

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VULI" TIMISOARA

Facultatea de Tehnologie Chimică

ING. GAGEA LUCIA

PIGMENTI PE BAZA DE ZIRCON UTILIZATI IN GLAZURI

Teză

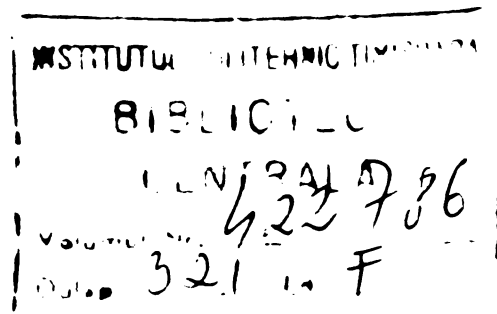
pentru obținerea titlului de doctor inginer

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

CONDUCATOR ȘTIINȚIFIC

Prof.dr. Ing. DUMITEU BECHERESCU

- 1981 -



C U P R I N S

	Pag.
INTRODUCERE	1
Cap.1. SILICATUL DE ZIRCONIU CA BAZA A PIGMENTILOR CERAMICI	5
1.1. Stadiul actual al fabricării pigmentilor ceramici de tip zircon	5
1.2. Silicatul de zirconiu ca bază a pigmentilor ceramici	8
1.3. Proprietățile silicatului de zirconiu	10
1.3.1. Structura	10
1.3.2. Clivajul	11
1.3.3. Proprietăți fizice	11
1.3.3.1. Densitatea	11
1.3.3.2. Duritatea	11
1.3.3.3. Culoarea	12
1.3.4. Proprietăți mecanice	12
1.3.5. Proprietăți termice	13
1.3.5.1. Contractia la ardere	13
1.3.5.2. Conductivitatea termică	14
1.3.5.3. Dilatarea termică	14
1.3.5.4. Comportarea termică (fuzibilitatea)	16
1.3.6. Proprietățile zirconului în glazuri	24
1.3.6.1. Viscositatea topiturilor	24
1.3.6.2. Tensiunea superficială	27
1.3.6.3. Comportarea în glazuri	27
1.3.6.4. Mecanismul de opacizare cu silicat de zirconiu	28
1.3.6.5. Solubilitatea silicatului de zirconiu în glazuri	31
1.3.7. Proprietăți chimice	33
1.3.7.1. Descompunerea termică	33
1.3.7.2. Comportarea termochimică	35
1.4. Sinteza silicatului de zirconiu	38
1.4.1. Sinteza silicatului de zirconiu din oxizi puri	39

1.4.1.1. Materiile prime sînt oxizi cristalizați . . .	39
1.4.1.2. Materiile prime sînt oxizi amorfi	41
1.4.2. Sinteza silicatului de zirconiu în prezența unor adausuri	42
1.5. Mecanismul de formare al pigmentilor pe bază de silicat de zirconiu	47
Cap.2. LUCRARI EFECTUATE	53
2.1. Materii prime utilizate	53
2.2. Prepararea probelor	56
2.3. Metode de investigație	57
2.4. Sinteza silicatului de zirconiu din oxizi cris- talini în prezența unor mineralizatori alcalini	59
2.5. Sinteza silicatului de zirconiu utilizînd bio- xid de siliciu amorf	78
2.6. Sinteza pigmentilor galbeni în sistemul $ZrO_2 - SiO_2 - PrO_2$	86
2.6.1. Stabilirea compozițiilor	91
2.6.2. Modul de lucru	93
2.6.3. Studiul condițiilor optime de sinteză . . .	95
2.6.4. Determinări roentgenostructurale	96
2.6.5. Proprietățile produsilor de sinteză din sis- temul $SiO_2 - ZrO_2 - PrO_2$	98
2.7. Sinteza pigmentilor roz în sistemul $ZrO_2 - SiO_2 -$ Fe_2O_3	112
2.7.1. Pigmenți ceramici în subsistemul $ZrO_2 - Fe_2O_3$	118
2.7.1. Pigmenți ceramici în sistemul $ZrO_2 - SiO_2 - Fe_2O_3$	125
2.7.2.1. Stabilirea compozițiilor	125
2.7.2.2. Modul de lucru	126
2.7.2.3. Studiul condițiilor optime de sinteză . .	128
2.7.2.4. Proprietățile produselor de sinteză în sistemul $ZrO_2 - SiO_2 - Fe_2O_3$	136
2.8. Sinteza pigmentilor albaștri în sistemul $ZrO_2 - SiO_2 - V_2O_5$	149
2.8.1. Stabilirea compozițiilor	152
2.8.2. Modul de lucru	153
2.8.3. Studiul condițiilor optime de sinteză ale pigmentului albastru	154

2.8.4. Determinări röntgenostructurale	157
2.8.5. Studii asupra proprietăților produsilor de sinteză din sistemul $ZrO_2-SiO_2-V_2O_5$. . .	161
2.9. Sinteze de noi pigmenți în sistemul ZrO_2-SiO_2 adausul a diferiți cromofori	175
2.9.1. Sistemul $ZrO_2 - SiO_2 - Cr_2O_3$	175
2.9.2. Sistemul $ZrO_2 - SiO_2 - MnO_2$	180
Cap.3. CONCLUZII GENERALE	186

INTRODUCERE

Studiul pigmentilor ceramici a luat o dezvoltare considerabilă în ultimii ani, datorită necesității utilizării în industrie a unor materiale de decorare cu proprietăți superioare.

Dezvoltarea actuală a industriei ceramicii fine în general și a celei fine de construcții în special, precum și exigențele sporite ale beneficiarilor interni și externi, impun fabricarea unor produse de decorare cu o stabilitate chimică înaltă, la temperaturi ridicate, cu o foarte bună constanță a culorii și cu o ridicată putere de colorare.

Aceste considerente, justifică eforturile depuse de cercetători pentru elaborarea și îmbunătățirea continuă a unor tehnologii adecvate pentru obținerea unor produse cu calități deosebite de decorare.

Cercetarea trebuie să vină în sprijinul producției și să promoveze "dezvoltarea mai rapidă a bazei proprii de materii prime, ... valorificarea complexă a rezervelor interne de substanțe minerale, ... asimilarea de noi produse cu caracteristici superioare, ... introducerea de noi tehnologii avansate în toate ramurile producției, ... (Nicolae Ceaușescu - Raport la cel de al XII Congres al Partidului Comunist Român).

Evoluția culorilor în ceramică a avut o istorie relativ lentă și s-a împletit strâns cu dezvoltarea altor arte.

Cea mai veche manifestare artistică, pictura, s-a putut transmite de-a lungul mileniilor atât datorită rezistenței suportului (piatră, ceramică, porțelan, ziduri) cât și coloranților folosiți.

Vizitatorul de azi al grotelor de la Lescaux (Franța) sau de la Altamira (Spania) rămâne uimit în fața imaginilor realizate de artiștii din epoca primitivă (perioada paleolitică). Ceea ce stârnește admirația este nu numai forța expresivă a podoabelor picturale ale acestor grote ci și puterea lor de conservare. Desenele sînt realizate monocrom, în negru, sau bicrom, în negru și galben, sau negru și roșu. Aceștia au fost, probabil, primii coloranți folosiți de om.

Mai târziu, odată cu dezvoltarea ceramicii - manifestare artistică specifică perioadei neolitice - se va utiliza o gamă tot mai bogată de culori, obținute din diferite roci naturale. Monumentele Egiptului antic dovedesc că, cu 2000 ani î.e.n. egiptenii au cunoscut cel puțin trei pigmenți roșii, precum și pigmenți verzi și albaștri pe bază de cupru¹. De aportul pigmentilor minerali, existenți în natură, a beneficiat din plin arta decorativă a antichității, exprimată în ceramică și sticlă, dar mai ales în arhitectură. Templele și palatele specifice civilizației antice din Orientul Mijlociu sau Indepărtat, fragmente din monumente ale Egiptului, Greciei și Romei, amplu decorate cu motive specifice, realizate într-o bogăție de tonuri și nuanțe, surprinzătoare pentru cunoștințele vremii, merită cu prisosință admirația.

Primele relatări cu privire la materialele folosite sînt consemnate de Herodot (480-420 î.e.n.) și de Pliniu cel Bătrîn (29-79 e.n.), precum și de papirusurile egiptene și plăcile de lut ale asirobabilonienilor, din ele rezultînd că, culorile utilizate erau produse din roci naturale.

În Evul mediu au apărut mai multe sortimente de pigmenți noi. Drumul științific al culorilor a urmat dezvoltarea chimiei, începînd din sec. XVIII, mai ales pe teritoriul Germaniei, țară cu o industrie deosebit de dezvoltată în acest domeniu¹. Descoperirea albastrului de fier de către Diesbach în anul 1704 a deschis seria pigmentilor mai noi².

Primele cercetări legate de descoperirea compoziției chimice a culorilor au fost întreprinse de chimistul englez Davy (1778-1829) și au dus la concluzia că ele se datorează oxizilor și sărurilor unor metale³. Mulți ani, datorită secretelor păstrate cu grijă și grelei circulații a cunoștințelor de specialitate, producerea coloranților ceramici s-a menținut la nivelul unor mici manufacturi izolate.

În ultimele decenii s-au făcut progrese remarcabile, astfel încît s-a format o adevărată industrie a coloranților ceramici.

Unele din vechile culori și-au pierdut importanța și au fost scoase din uz. Ele mai prezintă interes doar pentru arheolo-

gi și istorici. Paleta culorilor s-a îmbogățit enorm, cu noi realizări și se recunoaște că încă nu s-au epuizat toate posibilitățile existente.

Fabricarea coloranților ceramici poate fi considerată o anexă a industriei ceramicii, dar producătorii acesteia au înțeles de multă vreme că decorurile într-o formă și culoare adecvată contribuie din plin la creșterea cererii de produse.

Mecanismul de formare a pigmentilor ceramici, proprietățile lor de colorare, comportarea în condiții de temperaturi ridicate necesare la arderea produselor ceramice, în prezența unor fondanți agresivi, sînt încă departe de a fi complet cunoscute.

Scopul tezei de doctorat îl constituie studiul obținerii unor pigmenti ceramici cu structura silicatulului de zirconiu cu proprietăți superioare de colorare, precum și a caracteristicilor și comportării lor în fondanții adecvați.

Asimilarea integrală a pigmentilor și coloranților ceramici cu caracteristici tehnice superioare, în palete coloristice bogate, astfel încît să asigure consumuri cît mai mici, într-o gamă de decoruri și culori cît mai diverse, este o preocupare constantă în ceramica fină. Activitatea desfășurată în acest scop, s-a concretizat prin numeroase contracte de cercetare, care și-au găsit din plin valorificarea practică. Rezultatele obținute, asigură reale posibilități de dezvoltare a acestui domeniu deosebit de interesant și complex.

Imperativul de o stringentă actualitate "a produce mai bun, mai mult și mai eficient" pare a-și găsi aici, cea mai valabilă aplicabilitate.

Teza de doctorat se extinde pe 189 pagini, 212 referințe bibliografice, 124 figuri și 51 tabele.

Capitolul 1 cuprinde o sinteză a principalelor date din literatură privind silicatul de zirconiu ca bază a pigmentilor ceramici.

Capitolul 2 prezintă studiile și rezultatele experimentale privind producerea și proprietățile pigmentilor zirconici, precum și comportarea lor în fondanții curent utilizați în ceramica fină pentru construcții.

Capitolul 3 tratează concluziile generale asupra cercetărilor efectuate și asupra valorificării lor în practică.

Elaborarea tezei s-a făcut în laboratoarele ICPMC filia-
la Cluj-Napoca, iar valorificarea practică în IPCFO Cluj-Napoca,
ICPMC Cluj-Napoca și alte unități de profil ale C.M.C.

Capitolul 1

1. SILICATUL DE ZIRCONIU CA BAZA A PIGMENTILOR

CERAMICI

1.1. Stadiul actual al fabricării pigmentilor ceramici de tip zircon

Pigmenții ceramici pot fi definiți⁴ drept compuși metalici care reacționează la temperaturi ridicate cu materialele ceramice sau sticloase formând silicați, alumino-silicați, borați, alumino-boro-silicați, boro-silicați, soluții solide de silicați, suspensii metalice, caracteristic colorate.

Pentru fixarea pe produsele ceramice, pigmenții ceramici trebuie să reziste temperaturii ridicate din timpul arderii la care acestea sînt supuse, precum și atacului chimic la această temperatură, exercitat de fondanții însoțitori. Severitatea acestor condiții face ca relativ puține materiale să poată servi drept pigmenți ceramici. Se folosesc în special oxizii metalici ca atare (mai ales ai metalelor tranziționale)⁵⁻⁷ sau silicații și aluminații lor⁸.

Cei mai rezistenți pigmenți sînt cei care reproduc structura cristalină a unor substanțe rezistente la temperaturi ridicate⁹⁻¹¹. Principalele tipuri de rețele cristaline, capabile să confere pigmentilor caracteristicile impuse de condițiile de utilizare în ceramică sînt date în tabelul 1.^{11,12}

Tabelul 1

Tipuri de rețele cristaline reproduse în pigmenții ceramici^{11,12}

Denumirea rețelei	Formula tip	Temperatura de topire a rețelei tip (°C)
Spinel I	$MgO \cdot Al_2O_3$	1850
Spinel II	$2ZnO \cdot TiO_2$	
Zircon	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	1750
Granat	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	1200

./.

continuare Tabelul 1:

Corindon	Al_2O_3	2050
Willemitt	$2ZnO \cdot SiO_2$	1200-1250
Sfen	$CaO \cdot TiO_2$	1300
Mulit	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1800

Prin înlocuirea izomorfă a unuia sau a tuturor oxizilor, în formulele din tabel, cu oxizi formatori de culoare, sau prin includerea unui element cromofor în rețea, se pot obține pigmenți ceramici¹¹⁻¹⁵.

Zirconul, sau ortosilicatul de zirconiu, $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ($ZrSiO_4$) este un important tip de rețea, capabilă să genereze pigmenți ceramici prin includerea unor elemente cromofore.

Deși recent descoperiți în comparație cu alte tipuri de pigmenți, pigmenții zirconici și-au câștigat un important și bine meritat loc în gama materialelor de decorare ceramică, datorită caracteristicilor lor superioare.

Dezvoltarea impetuoasă a industriei ceramice și mai ales a celei sanitare, a impus perfecționarea unor pigmenți care să aducă o constanță bună a nuanței, în cazul unei producții de mare serie (sute de mii de metri pătrați de faianță, mii de obiecte sanitare), la temperaturi ridicate de ardere. În ultimele trei decenii problema esențială în cercetarea și dezvoltarea pigmenților ceramici a fost necesitatea unei stabilități mai mari și a unei reproductibilități mai bune a nuanțelor, în cuptoarele industriale de mare capacitate, pentru arderea produselor ceramice.

Mineralul "zircon" era bine cunoscut ca un opacizant pentru glazuri, tocmai datorită stabilității sale ridicate la temperaturi înalte, în contact cu topiturile.

Descoperirea în 1948 de către Seabright¹⁶ a posibilității de a obține un pigment albastru prin "prinderea" vanadiului în rețeaua silicatulului de zirconiu, a deschis un vast câmp de cercetare în domeniul culorilor de temperaturi înalte. În 1952 apar primele referiri la descoperirea unui alt pigment de tip zirconic, și anume a celui galben /Fuji și Sono, cit.17/. Primul brevet în legătură cu prepararea unui pigment roz de fier-zircon a apărut în anul 1961¹⁸.

De atunci s-au făcut numeroase studii care au avut trei direcții principale de cercetare, și anume:

- intensificarea culorii, deci îmbunătățirea calității pigmentilor zirconici cunoscuți;
- descoperirea a noi pigmenți de tip zirconic, adică îmbogățirea paletelor coloristice;
- scăderea continuă a costurilor de fabricație a pigmentilor.

Studiile sistematice care au fost întreprinse de numeroși cercetători din lume, au fost răsplătite, azi producându-se la prețuri convenabile, cantități însemnate de pigmenți zirconici albaștri, galbeni și roz.

Zirconul are un înalt indice de refracție, în comparație cu sticla sau glazura^{19,20}, o solubilitate scăzută în fondanți, calități pe care le imprimă și pigmentilor. Pigmentii pe bază de zircon sînt stabili, au culori curate și intense și sînt relativ ieftini²¹. Datorită acestor calități importante ei se produc în lume în cantități însemnate (de ordinul a zeci de mii de tone).

Studii legate de producerea pigmentului ceramic pe bază de silicat de zirconiu s-au întreprins, începînd din anii 1968-1970 și în Republica Socialistă România, în primul rînd pentru producerea celui albastru^{22,23}.

În prezent în țara noastră se produc unele sortimente de pigmenți zirconici și anume la I.P.C.F.C. Cluj-Napoca (MEFMC) și I.C.P.T.I.S.C.F. Cluj-Napoca și IRIS Cluj-Napoca (MIU) dar calitatea lor nu se ridică la nivelul celor mai bune produse ale firmelor străine. Aspectul economic este afectat negativ datorită consumului mare de agent cromofor pentru producerea pigmentului și de pigment ceramic pentru realizarea aceluiași culori etalon a glazurilor (consumul de pigment indigen este cu cca. 80% mai mare față de cel din import, pentru obținerea aceluiași culori).

Așa cum se recunoaște, de altfel, atât în țară cît și pe plan mondial, în domeniul culorilor ceramice - în general - și al celor zirconice - în special - există încă numeroase posibilități de îmbunătățire.

1.2. Silicatul de zirconiu ca bază a pigmentilor ceramici

Unul din tipurile de rețea cristalină care stă la baza obținerii pigmentilor ceramici este silicatul de zirconiu sau zirconul. Succesul lor este motivat de caracteristicile superioare pe care această structură o imprimă pigmentilor și anume: stabilitate ridicată la temperaturile înalte de ardere a produselor ceramice, rezistență bună la atacul fondanților prezenti în masele și glazurile ceramice, precum și la atmosfera diferită din cuptoarele industriale. În plus, există avantajul preparării unor multiple nuanțe intermediare, datorită amestecului nelimitat dintre ei²⁴.

După modul de legare al cromoforului utilizat, pigmentii de tip zircon pot fi de două feluri:

- a - cu substituție în rețea;
- b - de incluziune

Pigmentii de zircon cu substituție în rețea se formează prin înlocuirea izomorfă a Zr^{4+} sau Si^{4+} în rețeaua cristalină a silicatulului de zirconiu cu un element cromofor^{25,26}.

Spre deosebire de aceștia, pigmentii de incluziune se obțin prin înglobarea mecanică a substanței cromofore (sulfoseleniură de cadmiu, sulfură de cadmiu, aur coloidal, compuși de stibiu etc. ...) în moleculele de silicat de zirconiu^{27,28}.

Aspectul la microscopul optic este complet diferit, în cazul celor două grupe de pigmenti zirconici; cei obținuți prin substituție (fig.1) colorează complet cristalele de silicat de zirconiu, formând așa-zisul "zircon colorat", în timp ce pigmentii de incluziune (fig.2) constau din cristale de silicat de zirconiu albe, care înconjoară substanța cromoforă, conferindu-i rezistență la atacul fondanților și împiedicându-i volatilizarea. S-au putut astfel perfecționa pigmenti galben intens și roșu-portocaliu până la roșu-sînge, pentru glazuri cu temperatura de ardere de $1150^{\circ}C$. Se asociază astfel calitățile coloristice deosebite ale sulfoseleniurii de cadmiu, plecînd de la $CdS-Se$ și $CdCO_3-S-Se$, formată pe cale uscată, cu proprietățile de înaltă stabilitate și rezistență a silicatulului de zirconiu²⁹⁻³¹.

Pigmenții de substituție, cei mai importanți de altfel, se formează prin înlocuirea Zr^{4+} sau Si^{4+} în rețeaua silicatului de zirconiu, cu un element cromofor. S-a determinat că faza cristalină a pigmentului este zirconul și că elementul colorant trebuie să fie prezent în timpul reacției de sinteză^{32,33} pentru a putea substitui izomorf cationii rețelei. Pigmentul nu poate fi obținut din zircon însăși, ci numai după ce acesta a fost descompus în oxizii componenți.

Sinteza silicatului de zirconiu, în cazul când se utilizează oxizi puri, are loc la temperaturi ridicate, de peste $1300^{\circ}C$, temperaturi neadekvate producerii pigmenților ceramici, pe de o parte datorită consumului ridicat de combustibil, pe de alta, datorită însemnatei volatilizării a compuşilor cromofori. Pentru producerea pigmenților ceramici, sinteza silicatului de zirconiu se realizează la temperaturi mai reduse și/sau în intervale de timp mai scurte, prin aportul mineralizatorilor.

Adausurile de mineralizatori intervin deosebit de activ atât în procesul de sinteză a silicatului de zirconiu, cât și în procesul de introducere și consolidare a elementului cromofor în rețeaua gazdă. Datorită numeroșilor factori de influență, încă incomplet cunoscuți și stăpîniți, dependența dintre natura mineralizatorilor și sistemele cu diverși cromofori este foarte complexă, astfel încît, deocamdată, alegerea mineralizatorilor cu activitate optimă, într-un sistem dat, se face pe cale experimentală³⁴.

Pătrunderea elementului cromofor se face destul de dificil și numai în anumite condiții de temperatură, compoziție, atmosferă de ardere, etc. ..., dar odată pătruns, el nu mai poate fi labilizat nici prin dizolvare în fondanți la temperaturi ridicate, nici prin alte reacții chimice, conferind structurii caracteristici cromatice valoroase. Este suficient astfel, ca un ion de zirconiu, din zece să fie înlocuit izomorf cu V^{4+} pentru a se obține un pigment albastru-turcoaz intens³⁵ sau ca 15% Fe_2O_3 ³⁶ să intre în rețeaua zirconului, pentru ca aceasta să capete propriități coloristice și să coloreze în roz intens (chiar numai în concentrație de 1%) o glazură ceramică.

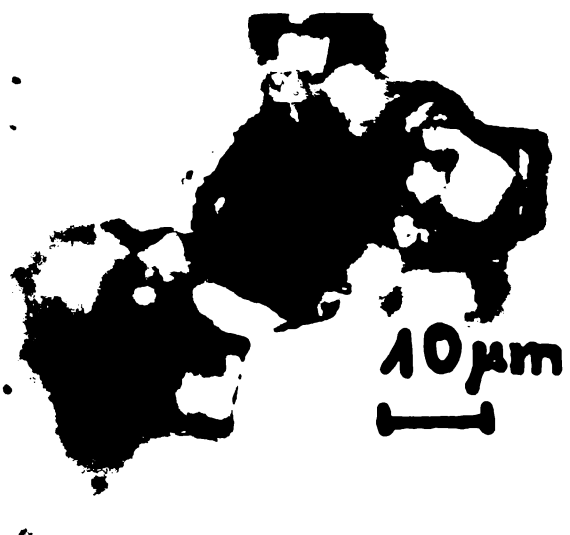


Fig.1.-Pigment zirconic de substituție

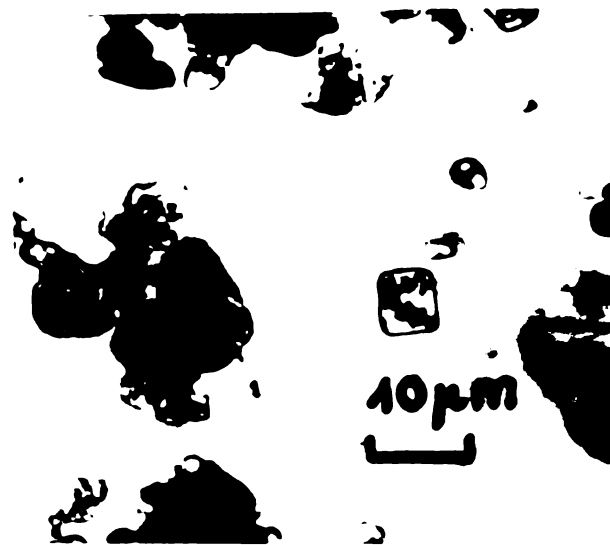


Fig.2.-Pigment zirconic de înglobare

1.3. Proprietățile silicaturii de zirconiu

1.3.1. Structura

Silicatul de zirconiu sau zirconul corespunde formulei $ZrSiO_4$ sau $ZrO_2 \cdot SiO_2$. Prima formulă redă structura regulată, observată prin studii de difracție cu raze X, care arată o distribuție uniformă a legăturilor oxigenului; cea de a doua este legată de comportarea la încălzire a zirconului care, la temperaturi ridicate se disociază în ZrO_2 și SiO_2 .

Zirconul cristalizează în sistemul tetragonal, avînd parametrii de rețea $a_0 = 6,59$ și $c_0 = 5,94$ Å (fig.3). În structura sa tetraedrii $/SiO_4/$ sînt simetrici prin oglindire și ordonați după o axă helicoidală. Celula elementară este formată din patru molecule de $ZrSiO_4$.

Atomii de zirconiu sînt înconjurați de patru atomi de oxigen la distanța de 2,15 Å și de încă patru la distanța de 2,29 Å³⁷. Această așezare condiționează o coordinare între 6 și 8, ceea ce explică temperatura relativ joasă de disociere a zirconului și dezordonarea care apare datorită iradierii lui cu neutroni.

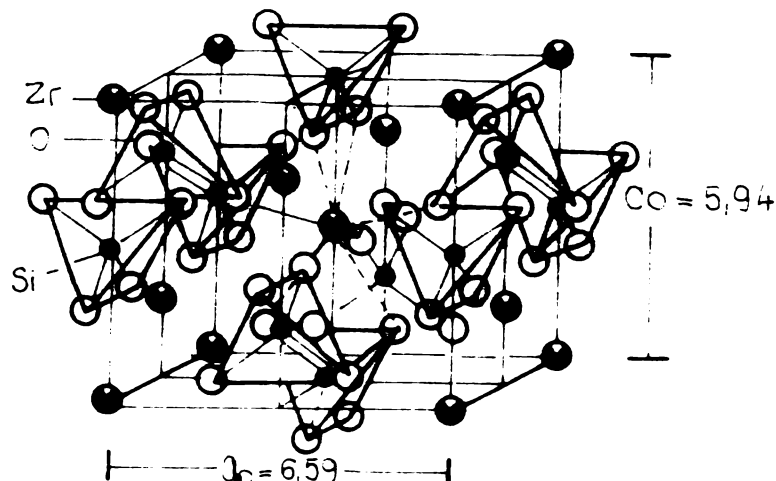


Fig.3.-Celula elementară a silicatului de zirconiu.

1.3.2. Clivajul

Zirconul clivează după (111) și (110) și are o spărtură concoidală sau neregulată. Luciul lui este adamantin, uneori stilos sau gras³⁸.

1.3.3. Proprietăți fizice

1.3.3.1. Densitatea

Densitatea silicatului de zirconiu este de 4,2 - 4,7. Variațiile mari ale acestei caracteristici se motivează prin impurificarea mineralului cu bioxid de hafniu, care are o densitate de 9,97. Elementul hafniu însoțește întotdeauna zirconul, ele fiind extrem de asemănătoare și dificil de separat. Conținutul de bioxid de hafniu poate fi cuprins între 0,5 și 2,2%. Varietățile cu densitate mai mică conțin silice amorfă sau bioxid de zirconiu amorf, liber, care poate apărea prin descompunerea silicatului de zirconiu prin iradierea cu raze α datorită impurităților radioactive ca toriu sau uraniu conținute. La încălzirea cristalelor descompuse, acestea își dobîndesc structura cristalină și densitatea normală, care este de 4,67.³⁹

1.3.3.2. Duritatea

Pe scara mineralogică (Mohs), duritatea silicatului de zirconiu este de 7,5.⁴⁰

1.3.3.3. Culoarea

Silicatul de zirconiu, în stare pură, prezintă o culoare albă sau incoloră. Există cristale transparente, incolore sau colorate, utilizate drept pietre prețioase. Ca urmare a impurificării cu diverse impurități colorate, cel mai frecvent prezintă o culoare galbenă, roșu-brună, maro și mai rar verde³⁹.

1.3.4. Proprietăți mecanice

Conținutul total de silicat de zirconiu (opacizant + pigment) poate ajunge uneori, în ceramica fină pentru construcții, la 20%, astfel încât proprietățile lui au un anumit efect asupra caracteristicilor glazurilor obținute; chiar atunci când aceste proprietăți au fost determinate pe epruvete sinterizate, ele pot da o orientare asupra modului în care adausurile influențează comportarea ulterioară a glazurilor.

Rezistența la compresiune, determinată pe cuburi cu latura de 7 mm, a fost relativ redusă în comparație cu rezistențele altor oxizi sinterizați și anume, 7000 kg/cm^2 ⁴¹. Rezistența la îndoire a epruvetelor de zircon sinterizat la 1600°C a fost găsită ca fiind 2000 kg/cm^2 , mai redusă decât a aluminei sau a spinelului sinterizat, dar superioară față de cea a produselor ceramice silicioase⁴¹.

Modulul de elasticitate

Modulul de elasticitate (Young) crește cu temperatura de sinterizare până la 1600°C , după care are loc o scădere a sa, indicând o "supraardere" a produselor. Dependența între temperatura de ardere și modulul de elasticitate pentru zirconul sinterizat este dată în tabelul 2.⁴¹ Între alte valori ale oxizilor sinterizați, zirconul posedă o elasticitate ridicată, iar efectul lui asupra acestei caracteristici a glazurilor este pozitiv. Prin îmbunătățirea elasticității straturilor de glazură, zirconul contribuie la realizarea unui acord mai perfect a glazurii pe ciobul suport⁴².

Modulul de rigiditate a zirconului a fost determinat ca o funcție a temperaturii⁴³ și are valori relativ ridicate. Ele sînt redată în tabelul 3.

Tabelul 2

Modulul de elasticitate a zirconului sinterizat⁴¹

Temperatura, °C	20	250	500	750	1000	1100
$E \times 10^6$ kg/cm ²	2,30	2,25	2,15	2,00	1,55	1,00

Tabelul 3

Modulul de rigiditate a zirconului înalt presat⁴¹

Temperatura, °C	20	500	1000	1200
$G \times 10^6$ kg/cm ²	0,91	0,75	0,50	0,11

1.3.5. Proprietăți termice

1.3.5.1. Contractia la ardere

Zirconul suferă o contracție care crește continuu, odată cu ridicarea temperaturii pînă la 1600°C. Valoarea ei poate ajunge la 25-30%. Ca o comportare specifică poate fi considerată scăderea contracției la temperaturi de ardere superioare lui 1600°C, ca urmare a descompunerii termice a silicatului de zirconiu. Evoluția contracției, așa după cum a fost determinată de Ryschewith⁴¹ este dată în tabelul 4.

Tabelul 4

Contractia liniară la încălzirea zirconului

Temperatura de ardere (°C)	1180	1280	1410	1520	1600	1670	1770
Contractia liniară (%)	3	8	27	29	29	28	27

1.3.5.2. Conductivitatea termică

Conductivitatea termică a zirconului sinterizat este puternic influențată de porozitate, dar în comparație cu cea a altor oxizi și materiale refractare, ea este redusă (fig.4). La temperatura camerei, valoarea ei este de $0,015 \text{ cal}/^{\circ}\text{C}/\text{cm}/\text{sec.}$ ⁴³

1.3.5.3. Dilatarea termică

Dilatarea termică, proprietate importantă în cazul utilizării zirconului în glazuri, este foarte redusă în comparație cu alte materiale cristaline (tabel 5)⁴⁴.

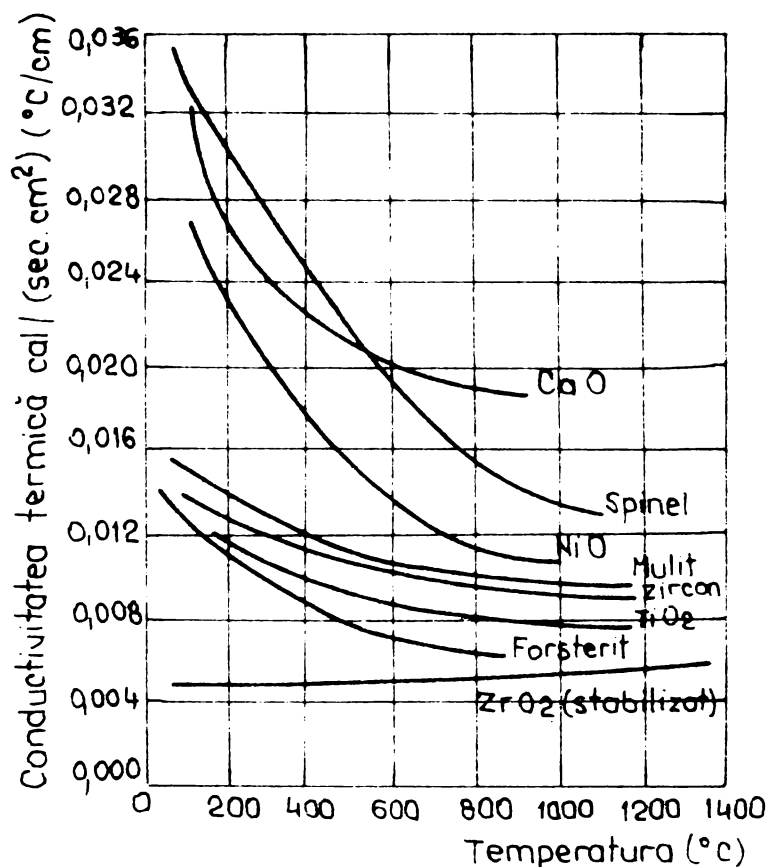


Fig.4.-Conductivitatea termică a zirconului și a altor materiale refractare⁴³ corectată la densitatea teoretică.

