pigments*, *The Glass Industry*, April, 1963, p. 208.
67. Weyl W.A., *U.S. Patent*, 2875986, 1959.
68. Lever A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
69. Demiray T., Nath D.K., Hummel F.A., *Zircon-Vanadium blue pigment*, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, nr.1, 1970, p.1.

70. Lazău I., Păcurariu C., **Lazău R.I.**, *Relațiile de izomorfie – baza teoretică de elaborarea rațională a compozițiilor oxidice*, Revista Română de Materiale, vol. 35, nr. 3, 2005, p. 194.
71. Solacolu Ș., *Chimia fizică a silicaților tehnici*, Ed. Tehnică, București, 1968.
72. Becherescu D., Cristea V., Marx F., Menessy I., Winter F., *Chimia stării solide*, vol. 1, Ed. Științifică și enciclopedică, București, 1983.
73. Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F., *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society, Columbus-Ohio, 1964.
74. Becherescu D., Cristea V., Menessy I., Winter F., *Chimia stării solide*, vol. 2, Ed. Științifică și enciclopedică, București, 1987.
75. Lazău I., Păcurariu C., Ecsedi Z., Ianoș R., *Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici*, Editura Politehnică, Timișoara, 2006.
76. Lazău I., Păcurariu C., Jurca R.M., Ștefănescu M., *Considerații privind sinteza unor pigmenți spinelici în sistemul  $ZnO-Fe_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3$* , Conferința de Chimie și Inginerie Chimică, București, 1997.
77. \*\*\* National Institute of Standards and Technology & American Ceramic Society, *Phase Equilibria Diagrams database*, Version 2.1, Ohio 1994.
78. Păcurariu C., Bîrzescu M., Lazău I., Brezeanu M., Becherescu D., *Spinel Pigments in the  $ZnO-CoO-NiO-Al_2O_3$  System Prepared by the Thermal Conversion of Complex Heteropolinuclear Combinations*, Materials engineering 2000, vol.11, nr.2 p. 129.
79. Păcurariu C., Lazău I., Becherescu D., **Lazău R. I.**, *Spinel Pigments in the  $ZnO-CoO-NiO-Cr_2O_3$  System*, Materials engineering 2003, vol.14, nr.1 p. 97.
80. Păcurariu C., Ștefănescu M., Lazău I., Bîrzescu M., *Spinel Pigments in the  $ZnO-CoO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  System Prepared From Organometallic Precursors*, Key Engineering Materials, TRANS TECH PUBLICATIONS, Switzerland, vol. 132-136, 1997, p.113.
81. Filipova E.A., Glebîceva A. I., Bizir L.A., Kazakova N.N., *Ceramic Pigments on Tin-Sphene Basis, with Zinc Content*, Steklo i keramika, nr. 7, 1983, p. 23
82. Glebîceva A. I., Kazakova N.N, Bizir L.A, Filipova E.A., *Patent URSS*, 1291561/1987.
83. Winchell A.N., Winchell H., *Opticeskie Svoistva Iskussvennih Mineralov*, Izd. „Mir”, Moskva, 1967
84. Navarrete E. Lopez, Caballero A., Orera V.M., Lázaro F.J., Ocaña M., *Oxidation State and Localization of Chromium Ions in Cr-Doped Cassiterite and Cr-Doped Malayaite*, Acta Materialia, vol. 51, issue 8, 7 May, 2003, p. 2371
85. Heyns M. Anton, Harden Peter M., *Evidence for the existence of Cr(IV) in chromium-doped malayaite  $Cr^{4+}:CaSnSiO_5$ ; a resonance Raman Study*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 60, issue 2, February 1999, p. 277.
86. Ishida Shingo, Kanaoka Shigeto, Kato Ikuo, Hayashi Masahiko, *Chemical state of chromium in tin-sphene*, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 94, no.5, 1986, p. 457
87. Pavlov R.S, Marzá V.B., Carda JB, *Electronic Absorbtion Spectroscopy and Colour of Chromium-Doped Solids*, Journal of Materials Chemistry, vol. 12, nr. 9, 2002, p. 2825.