Tabelul 5

Coeficientul de dilatare termică pentru unele materiale refractare⁴⁰

Materialul	Coeficientul de dilatare termică liniară (α) °C ⁻¹
Silicat de zirconiu	4x10 ⁻⁶
Mulit	4,5x10 ⁻⁶
Cordierit	2x10 ⁻⁶
Spinel	8x10 ⁻⁶
Anortit	5x10 ⁻⁶
Corindon	8x10 ⁻⁶

Coeficientul de dilatare termică este determinat ca fiind 4x10⁻⁶ °C⁻¹ ⁴⁰ - 4,6x10⁻⁶ °C⁻¹ ⁴¹. El crește progresiv cu temperatura, conform datelor lui Cerepanov⁴⁴, reproduse în tabelul 6 și conform datelor lui Ryschewith⁴¹ ilustrate în fig.5.

Tabelul 6

Dependența coeficientului de dilatare termică liniară a zirconului de temperatură

Domeniul de temperatură 20 ... °C	300	600	900	1200	1300
Coeficientul liniar de dilatare $\alpha \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	3,7	4,2	4,7	5,6	5,8

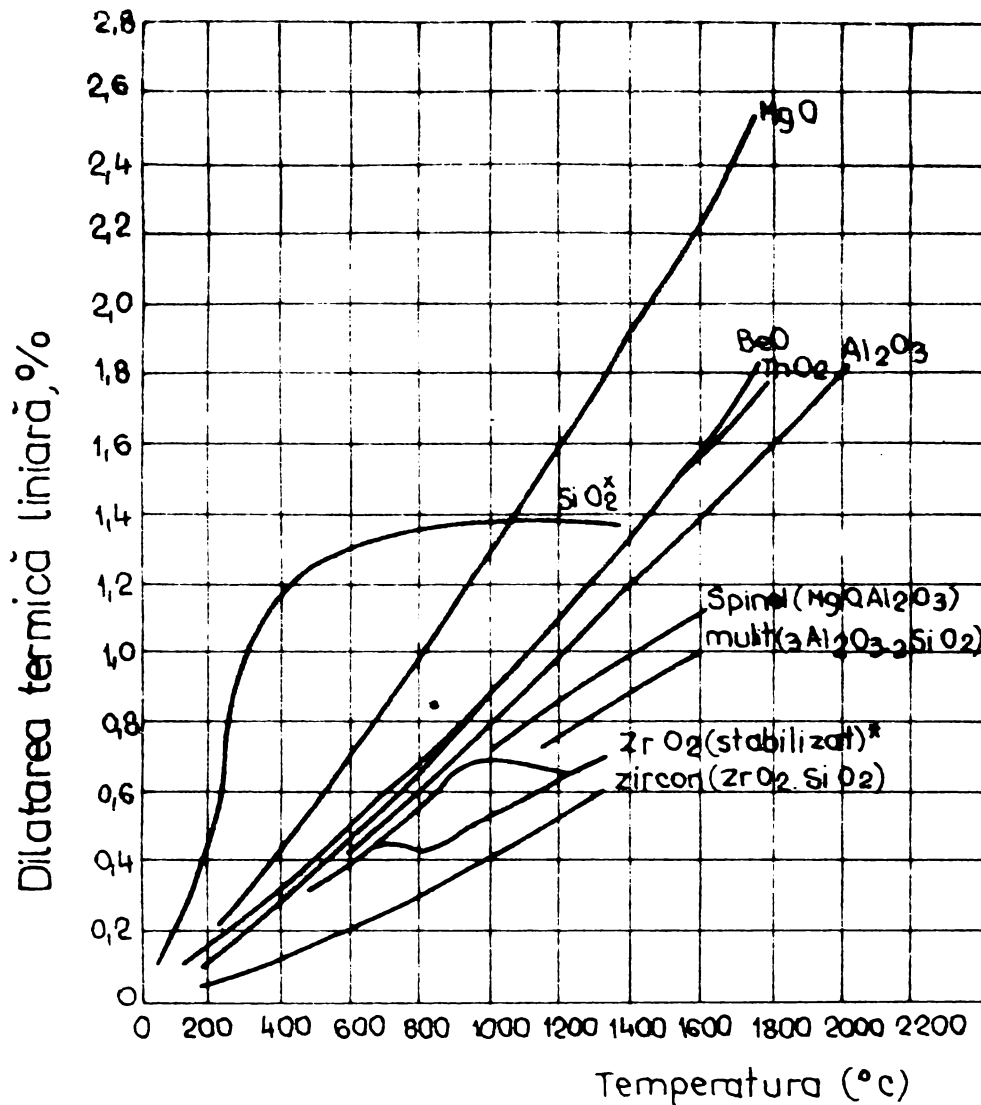


Fig.5.-Dilatarea termică a unor oxizi
x depinde de gradul de stabilitate
x depinde de forma cristalină

1.3.5.4. Comportarea termică

Unul din cele mai controversate aspecte referitoare la silicatul de zirconiu este comportarea sa la temperaturi ridicate. Incertitudinea cu privire la temperatura și modul de topire sau de descompunere a silicatulului de zirconiu se menține și în prezent, în pofida numeroaselor studii întreprinse. Comportarea la încălzire a zirconului depinde de gradul lui de puritate, de condițiile de încălzire (viteza de creștere a temperaturii, mediul gazos etc.), de prezența unor adausuri, de gradul de dispersie ș.a.]

Pentru aici

Pentru sistemul ZrO_2-SiO_2 s-au dat numeroase variante, unele din ele foarte contradictorii. Tabelul 7 cuprinde evoluția unor date asupra comportării termice a zirconului.

Tabelul 7

Date asupra comportării termice a zirconului

Autorii	Anul	Comportarea	Temperatura (°C)
Washburn și Libman	1920	topire congruentă	2550
Jirnova	1934	topire congruentă	2430
Geller și Lang	1949	topire incongruentă	1775
Curtis și Sorman	1953	descompunere în stare solidă	1540
Cocco și Schromek	1957	topire incongruentă	1724
Butterman și Foster	1967	descompunere în stare solidă	1676

Diagrama dată de Washburn și Libman, precum și datele lui Jirnova, prezintă zirconul ca un compus cu topire congruentă, punctul de topire fiind considerat 2550°C și, respectiv, 2430°C . Astăzi este cert că topirea la aceste temperaturi se atinge numai în cazul unor încălziri extrem de rapide. Geller și Lang, precum și Cocco și Schromek /cit.44/ susțin, dimpotrivă, că zirconul se topește incongruent, la 1775°C și, respectiv, 1720°C . Curtis și Sorman reprezintă zirconul ca un compus cu descompunere în stare solidă la 1540°C . Deasemenea, studiile mai recente ale lui Butterman și Foster⁴⁵ au dovedit același lucru, dar pentru temperatura de 1676°C .

Controversat este și punctul de vedere asupra domeniului de nemiscibilitate a două topituri, existența și întinderea lui, precum și temperatura corespunzătoare maximă. Datele din literatură nu concordă nici asupra existenței soluțiilor solide de bioxid de siliciu în bioxid de zirconiu, la concentrații mari ale acestuia din urmă.

Dificultățile studiului constau în necesitatea lucrului la temperaturi foarte ridicate (peste 1500°C), în prezența impurităților, în formele și modul de preparare al materiilor prime, precum și în existența unui eutectic foarte apropiat ca temperatură de limita maximă a existenței zirconului.

Diagrama de faze dată de Geller și Lang⁴⁶ indică topirea zirconului la 1775^oC (fig.6); eutecticalul conține 88% SiO₂ și se topește la 1675^oC.

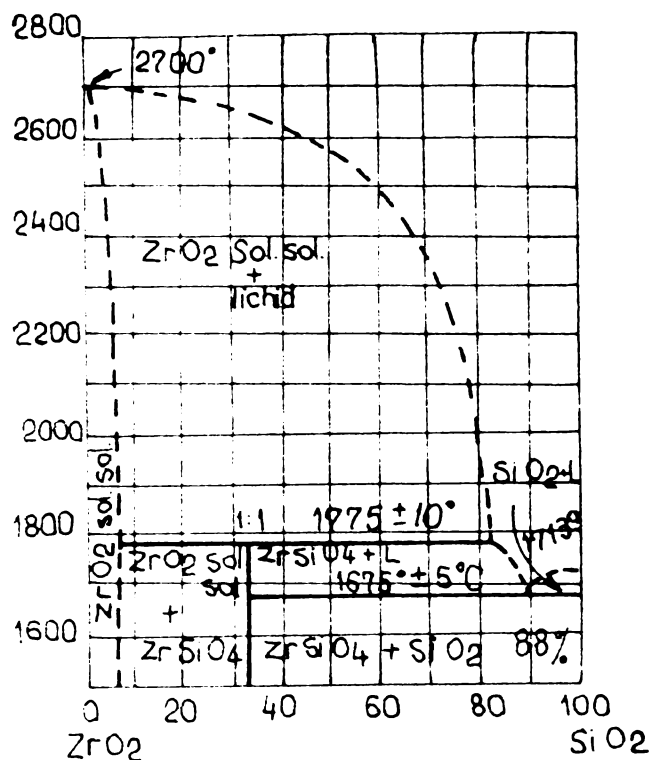


Fig.6.-Sistemul ZrO₂-SiO₂ după datele lui Geller și Lang⁴⁶

[Adăugarea bioxidului de siliciu la bioxidul de zirconiu scade progresiv temperatura de topire a compozițiilor rezultate. Temperatura de topire incongruentă a compoziției 1ZrO₂ : 1SiO₂ a fost găsită la 1775 ± 10^oC. O solubilizare limitată a siliceii în bioxidul de zirconiu a fost găsită și marcată printr-o linie punctată, aproape paralelă cu axa temperaturii, pe partea bioxidului de zirconiu, confirmând astfel concluziile lui Jirnova⁴⁷.

Conform datelor lui Curtis și Sowan⁴⁸, zirconul începe să se descompună la 1540^oC, în stare solidă, iar la 1675^oC este

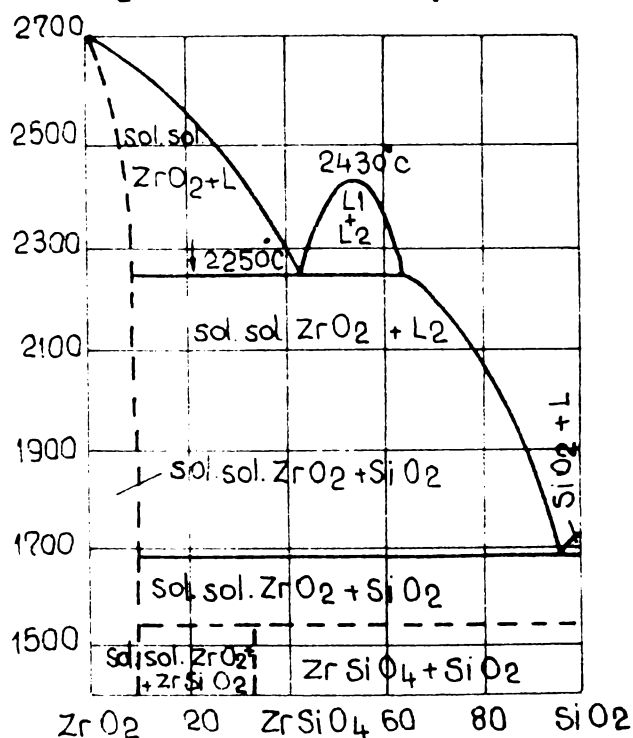


Fig.7.-Diagrama de stare a sistemului SiO₂-ZrO₂ după Curtes și Sowan (sub 1800^oC) și Toropov și Galahov (peste 1800^oC).

complet dissociat (fig.7). El nu se găsește, la nici o temperatură, în echilibru cu topitura, deoarece se descompune sub temperatura eutecticalului (1675^oC). Pe măsura descompunerii zirconului, în sistem se formează soluție solidă a SiO₂ în ZrO₂. Domeniul de cristalizare a soluției solide arătate, cuprinde o mare parte a suprafeței diagramei.

Peste temperatura de 1800°C , sistemul a fost studiat și de Toropov și Galahov⁴⁹ a căror principale concluzii sînt următoarele (fig.7):

- zirconul se topește prin descompunere în ZrO_2 și fază lichidă;
- la temperaturi înalte există un domeniu întins a două topituri, cuprins între 58,3 și 76,8% mol. SiO_2 .

Temperatura la care începe formarea lor este de 2250°C , cu punctul maxim de existență (critic) la 2430°C , pentru 53% mol. SiO_2 .

Berejnoi⁴⁴ a dat o nouă variantă a diagramei de stare pentru sistemul $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (fig.8) care s-a format prin combinarea a

trei studii și anume: cel întreprins de Curtis și Sownan, de Toropov și Galahov și de Cocco și Schromek⁵⁰.

Studii mai recente asupra comportării zirconului la temperaturi ridicate, a făcut Buttermann și Foster⁴⁵ care, completînd concluziile proprii cu ale altor cercetători, elaborează o diagramă de fază mai plauzibilă față de cele anterioare (fig.9)

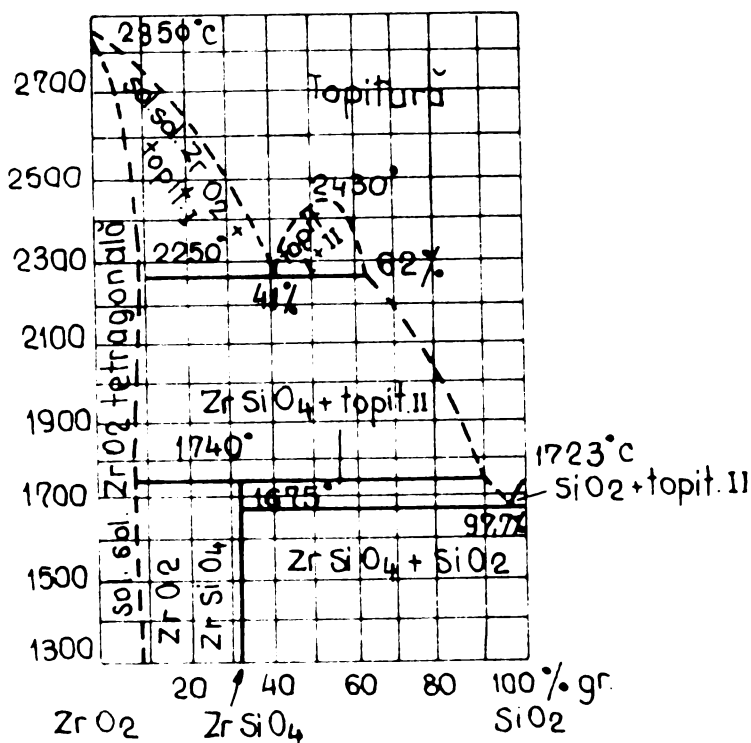


Fig.8.-Diagrama de stare a sistemului $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ trasată de Berejnoi⁴⁴.

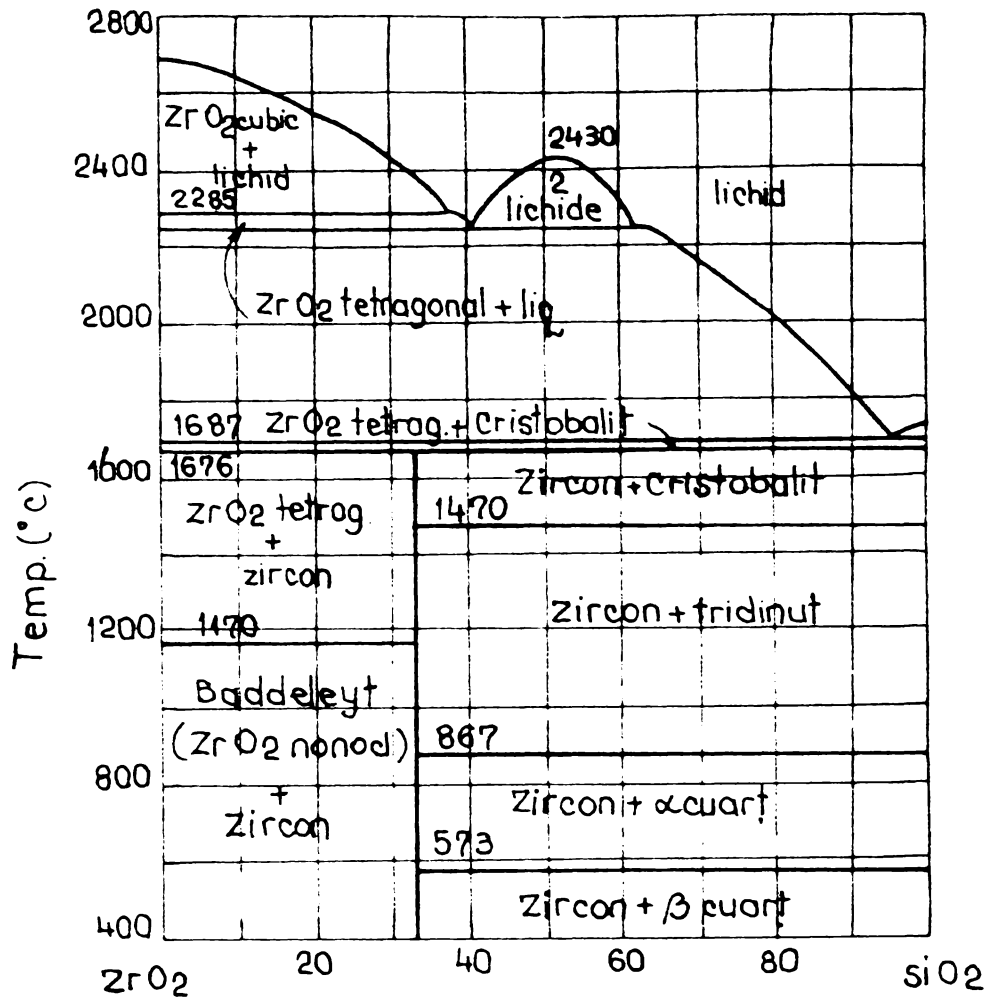


Fig.9. Diagrama de fază propusă pentru sistemul ZrO₂-SiO₂ (Butterman și Foster⁴⁵)

Observațiile experimentale ale lor sînt redată în tabelul 8.

Tabelul 8

Date selecționate asupra sintezei și stabilității zirconului ⁴⁵		
Temperatura (°C)	Timpul (ore)	Influența asupra formării zirconului
Materii prime:		
ZrO ₂ și SiO ₂ nereacționate		
1669	17	formare pronunțată a ZrSiO ₄
1683	13	nici o formare de zircon
1705	13	nici o formare de zircon
Materii prime:		
ZrO ₂ și SiO ₂ parțial reacționați, cu conținut apreciabil de ZrSiO ₄		
1666	17	creștere apreciabilă în ZrSiO ₄
1669	5	creștere apreciabilă în ZrSiO ₄
1685	4	descreștere observabilă în ZrSiO ₄

Studiul a pus în evidență că limita superioară a stabilității zirconului diferă numai cu 10°C de temperatura minimă a formării topiturii, în sistemul $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, circumstanță care face foarte dificilă diferențierea celor două alternative: zirconul se topește incongruent la câteva grade deasupra eutecticului bioxid de zirconiu - silice sau dacă el se descompune în stare solidă la câteva grade sub acest eutectic.

Pentru a se stabili care din cele două variante asupra comportării zirconului este valabilă, s-au alcătuit amestecuri de 10% zircon și 90% cristobalit, care s-au încălzit în creuzete de platină-iridiu, la temperaturi ridicate. Observațiile sînt cuprinse în tabelul 9 și atestă că zirconul se descompune în stare solidă, la temperatura de $1676 \pm 7^{\circ}\text{C}$, în bioxid de zirconiu tetragonal și cristobalit.

Tabelul 9

Date asupra modului de disociație al zirconului

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Timp (ore)	Observații
1663	3	material nesinterizat; fără descompunerea zirconului
1683	3	material nesinterizat; zircon parțial descompus
1691	3	material compact; masă topită compusă în mare măsură din bioxid de zirconiu și sticlă

Unii autori^{51,52} indică drept temperatură de disociere a silicatulului de zirconiu - 1800°C (ultimii la 100% descompunere), alții⁵³ - 1650° . Stott și Hilliard^{54,55} au găsit că zirconul se descompune abia la 1775°C , iar autorii^{48,56} o indică la 1573°C .

Contradicțiile se extind și asupra produselor de descompunere. După Barlett⁵⁷ bioxidul de zirconiu rezultat este cubic, în timp ce numeroși alți autori indică că bioxidul de zirconiu format este monoclinic la temperatura camerei. După autorii⁵⁴ bioxidul de siliciu eliberat se află în stare amorfă, după Matignon⁵¹ sub formă de vapori în timp ce alții⁵³ susțin că el trece

în formă sticloasă. Barlett⁵⁷ găsește că produse de descompunere bioxidul de zirconiu și sticlă cu un conținut ridicat în bioxid de siliciu. Selim /cit.58/ ajunge la concluzia că dintr-o compoziție bogată în bioxid de titan și oxid de fier, ca produs final, se află și bioxidul de siliciu sub formă de cristobalit.

Stett și Hilliard⁵⁵ susțin că impuritățile joacă un rol însemnat în descompunerea termică a zirconului. Ei găsesc pentru zirconul de puritate 91,2% o temperatură de descompunere de 1650°C, iar pentru unul de 99,5% puritate, o temperatură de 1750°C.

Studiind cu grijă comportarea termochimică a zirconului, Hussein, Hanna și Gad⁵⁹ au ajuns la următoarele concluzii:

- zirconul este o fază foarte stabilă la temperaturi sub 1500°C, indiferent de gradul de puritate, de granulație sau de durata palierului la încălzire;

- impuritățile au un rol important în privința începerii disocierii și a vitezei reacției de disociere, la temperaturi relativ reduse, dar nu sub 1500°C.

Pentru trei calități de zircon, cu conținut diferit de impurități, în aceleași condiții de granulație și încălzire, cercetătorii⁵⁹ au găsit un grad variabil de disociere, așa cum este dat în tabelul 10.

Viteza de disociere a zirconului depinde de factorii care influențează reacțiile în fază solidă și anume, pe lângă impurități, de granulația produsului inițial (este mult mai mare pentru silicatul de zirconiu mai fin) după cum se vede din tabelul de mai jos, precum și de temperatura maximă pînă la care se face încălzirea și de durata menținerii ei.

Tabelul 10

Disocierea zirconului în dependență de gradul de impurificare
1450°C⁵⁹

Pro- ba	Conținut inițial de zir- con - %	Granu- lație	Gradul de disociere (%) la încălzire la											
			1450°C			1500°C			1600°C			1700°C		
			6h	1h	4h	6h	1h	4h	6h	1h	4h	6h		
1	94,50	fin (trecut prin 200 mesh)	-	-	-	13,4	60,6	91,9	16,9	87,9				
		grosier (-100 mesh)					33,0	69,8		59,2				

continuare tabelul 10

2	81,50	fin	-	9,6	14,7	70,3	-	-	-
				13,2	36,4	83,1			
		grosier	-	-	-	43,6	-	-	-
						13,7			
3.	59,56	fin	-						
		grosier	-						

Gradul de disociere depinde de temperatură după cum se vede din figura 10⁴⁸. El crește puternic cu temperatura, peste 1500°C.

Concluzia a fost confirmată și de alți autori⁵⁹ (fig.11).

La încălzirea la temperaturi ridicate de peste 1520°C are loc și dizolvarea silicaturii de zirconiu în topitura formată, în cazul unui conținut mai mare de impurități.

Bioxidul de siliciu eliberat în cursul disocierii se află sub formă amorfă și se dizolvă parțial în topitură⁵⁹.

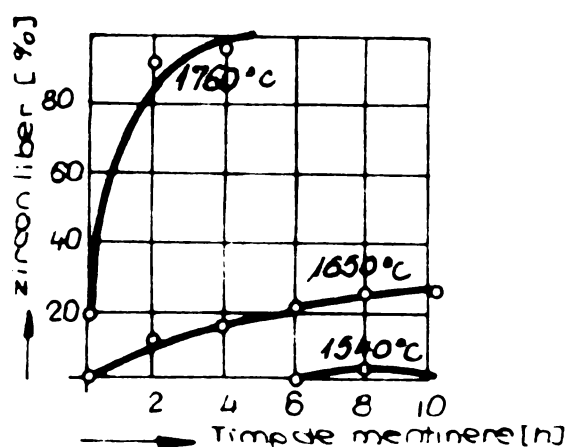


Fig.10. Viteza de disociere a silicaturii de zirconiu (zircon) în funcție de temperatură⁴⁸.

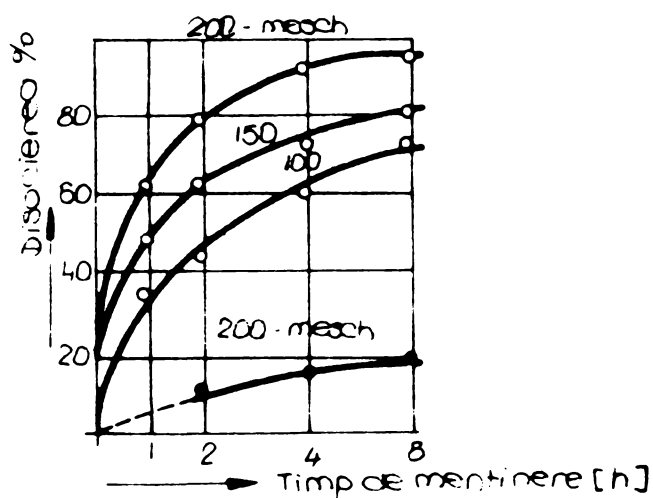


Fig.11. Viteza de disociere a silicaturii de zirconiu în funcție de granulație, pentru 1600°C (.) și 1700°C (o)⁵⁹.

Pe baza datelor obținute, cercetătorii⁴⁵ au propus o nouă diagramă de faze, incluzând constatările proprii, precum și concluziile studiilor foarte recente, asupra celorlalți constituenți ai sistemului ZrO_2-SiO_2 .

NOUA DIAGRAMĂ (fig.12) menține domeniul restrins al imiscibilității lichidelor, între limitele 41 și 62% gr. silice, cu o temperatură minimă de 2250°C, inclus de Teropov și Galahov⁴⁹.

Verificările făcute prin topirea zirconului, în creuzete de iridiu, la 2250°C și 2400°C, au dus la concluzia că, la raportul molar $ZrO_2:SiO_2$ de 1:1 nu există imiscibilitate lichidă, în timp ce la raportul 50% gr. ZrO_2 : 50 gr. SiO_2 , există.

Diagrama cuprinde și transformările polimorfe ale bioxidului de siliciu și bioxidului de zirconiu, la temperaturi mai scăzute de 1500°C. Conform unor studii întreprinse de Lang, Franklin și Tylutki, /cit.41/ soluțiile solide ZrO_2-SiO_2 nu depășesc 0,1% SiO_2 sau 0,3% $ZrSiO_4$, astfel încât domeniul relativ larg al acestora, din diagramele anterioare, a fost exclus.

Mai recent, s-au întreprins studii⁶⁰ asupra comportării zirconului la încălzirea în plasmă și răcirea prin călirea sa. Cercetarea texturii obținute, făcută prin studii cu raze X, a arătat că granulele de zircon au suferit o disociație, fiind alcătuite, după răcire, din bioxid de zirconiu monoclinic, dispersat într-o matrice de sticlă amorfă. Această comportare a fost exploatată în producerea materialelor refractare, sinterizate la temperaturi între 1300 și 1500°C⁶¹. Adăusul a 10% granule de zircon monoclinic, fin măcinat (particule cu diametrul mediu de 13 microni) au condus la o creștere însemnată a rezistențelor mecanice și la îmbunătățirea comportării la șocuri termice.

[1.3.6. Proprietățile zirconului în glazuri]

[1.3.6.1. Vîscozitatea topiturilor]

Zirconul obținut în glazuri și emailuri, determină o creștere însemnată a vîscozității acestora^{62,63}. Vîscozitatea aparentă a unei glazuri cu zircon crește rapid cu proporția fazei cristaline. Zirconul dizolvat în fritele pentru glazuri ridică considerabil vîscozitatea fazei vitroase, ca urmare a fenomenului de cristalizare, la arderea glazurilor. In cazul cînd compoziția fritelor nu este judicios aleasă, vîscozitatea prea ridicată a lor datorită conținutului de zircon, duce la apariția defectului "înțepături de ac"^{64,65}.

Experimentînd o instalație proprie de măsurare a vîscozității unei topituri conținută într-un creuzet refractar, încăl-

zit într-un cuptor tubular de laborator și aplicînd principiul căderii unei bile de platină, autorul Jürino⁶⁶ a făcut determinări asupra a trei tipuri de frite: cu plumb (seria A), fără plumb, cu conținut redus în alcalii (seria D) și fără plumb, cu conținut însemnat în alcalii (seria E). Compozițiile, care conțin procente variabile de zircon, sînt date în tabelul 11. Pentru toate determinările este foarte clară concluzia că silicatul de zirconiu mărește mult vîscozitatea topiturilor, vîscozitatea care crește cu conținutul de zircon, pentru toate temperaturile.

Variația vîscozității cu temperatura, pentru fiecare compoziție în parte, este ilustrată în fig.12, 13, 14 și 15.⁶⁶

Vîscozitatea glazurilor variază mult cu temperatura și compoziția. La temperatura optimă de ardere, valoarea vîscozității atinge limite de 10.000 - 70.000 poise^{62,67,68}. Bremond⁶² explică aceste limite largi prin prezența unor granule netopite a opacizantului și a altor incluziuni solide, care sînt dizolvate la diferite trepte de temperatură, în dependență de compoziție și temperatură.

Tabelul 11

Compozițiile fritelor⁶⁶

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	PbO	ZnO	BaO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZrSiO ₄
	(mol%)											
A ₁	4,68	1,04	0,36	-	0,16	0,05	0,06	0,08	0,00	0,10	0,54	-
2	4,81	1,04	0,36	0,13	0,16	0,05	0,06	0,08	0,01	0,10	0,54	1,8
3	5,10	1,04	0,36	0,42	0,16	0,05	0,06	0,08	0,01	0,10	0,54	5,9
4	5,20	1,04	0,36	0,52	0,16	0,06	0,06	0,08	0,01	0,10	0,54	7,3
5	5,26	1,04	0,36	0,58	0,16	0,05	0,06	0,08	0,01	0,10	0,54	8,2
D1	3,81	0,58	0,20	-	-	0,22	-	0,34	0,01	0,07	0,36	-
2	3,86	0,58	0,20	0,05	-	0,22	-	0,34	0,01	0,07	0,36	0,9
3	3,97	0,58	0,20	0,16	-	0,22	-	0,34	0,01	0,07	0,36	2,9
4	4,08	0,58	0,20	0,27	-	-	-	0,34	0,01	0,07	0,36	4,8
E1	2,47	0,54	0,13	-	0,15	0,18	-	0,01	0,10	0,12	0,44	-
2	2,60	0,54	0,13	0,13	0,15	0,18	-	0,01	0,10	0,12	0,44	3,1
3	2,78	0,54	0,13	0,31	0,15	0,18	-	0,01	0,10	0,12	0,44	7,4
4	2,89	0,54	0,13	0,42	0,15	0,18	-	0,01	0,10	0,12	0,44	10,1
5	2,94	0,54	0,13	0,47	0,15	0,18	-	0,01	0,10	0,12	0,44	11,3

Creșterea viscozității glazurilor de către zircon are o mare importanță și asupra evitării solubilizării agentului opacizant de către topitură⁶⁷.

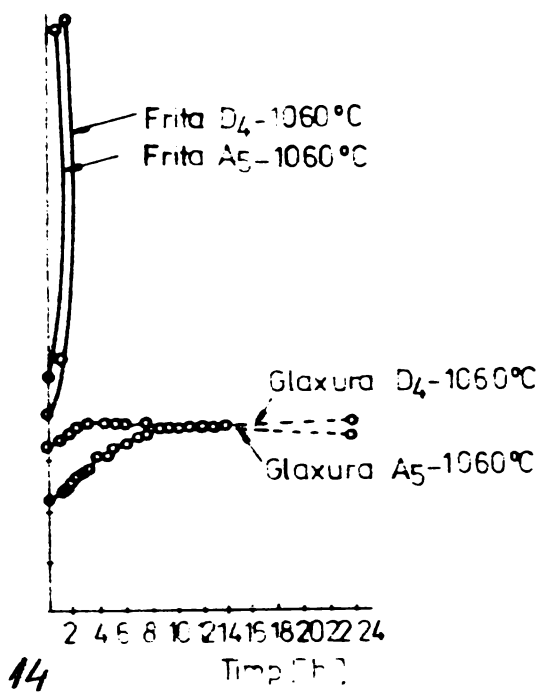
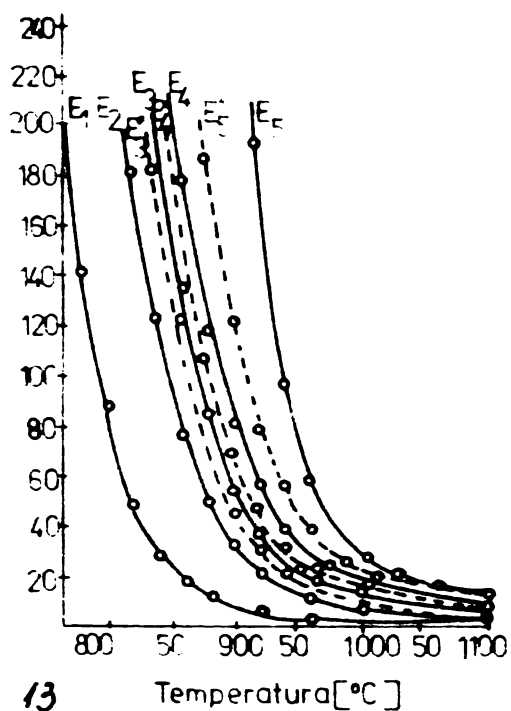
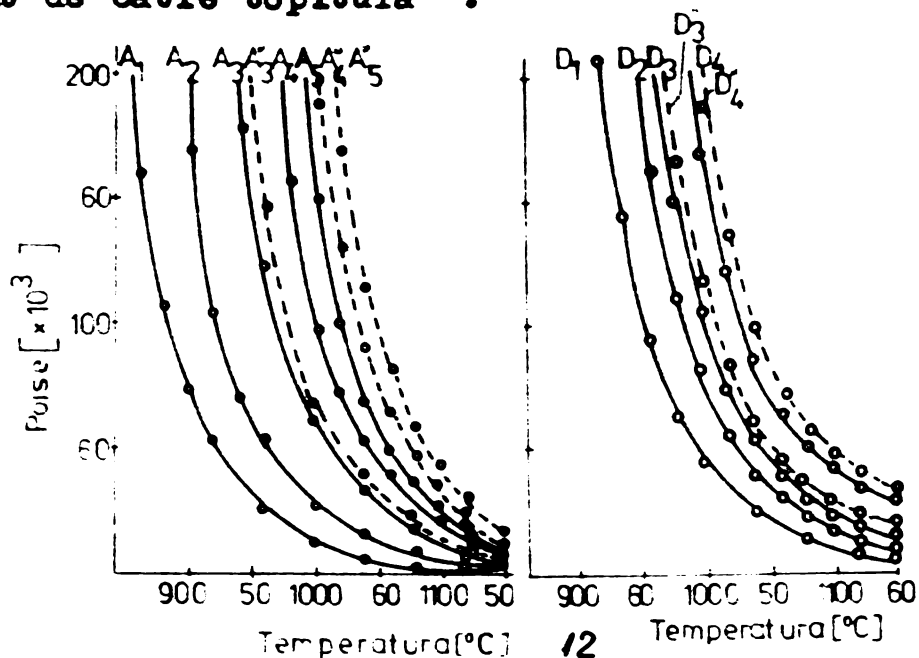


Fig.12. Vîscozitatea ca o funcție a temperaturii pentru glazurile din seria A și D.

Fig.13. Vîscozitatea ca o funcție a temperaturii pentru glazurile din seria E.

Fig.14. Izotermele vîscozității pentru glazurile A₅ și D₅ și, respectiv, a fritelor lor.

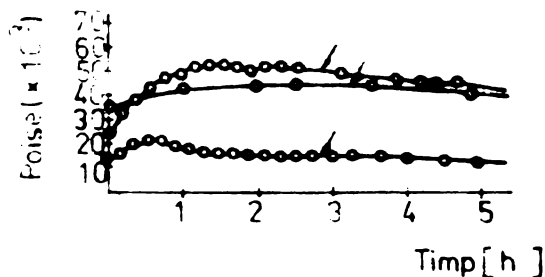


Fig.15. Izoterma vîscozității pentru glazura E₅ și frita ei⁵⁷.

1.3.6.2. Tensiunea superficială

Tensiunea superficială trebuie să aibă o valoare bine determinată în cazul arderii produselor ceramice. O tensiune superficială prea mare duce la strîngerea glazurii și la deficiențe în "udarea" suprafeței produsului, precum și la accentuarea dimensiunilor înțepăturilor, care sînt "trase" spre exterior. O tensiune superficială prea mică provoacă curgerea glazurilor la ardere. Modificarea tensiunii superficiale a glazurilor opacizate duce la schimbarea gradului de alb prin influențarea cristalizării opacizantului⁶⁹.

În glazurile cu zircon nu se observă^{67,68} schimbări mari ale tensiunii superficiale, față de valorile glazurilor neopacizate sau opacizate cu bioxid de staniu (care sînt de cca. 250-400 dyne/cm). Aceasta indică faptul că bioxidul de zirconiu și zirconul nu fac parte din grupul substanțelor tensoactive în glazuri.

Deasemenea zirconul nu modifică unghiul de udare de către glazură a masei ceramice suport^{67,68}.

1.3.6.3. Comportarea în glazuri

Topiturile borosilicatică nu exercită o acțiune de solubilizare a zirconului, decît foarte limitată și în timp îndelungat. Refractarele de zircon se deosebesc de celelalte prin faptul că sînt inerte la vaporii glazurilor și utilizarea lor înlătură fenomenele de formare a picăturilor de condens la bolțile cuptoarelor.

Rezistența chimică a zirconului în raport cu glazurile ceramice, și stabilitatea lui termică înaltă, îl fac să poată fi considerat cel mai utilizat opacizant pentru glazuri, emailuri și sticle^{26,67-74}.

Folosirea ca opacizant a zirconului se bazează pe o proprietate optică importantă a lui și anume, un indice înalt de refracție, așa cum se vede din tabelul 12.⁷⁵ Cu cât diferența între indicele de refracție al mediului sticlos și al particulelor dispersate este mai mare, cu atât efectul de opacizare este mai puternic.

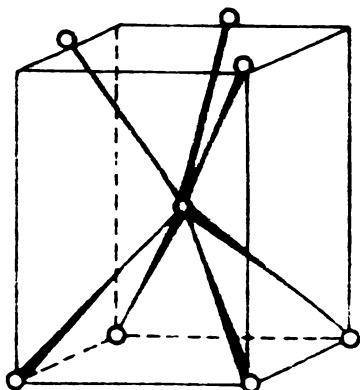
Tabelul 12

Indicii de refracție ai opacizanților în glazuri⁷⁵

Substanța	I_R
SnO ₂	1,997 - 2,093
ZrO ₂	2,13 - 2,19 - 2,20
ZrSiO ₄	1,94 - 2,0
TiO ₂ rutil	2,616 - 2,903
ZnO	2,00 - 2,02
CeO ₂	2,33
Sb ₂ O ₃	2,18 - 2,35 - 2,35
NaF	1,32
CaF ₂	1,43
Na ₃ AlF ₆	1,33
Mediul sticlos	1,4 - 1,7

1.3.6.4. Mecanismul de opacizare cu silicat de zirconiu a glazurilor

Ionul de zirconiu, puternic polarizat, are în structura sticlei o funcție intermediară, adică poate intra în locul ionului de Si⁴⁺, când coordonează tetraedric și atunci este un oxid formator de structură⁷⁶. (Datorită dimensiunilor sale însă, (r= 0,79 Å) ionul de zirconiu are o coordinație superioară) (fig.16).



○ = O Fig.16. Structura aproximativă a baddeleitului.
○ = Zr

Din cauza tendinței de creștere a numărului de coordinație odată cu descreșterea temperaturii, [trebuie admis că la temperaturi joase zirconul nu este formator de sticlă.]

S-a dovedit că, la răcirii rapide ale sticlelor (de exemplu în fritele pentru glazuri ceramice) starea de formator de structură a zirconului se poate conserva, parțial, în formă metastabilă la temperaturi obișnuite. In cazul unor încălziri succesive, însă, se observă o separare de faze cristaline care au ca urmare opacizarea masei.

[Opacizarea unei faze vitroase este asigurată de prezența particulelor fine de substanță, capabile să difuzeze și să reflecte lumina incidentă. Difuzia depinde, în principal, de numărul și dimensiunea particulelor, ca și de indicele de refracție al acestora. Cu cât diferența între indicele de refracție al sticlei de bază (în general 1,5 - 1,7) și al substanței în suspensie este mai mare, cu atât substanța este un opacizant mai bun. Indicele de refracție al oxidului de zirconiu și respectiv, al silicatului de zirconiu este de 2,19 și 1,92. Ambii se folosesc în locul bioxidului de staniu, mult mai scump.]

Principalele concluzii asupra utilizării zirconului ca opacizant pentru glazuri sînt următoarele:

- In glazuri și mai ales în fritele pentru glazuri, o parte a zirconului se solubilizează, iar alta rămîne ca atare, sub formă de suspensie²⁶.

- Cea mai mare parte a zirconului solubilizat se recrystalizează, în timpul perioadei de răcire a glazurilor în cuptoare; o mică parte a zirconului (sub 2%) rămîne dizolvat în fondanți și el are un efect pozitiv asupra caracteristicilor de rezistență mecanică, aderență, acord glazură-ciob etc.²⁶.

- Mecanismul de opacizare constă în solvirea parțială a silicatului de zirconiu în topitura multicomponentă a sticlei și recrystalizarea acestuia sub formă de cristale fine, uniform dispersate în matricea de sticlă, în timpul arderii și răcirii glazurii^{66,77}.

Caracteristicile optice ale glazurii și mai ales reflectanța, sînt determinate de dimensiunile medii ale particulelor de opacizant: cu cât acestea sînt mai fine, cu atât opacizarea este mai puternică (fig.17)^{26,67,68}.

[Particulele mai mici se dizolvă mai ușor, astfel încît granulația particulelor silicatului de zirconiu se recomandă să fie sub 5μ .

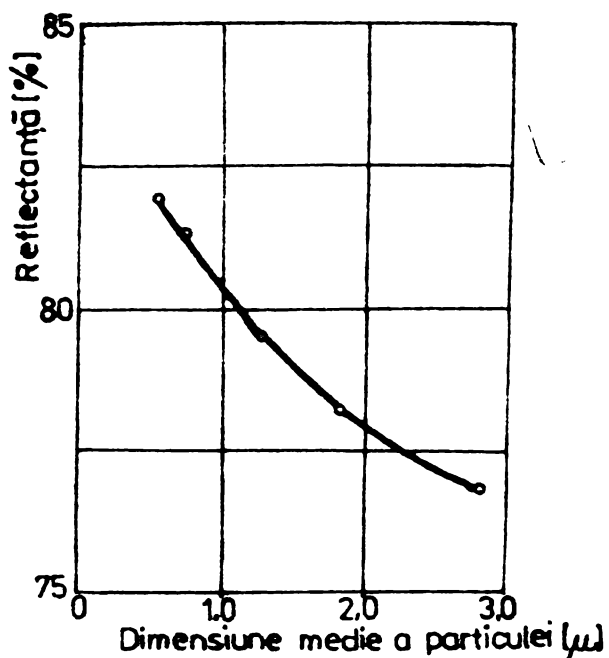


Fig.17. Dependența dintre reflectanță și dimensiunea particulelor de zircon ca opacizant²⁶.

- Zirconul se comportă deosebit de favorabil în glazurile colorate. El nu este sensibil (așa ca SnO_2 sau Al_2O_3) la colorarea cu crom sau cu titan și, în general, stabilizează culorile care sînt normal sensibile la variații în condițiile de ardere²⁶.

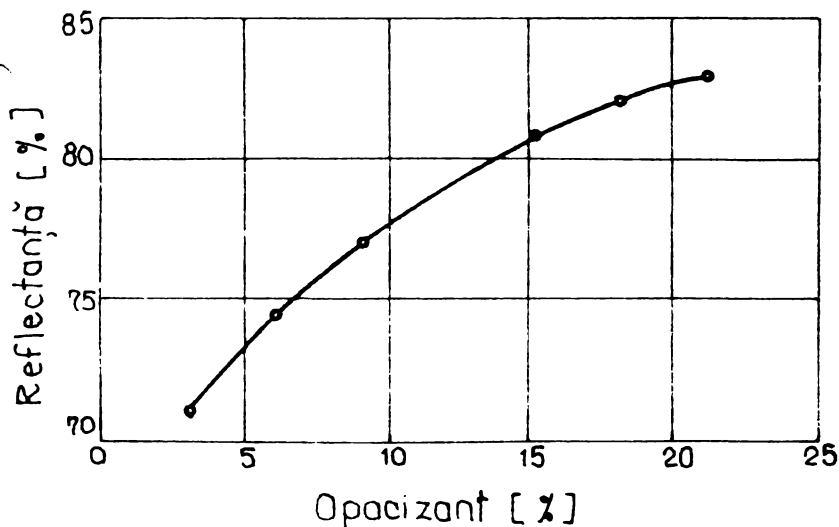


Fig.18. Dependența între reflectanță și cantitatea de zircon adăugată²⁶.

- Compoziția glazurii, modul ei de preparare, cantitatea de opacizant și stratul de glazură depus, precum și condițiile de ardere a glazurilor influențează rezultatele obținute.

Cu cît cantitatea de opacizant (pînă la limita de cca.22%) este mai mare, cu atît opacizarea este mai bună (fig.18) în aceleași condiții de lucru; cu cît depositul de glazură pe suport este mai consistent, cu atît opacizarea este mai avansată (fig.19)²⁶.

- Există o limită a cantității de zircon care poate fi încorporată în fondanți, limită determinată de considerente economice și de ridicarea prea accentuată a vîscozității.

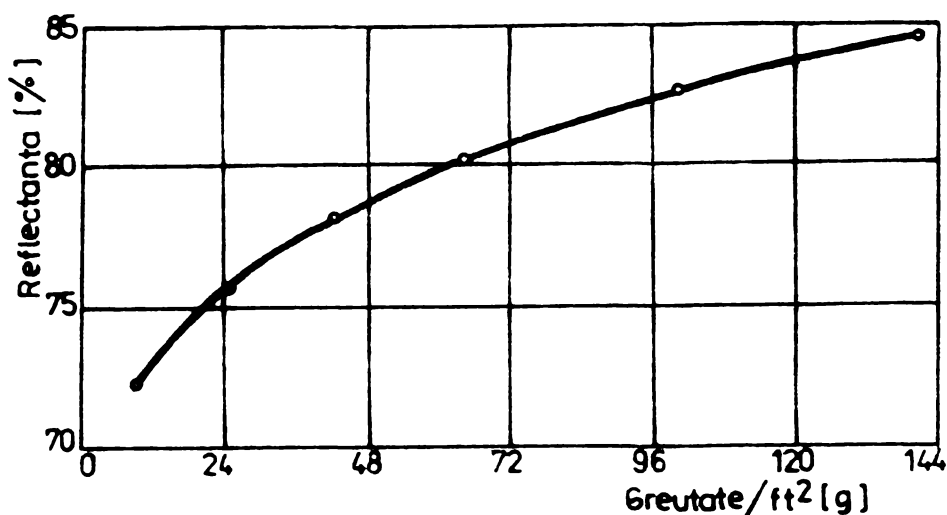


Fig.19. Dependența între reflectanță și greutate.

- În opacizarea cu zircon a glazurilor, zirconul este principala fază cristalină opacizantă^{26,78}. Numai în cazul anumitor tratamente termice și a anumitor compoziții^{26,78,79} s-au evidențiat, în glazurile finale, prin metoda difracției cu raze X, diferite modificări cristaline ale bioxidului de zirconiu: monoclinică, tetragonală sau chiar cubică, ca urmare a disocierii zirconului.

- Jacobs a constatat⁷⁹ că faza cristalină obținută este dependentă de conținutul de silice în glazuri și emailuri și anume: la un conținut de 35-45% silice (cazul emailurilor), faza predominantă este bioxidul de zirconiu; la un conținut de 50-65% silice (cazul glazurilor), opacizarea se datorează zirconului.

Un alt efect important al zirconului în glazuri este reducerea exercitată asupra dilatării termice, reducere cu atât mai marcantă, cu cât este mai mare solubilizarea în topitură. Adăusul de 2,5% de zircon de exemplu, nu conduce la opacizare, dar scade cu 20% dilatarea glazurii^{67,68}. Autorii au propus ca această proprietate favorabilă (pe care nu o manifestă și ZrO_2) să fie folosită la ameliorarea acordului glazură/ciob și a rezistenței la harisare a glazurilor de faianță.

1.3.6.5. Solubilitatea silicatului de zirconiu în glazuri

Utilizarea silicatului de zirconiu ca opacizant pentru glazuri se bazează pe solubilitatea sa redusă în topitura de glazură care se formează în timpul arderii. În procesul de opacizare sînt utile numai particulele care se află în suspensie în topitu-

ra de glazură după răcire. Karsch⁸⁰ a studiat comportarea silicatului de zirconiu în diverse topituri și a constatat că ea este în general redusă. Rezultatele sînt redată în figura 20.

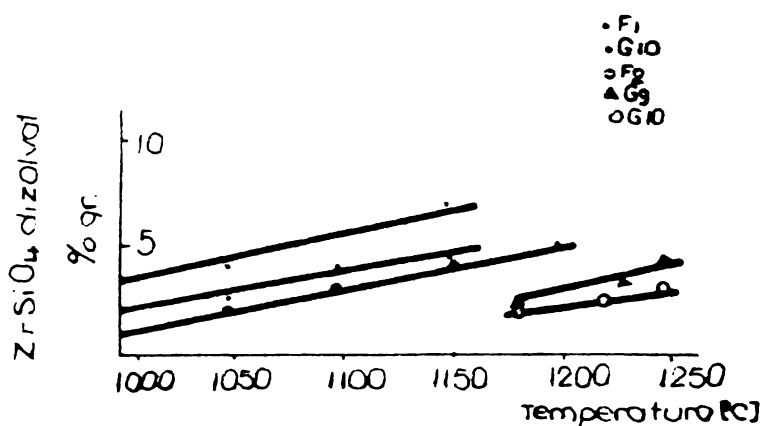


Fig. 20. Solubilitatea silicatului de zirconiu în funcție de temperatură⁸⁰.

- F₁ - este o frită;
- F₂ - este o frită care servește la fabricarea glazurii obișnuite (cu plumb și bor) pentru faianță;
- G₁₀ - o glazură tipică de zirconiu, pentru plăci de faianță;
- F₃ - frita corespunzătoare pentru glazura G₁₀;
- G₉ - o glazură de zirconiu pentru obiecte sanitare;
- G₁₁ - este o glazură de staniu pentru produse sanitare, căreia în loc de SnO₂ i s-a adăugat ZrSiO₄.

[Solubilitatea silicaților de zirconiu în glazuri cu plumb și bor este de două ori mai mare ca în așa numită glazură de zirconiu. Deasemenea solubilitatea silicatului de zirconiu în glazura de staniu este mai mare decât în glazura de zirconiu.]

Compoziții adecvate ale glazurilor duc la solubilități foarte reduse ale silicatului de zirconiu. Adăsurile de caolin, reduc solubilitatea silicatului de zirconiu în așa măsură, încît în domeniul de temperaturi al unei cristalizări posibile, apare o suprasaturație.

[În timpul arderii are loc o dizolvare parțială a cristalelor de silicat de zirconiu în topitură. În timpul răcirii din topitură precipită cristalele de silicat de zirconiu, care, în cazul glazurilor fuzibile cristalizează orientat, paralel cu suprafața. O parte foarte mică a silicatului de zirconiu rămîne dizolvat în fondanți și după răcirea lor.]

[Utilizarea ca opacizant a silicatului de zirconiu este deosebit de favorabilă în cazul colorării cu pigmenți pe bază de silicat de zirconiu. Topiturile de glazuri au tendințe de a dizolva, la încălzire, particulele cele mai fine de silicat de zirconiu micronizat, introdus ca opacizant, se saturează în silicat și prin aceasta protejează pigmentul și îi limitează solubilitatea.]

1.3.7. Proprietăți chimice

[Silicatul de zirconiu este o substanță aproape inertă din punct de vedere chimic⁸¹.]

[Cu substanțele acide reacționează foarte slab. Singurul acid care îl atacă, la încălzire, este cel fluorhidric.]

[Soluțiile alcaline nu au nici un fel de acțiune asupra zirconului. La încălzirea în aer, zirconul nu suferă modificări fizice și chimice (nici un fel de tranziții cristaline), pînă la temperatura de 1600°C, ci doar își pierde culoarea (dacă este colorat) la temperaturi mai mari de 1350°C.]

1.3.7.1. Descompunerea termică a zirconului se petrece la temperaturi ridicate, conform:



Se formează bioxid de zirconiu criptocristalin și bioxid de siliciu amorf.

Probe de zircon fin granulat, foarte pur, au fost încălzite la diferite temperaturi, pentru două ore și apoi examinate folosind metoda difracției cu raze X și măsurînd dilatarea termică ireversibilă, cu indicarea conținutului de bioxid de zirconiu prezent în probe⁸². În eșantioanele încălzite la 1600°C, s-a găsit aproximativ 5% bioxid de zirconiu liber; cu creșterea temperaturii de ardere, gradul de disociere crește de asemenea, apropiindu-se de 100% în probele arse la 1900°C. Cînd răcirea este foarte lentă, o parte considerabilă a zirconului s-a recombinat, în mod deosebit în domeniul 1250-1500°C (fig.21).

După acești cercetători⁸², zirconul sintetic este realizabil plecînd de la bioxid de siliciu și bioxid de zirconiu, încălziți la 1500°C. Zirconul nu coexistă cu o fază lichidă, însă se descompune în ambii oxizi componenți.

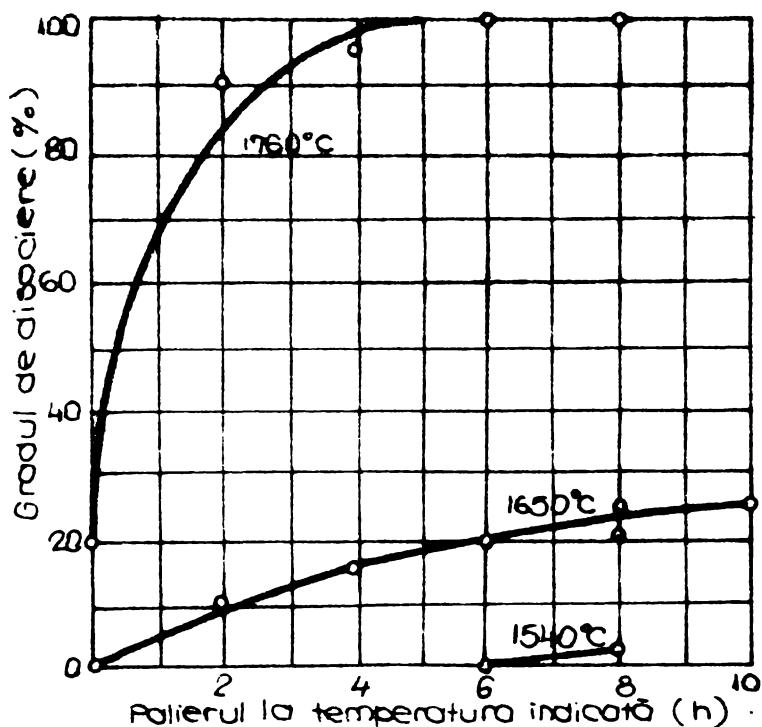


Fig.21. Procesul de disociație termică a zirconului ca o funcție a temperaturii.

Berejnoi⁴⁴ a efectuat o prelucrare a datelor⁸² (fig.22). Pentru reacția de sinteză și pentru cea de descompunere el a găsit următoarele ecuații ale constantelor vitezei:

$$K_c = 2,41 \cdot 10^{29} \exp(-256.000/RT)$$

$$K_p = 1,91 \cdot 10^{23} \exp(-254.000/RT)$$

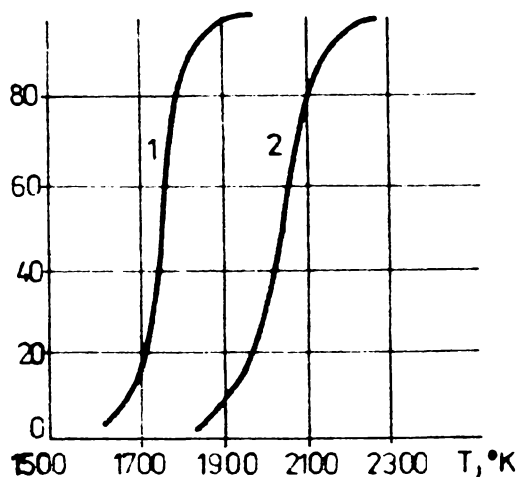


Fig.22. Sinteza zirconului dintr-un amestec de cuarț și ZrO_2 (1) și descompunerea zirconului (2) în funcție de temperatură.

La temperatura de aprox. $520^\circ C$ $K_c = K_p$, iar la temperaturi mai mari de $527^\circ C$, $K_c > K_p$. La $1600^\circ C$, de exemplu $K_c = 0,89$ iar $K_p = 1,76 \cdot 10^{-5}$, adică:

$$\frac{K_c}{K_p} = 4,7 \cdot 10^4$$

În acest fel, viteza sintezei zirconului este întotdeauna mai mare decât viteza de descompunere a lui.

Descompunerea termică a zirconului are loc numai la îndepărtarea unuia din produsele de reacție din sistem, de ex. a silicei - din sfera de reacție (volatilizarea în gazele de ardere, cu vaporii de apă, în sticla care se formează în prezența impurităților). În plus, cu creșterea temperaturii, stabilitatea termodinamică a zirconului se micșorează.

Disociația silicatului de zirconiu poate avea loc și la temperaturi mai scăzute, în cazul prezenței unor adausuri. FeO coboară temperatura de disociere pînă la 1200°C⁴⁸; în prezența carbonatului de calciu, la raportul 1:2, disociația are loc în intervalul 1000-1260°C.

1.3.7.2. Comportarea termochimică

Stabilitatea chimică a zirconului față de atacul unor metale topite, la temperaturi ridicate, este mare, așa după cum se vede din tabelul 13.

Tabelul 13

Temperatura de interacțiune a zirconului cu unele metale⁸¹

Metalul	Temperatura (°C)
Fier	1690
Zinc	900
Plumb	900
Crom	1600
Aliaje fier-crom	1600
Aluminiu	nu reacționează

Zirconul prezintă o bună rezistență la atacul chimic al unor oxizi, la temperaturi ridicate (tabelul 14) și din această proprietate se deduce avantajul folosirii lui ca material refractar.

Zirconul este atacat greu de sărurile topite, la temperaturi ridicate, după cum se vede din tabelul 15.⁸¹

Tabelul 14

Temperaturile de interacțiune dintre zircon și unii oxizi

Materialul	Temperatura, °C
Oxidul de zinc	800
Oxidul de magneziu	1600
Oxidul de crom	1600
Bioxidul de siliciu	1600
Oxidul de aluminiu	1200
Bioxidul de titan	1600
Anhidrida borică	1250

Tabelul 15

Interacțiunea zirconului cu sărurile topite

Materialul	Temperatura, °C
Clorura de calciu	1250
Sulfat de sodiu	1250
Borax	1250
Clorură de bariu	1100
Clorură de potasiu	1100
Fosfat disodic	1250
Clorură de sodiu	1100
Zguri acide	1600

Următoarele săruri topite reacționează cu zirconul și, în consecință, și creuzetele fabricate din el: fluorurile și în special cea de sodiu și calciu, fluorosilicatul de sodiu și criolitul, precum și oxidul de plumb, zgurile bazice martensitice și de cuptor electric, zgura de sudură și de cubilou.

Zirconul reacționează cu alte materiale refractare numai la temperaturi foarte ridicate, de peste 1550°C.⁸¹ Interacțiunea între refractarele pe bază de zircon și celelalte tipuri de refractare este sintetizată în fig.23. Se remarcă stabilitatea foarte bună față de refractarele aluminoase, cromitice dinas și pe bază de bioxid de zirconiu. (Refractarele au fost preparate sub for-

mă de pastile, puse în contact și încălzite timp de 1 oră la temperatura palierului⁸¹.

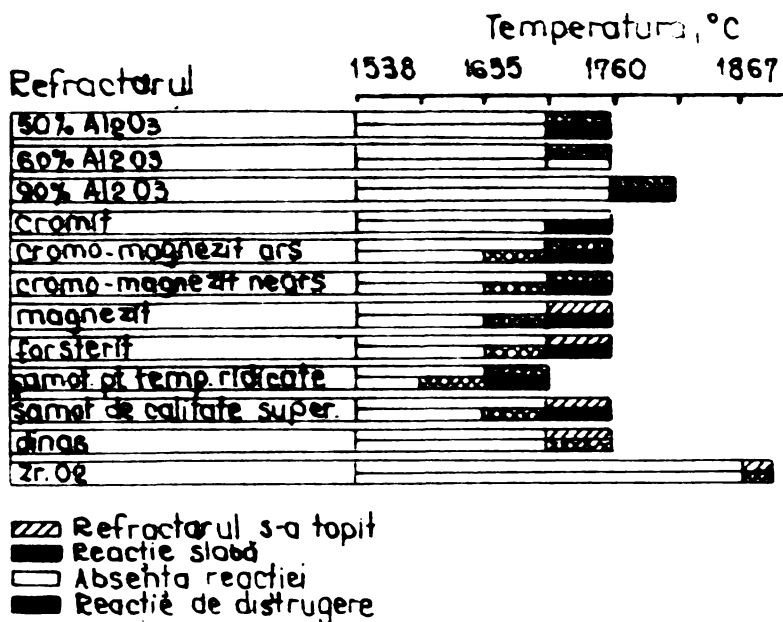


Fig.23. Reacția refractarului zirconic cu diferite refractare la temperaturi ridicate.

Stabilitatea chimică a zirconului este tot atât de bună ca și a bioxidului de zirconiu, la încălziri în condiții oxidante și neutre, și superioară față de a acestuia la încălzirea în condiții reducătoare (tabelul 16).

Tabelul 16

Stabilitatea chimică a zirconului față de tipul atmosferei

Condiția	Comportarea
Carbon	satisfăcătoare
Atmosferă reducătoare	bună
Zguri acide	bună
Metale	bună
Zguri bazice	slabă

Aluminiul și sărurile de aluminiu nu umectează suprafața zirconului și, în consecință, refractarele pe baza lui, sînt foarte rezistente față de distrugerea chimică exercitată de compușii aluminiului, la temperaturi ridicate.

1.4. Sinteza silicatului de zirconiu

Sinteza silicatului de zirconiu se bucură, în ultima vreme, de o atenție deosebită pe de o parte datorită interesului pur științific, pe de altă parte, pentru că ea este calea industrială de producere a unui important grup de pigmenți ceramici și anume cei cu structură de zircon.

Sainte-Claire Deville și Carron au sintetizat zirconul, pentru prima dată, în anul 1858, prin trecerea vaporilor de tetraflorură de siliciu peste bioxid de zirconiu la incandescență.

În condiții hidrotermale, silicatul de zirconiu se sintetizează din oxizi, la temperatura de 150°C și presiune de 4,8 KBar, sau la 700°C și 3,1 KBar⁸².

Căldura de formare a zirconului este, după unii cercetători⁸³:

$$\Delta H_{298} = -5,7 \text{ kcal/mol} \quad (\text{din cuarț}),$$

în bun acord cu datele lui Berejnoi⁸⁴:

$$\Delta H_{298} \approx -6,3 \text{ kcal/mol}$$

Caracteristicile termodinamice ale reacției de formare a zirconului din oxizi au fost calculate de Berejnoi⁸⁴ și sînt date în tabelul 17.

Tabelul 17

Caracteristicile termodinamice ale reacției de formare a zirconului din oxizi⁸⁴

T_{OK}	ΔH_T kcal/mol	S_T Ee/mol	$-T\Delta S_T$ kcal/mol	ΔZ_T mol	kcal/pe atom gram de oxigen
298,16	- 6,00	- 2,12	+ 0,63	- 5,37	- 1,34
600	- 6,45	- 3,06	+ 1,84	- 4,62	- 1,16
800	- 6,40	- 2,99	+ 2,39	- 4,01	- 1,00
1000	- 6,32	- 2,96	+ 2,96	- 3,36	- 0,84
1200	- 6,28	- 2,87	+ 3,44	- 2,84	- 0,71
1400	- 6,28	- 2,86	+ 4,00	- 2,28	- 0,57
1600	- 7,57	- 3,74	+ 5,98	- 1,59	- 0,40
1800	- 7,32	- 3,49	+ 6,46	- 0,86	- 0,22
1900	- 7,18	- 3,52	+ 6,69	- 0,49	- 0,12
2000	- 7,03	- 3,44	+ 6,88	- 0,15	- 0,04

Se remarcă astfel că, din punct de vedere termodinamic, zirconul este stabil pînă la temperatura de 2000°K.

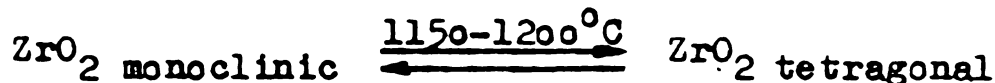
Studiul literaturii tehnice conduce la două direcții de examinare a sintezei: - din oxizi puri;
- din oxizi, în prezența unor adausuri cu rol de activatori (mineralizatori).