88. **Lazău R.I.**, Becherescu D., Păcurariu C., Ianoș R., Kovacs G., *Using the Wastes From Leather Industry as Chromium Source for Ceramic Pigments*, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials ISIEM, October 18-21, Eindhoven, Olanda, 2004, p.7.

89. Androulakis J., Katsarakis N., Giapintzakis J., Vouroutzis N., Pavlidou E., Chrissafis K., Polychroniadis E. K., Perdikatsis V., *La<sup>3+</sup>Sr<sup>2+</sup>Mn<sup>4+</sup>Co<sup>3+</sup>O<sub>6</sub> A New Cubic Double Perovskite Oxide*, Journal of Solid State Chemistry, nr. 173, 2003, p. 350.
90. Jianjun Guo, Hui Lou, Yinghong Zhu, Xiaoming Zheng, *La-Based Perovskite Precursors Preparation and its Catalytic Activity for CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub>*, Materials Letters, vol. 57, nr.28, 2003, p. 4450.
91. Zanetti S.M., Santiago E.I., Bulhões L.O.S., Varela J.A., Leite E.R., Longo E., *Preparation and Characterization of Nanosized SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Powder by the Combustion Synthesis*, Materials Letters, vol. 57, 2003, 2812.
92. Ken Hirota, Miyako Io, Hiroshi Hatta, Masaru Yoshinaka, Osamu Yamaguchi, *Formation, Sintering, and Electrical Conductivity of Perovskite Sm(Cr<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.23) Prepared by the Hydrazine Method*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 174, 2003, p. 80.
93. Sundar Manoharam S., Patil K.C., *Combustion Route to Fine Particle Perovskite oxides*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 102, Issue 1, January 1993, p. 267.
94. Fuentes F.A., Garza-Garcia M., Escalante-Garcia J.I., Mendoza-Suarez G., K. Boulahya, U. Amador, *Synthesis and Structural Characterization of Ba(Ln<sup>III</sup><sub>2/3</sub>B<sup>VI</sup><sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> (Ln<sup>III</sup>=Dy, Gd and Sm; B<sup>VI</sup>=Mo or W) Complex Perovskites*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 175, 2003, p. 299.
95. Antony A.S., Nagaraja K.S., Reddy G.L.N., Sreedharam O.M., *A Polymeric Gel Cum Auto Combustion Method for the Lower Temperature Synthesis of SrR<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (R = Y, La, Sm, Eu, Gd, Er or Yb)*, Materials Letters, vol. 51, issue 5, 2001, p. 414.
96. James J., Kumar O.B.S., Senthil Kumar S., Prabhakar Rao P., Nair K.V.O., *Nanoparticles of Ba<sub>2</sub>MsnO<sub>6-x</sub> (M=Ce, La and Nd; x=0 or 0.5): a New Group of Complex Perovskite Oxides*, Materials Letters, vol. 57, issues 22-23, 2003, p. 3641
97. Fuentes F. A., Hernandez-Ibarra O., Mendoza-Suarez G., Escalante-Garcia J.I., Khalid Boulahya, Amador U., *Structural Analysis of Several W(VI) and Mo(VI) Complex Perovskites Prepared by the Polymeric Precursors Method*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 173, issue 2, 2003, p. 317.
98. Fernandes J.D.G., Melo D.M.A., Zinner L.B., Salustiano C.M., Silva Z.R., Martinelli A.E., Cerqueira M., Junior Alves M., Longo E., Bernardi M.I.B., *Low-Temperature Synthesis of Single-Phase Crystalline LaNiO<sub>3</sub> Perovskite via Pechini Method*, Materials Letters, vol. 53, issues 1-2, 2002, p. 122.
99. Monros G., *Recent Advances in The Research for New Ceramic Pigments*, CIMTEC 2002 -10<sup>th</sup> International Ceramics Congress International Symposium, „Science for new Technology of Silicate Ceramics” , Advances in Science and Technology vol.34, Florence, Italy, July 14-18, 2002, p. 255
100. Olazcuaga R., *Sur de Nouveaux Pigments Rouges de Type Perovskite stable à Haute Temperature*, Revue de Chimie Minerale, vol. 21, 1984, p. 221.