1.4.1. Sinteza silicatului de zirconiu din oxizi puri

1.4.1.1. Materiile prime sînt oxizi cristalizați

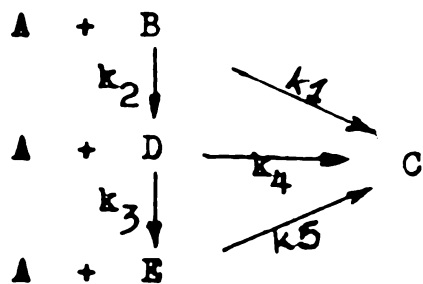
Unele detalii asupra sintezei zirconului au fost date de Curtis și Sowman⁴⁸. Ei au considerat reacția dintre bioxidul de zirconiu monoclinic și patru modificări polimorfe ale silicei, și anume: α-cuarț, α-cristobalit, sticlă de silice și tridimit, la temperaturile de tratament termic de: 1260°C, 1315°C, 1425°C și 1540°C, timp de 8 ore. S-a dovedit că numai cristobalitul poate reacționa la 1350°C; sticla de silice și cuarțul nu reacționează decît la 1425°C.

Cercetări recente⁸³ au evidențiat faptul că sinteza zirconului se poate petrece la temperaturi mai mici, și anume 1150-1200°C, datorită efectului Hedvall^{85,86}, care are loc la transformarea:



După ce s-a dovedit că în transformarea polimorfă cuarț cristobalit se formează, intermediar, o fază de tranziție^{87,88}, s-a luat în studiu posibilitatea reacției dintre bioxidul de siliciu și bioxidul de zirconiu la temperaturi sub 1150°C.

Ramani, Subbarao și Gokhale⁸⁹ au rezumat variantele posibile în sinteza zirconului astfel:



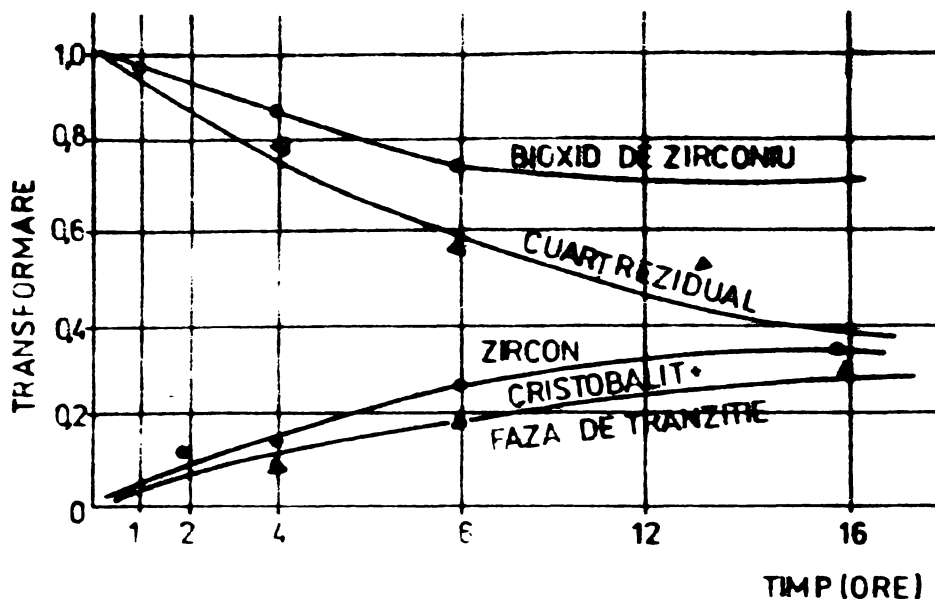


Fig.24. Curbele sintezei zirconului la 1300°C.

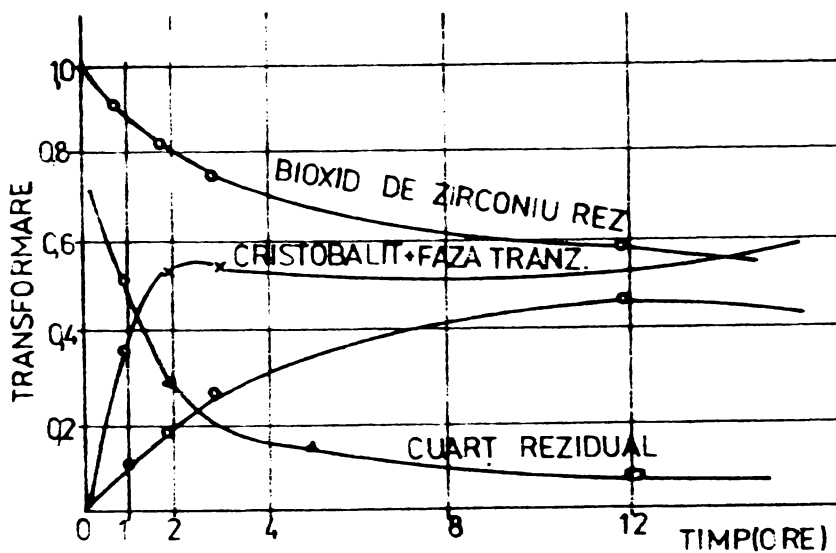


Fig.25. Curbele sintezei zirconului la 1400°C.

in care: cu A este simbolizat bioxidul de zirconiu; cu B este simbolizat cuarțul; cu C este simbolizat silicatul de zirconiu; cu D este simbolizat faza de tranziție; cu E este simbolizat cristobalitul.

Studiul⁸⁹ și-a propus să evalueze rolul fazei de tranziție și a cristobalitului în sinteza zirconului, la temperaturi de 1200-1400°C. Coexistența cuarțului, a fazei de tranziție și a cristobalitului, la temperaturile studiate, induce un complex de reacții simultane, ceea ce face practic imposibilă estimarea precisă a constantelor vitezelor de reacție. Cercetătorii⁸⁹ au rezolvat această dificultate prin simularea sistemului pe un calculator. Determinările experimentale asupra compoziției de faze s-au făcut prin metoda difracției cu raze X.

Concluziile studiului sînt următoarele:

- k_1 este zero, deci se exclude posibilitatea reacției dintre bioxidul de zirconiu și cuarț;
- sinteza zirconului este direct legată de transformarea cuarț → cristobalit, iar k_4 este mult mai mare decît k_5 , pentru toate temperaturile studiate; deci faza intermediară, de dezordine, a bioxidului de siliciu este cea mai reactivă dintre toate formele posibile ale silicei;
- curbele experimentale concordă bine cu cele teoretice, mai ales în fazele inițiale ale reacției (figura 24 și 25);
- conținutul de zircon format într-un timp dat crește proporțional cu temperatura de la 1300 la 1400°C.

1.4.1.2. Materiile prime; oxizi amorfi

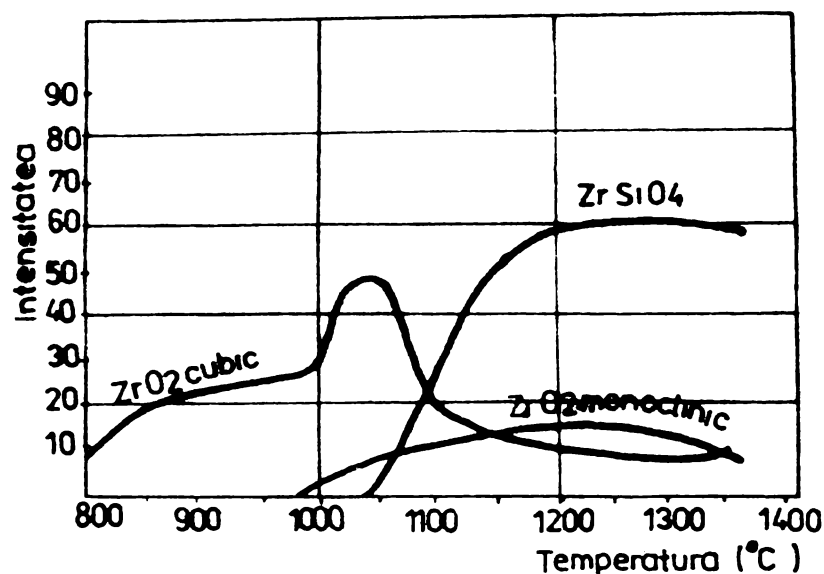
S-a studiat, deasemenea, reacția de sinteză a silicatului de zirconiu plecînd de la forme amorfe ale bioxidului de siliciu și bioxidul de zirconiu⁹⁰. Avînd la bază concluziile studiului⁸⁸ și anume că faze de dezordine apărută intermediar în transformările polimorfe ale unei modificării în alta, fie a bioxidului de siliciu, fie a bioxidului de zirconiu, joacă un rol important în reacțiile în stare solidă, care au loc la sinteza zirconului, autorii⁹⁰ au dovedit că, cu atît mai mult, formele amorfe ale materiilor prime sînt mult mai reactive.

Oxizii amorfi s-au obținut prin dezagregarea alcalină a unui amestec de zircon natural : carbonat de sodiu, în raportul 1:1,25, la temperatura de 1100°C, timp de 4 ore. Intermediar s-a format zirconatul de sodiu $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, care s-a dizolvat în acid clorhidric 1:1, la cald. Prin filtrare s-a separat gelul de silice, iar din soluția de oxiclорură de zirconiu s-a precipitat hidroxidul de zirconiu, prin adaus de hidroxid de amoniu.

Încălzind amestecul stoechiometric necesar pentru formarea zirconului, la diferite temperaturi, timp de o oră, s-a constatat (prin difracție cu raze X) că silicatul de zirconiu începe să se formeze la temperaturi de 1040°C . Bioxidul de zirconiu amorf suferă succesiv transformările:



Evoluția formării fazelor este redată în figura 26.



Se constată că sinteza are un stadiu avansat la $1100-1150^{\circ}\text{C}$, dar tinde spre o limită maximă a formării zirconului, la temperaturi de peste 1200°C , când conținutul de zircon format nu mai depinde de temperatură.

Fig. 26. Intensitatea liniilor fundamentale ale compuşilor, în funcție de temperatură, la încălzirea de o oră, pentru amestecul oxizilor amorfă $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2 = 1:1$.

1.4.2. Sinteza silicatulului de zirconiu în prezența unor adausuri

Cercetările mai recente au condus la rezultate remarcabile în legătură cu reducerea temperaturii și a duratei de sinteză a silicatulului de zirconiu, prin adăugarea anumitor substanțe cu rol de mineralizator.

Pentru ca procesul de sinteză să aibă loc este necesar ca bioxidul de siliciu să se afle la locul de reacție, adică să difuzeze spre granula de bioxid de zirconiu și să străbată stratul produsului de reacție. Factorii care contribuie la creșterea vitezei de difuzie a bioxidului de siliciu, vor duce la creșterea vitezei reacției de sinteză a silicatulului de zirconiu; substanțele

care ajută la transportul bioxidului de siliciu vor avea rol de mineralizator.

După natura substanțelor, mineralizatorii cunoscuți pînă în prezent pot fi împărțiți în două grupe:

- 1 - substanțe simple sau amestecuri de substanțe simple;
- 2 - topituri sau fonđați.

Dintre substanțele din prima grupă, se cunoaște încă de multă vreme rolul florurilor și în special a celei de sodiu și a pentoxidului de vanadiu.

Experimentări în legătură cu rolul pentoxidului de vanadiu în sinteza silicatului de zirconiu a făcut Makovich și Corbet⁹¹ pînă la adausuri de 30% V_2O_5 la raporturi echimoleculare de $SiO_2:ZrO_2$.

Culoarea produselor de reacție variază de la verde albăstrui la verde murdar și maro, în funcție de conținutul în pentoxid de vanadiu. Spectrele de difracție cu raze X au pus în evidență formarea silicatului de zirconiu, într-o măsură dependentă de conținutul în V_2O_5 și de temperatura de ardere; cu cît conținutul de pentoxid de vanadiu este mai înalt cu atît mai avansată a fost sinteza la aceeași temperatură și durată. Este necesar un adaus de 30% V_2O_5 pentru a obține o reacție practic completă la temperatura de 800°C menținută timp de o oră. Prelungirea duratei de la 3 ore la 24 ore, la temperaturi de 800-1000°C a avut foarte mică influență asupra randamentului de reacție⁹².

Acțiunea mineralizatoare a pentoxidului de vanadiu a fost dovedită și de alți cercetători^{92,93}.

Pe baza analizei difractografice cu raze X, s-a tras concluzia că bioxidul de zirconiu reacționează în prima fază, cu pentoxidul de vanadiu la aproximativ 730°C, cu formarea probabilă a unui piro- sau metavanadat de zirconiu, instabil la temperatură obișnuită. Obținerea pirovanadatului de zirconiu, ZrV_2O_7 , prin încălzirea compușilor la 600-700°C a fost semnalată și de⁹⁴⁻⁹⁶. Compusul are o topire incongruentă la 747°C, cînd se descompune într-o topitură și bioxid de zirconiu.

Experiențe asemănătoare au făcut și Bîstricov și Cerepanov⁹⁷, cu probe conținînd 0, 2, 5, 10, 20 și 30% V_2O_5 , într-un amestec echimolecular de SiO_2 și ZrO_2 . Fig.27 reprezintă difractogramele amestecurilor conținînd 20% V_2O_5 , tratate termic la diferite temperaturi. S-a găsit⁹⁷ că adausul a 30% V_2O_5 , scade tem-

peratura de declanșare a sintezei la aproximativ 725°C și se încheie, practic, la 850°C.

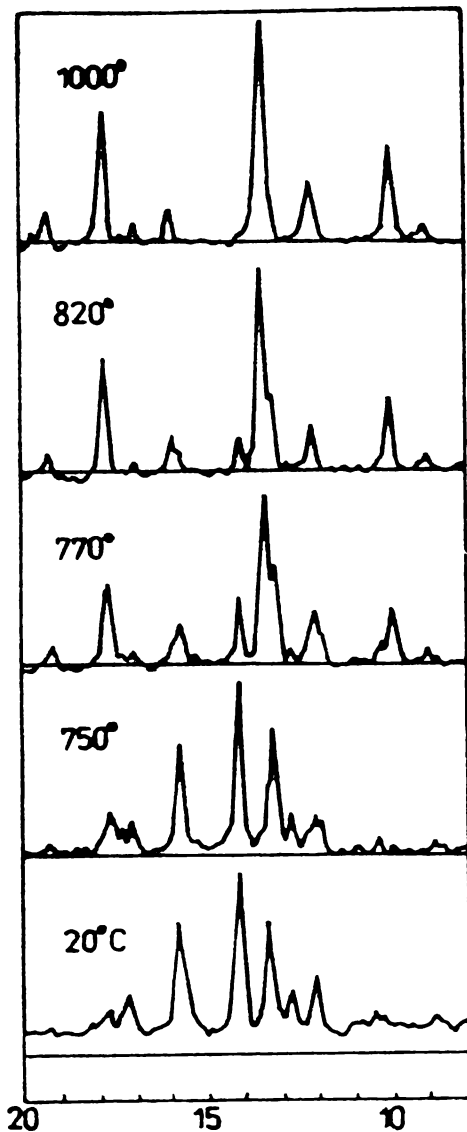


Fig.27. Rentgenogramele amestecului SiO₂-ZrO₂ cu 20% V₂O₅ obținute la diferite temperaturi.

Figura 28 redă dependența formării zirconului de temperatură, la diferite adausuri de pentoxid de vanadiu. Figura 29 redă dependența intervalului de temperatură în care intervine formarea zirconului (0-90%) în funcție de conținutul în pentoxid de vanadiu. Cu scăderea conținutului de vanadiu reacția decurge mai încet și se termină la temperaturi mai înalte.

Introducerea a 2-5% Na₂O a crescut considerabil viteza de reacție⁹¹. Bîstricov și Cerepanov⁹⁸ au studiat culoarea produselor ce se formează în urma tratării termice în diferite condiții a amestecurilor ZrO₂ + SiO₂ + 4% V₂O₅ cu adaus de 1,5; 3; 5 și 10% fluorură de sodiu.

Luînd drept măsură a culorii raportul indicilor de refracție pe filtrul albastru și roșu al unui fotometru Pulfrich, cercetătorii⁹⁸ trasează variația acesteia în funcție de conținutul în fluorură de sodiu (fig.30).

Rezultatele arderii la temperatura de 750°C sînt reprezentate pe curba 1, iar cele la 900°C pe curba 2. Se observă că adausul de 3-5% NaF provoacă o culoare maximă la ambele temperaturi de tratament termic.

Pigmentul sintetizat la 900°C, după cercetătorii⁹⁸ are o culoare mult mai redusă decît cel sintetizat la 750°C.

Înlocuirea NaF cu NaCl a dus la înrăutățirea culorii nu numai la 900°C, dar chiar la toate temperaturile de sinteză (curba 3).

Figura 31 redă interdependența între gradul de colorare a produsu-

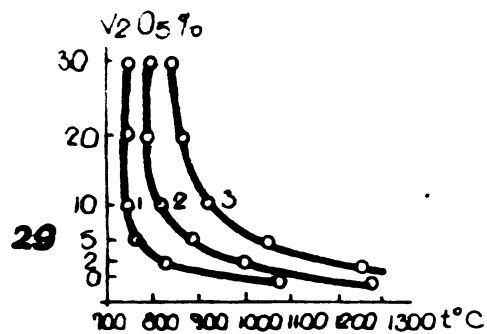
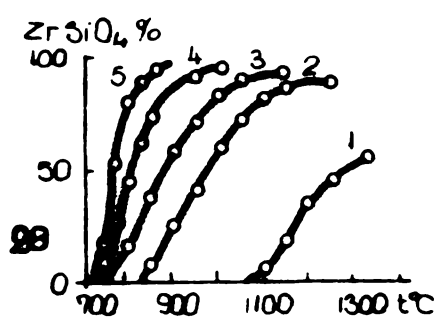


Fig. 28. Formarea zirconului în dependență de temperatură la diferite conținuturi V_2O_5 (ardere continuă - 2 grad/min.)

1-0% V_2O_5 ; 2-2% V_2O_5 ; 3-5% V_2O_5 ; 4-10% V_2O_5 ; 5-30% V_2O_5 .

Fig. 29. Formarea zirconului în dependență de conținutul în V_2O_5 și temperatură (ardere continuă - 2 grad/min)

1-0% V_2O_5 ; 2-50% V_2O_5 ; 3-90% V_2O_5

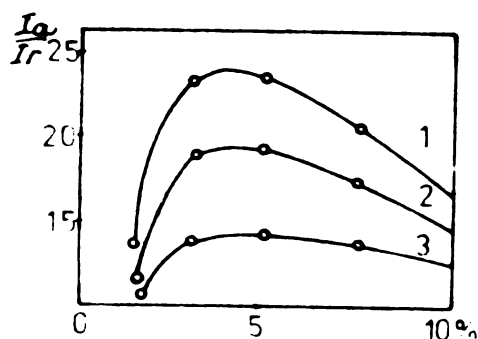


Fig. 30. Variația culorii albastre a zirconului sintetizat în prezența NaCl și NaF.

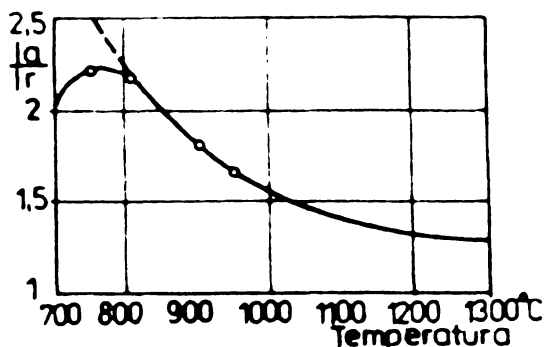


Fig. 31. Variația culorii albastre a zirconului, în funcție de temperatura de sinteză.

lui de reacție (conținând, la un raport stoechiometric $SiO_2:ZrO_2$, 4% V_2O_5 și 3% NaF) și temperatura de sinteză. Se constată existența unui maxim de culoare la temperatura de 775°C. Cercetările roetgenografice au arătat că la temperatura de 700°C s-a format 60% zircon, iar la 800°C cca 90% zircon. Se presupune⁹⁸ că scăderea culorii la temperaturi mai scăzute este legată de faptul că se formează o cantitate mai mică de zircon.

Bîstricov și Cerepanov⁹⁸ au ajuns la concluzia că presarea pudrei de amestec înainte de sinteză grăbește reacția de formare a silicatulului de zirconiu. Tratamentul termic pe o astfel de mostră presată cu 100 kgf/cm² a condus la obținerea a 90% zircon, în urma unui tratament termic de 3

ore la temperatura de 700°C .

Cercetătorii⁹⁰ au pus în evidență efectul pozitiv al unor frite de borat de cadmiu asupra sintezei silicatului de zirconiu. Fritele s-au preparat prin încălzirea la 850°C , timp de 30 minute, în creuzete de platină, a unor amestecuri de acid boric și oxid de cadmiu în raportul $\text{B}_2\text{O}_3/\text{CdO}$ de 2:3, 1:1 și 3:2. După răcire, amestecurile cu aspect vitros au fost fin măcinate și adăugate în porție de 5% într-o compoziție cuprinzând bioxid de siliciu și bioxid de zirconiu, în raportul molar 1:1. Tratamentul termic al probelor s-a făcut la temperaturi variabile, pentru un timp constant de 24 ore. Fazele cristaline dezvoltate în timpul reacției în sistemul $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, în condițiile de lucru arătate, au fost determinate prin analize difractometrice, cu raze X, iar rezultatele sînt concretizate prin grafioul din fig.32.

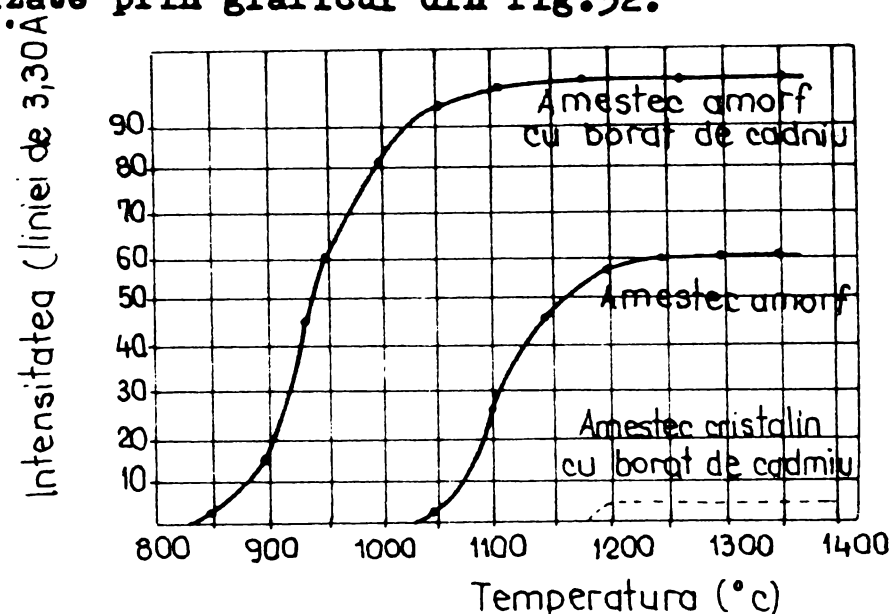


Fig.32. Intensitatea liniei fundamentale a zirconului, în funcție de temperatură, la perioade de încălzire de o oră, pentru diferite compoziții de sinteză.

S-a stabilit că cele două forme amorfe ale oxidilor de zirconiu și siliciu pot forma silicat de zirconiu prin tratament termic la temperaturi mai joase, în comparație cu cele necesare modificărilor cristaline. Reacția se declanșează la temperatura de 1050°C și are un randament de 50% la 1200°C , după cum se vede din fig. 32.

În cazul materiilor prime cristaline, cu adaus de 5% mineralizator borat de cadmiu, se observă că reacția de sinteză începe cu cca 200°C mai sus decât temperatura necesară în cazul când mate-

riile prime sînt amorfe fără mineralizatori, iar randamentul de reacție rămîne în limite foarte coborîte, sub 10%.

În cazul cînd materiile prime sînt oxizii amorfi, reacția decurge practic total, în prezența sticlei de borat de cadmiu⁹⁰.

Polejaev⁹⁹ lucrînd prin metoda de presare sub formă de pastile, a unui amestec echimolecular de bioxid de zirconiu și bioxid de siliciu, constată că în cazul în care acestea sînt împregnate cu Na_2SO_4 , la încălzirea la 1100°C , după 10 minute, se pune în evidență formarea zirconului. Cu prelungirea timpului, principala linie de difracție a zirconului se intensifică, iar după 10 ore această fază devine preponderentă. Pe fața neîmpregnată a tabletei nu s-a pus în evidență zircon.

În absența mineralizatorilor această reacție decurge la temperaturi mai mari de 1500°C .¹⁰⁰

1.5. Mecanismul de formare al pigmentilor pe bază de silicat de zirconiu

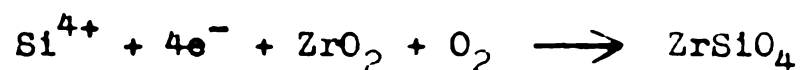
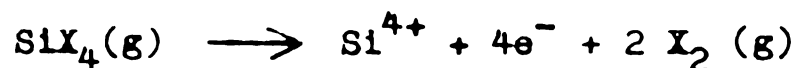
În reacția de formare a silicatului de zirconiu colorat, bioxidul de siliciu și bioxidul de zirconiu reacționează între ei în prezența mineralizatorilor. Reacția inițială decurge între mineralizatori și bioxidul de siliciu, producîndu-se un compus volatil:



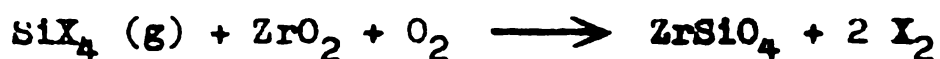
Apoi are loc transportul ionilor de siliciu prin stratul de produs, la suprafața de separare cu ZrO_2 nereacționat. Pentru mecanismul de transport, Eppler¹⁰¹ imaginează două procese:

- transportul prin difuzie, și
- transportul în stare de vapori

În primul proces, tetrahalogenura de siliciu se descompune pe suprafața stratului de produs, lăsînd siliciul în imperfecțiunile rețelei acestui strat. Ioni de siliciu și electronii pot difuza prin stratul de produs, pînă la suprafața de separare a ZrO_2 :



Al doilea proces imaginează transportul tetrahalogenurii de siliciu și al oxigenului în stare de vapori, prin porii stratului de produs, iar reacția finală se produce la suprafața de separare cu ZrO_2 :

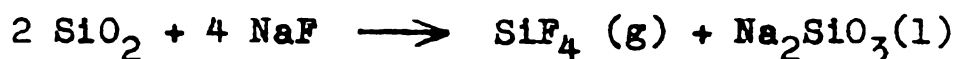


Pentru investigarea mecanismului de formare a pigmentului albastru zircon-vanadiu, Eppler a aplicat tehnica marcajului¹⁰². În creuzete de porțelan, el a depus unul dintre reactanți (SiO_2), bine omogenizat cu substanța cromoforă și mineralizatorii, apoi a așezat un marcaj inert (sită de platină), iar deasupra acesteia celălalt reactant (ZrO_2), de asemenea omogenizat cu cromoforul și mineralizatorul (fig.33 a). Localizarea stratului produsului de reacție, după tratamentul termic de sinteză, dă indicații precise asupra mișcării ionilor în timpul reacției.

Produsul de reacție, silicatul de zirconiu (albastru datorită formării lui în prezența vanadiului) este localizat la interfața stratului cu ZrO_2 , precum și în jurul întregii periferii a acestuia (fig.33 c). Stratul pe bază de SiO_2 este alb. De aici se trage concluzia că SiO_2 este transportat prin fază de vapori, în urma reacției sale cu mineralizatorul:



sau



Examinarea microscopică a arătat cristale bine formate de $ZrSiO_4$, cu largi interstiții între ele, prin care este posibilă trecerea reactantului fluid.

Grosimea stratului de produs de reacție a fost aceeași, indiferent dacă vanadiul a fost plasat într-un strat sau în ambele. Aceasta sugerează că vanadiul este transportat la locul de reacție mai rapid decât siliciul și se explică prin volatilitatea ridicată a pentoxidului de vanadiu la temperaturi de peste $650^\circ C$.

În cazul pigmentului galben de zircon-praseodim, s-a constatat că rezultatele cele mai bune se obțin atunci când oxidul de praseodim este foarte bine amestecat cu bioxidul de siliciu. Acesta este un indiciu că și bioxidul de praseodim, alături de bioxidul de siliciu reacționează cu mineralizatorul și este transportat la locul de reacție în stare de vapori (fig.33 c).

În cazul pigmentului roz cu structură de zircon și conținând fier, tehnica marcajului a indicat că produsul de reacție se formează pe partea ZrO_2 (fig.33 b) la suprafața de separare, dar nu și în jurul conturului vasului (ca în cazul celorlalți doi pigmenți). Aceasta este o dovadă asupra volatilității SiF_4 și a imobilității fierului în comparație cu vanadiul și praseodimul și totodată explică de ce pigmentul roz de fier se produce cel mai greu. Cromoforul - fierul - trebuie să se afle prezent la locul de reacție, pentru ca să poată fi captat în rețeaua silicatului de zirconiu în timpul formării acestuia.

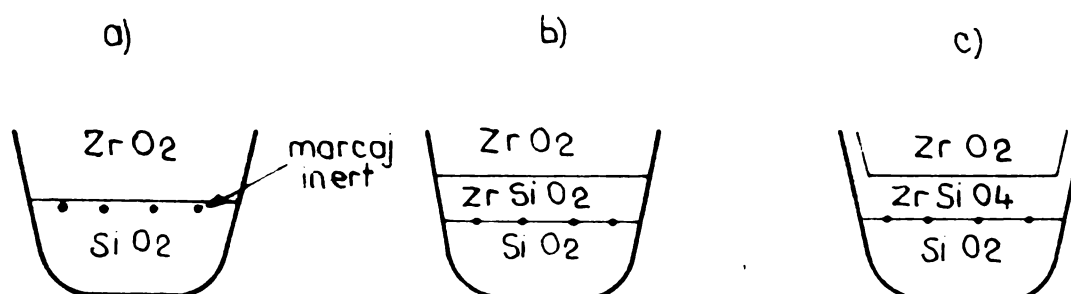


Fig.33 - Schema experimentului cu marcaj

- a) înainte de reacție
- b) după reacție
- c) stratul de produs de reacție gaz-solid

Pînă în prezent este imposibil de a face o distincție precisă între cele două mecanisme de transport a reactanților la locul de reacție. Modelul de transport prin difuzie este susținut de studiul grosimii stratului de produs de reacție. S-a găsit (deși determinările sînt destul de împrăștiate) că pătratul grosimii stratului de produs de reacție variază liniar cu timpul (fig.34). Pentru mecanismul al doilea pledează aspectul morfologic

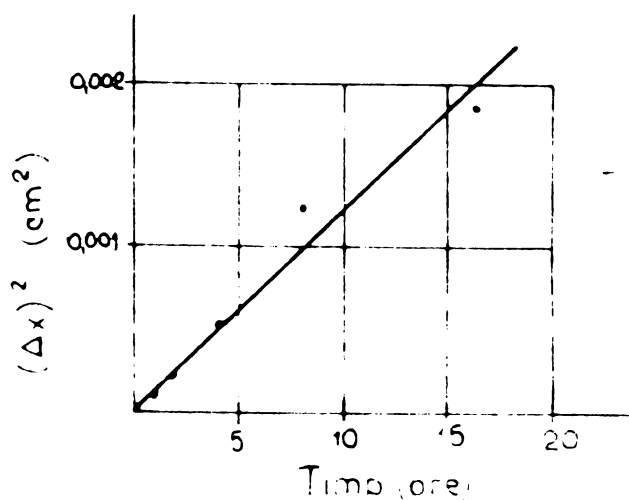
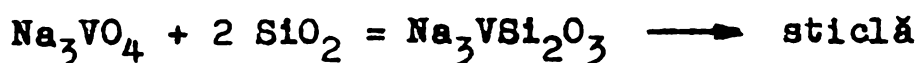
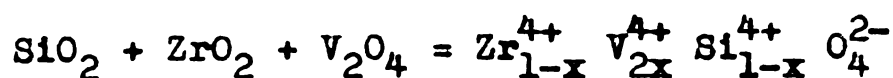
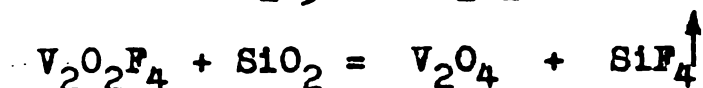
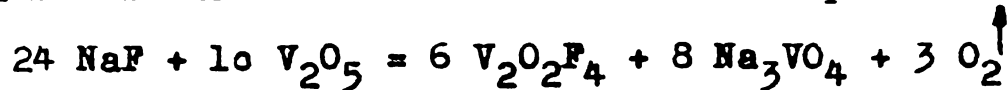


Fig.34. Grosimea stratului de reacție ca o funcție a timpului de ardere¹⁰¹.

al produsului, cu o structură foarte deschisă și aerată, cu interstiții largi între cristale, interstiții prin care vaporii pot fi transportați ușor.

Bîstricov¹⁰³ rezumă rolul fluorurilor în sinteza pigmentului albastru la reducerea pentoxidului de vanadiu și formarea unui compus intermediar cu vanadiul tetravalent și evitarea apariției vanadiului trivalent care modifică culoarea spre verde:



Matkovich și Corbet⁹¹ susțin reacția, la aproximativ 730°C a ZrO_2 și V_2O_5 . Produsul de reacție nu a putut fi izolat la temperatura camerei, dar autorii presupun a fi, fie pirovanadatul de zirconiu, fie metavanadatul de zirconiu. La temperaturi înalte V_2O_5 pierde oxigen, astfel încât compușii formați pot fi descriși cu formula: $\text{ZrO}_2 \cdot n \text{V}_2\text{O}_x$, unde $x =$ fie 4, fie 5.

$\text{ZrO}_2 \cdot n \text{V}_2\text{O}_x$ reacționează imediat cu SiO_2 pentru a forma zirconul - V, adică pigmentul albastru.

Produsul de sinteză - silicatul de zirconiu realizat în prezența pentoxidului de vanadiu, se prezintă colorat în albastru, ca urmare a includerii izomorfe a V^{4+} în rețeaua sa¹⁰⁵. Parametrii celulei unitare a silicatului de zirconiu albastru sînt conform⁹¹:

$$a = 6,603 - 6,622 \text{ u.a.}$$

$$c = 5,987 - 6,024 \text{ u.a.}$$

Avînd în vedere reducerea dimensiunii celulei, se presupune⁹¹ că vanadiul înlocuiește Zr^{4+} mai degrabă decît Si^{4+} în rețeaua silicatului de zirconiu.

Determinările au arătat prezența, în soluție solidă a 4% V_2O_5 ⁹¹. Variația culorii produsului de sinteză în prezența pentoxidului de vanadiu, măsurată prin raportul $\frac{I_a}{I_r}$, adică indicele de difracție măsurat pe un filtru albastru și $\frac{I_r}{I_r}$ roșu al unui fotometru Pulfrich⁹⁸ arată o valoare maximă a acestuia pentru conținutul în V_2O_5 de 4-5% (fig.35), după care rămîne aproximativ constantă.

Același cercetători⁹⁸ au demonstrat că deși culoarea produsului de reacție este condiționată în întregime de zirconul conținut în el, această interdependență (fig.36) are un caracter complex și nu este perfect proporțională.

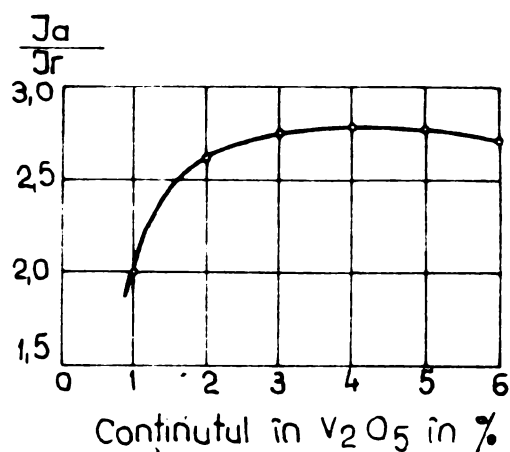


Fig.35. Relația între culoarea zirconului și pentoxidul de vanadiu inclus izomorf⁹⁸.

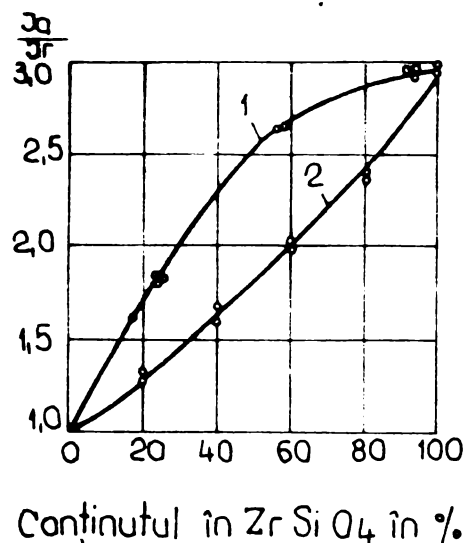


Fig.36 - Relația între culoare și concentrația ZrSiO₄ format⁹⁸

Structura cristalului de silicat de zirconiu albastru a fost precizată de Matcovich și Corbet⁹¹ care au calculat distanțele Zr-O și Si-O și anume: patru legături Zr-O corespund distanței de 2,41 Å, patru legături Zr-O distanței de 2,05 Å, iar patru legături Si-O distanței de 1,61 Å.

Simetria zirconului și siliciului în silicatul de zirconiu este D_{2d}.

După cum se vede din fig.37 patru ioni de oxigen (1, 2, 7, 8) sînt în planul x și patru (3, 4, 5, 6) în planul yx.

Distanțele interatomice ale oxigenului în grupul ZrO₃ sînt: O₁-O₂ 2,64 Å, O₁-O₅ 2,81 Å și O₁-O₈ 2,62 Å. Deci, ionii de oxigen sînt poziționați în colțurile unui cub puternic distorsionat.

Tetraedrul SiO₄ este de asemenea ușor distorsionat. Distanțele Si-O sînt egale (1,61 Å) însă distanțele interatomice O-O sînt neegale. Din cele șase distanțe SiO₄, patru sînt de 2,73 Å, iar celelalte două de 2,42 Å.

Analiza chimică a silicatulului de zirconiu obținut sintetic⁹¹ prin calcinarea la 1050°C timp de 24 ore a unui amestec cu compoziția ZrO₂ (63%), SiO₂ (acid silicic 31%), NH₄VO₃ (4%) și NaF (2%), a arătat prezența în rețea a 0,47% Na⁺ și 0,91% F⁻.

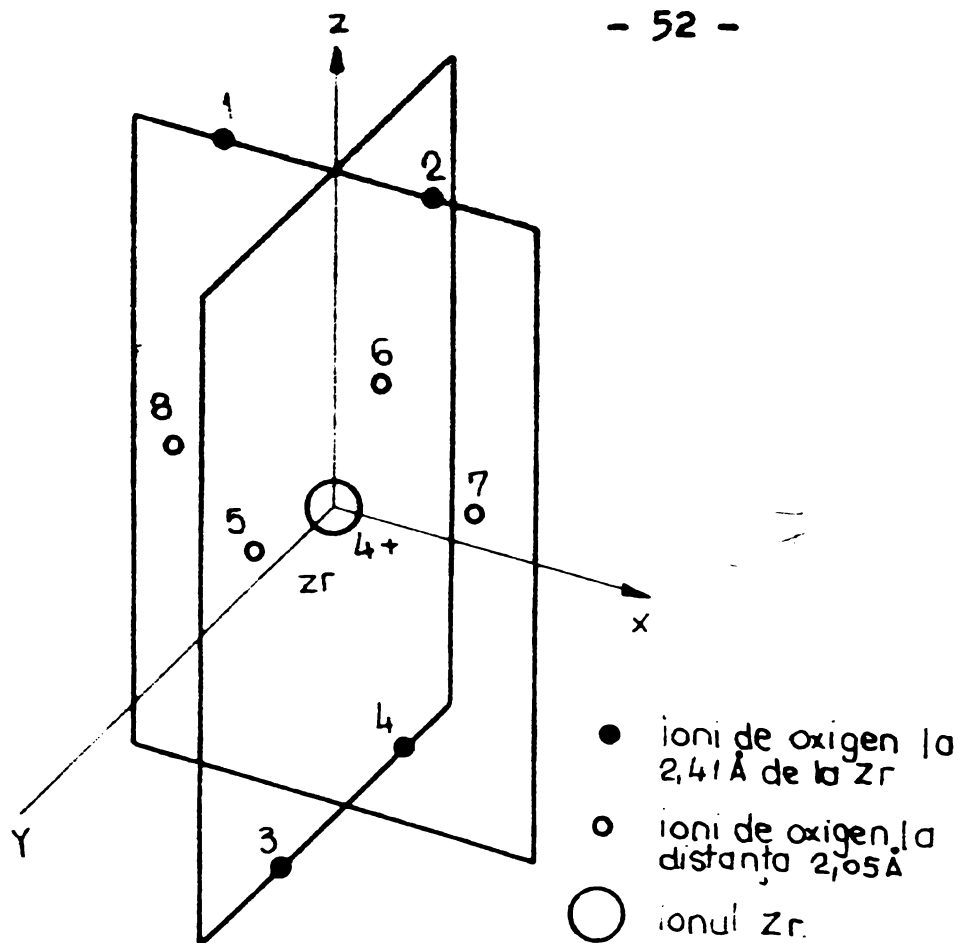


Fig.37. Simetria Zr^{4+} în zircon⁹¹.

Spectrele de absorbție ale acestui produs de reacție⁹¹, prezentate

în fig.38 arată trei benzi puternice la 6750, 16.000 și 37.500 cm^{-1} și un prag la 13.000 cm^{-1} , aproape identice cu cele ale pigmentului comercial (B) produs de firma Harshaw Chemical Co, Cleveland Ohio.

Interpretînd spectrul silicatelului de zirconiu dopat cu vanadiu prin teoria intensității câmpului cristalin, Matcovich și Corbet⁹¹ ajung la concluzia că vanadiul poate ocupa poziția ZrO_8 mai degrabă decît SiO_4 , deci că substituie izomorf ionul de Zr^{4+} și nu de Si^{4+} .

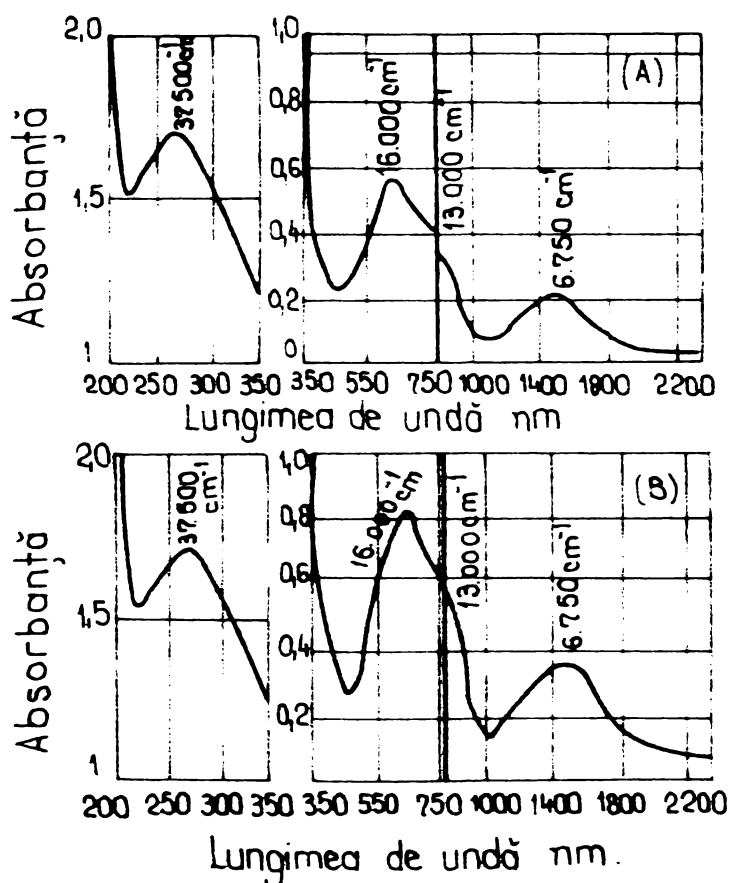


Fig.38. Spectrele de absorbție: A-a silicatelului de zirconiu sintetizat ; B-a pigmentului albastru de zirconiu vanadiu comercial⁹¹.

Capitolul 2

LUCRARI EFECTUATE

2.1. Materii prime utilizate

Sintezele de laborator s-au făcut utilizând materii prime pure și anume, cele date în tabelul 18. Deasemenea, în această fază a fost experimentat și bioxidul de zirconiu, precum și hidroxidul de zirconiu de puritate tehnică, produși în stația pilot a C.C.Năvodari. Oxidul de praseodim tehnic a fost procurat din import.

Tabelul 18

Materii prime utilizate pentru sinteze de laborator și industriale

=====

Denumirea	Proveniența (firma)	Calitatea
-----------	---------------------	-----------

=====

1 2 3

Materii prime de bază

Bioxid de zirconiu	Merck	pur
Bioxid de zirconiu	C.C.Năvodari	tehnic
Bioxid de zirconiu	import	tehnic
Hidroxid de zirconiu	C.C.Năvodari	tehnic
Cuarț	Mănăstireni	tehnic
Bioxid de siliciu amorf	I.C.P.M.S.N.	tehnic

Substanțe cromofore

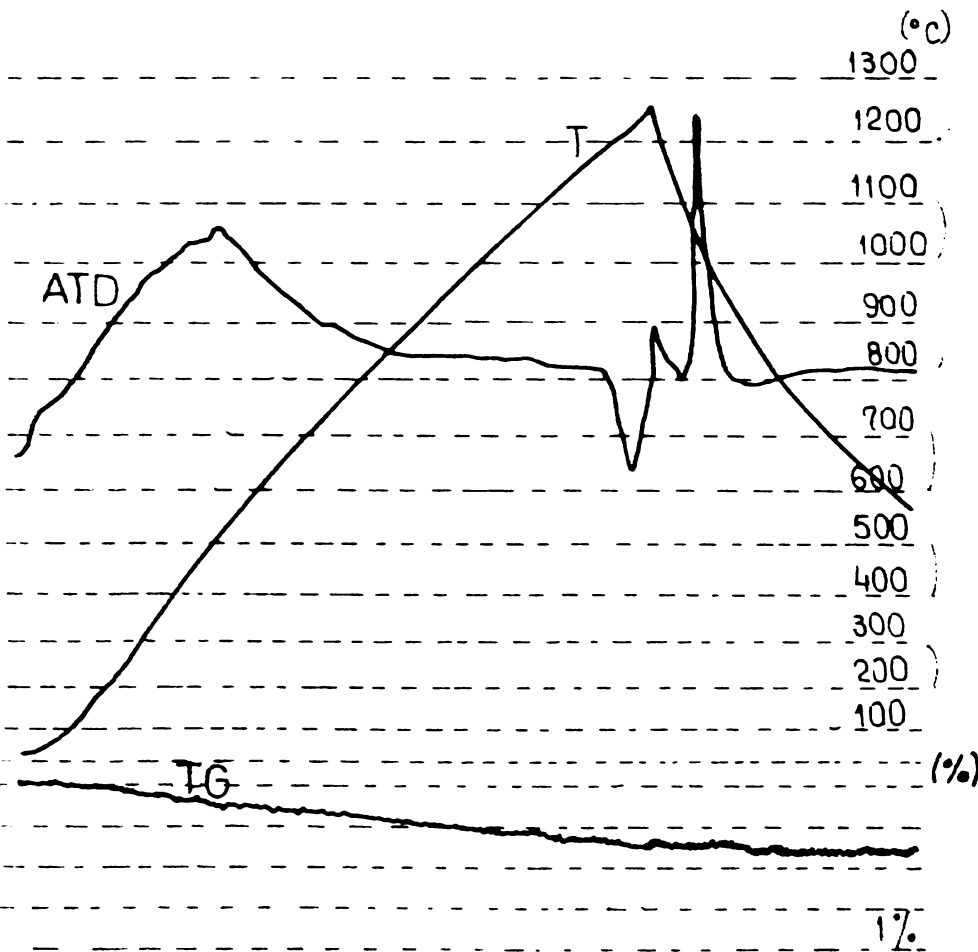
Pentoxid de vanadiu	Merck	pur
Pentoxid de vanadiu	Sinteza-Oradea	tehnic
Metavanadat de amoniu	Merck	pur
Metavanadat de amoniu	Sinteza-Oradea	tehnic
Sulfat feros	Reactivul-București	pur
Sulfat feros	C.M.Industria Sîrmei	tehnic
Oxid feric	Merck	pur
Oxid de fier	I.C.Orăștie	tehnic
Oxid de praseodim	import	tehnic

===== 1 ===== 2 ===== 3 =====

Mineralizatori și adausuri

Florură de sodiu	U.Ob Belgia	pur
Florură de sodiu	R.F.Germania	tehnică
Clorură de sodiu	Reactivul-București	pur
Clorură de sodiu	U.O. Uioara	tehnic
Florură de calciu	VEB CHEMISWERK	pur
Criolit	Merck	pur
Florosilicat de sodiu	Merck	pur
Azotat de potasiu	Reactivul-București	pur
Azotat de sodiu	Reactivul-București	pur
Azotat de amoniu	Reactivul-București	pur
Sulfat de sodiu	Reactivul-București	pur
Peroxid de sodiu	Merck	pur
Sulfat de amoniu	Reactivul-București	pur

=====



Materiile prime care au servit pentru sintezele industriale ale compozițiilor optime au fost recoltate din loturile comerciale, disponibile pentru producerea pe scară industrială a pigmentilor ceramici. Opțiunea pentru aceste materii prime s-a datorat necesității valorificării operative ale rezultatelor studiilor în producția de serie. (Bioxidul de zirconiu tehnic, asigurat din import, are următoarea compoziție chimică:)

Fig. 39. Comportarea termică a bioxidului de zirconiu tehnic.

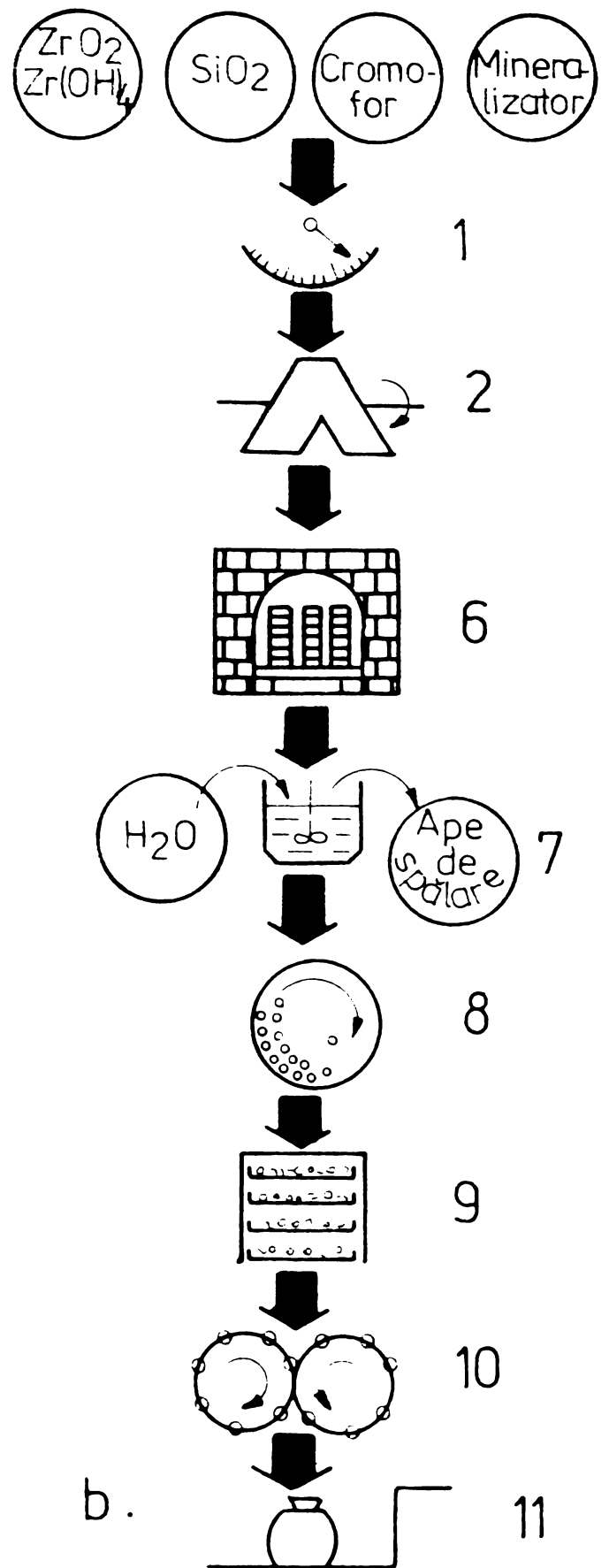
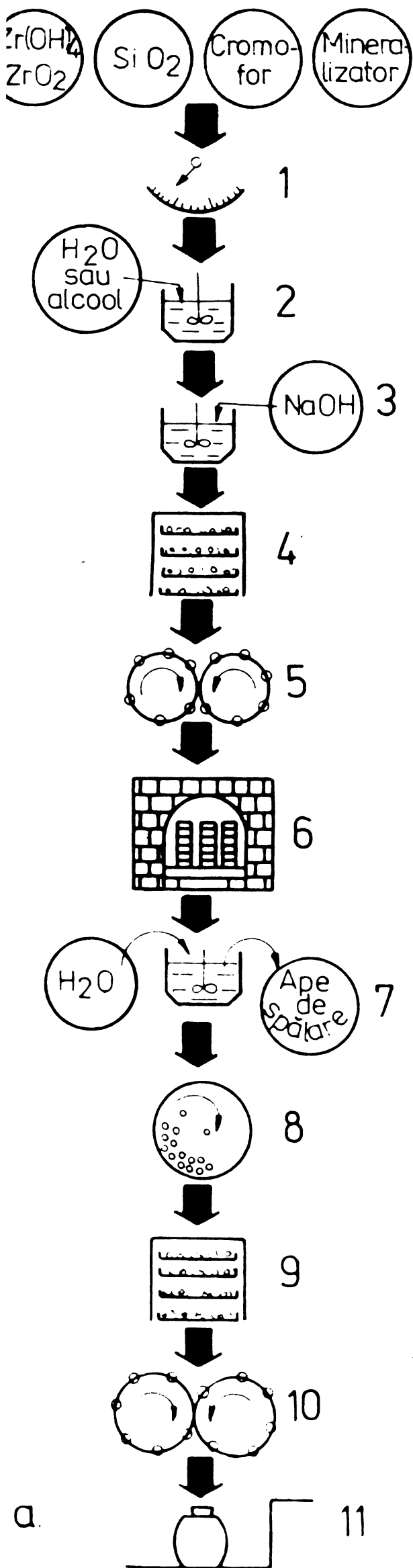
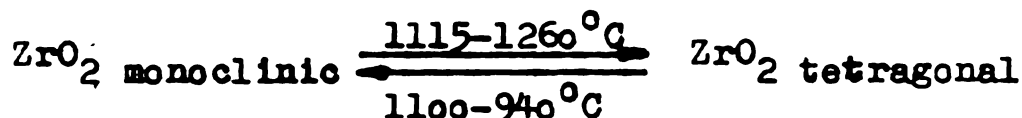


Fig 41-Schema fluxului tehnologic de fabricare a pigmentului

ZrO ₂ + HfO ₂	= 98,92%
SiO ₂	= 0,42%
Al ₂ O ₃	= 0,21%
MgO	= urme
CaO	= urme

Comportarea termică a bioxidului de zirconiu tehnic este redată în fig.39. Se constată că singurul efect termic de pe curba ATD este de natură endotermică, între temperatura de 1115 și 1260°C, cu un minim pronunțat la 1218°C; efectul apare în cazul bioxidului de zirconiu nestabilizat, ca urmare a transformării polimorfe:



Pentru această transformare, datele din literatură¹⁰⁴⁻¹⁰⁸ fără să concorde deplin, prevăd o temperatură cuprinsă între 1100 și 1260°C la încălzire și 1060-1025°C la răcire.

Pierderile în greutate sînt foarte mici și anume, conform TG - 0,4%.

Ca sursă de bioxid de siliciu s-a luat cuarțul de Mănăstireni, în a cărui compoziție chimică conținutul de SiO₂ reprezintă 99,20%, iar granulația cuprinde particule cu diametrul mediu sub 40 microni. Comportarea termică a cuarțului folosit drept materie primă este redată în fig.40.

Se constată că principalul efect termic pe curba ATD este cel endotermic și are maximul localizat la temperatura de 575°C. El se datorează transformării, α cuarț \rightleftharpoons β cuarț pentru care în literatura tehnică este dată temperatura de 573°C¹⁰⁹⁻¹¹².

Pe curba care urmărește răcirea, transformarea polimorfă reversibilă se manifestă prin efectul exotermic al cărui maxim este plasat la temperatura de 575°C.

Restul materiilor prime utilizate pentru sintezele industriale au fost de puritate tehnică, corespunzătoare condițiilor impuse de normativile și STAS-urile în vigoare. Florura de calciu și florura de sodiu tehnică s-au luat din loturi industriale asigurate din import.

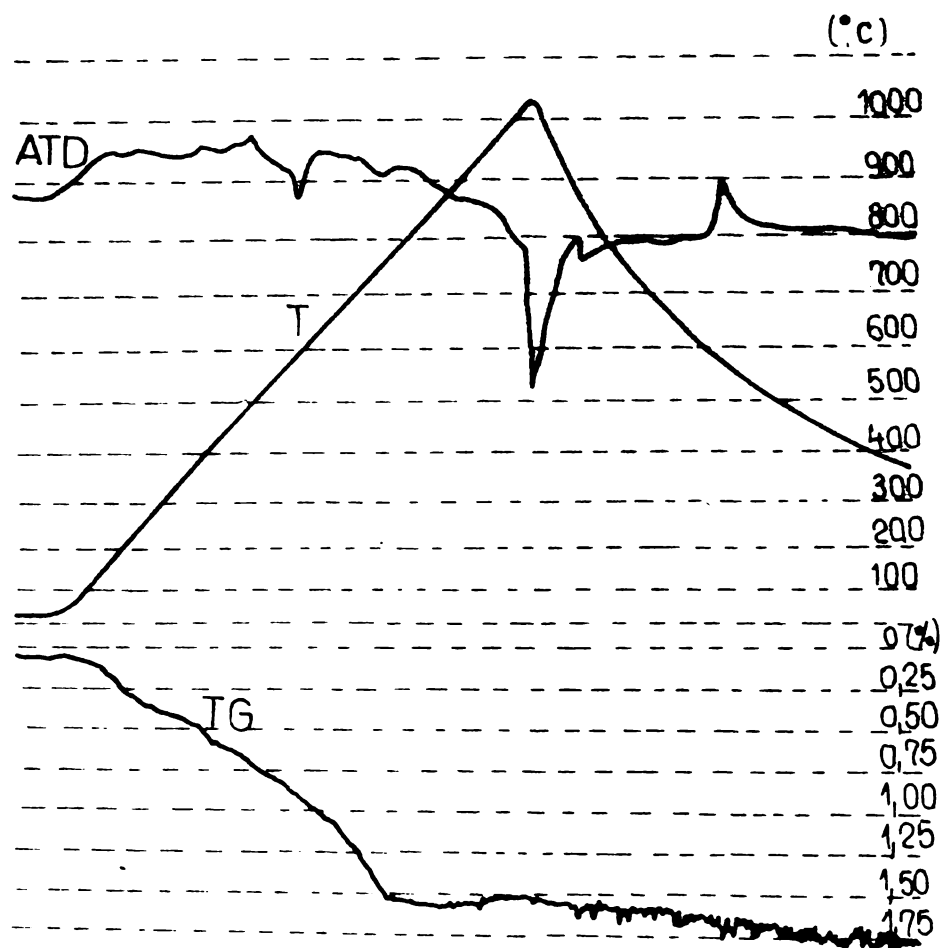


Fig.40. Comportarea termică a cuarțului Mănăstireni.

2.2. Prepararea probelor

Compozițiile pentru sintezele în laborator și pentru sintezele industriale s-au preparat, respectînd fazele redată în fluxul tehnologic din fig.41. Cînd prepararea s-a făcut în mod diferit, s-a menționat la paragrafele respective.

În principiu, dozările s-au făcut cu cea mai mare exactitate posibilă, pentru fazele respective. Omogenizarea s-a executat cu deosebită atenție, avînd în vedere că cele mai multe reacții de sinteză se petrec în fază solidă. Pentru sintezele de laborator amestecurile de materii prime s-au omogenizat pe cale uscată, sau

în mediu de alcool sau apos, fie în mojar de laborator din agat, fie în cazul unor consistențe fluide, în vase de sticlă prevăzute cu agitator cu elice. Compozițiile uscate au fost apoi sitate prin sita cu 64 och/cm^2 , pentru o omogenizare suplimentară.

Sinteza s-a făcut în cuptor electric cu bare de silită și în cuptorul industrial semimufat cu gaz, tip Drago, după ce amestecurile au fost încărcate în creuzete din material refractar, închise cu capac. Parametrii de sinteză, sînt menționați pentru fiecare grup de compoziții. S-au putut lua ca variabile temperatura și durata palierelor de sinteză, iar în cazul cuptorului industrial și atmosfera de ardere (neutrală, oxidantă sau reducătoare).

Dupa sinteză compozițiile s-au extras manual din creuzete sau capsule, apoi s-au zdrobit și s-au spălat, pentru îndepărtarea sărurilor solubile, pînă la ape de spălare curate sau pînă cînd controlul sărurilor conținute arăta o limită acceptabilă industrial. Mediul de spălare a fost în general apa caldă, iar în cazul pigmentilor cu conținut de vanadiu și cu soluții diluate 1:1 de acid clorhidric.

Produsele de sinteză s-au măcinat pe cale umedă, în mori de diferite capacități: de laborator din agat sau porțelan; industriale cu căptușeală și corpuri de măcinare din porțelan superaluminos. S-a respectat raportul material:bile:apă de 1:1,3-1,5:0,6. Rezidiul la măcinare a fost zero pe sita 0063 sau, în cazul unor probe menționate, un alt reziduu, pentru realizarea unei anumite compoziții granulometrice.

Pigmenții fin măcinați s-au uscat în vase de laborator din porțelan sau în vase de oțel inoxidabil, în etuve sau în uscătorul industrial cu gaz. După uscare a avut loc granulara, sau zdrobirea aglomeratelor și transformarea lor în pudră. Pigmenții obținuți au fost păstrați în ambalaje din materiale plastice, închise ermetic.

2.3. Metode de investigație

Caracteristicile materiilor prime, a produșilor intermediari și a compozițiilor sintetizate s-au determinat apelînd la diverse metode de analiză, standardizate sau nestandardizate.

- Pentru determinarea compozițiilor chimice s-a apelat la analizele chimice de laborator;

- Greutățile specifice s-au făcut prin metoda picnometru-
lui. Ele sînt cuprinse între aprox. 4,0 și 5,0 g/cm³;

- Compoziția granulometrică a pus probleme deosebite, deoa-
rece pigmentii ceramici se utilizează sub formă de particule foarte
fine, sub 40 microni, dintre care o anumită fracțiune chiar submi-
cronice. Pentru pigmentii de tip zirconic se recomandă ca majorita-
tea dimensiunilor medii ale particulelor, să fie cuprinse între 4
și 10 microni; în caz contrar este afectată puterea de colorare.
Dacă majoritatea particulelor sînt mai fine, ele se vor solubiliza
mai ușor în fondant; dacă sînt mai grosiere vor reprezenta un vo-
lum mai mic în stratul de glazură și o putere de colorare mai re-
dusă.

Determinările s-au întreprins cu ajutorul aparatului
Coulter-Counter, proveniență Coluter Electronics Ltd Anglia.
Principiul de lucru constă în modificarea rezistenței electrice
a unei deschideri cilindrice, prin trecerea particulelor de anu-
mite dimensiuni; selectarea acestor particule se face prin prelu-
crarea electronică a impulsurilor electrice generate.

- Studiul produselor de reacție s-a efectuat roentgenogra-
fic și spectroscopic. Analiza roentgenostructurală s-a efectuat
cu un difractometru Philips, folosindu-se radiația Cu K α .
Viteza unghiulară a fost $\omega = 1/2$ grd/min, respectiv, pentru de-
terminări de precizie $\omega = 1/12$ grd/min.

- Spectrele de absorbție în IR s-au obținut cu un spectro-
graf K Zeiss-Jena UR-10, folosindu-se tehnica pastilării probelor
cu bromură de potasiu. Spectrele IR se prezintă în unități arbi-
trare, ele reprezentînd în toate cazurile mărimi relative.

- Comportarea termică s-a studiat prin utilizarea unui
derivatograf tip MOM Paulik-Erdely, cu posibilități de încălzire
pînă la 1500°C. Viteza de încălzire - 8°/min; sensibilitatea 0,05
mV.

- Urmărirea morfologiei maselor cristaline sintetizate
s-a realizat cu ajutorul unui microscop.

- Dilatarea termică a glazurilor conținînd produsele de
sinteză s-a determinat cu ajutorul unui dilatometru Leitz, cu tub
și tijă de cuarț, care a permis o încălzire pînă la 1200°C. S-au
folosit epruvete sub formă de baghete, cu lungimea de 50 mm și
diametrul de 5 mm.

- Caracterizarea culorilor obținute atât pentru compozițiile sintetizate sub formă de pulbere, cât și pentru glazurile colorate conținând compozițiile sintetizate s-a făcut cu ajutorul unui colorimetru MOMCOLOR, prin determinarea indicilor de cromaticitate și a strălucirii. S-au utilizat epruvete sub formă de pastile presate din pudrele compozițiilor sintetizate sau epruvete sub formă de plăcuțe 50x50x5 mm glazurate. Glazurile s-au obținut prin simularea condițiilor de utilizare a compozițiilor sintetizate ca pigmenți ceramici cu parametri tehnologici perfect identici pentru toate compozițiile. După reprezentarea culorilor în diagrama de cromaticitate, a fost posibilă determinarea grafică a lungimii de undă caracteristică culorilor respective.

- Comportarea compozițiilor sintetizate în fondanți, după arderea glazurilor respective s-a investigat cu ajutorul microsondei electronice Jeol XA-50A. S-a realizat o analiză calitativă, în puncte. La baleiajul după o direcție aleasă s-a obținut un "profil de intensitate" al radiației X caracteristice, care redă variația elementelor chimice de interes, după direcția considerată.