101. Lazău I., Apetrii C., **Lazău R.I.**, C. Păcurariu, Cor D., *Thermoresistant Pigments With Perovskite Structure*, Romanian Journal of Materials, vol. 33, nr. 1, 2003, p.3.
102. **Lazău R.I.**, Păcurariu C., Cor D., Bartiș T., Parascanu I., *Red Pigments With Perovskite Structure*, Proceedings at 9<sup>th</sup> Conference on Science and Engineering of Oxide Materials, CONSILOX, Sighișoara, 8-10 sept. 2004, p. 78.



103. **Lazău R.I.**, *Raport de cercetare Grant Td*, tema: SUDII ASUPRA PARAMETRILOR CARE INFLUENȚEAZĂ CULOAREA GLAZURILOR CERAMICE CU IONI TRANZITIONALI, cod CNC SIS 42, finanțat de Ministerul Educației și Cercetării, 2006.
104. F. J. Berry, N. Constantini, L.E. Smart, *Recovery and Reuse of Chromium from Leather Shavings: Formation of Chromium-containing Ceramic Pigments*, The Department of Chemistry, The Open University, Walton Hall, Milton Keynes MK7 6AA, United Kingdom, 2000.
105. F. Vitan, *Instalații pentru tratarea apelor din industria de prelucrare a pieilor*, [http://www.vitan.florin.go.ro/Cursuri\\_pentru\\_studenti.htm](http://www.vitan.florin.go.ro/Cursuri_pentru_studenti.htm)
106. **Lazău R.I.**, Păcurariu C., Becherescu D., Ianoș R., *Ceramic Pigments With Chromium Content From Leather Wastes*, Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, 2007, p. 1899.
107. Cristea P., Zsupun B., Negruț G., Martin O., Lazău I., *Procedeu de obținere a pigmenților roz în sistemul CaO-SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> cu cromofor crom*, Brevet RO, nr. 100210, 1990.
108. J.J. Kingsley, K. Suresh, K.C. Patil, *Combustion Synthesis of Fine Particle Metal Aluminates*, Journal of Materials Science, V. 25, Issue 2B, 1990, p. 1305.
109. T. Peng, H. Yang, X. Pu, B. Hu, Z. Jiang, C. Yan, *Combustion Synthesis and Photoluminescence of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Dy Phosphor Nanoparticles*, Materials Letters, 58, issues 3-4, 2004, p. 352.
110. S.J. Lee, C.H. Lee, *Fabrication of Nano-Sized TiO<sub>2</sub> Powders Via an Ethylene-Glycol Entrapment Route*, Material Letters, vol. 56, issue 5, 2002, p. 705.
111. J. James, O.B.S. Kumar, S. Senthil Kumar, P. Prabhakar, K.V.O. Nair, *Nanoparticles of Ba<sub>2</sub>MsnO<sub>6-x</sub> (M=Ce, La and Nd; x=0 or 0.5): a New Group of Complex Perovskite Oxides*, Materials Letters, vol. 57, issues 22-23, 2003, p. 3641.
112. S.K. Behera, P. Barpanda, S.K. Pratihari, S. Bhattacharyya, *Synthesis of Magnesium-Aluminium Spinel From Autoignition of Citrate-Nitrate Gel*, Materials Letters, vol. 58, issue 9, 1999, p. 1451.
113. C. Păcurariu, I. Lazău, D. Cor, **R. I. Lazău**, *Caracterizarea spectrală a unor pigmenți termorezistenți*, Materiale de Construcții, vol. 30, nr. 4, 2000, p. 266,
114. V. Felice, B. Dussardier, J. K. Jones, G. Monnom, D. B. Ostrowsky, *Chromium-Doped Silica Optical Fibres: Influence of the Core Composition on the Cr Oxidation States and Crystal Field*, Optical Materials, vol. 16, 1-2, 2001, p. 269.
115. V. Chiriac, *Mase oxidice cu structură mixtă - Teză de doctorat*, I.P. "Traian Vuia", Timișoara, 1983.
116. I. Menessy, V. Chiriac, F. Winter, I. Lazău, D. Becherescu, *Relația dintre compoziție și culoare în sistemul ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Analele Universității Timișoara, seria Chimie, vol. 4, 1983, p.1.