- Calitatea celor mai bune compoziții sintetizate s-a apreciat, comparativ cu a celor mai bune produse similare din import, și cu ajutorul spectrelor de absorbție în vizibil.

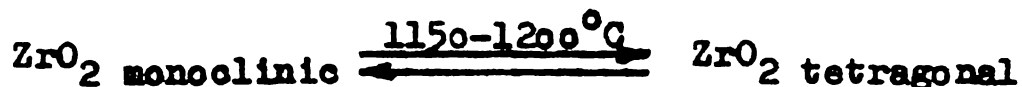
2.4. Sinteza silicatlui de zirconiu din oxizi cristalini în prezența unor mineralizatori alcalini

Sinteza silicatlui de zirconiu se bucură, abia în ultimii ani, de interes din partea cercetătorilor, deoarece ea stă la baza producerii unei importante grupe de pigmenți, cei de tip zircon.

În cazul când se utilizează ca materii prime forme cristaline de bioxid de zirconiu și bioxid de siliciu, forme disponibile industrial, reacția de sinteză decurge lent, chiar la temperaturi ridicate, de peste 1300°C. Curtis și Sowman⁴⁸ au constatat că bioxidul de zirconiu monoclinic poate reacționa cu cristobalitul la 1350°C, iar cu sticla de silice și cuarțul, numai la 1425°C.

Cercetări mai recente⁸³ au evidențiat faptul că sinteza silicatlui de zirconiu se poate declanșa și la temperaturi mai

mici (1150-1200°C) datorită efectului Hedvall, care are loc la transformarea:



Temperatura începutului de sinteză se poate plasa chiar mai jos⁸⁹, la temperaturi sub 1150°C, datorită apariției fazei de tranziție la transformarea polimorfă cuarț → cristobalit.

Reacțiile decurg, însă, cu viteze mici, iar gradul de transformare este redus.

De interes practic este sinteza în prezența anumitor mineralizatori care provoacă scăderea temperaturii și/sau a duratei de reacție și care conduc la randamente de reacție apropiate de 100%.

Literatura tehnică cuprinde numeroase recomandări referitoare la mineralizatorii care se pot utiliza în reacția de sinteză a silicatului de zirconiu.

S-a remarcat^{91,92,95-97} rolul pozitiv al pentoxidului de vanadiu. Eficacitatea lui a fost chiar apreciată cantitativ. Produsul de reacție în prezența acestui mineralizator apare colorat în albastru.

S-a dovedit, deasemenea, eficiența ridicată a fluorurilor, și în special a celei de sodiu, ca mineralizator în sinteză^{16,21,32}. Eficacitate superioară prezintă, așa cum susțin anumiți autori^{17,23,113-117}, amestecul de două sau trei halogenuri ale unor metale alcaline.

S-au propus, apoi, ca mineralizatori compuși peroxidici¹¹⁸, sau unele hidrocarburi halogenate, avînd un punct de fierbere sau de sublimare superior temperaturii de 50°C¹¹⁹ (așa ca tetraclorura de carbon, bromoformul, pudra de teflon).

În afară de recomandări, cu caracter mai mult sau mai puțin comercial, în literatura de specialitate nu se fac însă evaluări cantitative asupra eficacității mineralizatorilor și nu se dau explicații asupra modului lor de acțiune.

În vederea stabilirii unor consumuri justificate de mineralizatori s-a studiat sinteza silicatului de zirconiu din formele cristaline ale celor doi oxizi: de siliciu și de zirconiu, în prezența unor săruri produse pe scară industrială în țara noastră.

Materiile prime luate în lucru au fost: cuarțul de Mănăstireni, bioxidul de zirconiu tehnic și următoarele săruri: clorură de sodiu, fluorură de sodiu, fluorură dublă de aluminiu și sodiu (criolită), fluorosilicat de sodiu, azotat de sodiu și carbonat de sodiu, toate de calitate tehnică.

Compozițiile date în tabelul 19 au fost stabilite pe baza următoarelor considerente:

- oxizii de bază au fost luați în raportul molar 1:1, pentru a compune exact silicatul de zirconiu;

- mineralizatorii s-au adăugat amestecului de bază în proporție de 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 și max. 1 mol.

Prepararea probelor. Compozițiile dozate cu precizie s-au omogenizat în mojar de agat, pe cale umedă, în mediu de alcool, apoi s-au menținut în etuvă la 80°C, până la îndepărtarea completă a vaporilor și s-au reomogenizat, 10 minute, pe cale uscată. Compozițiile au fost apoi încărcate în creuzete refractare și supuse tratamentului termic. Arderea s-a realizat în cuptorul electric cu bare de silită, izocron, pentru 60 minute, la temperaturile de 700, 800, 900 și 1000°C, în stare netasată și acoperite cu capac. Masele tratate termic s-au măcinat în mori de laborator din agat, pe cale uscată, până la trecerea integrată prin sita 0063 și apoi au fost supuse determinărilor difractografice.

Determinări efectuate. În vederea investigării comportării la încălzire, amestecurile omogene, netratate termic, au fost supuse determinărilor derivatografice, efectuate cu un derivatograf tip MOM-Pauli-Erdely, cu înregistrare automată.

Compoziția fazală a maselor tratate termic s-a studiat prin metoda roentgenografică, cu ajutorul unei instalații de difracție a razelor X, de tip Philips, folosind radiația Cu K α .

În fig.42-47 sînt prezentate rezultatele analizelor termogravimetrice și termodiferențiale, pentru masele 1001/4-1006/4.

Examinînd curbele înregistrate se poate constata, în principiu, alțura lor asemănătoare, ele diferențindu-se prin temperaturile la care au loc principalele efecte. Aceasta permite să se afirme că la încălzirea amestecurilor de bioxid de siliciu și bioxid de zirconiu, în prezența unor mineralizatori, se produc aceleași procese chimice, respectiv că mecanismul de sinteză este același.

Tabelul 19

Compoziții studiate în vederea sintetizării silicatului de zirconiu

Simbol	Compoziții masei (moli)			Simbol	Mineralizator			
	Mineralizatori	ZrO ₂	SiO ₂		ZrO ₂	SiO ₂		
1001/1	NaCl	0,1	1	1	1004/1	Na ₂ CO ₃ ·2H ₂ O		
						0,05	1	1
1001/2		0,3	1	1	1004/2	0,1	1	1
1001/3		0,5	1	1	1004/3	0,3	1	1
1001/4		1	1	1	1004/4	0,5	1	1
1002/1	Na ₂ SiF ₆	0,05	1	1	1005/1	NaNO ₃		
						0,05	1	1
1002/2		0,1	1	1	1005/2	0,1	1	1
1002/3		0,3	1	1	1005/3	0,3	1	1
1002/4		0,5	1	1	1005/4	0,5	1	1
1003/1	3NaF·AlF ₃	0,05	1	1	1006/1	NaF	0,05	1
						0,1	1	1
1003/2		0,1	1	1	1006/2			
1003/3		0,3	1	1	1006/3	0,3	1	1
1003/4		0,5	1	1	1006/4	0,5	1	1

Curbele ATG au o evoluție descrescătoare, la temperaturi mici marcându-se pierderea urmelor de apă sau a apei de cristalizare din unii mineralizatori, iar apoi pierderi datorate volatilizării, în măsură mai accentuată sau mai redusă, a mineralizatorului.

În tabelul 20 se dau comparativ pierderile în greutate stabilite prin ATG și gravimetric, prin analiză de laborator, după calcinare la 1100°C timp de trei ore. În general acestea din urmă sînt cu ceva mai mari, datorită menținerii mai îndelungate a temperaturii, dar totuși în bun acord cu cele obținute prin analiza derivatografică.

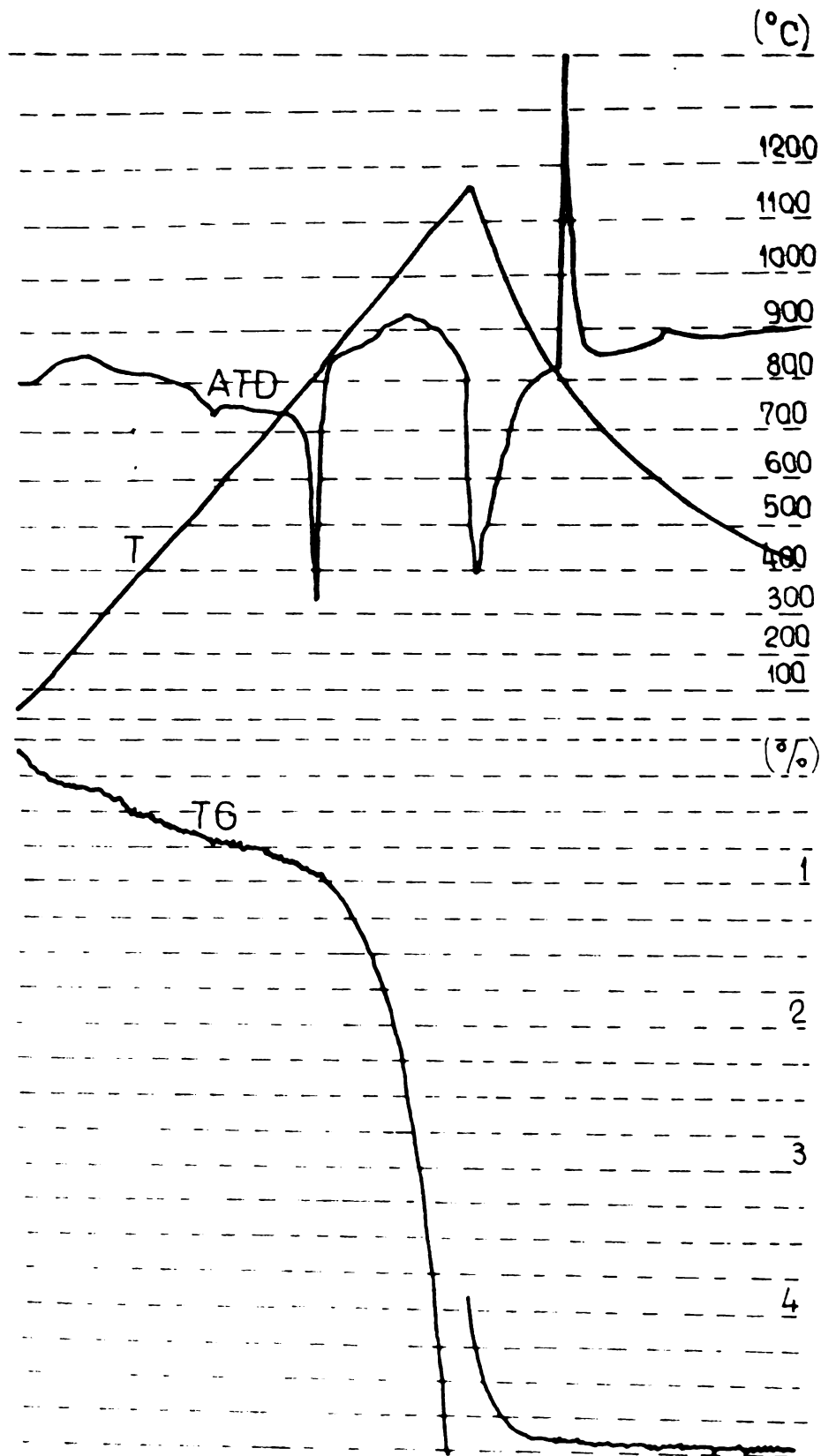


Fig.42. Analiza termică a compoziției lool/4.

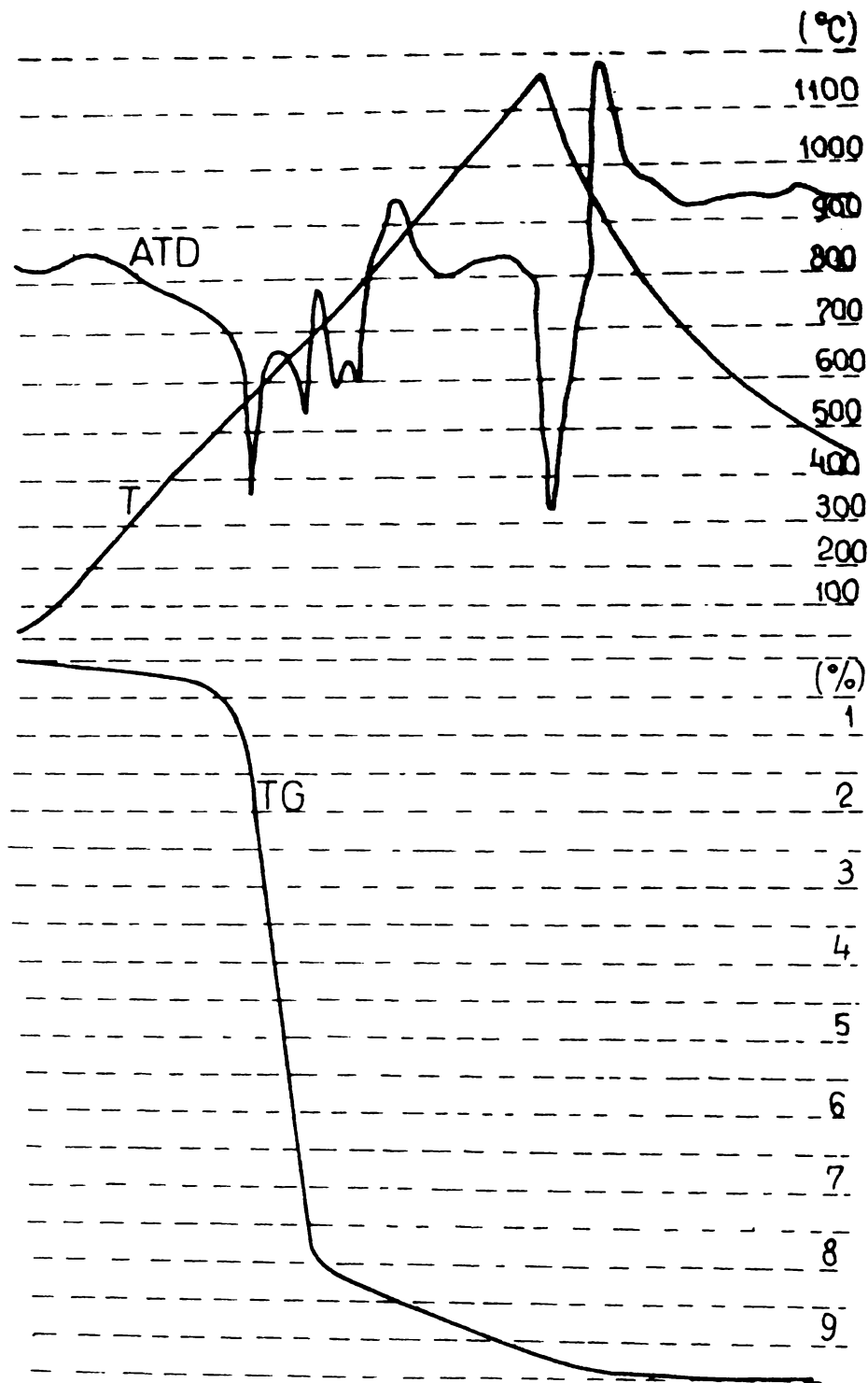


Fig.43. Analiza termică a compoziției 1002/4.

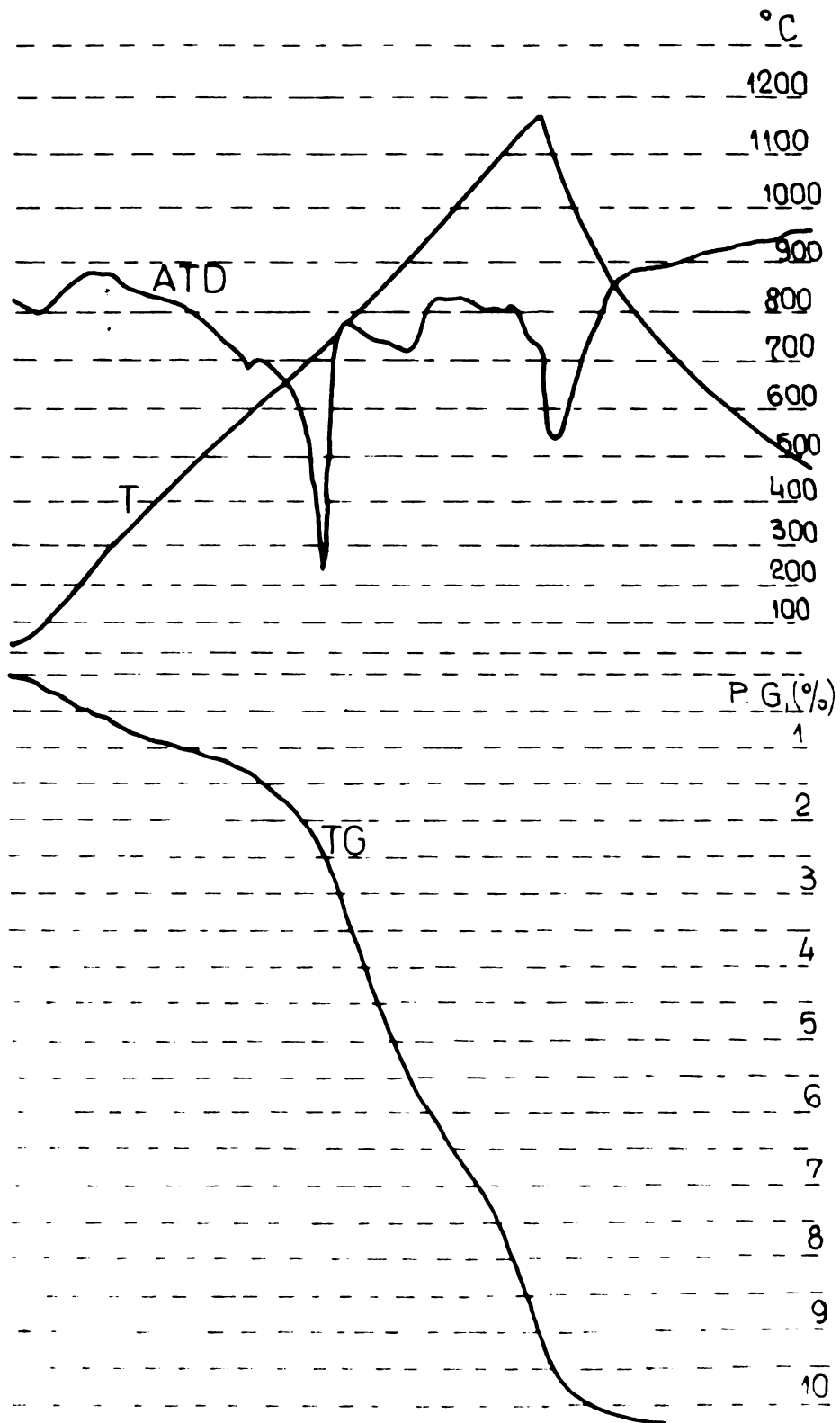


Fig.44. Analiza termică a compoziției 1003/4.

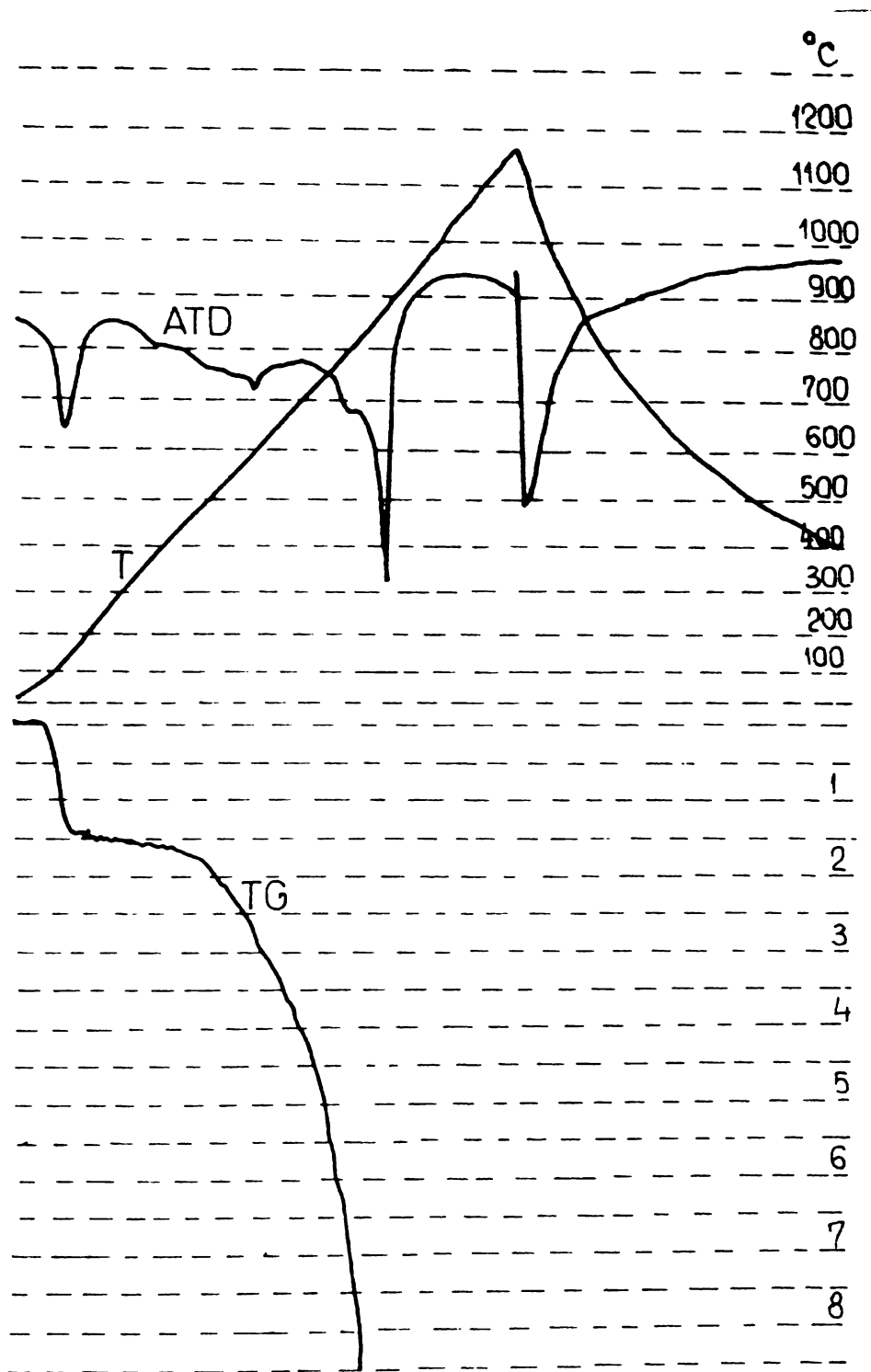


Fig.45. Analiza termică a compoziției 1004/4.

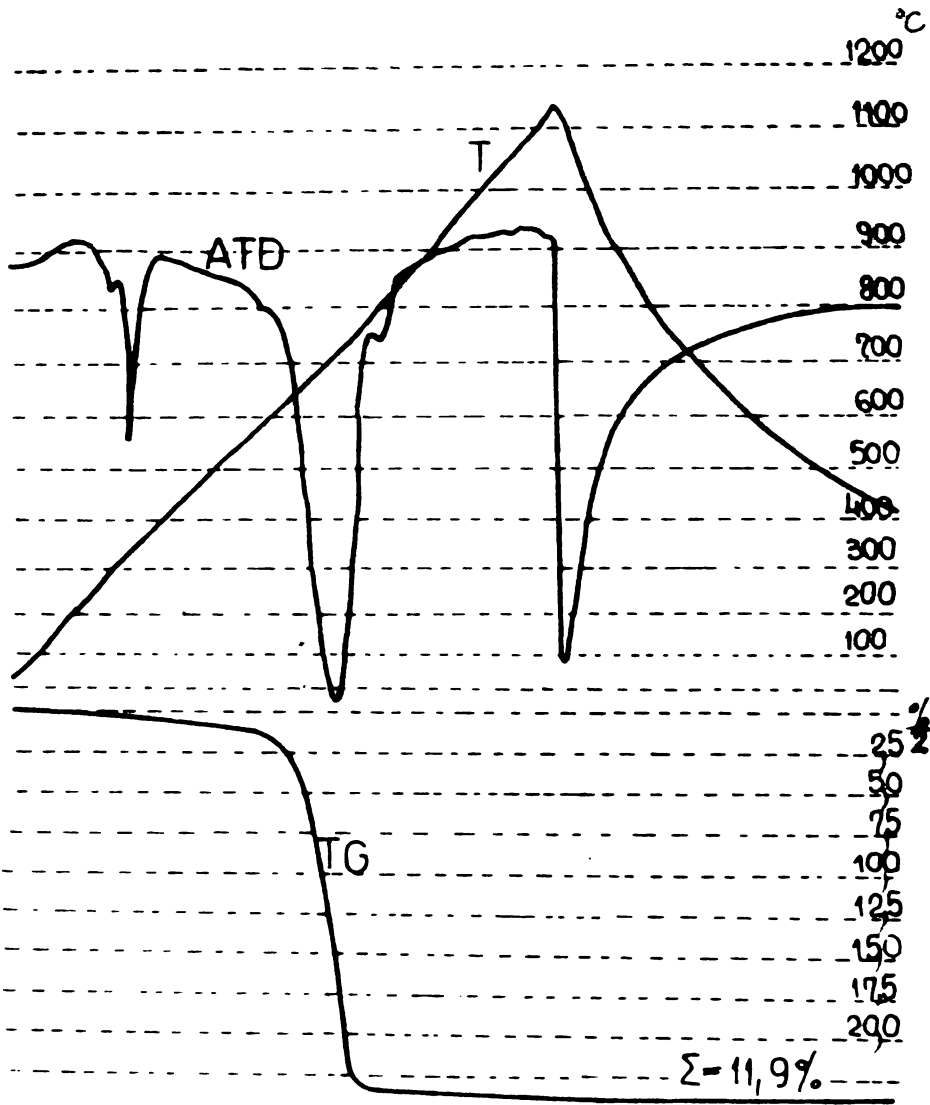
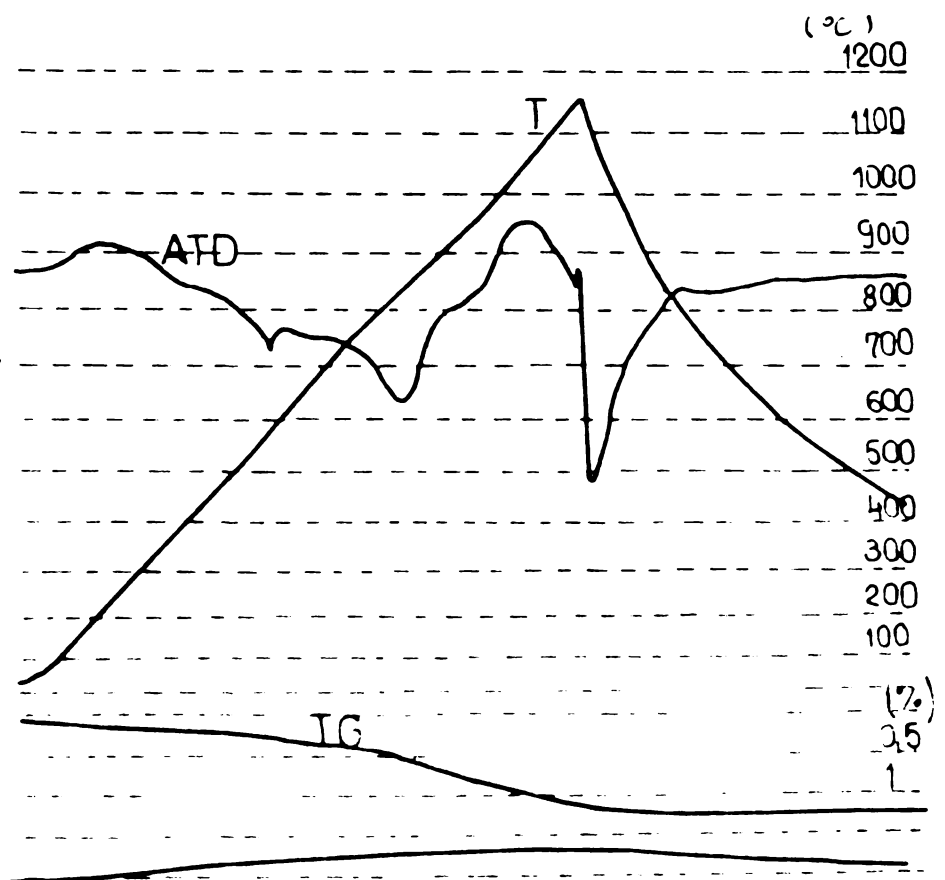


Fig.46. Analiza termică a compoziției 1005/4.

Fig.47. Analiza termică a compoziției 1006/4.



Curbele ATD reliefează, în principal, existența a două procese endoterme și anume: transformarea β cuarț \rightleftharpoons α cuarț la 575°C , precum și topirea mineralizatorilor din fiecare amestec. Intre efectele termice la topire și constantele date pentru sărurile alcaline luate în studiu, există un bun acord¹²⁰.

Un tablou general, comparativ, asupra datelor obținute prin analiza derivatografică este dat în tabelul 21. Pentru verificarea anumitor procese reversibile și pentru urmărirea mai complexă a comportării s-a înregistrat evoluția termică și la răcirea probelor analizate. Această înregistrare este valabilă, în special, pentru evidențierea cuarțului nereacționat, deci pentru indicarea reacției incomplete.

Amestecurile din seria 1 au drept mineralizator clorura de sodiu. La încălzire se manifestă prezența bioxidului de siliciu sub formă de cuarț, prin transformarea polimorfă înregistrată la 575°C , apoi topirea mineralizatorului, a clorurii de sodiu, la 810°C , manifestată printr-un puternic și brusc efect endoterm, apoi un larg efect exoterm, cuprins între 970 și 1100°C , care poate fi pus pe seama reorganizării rețelei cristaline nou formate.

Curbele ATD și ATG pentru fluorura de sodiu (fig.48) nu marchează decât un puternic efect endoterm, plasat pe curba ATD la 1006°C și datorat topirii fluorurii de sodiu. Pierderile prin volatilizare ale acestui compus sînt aproape nesensibile.

La adăugarea fluorurii de sodiu în amestecul stoechiometric de bioxid de zirconiu și bioxid de siliciu (seria 1006), nu se mai evidențiază acest efect endoterm (așa cum se remarcă din fig.47). Aceasta este un indiciu asupra faptului că peste acest efect se suprapune un altul, marcat prin degajare de căldură (cu un maximum la 1050°C) și asupra faptului că topirea este mascată, probabil de reorganizarea rețelei cristaline a silicatului de zirconiu. Pierderile în greutate sînt ceva mai mari (1,3%) dar se mențin, în comparație cu celelalte compoziții, în limite foarte reduse.

Cînd criolita este adăugată componentilor de bază, ca mineralizator, alura curbelor ATD rămîne în principal aceeași. În amestec se evidențiază transformarea polimorfă a β cuarțului 580°C în α cuarț, și, de mai redusă intensitate, picul endoterm de la 725°C , asemănător întrutotul ca alură celui înregistrat pe curba ATD a criolitei (fig.49). Pe curba compoziției 1003/4 (fig.44) urmează apoi un salt exoterm la peste 900°C , ceea ce se poate datora

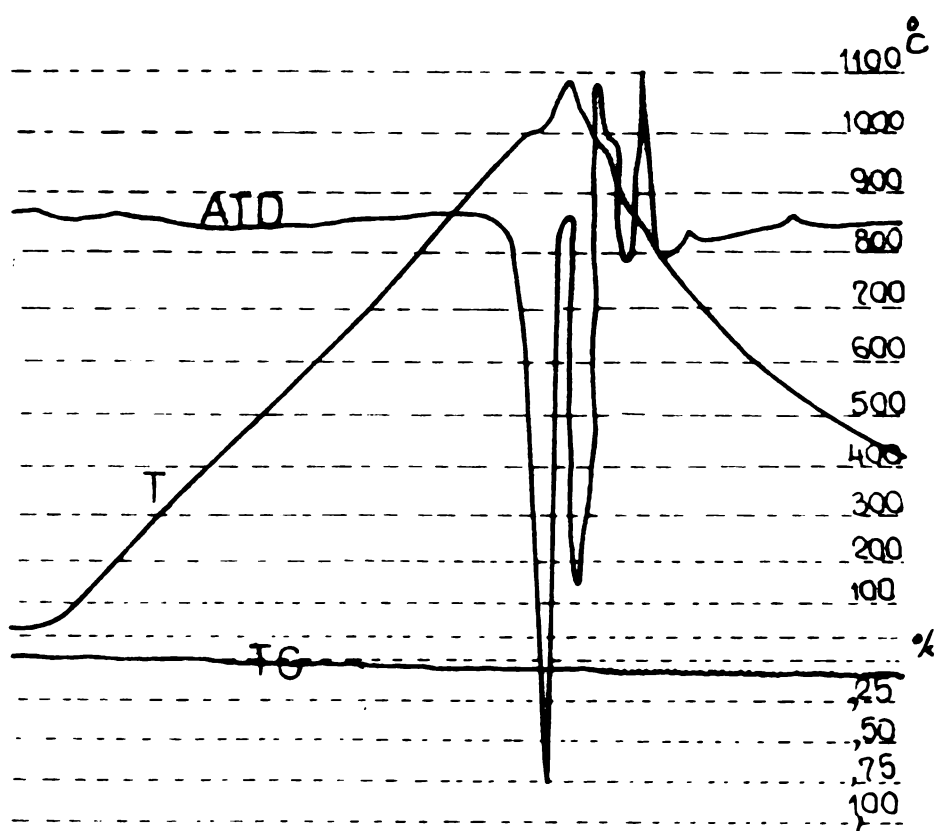


Fig.48. Comportarea termică a fluorului de sodiu.

term la aproximativ 320°C , datorat topirii azotatului de sodiu, pentru care în literatură s-a găsit temperatura de 314°C .¹²⁰ Apare apoi efectul endotermic la cca. 580°C datorat transformării polimorfe a cuarțului și apoi un foarte puternic efect endoterm, a cărui maxim se plasează la 705°C , în condițiile unor importante pierderi la calcinare, care are drept cauză descompunerea azotatului.

În compoziția $1004/4$ (fig.45) se regăesc, practic, aceleași efecte și anume la 130°C un efect endoterm datorat pierderii ultimelor molecule de apă de cristalizare, apoi efectul termic datorat transformării polimorfe a cuarțului, la cca. 580°C și în sfârșit la 860°C , puternicul efect endoterm pus pe seama topirii carbonatului de sodiu, pentru care în literatură¹²⁰ s-a găsit 853°C .

Evoluția mai agitată a curbelor ATD pentru aceste două compoziții, la temperaturi ridicate, ca și prezența bioxidului de siliciu în produsul de reacție (efect endoterm la 575°C la răcire) sugerează un slab efect sau o lipsă de eficiență în formarea unui compus stabil.

În cazul utilizării fluorosilicatului de sodiu drept mineralizator, se poate remarca prezența principalelor efecte endoter-

unei reorganizări a rețelei cristaline. La răcirea compoziției $1003/4$ nu apare nici un indiciu asupra transformării:

$\alpha\text{-cuarț} \rightleftharpoons \beta\text{-cuarț}$, ceea ce ar putea însemna că tot cuarțul s-a consumat în reacție.

Pierderile în greutate evoluează continuu și sînt relativ însemnate. Introducerea azotatului de sodiu ca mineralizator în compoziția stoechiometrică a celor doi oxizi, marchează pe curba ATD a analizei derivatografice un pronunțat efect endo-

me ale acestuia (fig.50) și în amestecul de materii prime pentru compoziția 1002/4, la mici diferențe de temperaturi.

Evoluția liniștită a curbei ATD la temperaturi de peste 960°C este considerată ca un indiciu asupra stabilizării compoziției, deci a formării silicatului de zirconiu, dacă aceasta va fi confirmată și de studiile cu raze X.

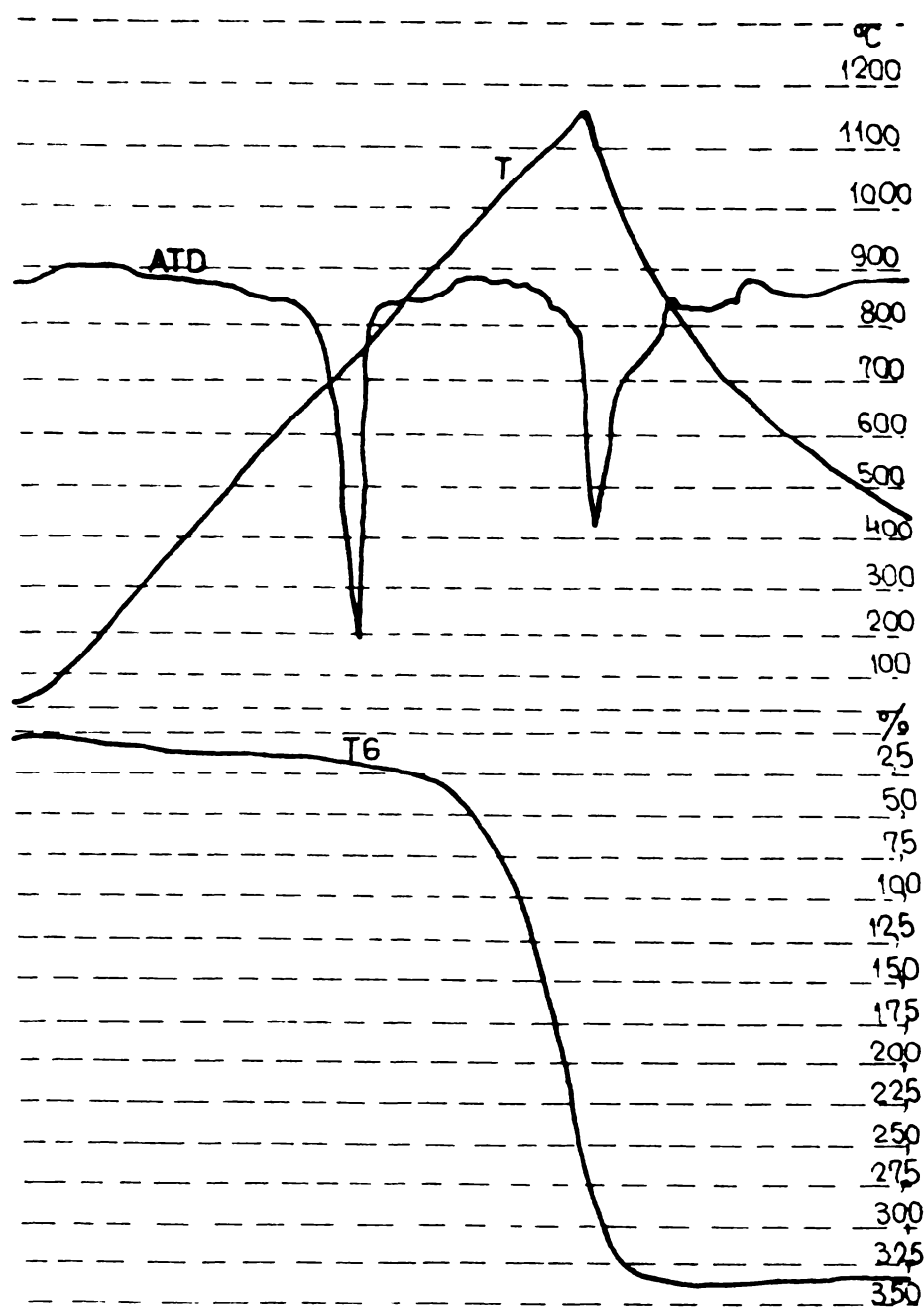


Fig.49. Comportarea termică a criolitei.

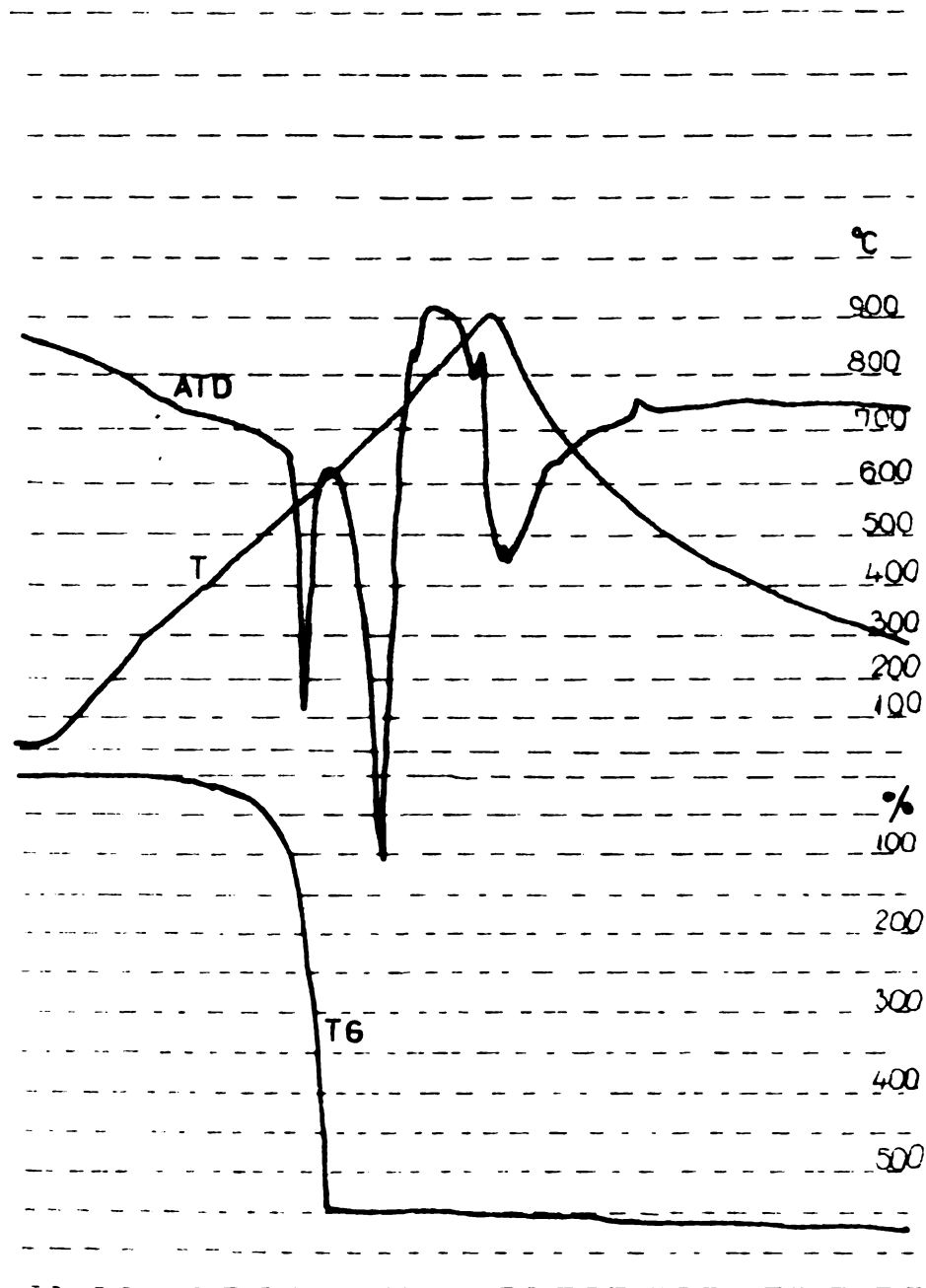


Fig.50. Comportarea termică a hexafluorosilicatului de sodiu tehnic.

Pierderile în greutate sînt însemnate în cazul acestei compoziții (peste 9%) și se datorează volatilizării parțiale a SiF_4 .

Studiile prin difracție cu raze X asupra compozițiilor supuse tratamentelor termice au avut ca scop determinarea compoziției fazale.

Tabelul 21 cuprinde principalele faze puse în evidență în probele analizate. În fig.51 sînt reprezentate spectrele de difracție cu raze X, în valori 2θ , după arderea la temperaturi de 700°C .

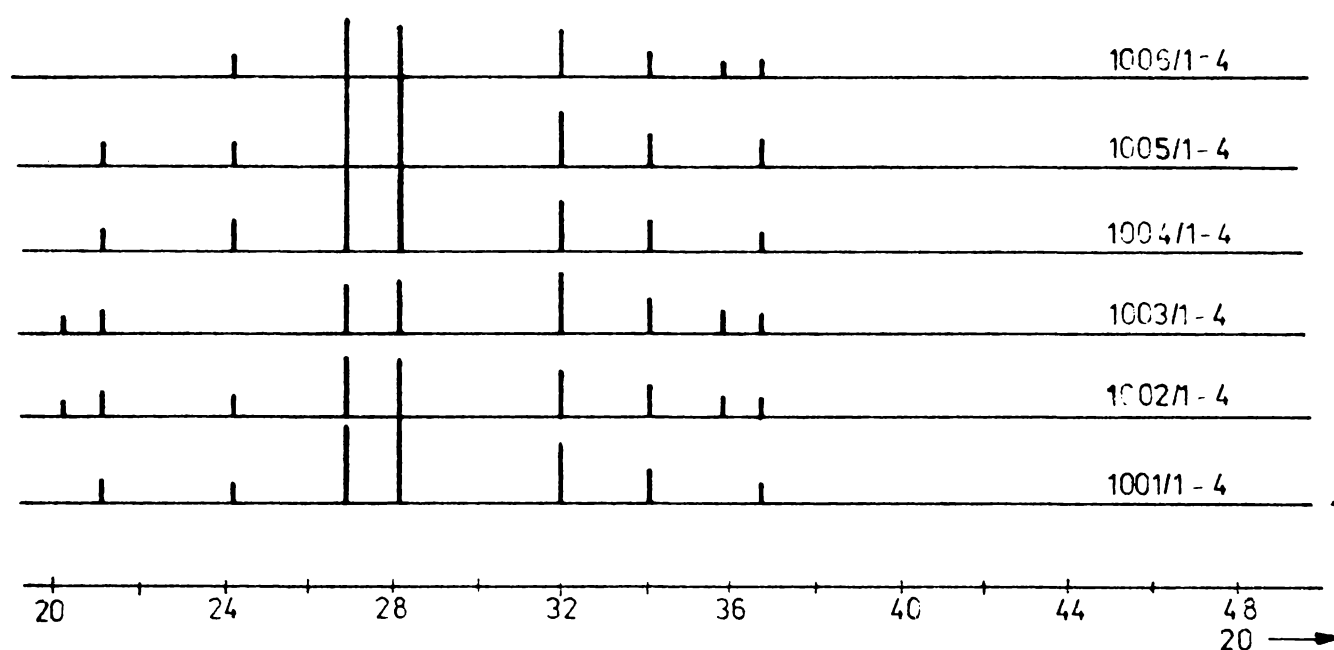


Fig.51. Diffractogramele amestecurilor tratate la 700°C .

Se remarcă că pentru această temperatură de tratament termic, silicatul de zirconiu apare, în cantitate foarte mică, pentru trei compoziții, și anume 1002/2-4; 1003/4 și 1006/4. Aceasta este un prim indiciu asupra faptului că dintre toate cele trei săruri introduse, cele mai eficace sînt: florosilicatul de sodiu, criolita și florura de sodiu, dintre care cea mai energică, florosilicatul de sodiu, a condus la apariția zirconului la 700°C , chiar la adăsurii de numai 0,1 moli.

Roentgenogramele pentru temperaturile de 800°C , reprezentate în fig.52 relevă că, pentru cei trei mineralizatori găsiți eficienți și pentru temperatura de 700°C , (florosilicatul de sodiu, criolita și florura de sodiu) reacția de formare a silicatu- lui de zirconiu a fost mai intensă, reflexele caracteristice pen- tru acest produs de reacție (și mai ales pentru valoarea unghi- lui 2θ de $26,99^\circ$) fiind mai accentuate decît la temperatura de

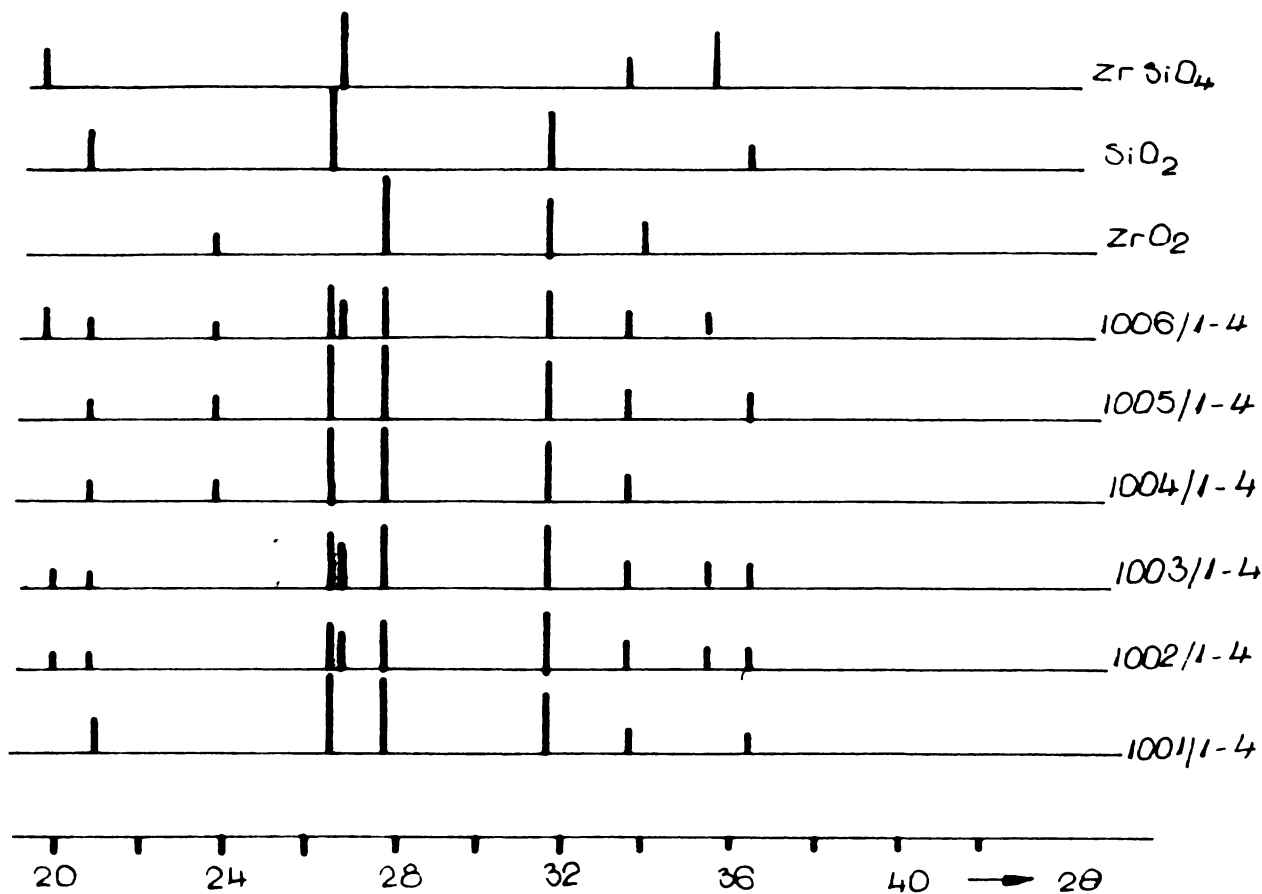


Fig.52. Difractogramele amestecurilor tratate termic la 800°C .

700°C . Pentru celelalte trei săruri (clorura de sodiu, carbonatul de sodiu și azotatul de sodiu) nu s-a pus în evidență nici o urmă de reacție, reflexele caracteristice pentru silicatul de zirconiu fiind cu totul absente.

La temperatura de 900°C , după cum se remarcă din spectrele cu raze X, reproduse în fig.53 și clorura de sodiu își manifestă rolul de mineralizator, alături de celelalte trei săruri. Silicatul de zirconiu, apare chiar și la concentrații mici de 0,1 mol NaCl, dar formarea lui se menține în limite reduse, fazele majore în compoziția sintetizată rămânând bioxidul de zirconiu și bioxidul de siliciu. Pentru compozițiile conținând azotat de sodiu și carbonat de sodiu, nu se pune în evidență apariția silicatului de zirconiu.

Tabelul 20

Pierderile în greutate înregistrate pentru amestecurile de sinteză ale silicaturii de zirconiu.

Simbol probă	Pierderi în greutate (%) determinate	
	prin ATG	calcinare 1100° C/3 h
1/4	4,9	6,2
2/4	9,5	14,92
3/4	11,3	12,20
4/4	17,2	17,08
5/4	14,4	12,95
6/4	1,3	2,90

Tabelul 21

Temperaturile proceselor termice la sinteza silicaturii de zirconiu cu diferiți mineralizatori alcalini (°C)

Simbol probă Procesul termic	1001/4	1002/4	1003/4	10004/4	1005/4	1006/4
Dehidratarea mineralizatorilor					130	
Transformarea polimorfă a cuarțului	575	neevidențiată	580	580	580	575
Topirea mineralizatorului	810	562-570 672-720 775-780	719	860	320 descompunerea azotatului la 705°C	1006
Recristalizarea noii rețele a zirconului	t _i 970 t _m 1034 t _f 1100	800 863 960	903 1032 1118			920 1050 1100

t_i = temperatura inițială;
 t_m = temperatura maximă;
 t_f = temperatura finală a intervalului de reorganizare a rețelei.

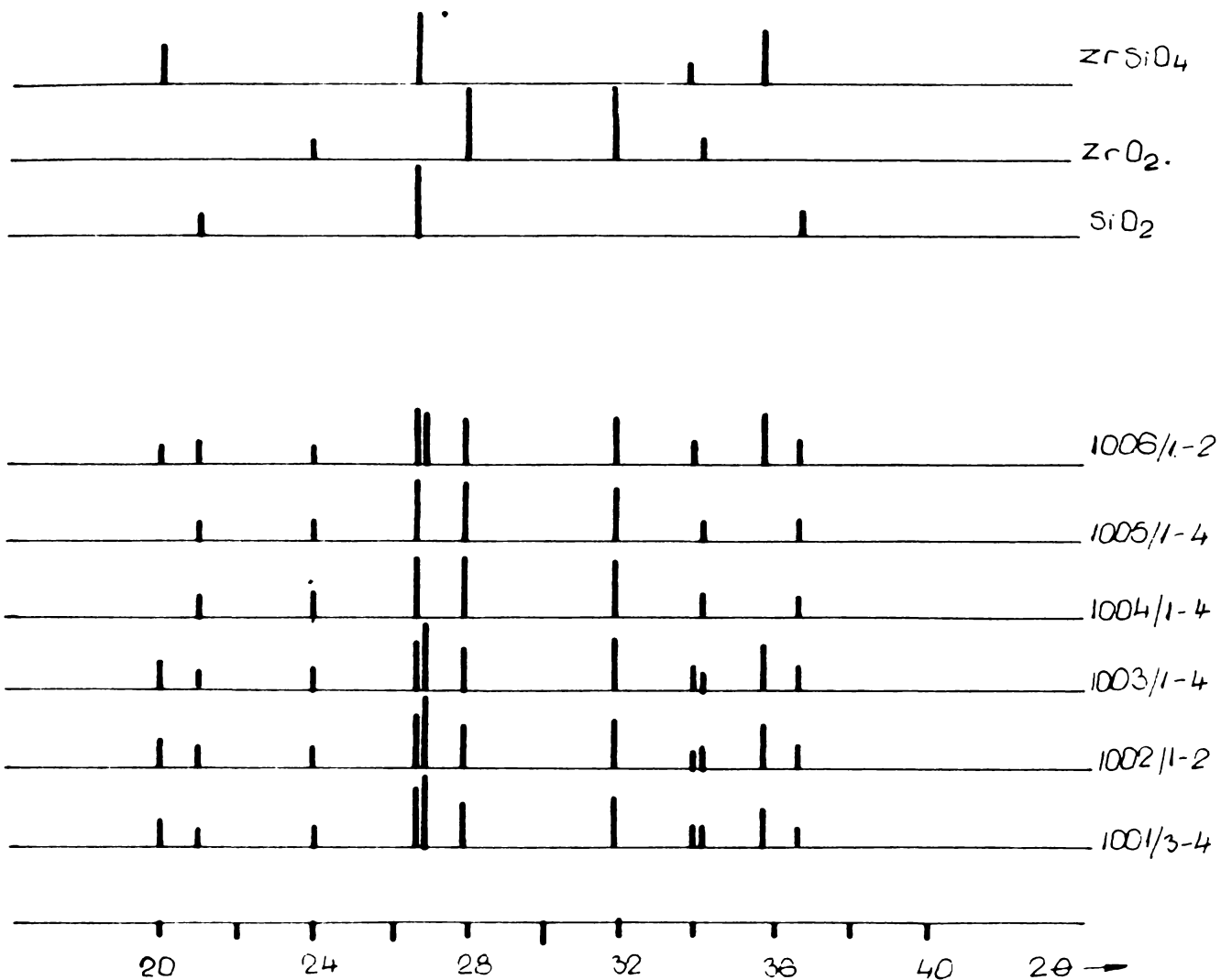


Fig.53. Difractogramele compozițiilor studiate, tratate termic la $900^{\circ}C$.

Tratamentele termice realizate la temperatura de $1000^{\circ}C$ au avut rezultate asemănătoare cu cele de la $900^{\circ}C$, atît doar că reacțiile sînt mai avansate. Pentru concentrații de 0,3 moli în cele patru săruri, remarcate ca mineralizatori (clorura de sodiu, fluorosilicatul de sodiu, criolita și la fluorura de sodiu) reacția de formare a silicaturii de zirconiu este completă. Difractogramele produselor de reacție nu mai conțin reflexele caracteristice celor doi oxizi componenți ai amestecului inițial, nici chiar pentru reflexele de intensitate maximă (aflăte la 2θ de $27,95^{\circ}$ pentru bioxidul de zirconiu monoclinic și la $26,68^{\circ}$ pentru cuarț).

Pentru amestecurile 1004 și 1005, cu adaus de azotat de sodiu și de carbonat de sodiu nu s-a evidențiat prezența silicaturii de zirconiu, la nici o concentrație și la nici o temperatură. De aici se trage concluzia că aceste două săruri nu pot fi socotite drept mineralizatori pentru formarea silicaturii de zirco-

niu, prin reacție directă între cei doi oxizi de siliciu și de zirconiu, ambii cristalizați.

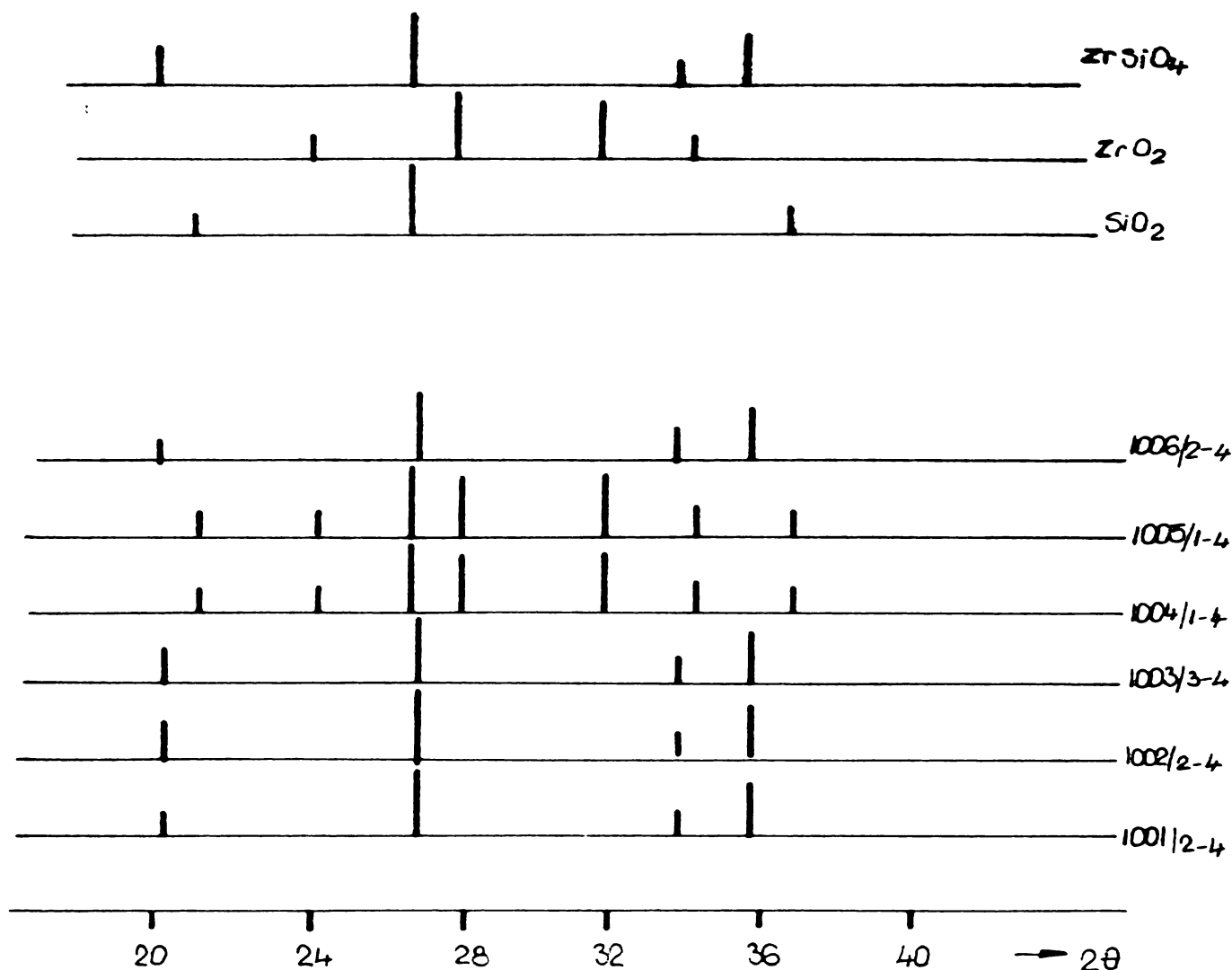


Fig.54. Difractogramele compozițiilor studiate tratate termic la 1000°C.

Tabelul 22

Compozițiile realizate și fazele prezente la temperaturile de sinteză.

Simbol probă	Faze prezente la			
	700°C	800°C	900°C	1000°C
1001/1	S+ZO	S+ZO	S+ZO+Z	S+ZO+Z
1001/2	S+ZO	S+ZO	S+ZO+Z	Z
1001/3	S+ZO	S+ZO	S+ZO+Z	Z
1001/4	S+ZO	S+ZO	S+ZO+Z	Z

	1	2	3	4
1002/1	S+Z0	S+Z0+Z	S+Z0+Z	S+Z0+Z
1002/2	S+Z0+Z	S+Z0+Z	S+Z0+Z	S+Z0+Z
1002/3	S+Z0+Z	Z+Z0+S	Z	Z
1002/4	S+Z0+Z	-	Z	Z
1003/1	S+Z0	Z+Z0+S	S+Z0+Z	S+Z0+Z
1003/2	S+Z0	Z+Z0+S	Z+Z0+S	S+Z0+Z
1003/3	S+Z0	S+Z0	Z+Z0+S	Z
1003/4	S+Z0+Z	S+Z0	Z+Z0+S	Z
1004/1	S+Z0	S+Z0	S+Z0	S+Z0
1004/2	S+Z0	S+Z0	S+Z0	S+Z0
1004/3	S+Z0	S+Z0	S+Z0	S+Z0
1004/4	S+Z0	S+Z0	S+Z0	S+Z0
1005/1	S+Z0	S+Z0	S+Z0	S+Z0
1005/2	S+Z0	S+Z0	S+Z0	S+Z0
1005/3	S+Z0	S+Z0	S+Z0	S+Z0
1005/4	S+Z0	S+Z0	S+Z0	S+Z0
1006/1	S+Z0	S+Z0	S+Z0+Z	S+Z0+Z
1006/2	S+Z0	S+Z0+Z	Z	Z
1006/3	S+Z0	Z+Z0+S	Z	Z
1006/4	S+Z0+Z	-	Z	Z

Concluzii:

In vederea alegerii mineralizatorilor optimi în reacția de sinteză a silicatulului de zirconiu din modificările cristaline ale bioxidului de siliciu și bioxidului de zirconiu, s-a întreprins un studiu comparativ, utilizând unele din substanțele cele mai frecvent recomandate, și anume săruri alcaline. S-au selectat cele pe care industria chimică le produce în cantități industriale, la calități corespunzătoare.

Studiile derivatografice și difractometrice a căror concluzii sînt în bun acord au confirmat eficiența ca mineralizatori ai florurii de sodiu, clorurii de sodiu, florurii duble de aluminiu și sodiu și florosilicatulului de sodiu.

Pentru obținerea unui grad de transformare ridicat al materiilor prime în produs de reacție este necesar ca, pentru temperaturi de sinteză de 1000°C , aportul acestor mineralizatori să se ridice la 0,5 - 0,6 moli pentru 1 mol silicat de zirconiu. Consumuri mai mici sînt neeficiente, consumuri mai mari sînt nejustificate din punct de vedere economic.

Studiul nu a confirmat unele afirmații din literatura de specialitate privitoare la efectul azotatului și carbonatului de sodiu¹²¹. În amestecurile cu conținut de azotat și carbonat de sodiu nu are loc formarea silicatului de zirconiu, nici chiar la temperaturi de 1000°C .

2.5. Sinteza silicatului de zirconiu utilizînd bioxid de siliciu amorf

Bioxidul de siliciu amorf a fost utilizat ca materie primă ceramică încă de multă vreme. Vechii chinezi foloseau cenușa paielor de orez pentru fabricarea unor glazuri superioare ca aspect, ușor opalescente, cu o strălucire deosebită.

Mai recent, Kerstan¹²² studiînd influența diferitelor modificări ale bioxidului de siliciu amorf asupra caracteristicilor glazurilor crude, pentru temperaturi de $1230-1250^{\circ}\text{C}$, ajunge la concluzia că este posibilă utilizarea diatomitului (kieselgurii), a calcedoniei, a sticlei de cuarț sau a cremenei. Autorul recomandă, în mod special, utilizarea diatomitului; caracteristicile superioare ale glazurilor obținute (aspect, proprietăți optice, mecanice, chimice etc.) sînt datorate naturii amorse și granulației foarte fine (sub $40\ \mu$) a diatomitului introdus.