117. Păcurariu C., *Pigmenți termorezistenți - Teză de doctorat*, Universitatea Politehnica Timișoara, 1997.
118. **Lazău R.I.**, Becherescu D., Ianoș R., *Study of the Pigment-Glaze Interaction During the Firing Process*, The 6<sup>th</sup> Students Meeting, SM 2005, School of Ceramics, December 1-2, Novi Sad, Serbia, 2005, p.125.
119. N. A. Toropov, V. P. Barzakovskii, V. V. Lapin, N. N. Kurteva, *Diagramă sostoiania silikatnih sistem*, Izd. "Nauka", Leningrad, 1969.
120. S. Geller, V. B. Bala - "Acta Crystallographica", **9**, Parts 7-12, 1956, p. 1019.



121. A. M. Glazer - "Acta Crystallographica", **B28**, Part 111972, , p. 3384.
122. Păcurariu C., Lazău I., Ecsedi Z., **Lazău R.I.**, Barvinschi P., Mărginean G., *New Synthesis Methods of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel*, Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, issues 2-3, p.707.
123. Bîrzescu M., Cristea M., Ștefănescu M., Constantin G., *Brevet RO*, Nr. 102501, sept. 27, 1990.
124. Bîrzescu M., Păcurariu C., Ștefănescu M., Chemical Bulletin "POLITEHNICA" University Timișoara, vol. 41 (55) p. 80, (1996).
125. Bartiș T., **Lazău R.I.**, Becherescu D., Lazău I., Păcurariu C., Matea O., Sinteza unor pigmenti roz cu structură de malayait și studiul comportării lor în glazuri ceramice, *Revista Română de Materiale*, vol. 37, nr.2, 2007, p.113.
126. Hertel G., *Zum Erscheinungsbild von Kristallglazuren*, Silikattechnik, vol.36, nr.11, 1985, p. 344.
127. Wannie W., *Glass-Email-Keramo Technik*, vol. 16, nr. 11, 1965, p. 294.
128. D. Becherescu, I. Lazău, I. Menessy, S. Vlaicu, F. Winter, *Brevete România nr. 93046, 94694, 94695, 94696*.
129. Lazău I., Moldovan C., *Glazuri cristalizate nefritate*, Conferința Națională de Chimie și Inginerie Chimică, București, octombrie 29-30, vol. 3, 1993, p. 771.
130. **Lazău R.I.**, Păcurariu C., Lazău I., Buzatu D., *Glazuri decorative nefritate*, revista Română de Materiale, vol. 36, nr.3, 2006, p. 180.
131. Baltă P., *Tehnologia sticlei*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.
132. Kissinger H.E., *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Analytical Chemistry*, vol. 29, nr.11, 1957, p. 1702.
133. Starink M.J., *The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods*, *Thermochim. Acta*, vol. 404, issues 1-2, 2003, p. 163.
134. Starink M.J., *On the applicability of isoconversion methods for obtaining the activation energy of reactions within a temperature-dependent equilibrium state*, *Journal of Materials Science*, vol. 32, nr.24, 1997, p. 6505.
135. Păcurariu C., Tița D., **Lazău R.I.**, Kovacs G., Lazău I., *Kinetics of Crystallization Processes in Some Glass Ceramic Products*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 72, 2003, p. 823.
136. Păcurariu C., Liță M., Lazău I., Tița D., Kovacs G., *Kinetic Study of the Crystallization Processes of Some Glass Ceramics Based on Basalt, Via Thermal Analysis*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 72, 2003, p. 811.
137. Păcurariu C., **Lazău R.I.**, Lazău I., Stoleriu Ș., *Kinetic Study of the Crystallization Processes of Some Decorative Ceramic Glazes*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 88, nr. 3, 2007, p. 641.
138. Weese R. K., Maienschein J. L., Perrino C. T., *Kinetics of the  $\beta \rightarrow \delta$  solid-solid phase transition of HMX, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine*, *Thermochimica Acta*, vol. 401, issue 1, 2003, p. 1.

**BUPT**