Deoarece s-a oferit, pentru valorificarea ca materie primă, bioxidul de siliciu amorf, obținut prin tratarea chimică a tufurilor vulcanice la I.C.P.M.S.N. Cluj-Napoca, s-a încercat utilizarea acestuia la sinteza silicatului de zirconiu.

Caracteristicile bioxidului de siliciu amorf

Starea amorfă a sticlei este încă destul de controversată în literatura de specialitate. Radesewski și Richter¹²³ susțin că examenul cu raze X al micellelor de silice nu pune în evidență nici o structură; Krijoi și Ott susțin existența unui grad redus de

cristalinitate, amintind o simetrie a cristobalitului, cu microcristale care pot atinge dimensiune de ordinul mediu a 7,7 μ , într-un sol de silice deshidratat. Alți cercetători dimpotrivă, conferă solurilor de silice toate caracteristicile cristaline. Scheeffe și colaboratorii¹²³ au pus în evidență particule aproape sferice, cu un diametru variind de la 20-30 Å la peste 400 Å.

În urma studiilor întreprinse pe bioxidul de siliciu disponibil, s-au determinat caracteristicile următoare.

Compoziția chimică, determinată prin analize de laborator, dată în tabelul 23, indică drept constituenți principali, bioxidul de siliciu (cca.91%) și substanțe volatile (6,26%).

Tabelul 23

Compoziția oxidică a bioxidului de siliciu amorf

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P.C.
90,90	0,88	0,32	0,25	0,42	0,45	urme	urme	6,26

Conform determinărilor derivatografice (fig.55) s-a constatat că pierderile la calcinare sînt constituite de grupări OH⁻ ce se pierd, în măsură însemnată, la temperaturi mici, de aproximativ 100-130°C.

Pierderile continuă, însă, mai treptat, și peste aceste temperaturi. Datele din literatură indică că deshidratarea gelului de silice este relativ dificilă; la temperaturi de peste 800°C și în vid se mai observă încă schimbări în greutate, prin pierderea apei de constituție.

Curbele ATD evidențiază pronunțatul efect endotermic de la 125°C, datorat pierderii masive de apă, corelate cu pierderile în greutate, pe curba ATG.

Efectul endotermic la 573°C, care este prezent în cazul cuarțului și se datorează transformării reversibile ale modificăției β în α , este cu totul inexistent în cazul bioxidului de siliciu amorf. Aceasta ar fi o primă indicație asupra stării de neordonare a bioxidului de siliciu amorf.

Caracterul amorf al bioxidului de siliciu a fost însă confirmat cu certitudine prin studiul structural prin analiză difrac-tometrică. Spectrul de difracție X (fig.56) indică clar existența

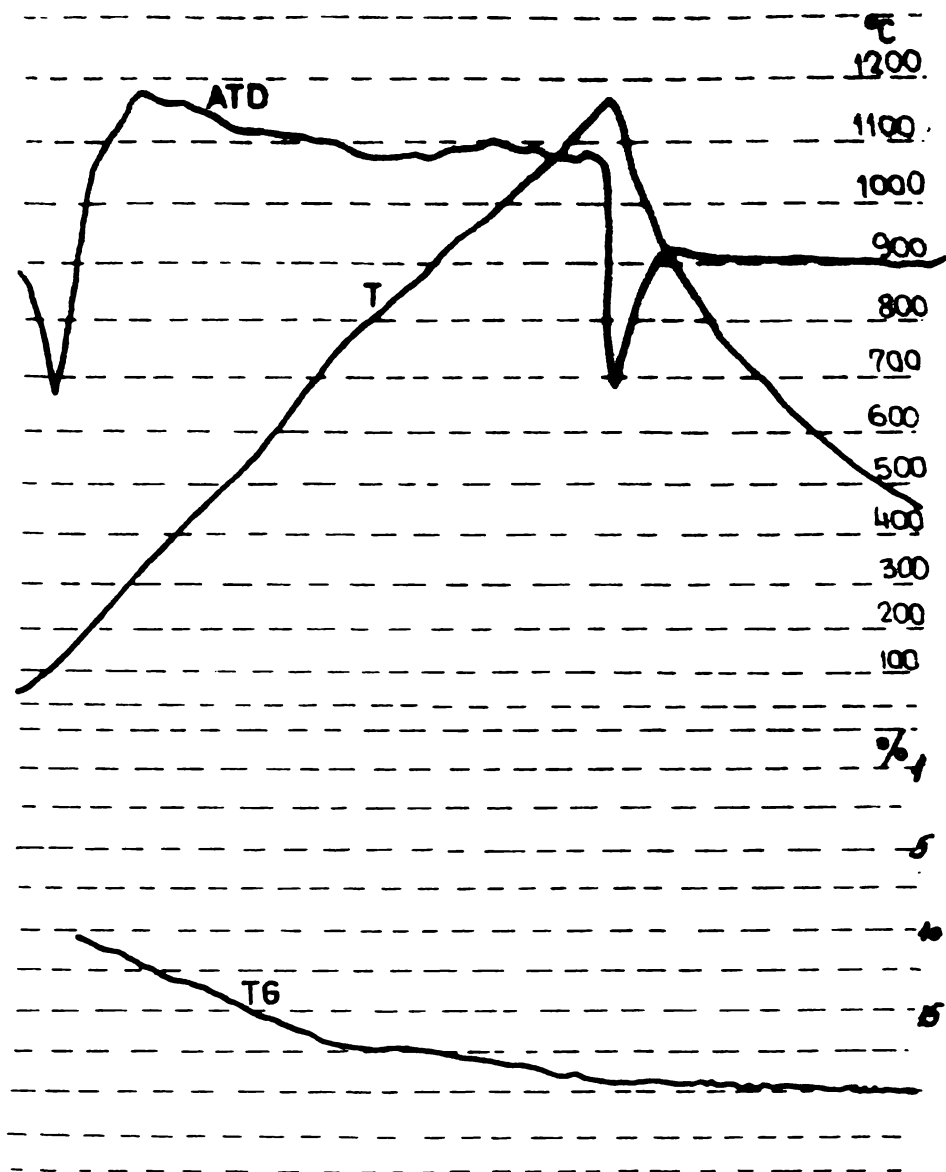


Fig.55. Analiza termică a bioxidului de siliciu amorf.

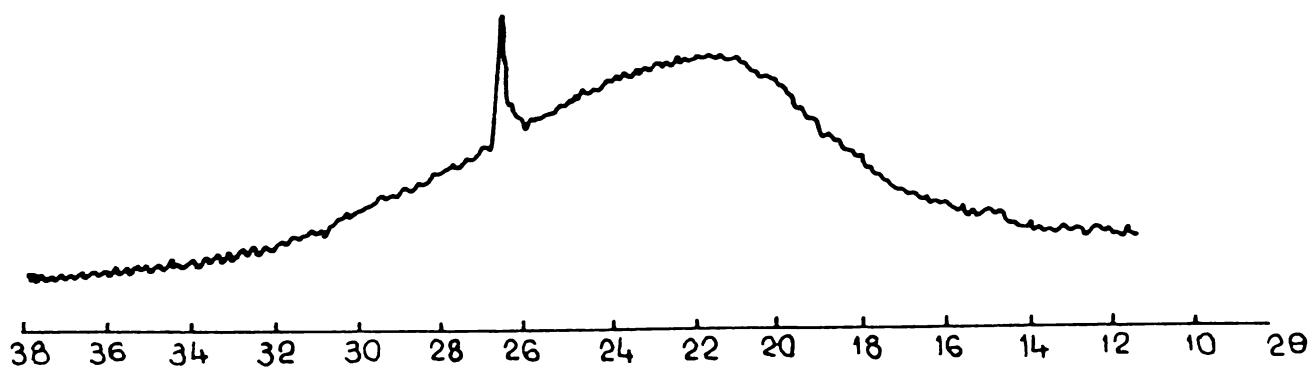


Fig.56. Spectrul de difracție al razelor X pentru bioxidul de siliciu amorf.

unei substanțe amorfe, datorită domului specific, la valori relativ mici ale unghiului 2θ . Singurul reflex, deosebit de slab, este cel înregistrat la valoarea unghiului 2θ de $26,68^\circ$, caracteristic cuarțului. Aceasta demonstrează prezența unor urme slabe de cuarț, în masa amorfă a bioxidului de siliciu.

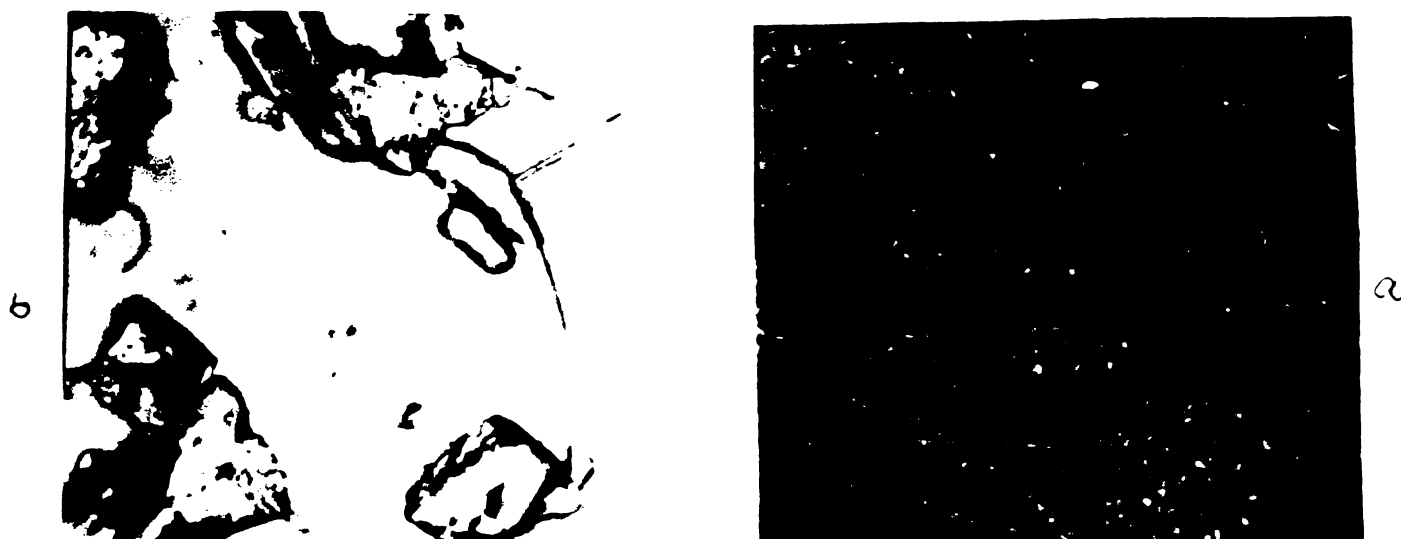


Fig.57. Microfotografia bioxidului de siliciu amorf (a) și a cuarțului (b) (x300)

Aspectul evidențiat la microscop (figura 57) ilustrează existența unor particule cu forme mai mult sau mai puțin sferice, cu dimensiuni maxime de $30\ \mu$. Se remarcă finețea mult mai avansată a aglomeratelor amorfe, în comparație cu cuarțul curent folosit, cu dimensiuni maxime ale particulelor de $185\ \mu$.

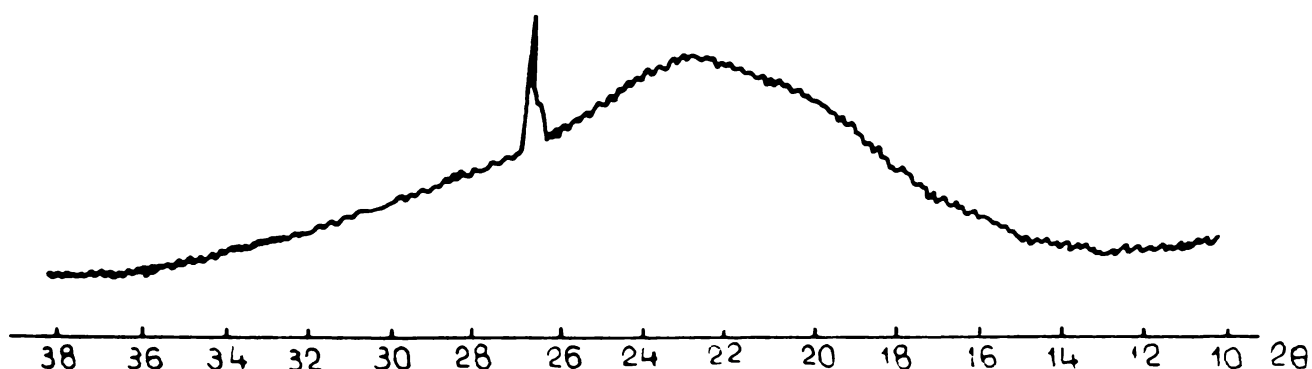


Fig.58. Spectrul de difracție al razelor X pentru bioxidul de siliciu amorf, tratat termic la 1000°C .

Urmărirea eventualelor transformări suferite de bioxidul de siliciu amorf, odată cu creșterea temperaturii s-a făcut prin studiul difractografic al compozițiilor tratate termic la 500, 600, 700, 800, 900 și 1000°C, timp de 60 minute. In fig.58 se prezintă spectrul materialului calcinat la 1000°C. Difractogramele arată clar că, caracterul amorf al bioxidului de siliciu nu suferă nici o schimbare odată cu creșterea temperaturii; între spectrele de difracție a razelor X pentru compozițiile tratate termic nu se remarcă nici o diferență.

Utilizarea bioxidului de siliciu amorf
la sinteza silicatului de zirconiu

In vederea studierii posibilităților de utilizare a bioxidului de siliciu amorf la sinteza silicatului de zirconiu și, mai precis spus, a pigmentilor cu structura acestui mineral, s-au făcut experimentări paralele¹²⁴. La baza acestora a stat aceeași compoziție, utilizând odată bioxidul de siliciu amorf, altădată cuarțul. Compozițiile experimentate sînt date în tabelul 24. Drept referință a fost luată o rețetă dată ca optimă¹²⁵, pentru obținerea unui zircon albastru.

Tabelul 24

Compoziții experimentate pentru sinteza zirconului

Compoziția 1			Compoziția 2			Conținutul, %		
Bioxid de zirconiu	Bioxid de zirconiu	58	Bioxid de zirconiu	Bioxid de zirconiu	58	Bioxid de zirconiu	Bioxid de zirconiu	58
Bioxid de siliciu	Cuarț	29	Cuarț	Cuarț	29	Cuarț	Cuarț	29
Pentoxid de vanadiu	Pentoxid de vanadiu	4	Pentoxid de vanadiu	Pentoxid de vanadiu	4	Pentoxid de vanadiu	Pentoxid de vanadiu	4
Florură de sodiu	Florură de sodiu	9	Florură de sodiu	Florură de sodiu	9	Florură de sodiu	Florură de sodiu	9

Compozițiile s-au dozat cu precizie, ținînd seama de pierderile în greutate ale SiO₂ amorf, apoi s-au omogenizat pe cale uscată și s-au încărcat în creuzete refractare. Sinteza s-a făcut în cuptor electric cu bare de silită, pe o diagramă de 6 ore încălzire, 2 ore menținere la temperatura palierului și apoi răcire liberă.

In vederea determinării temperaturii de reacție, s-au făcut calcinări de amestecuri la 800, 900 și 1000°C. determinările

termogravimetrice și termodiferențiale, asupra amestecurilor de materii prime pentru cei doi pigmenți (fig.59) au scos în evidență

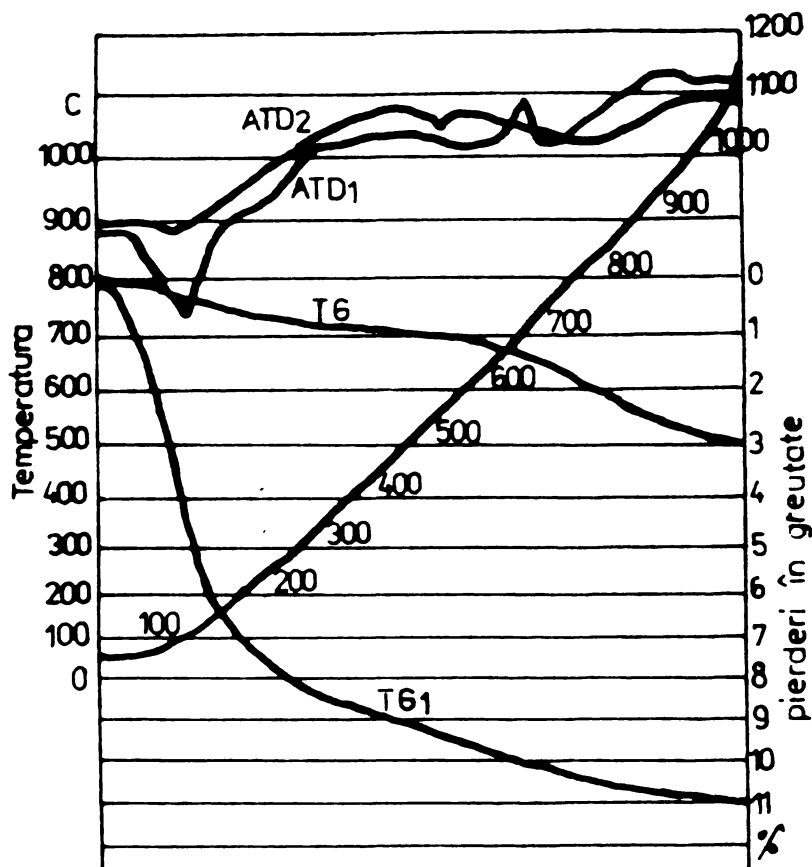


Fig.59. Analiza termică a amestecurilor de pigmenți studiați:
1 - cu SiO_2 amorf; 2 - cu cuarț.

Pierderile treptate de greutate suferite de amestecul cu bioxid de siliciu amorf.

Din această determinare s-a putut aprecia și temperatura optimă de sinteză și anume: pentru pigmentul pe bază de cuarț este de 990°C , în timp ce pentru pigmentul cu bioxid de siliciu amorf ea este de 945°C . Se deduce de aici că pigmentul al doilea cere o temperatură mai scăzută cu cca. 40°C pentru formarea sa.

Cei doi pigmenți obținuți în urma sintezei la temperatura de ardere au fost supuși determinărilor în vederea precizării caracteristicilor lor

Prin analize roentgenostrutturale (fig.60) s-a urmărit structura pigmentului format și anume, produsul de reacție este zirconul, iar cei doi reactanți de bază, bioxidul de siliciu și bioxidul de zirconiu s-au consumat complet în reacție.

Această concluzie este evidentă și în cazul studierii spectrelor IR (fig.61) prin apariția benzilor caracteristice numerelor de undă ale silicatului de zirconiu, prezente și în pigmentul comercial din import ($438, 455, 618, 895$ și 1040 cm^{-1}).

Caracterizarea culorilor obținute s-a făcut cu ajutorul aparatului MOMCOLOR, iar rezultatele, comparative cu cele pentru pigmenții indigeni și import, sînt redată în tabelul 24 și fig.62. Se remarcă că rezultatele sînt foarte apropiate față de cele pre-

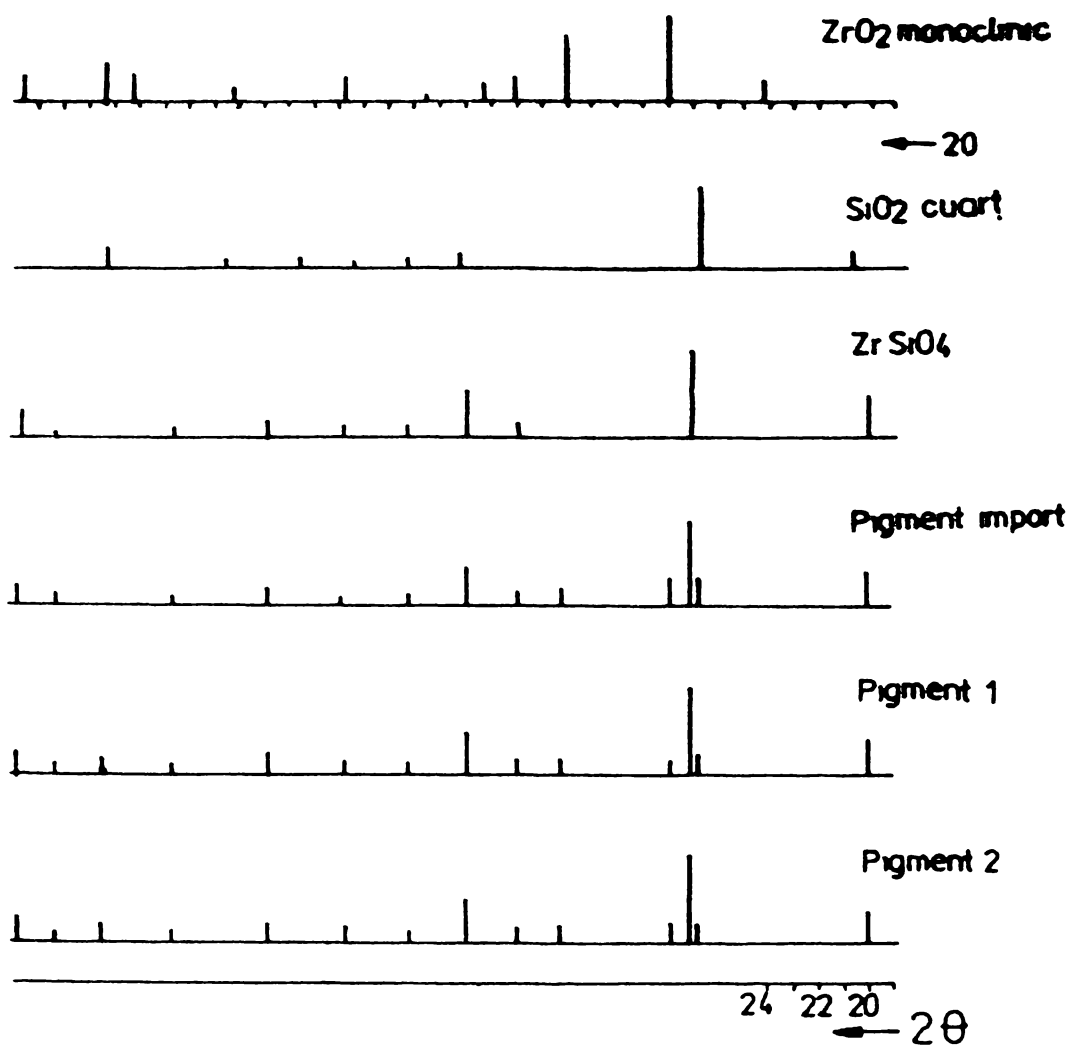


Fig.60. Difractogramele pigmentilor studiați.

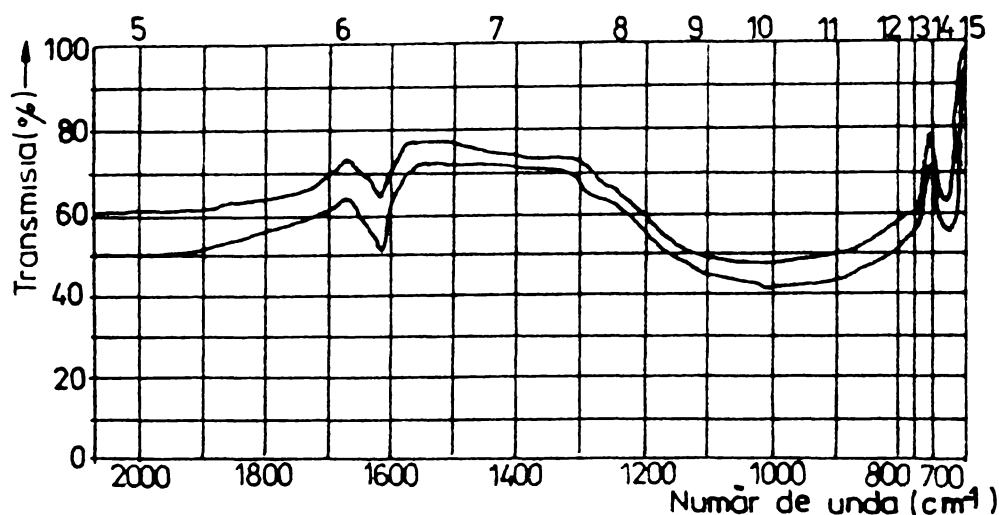


Fig.61. Spectrul IR al celor doi pigmenți studiați.

zentate de pigmentul import, cu o intensitate a culorii probei obținute cu bioxid de siliciu amorf (proba 2) comparabilă cu a pigmentului din import.

Tabelul 25

Caracterizarea culorilor pigmentilor obținuți

Nr.pro- bei	Culoarea (apreciere vizuală)	Caracteristicile culorii		
		x_c	y_c	Z
1.	pigment 1 albastru turcoaz	0,2654	0,2895	82,32
2.	pigment 2 albastru turcoaz	0,2711	0,2797	82,56
3.	pigment comercial import albastru turcoaz	0,2551	0,2805	83,45

Bioxidul de siliciu amorf are o mare stabilitate în sine. El nu suferă modificări ale structurii sau aspectului, nici la încălzire la temperatura de 1000°C . Datorită suprafeței libere mari și a fineții mai avansate în comparație cu cea a cuarțului, el reacționează la temperaturi mai scăzute cu bioxidul de zirconiu, în prezența mineralizatorilor, în comparație cu cuarțul actual rol-sit.

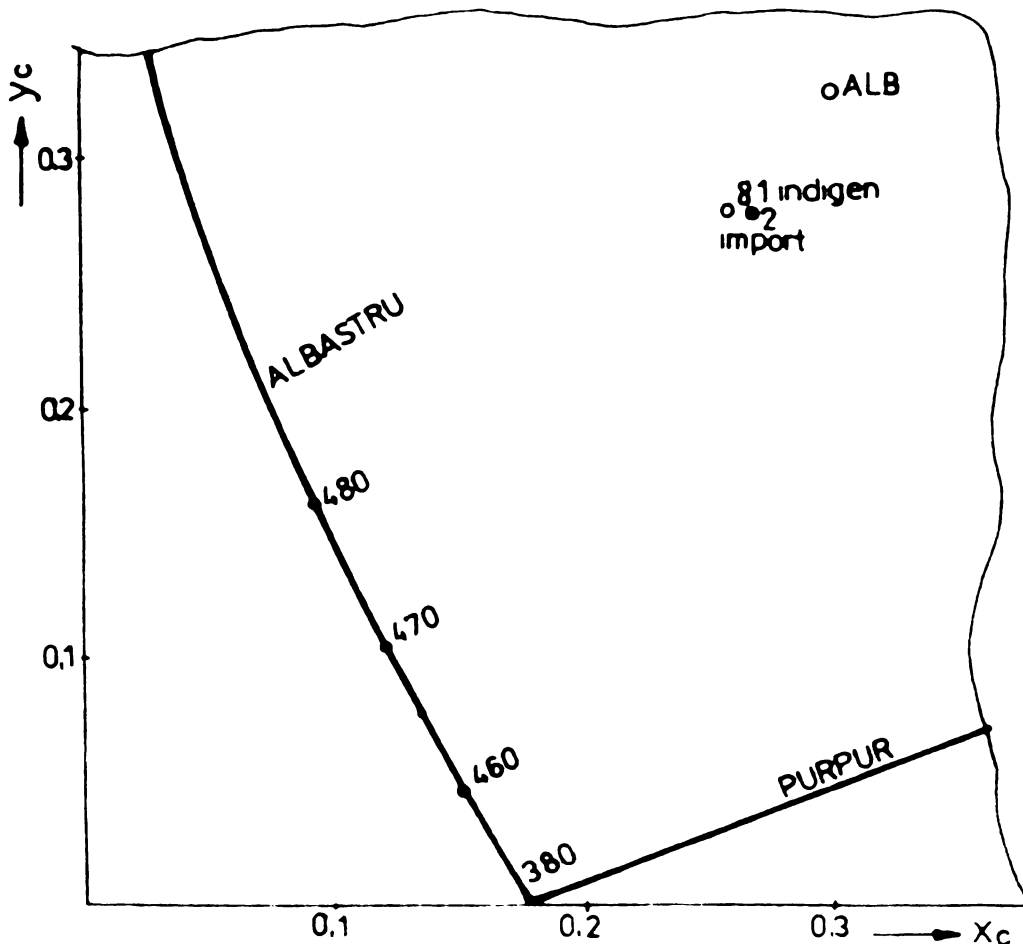


Fig.62. Locul pigmentilor studiați în diagrama de cromicitate.

CONCLUZII

Pentru realizarea pigmentilor cu structura de zircon în condiții economice cât mai avantajoase și cu caracteristici tehnice similare celor din import, s-au studiat mai multe variante ale materiilor prime indigene. Printre acestea a fost și utilizarea drept sursă de bioxid de siliciu a tufului vulcanic tratat chimic, adică a unei forme de SiO_2 amorfă.

S-a constatat că bioxidul de siliciu amorf poate fi considerat ca o materie primă corespunzătoare pentru producerea pigmentilor ceramici cu structură de silicat de zirconiu.

În cazul utilizării acestuia, ca de altfel și a altor forme de bioxid de siliciu amorf¹²⁶, temperatura de sinteză a produsului de reacție scade, datorită fineții avansate a particulelor amorse, cu cca 50°C .

2.6. Sinteza pigmentilor galbeni în sistemul $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-PrO}_2$

Culorile galbene produse în sistemul $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-PrO}_2$, deși sînt de dată foarte recentă, au devenit deosebit de utilizate datorită avantajelor lor majore. Primele indicații asupra posibilităților de producere a unor astfel de culori au fost furnizate de Fujii și Sono¹²⁷. Ei au produs culori galbene cu structură de zircon, utilizînd compuși de didim (amestec de praseodim și neodim). Kato și Takashima¹²⁸ au arătat însă că producerea unor culori galbene curate este posibilă numai prin utilizarea oxidului de praseodim lipsit de alte pămînturi rare. Drept mineralizatori ei utilizează clorură de sodiu și molibdat de sodiu.

Noile culori galbene cu praseodim sînt superioare față de celelalte culori galbene cunoscute, datorită faptului că întrunesc multiple calități: ele au stabilitate la temperatura superioară față de culorile galbene de plumb-stibiu sau de sulfură de cadmiu, sînt lipsite de nocivitate și mai ales de radioactivitate, spre deosebire de culorile galbene pe bază de cromați sau pe bază de uraniu; au un ton mult mai curat în comparație cu culorile galbene de staniu-vanadiu sau de zirconiu-vanadiu. Culorile galbene de praseodim nu sînt sensibile față de compozițiile fondanților înso-

țitori sau față de atmosfera de ardere din cuptoarele industriale¹⁷.

Culorile galbene pot fi produse, de fapt, în diferite sisteme. Henry¹²⁹ descrie, în principal, cinci tipuri de culori galbene și anume:

- galben napolitan
- galben de sulfură de cadmiu
- galben de crom-stibiu-titan
- galben de staniu-vanadiu și
- galben de zirconiu-vanadiu.

Pentru obținerea pigmentilor galbeni se folosesc oxizi sau săruri care se pot încadra în următoarele sisteme¹³⁰:

$PbO-SnO_2$; $PbO-Sb_2O_3$; $PbO-Sb_2O_3-SnO_2$; $PbO-Sb_2O_3-ZnO$; $PbO-Sb_2O_3-Al_2O_3$
 $Sb_2O_3-TiO_2-Cr_2O_3$; $Sb_2O_3-TiO_2-V_2O_5$; $V_2O_5-SnO_2$; $V_2O_5-ZrO_2$; ZrO_2-MoO_3 -
 PrO_2-SiO_2 ; UO_2 ; UO_2-SiO_2 ; $UO_2-SiO_2-Al_2O_3$; $PbCrO_4$; $BaCrO_4$; $SrCrO_4$;
 $ZnCrO_4$; CdS .

Pigmenții galbeni napolitani, sau galbeni de stibiu, se pot folosi pînă la temperaturi de $1050^{\circ}C$, deoarece peste această limită tensiunea de vapori a compușilor lor are valori atît de mari, încît provoacă descompunerea. Compoziția acestor pigmenți este plasată în sistemul de bază $PbO-Sb_2O_3$ ¹³¹. Din punct de vedere chimic, galbenul napolitan este un amestec complex, compus din antimoniți și antimonati de plumb¹³². La reacția PbO cu Sb_2O_3 se formează doi compuși $3PbO \cdot Sb_2O_3$ și $PbO \cdot Sb_2O_3$ ¹³³. Aceste culori se vor arde numai în atmosferă oxidantă¹³⁴. Nuanța acestor pigmenți poate fi modificată în limite relativ largi, deschizînd-o prin adăugarea bioxidului de staniu, cu care oxidul de plumb formează, la $780^{\circ}C$, un compus galben, ortostanatul de plumb Pb_2SnO_4 ¹⁰. Prin introducerea unor anumite cantități de oxid de fier, se obțin culori galben-portocaliu¹³⁵. Compozițiile care pot furniza culori galbene, utilizate în ceramică, sînt redate în fig.63.¹³⁵

Adausurile de oxid de aluminiu, de bioxid de staniu, de stanat de calciu, oxid de zinc sau amestec compus din 1-15 p bioxid de ceriu și 1,5-15 p oxid de aluminiu, ridică vîscozitatea fondanților utilizați ca glazuri și prin aceasta limitează dizolvarea pigmentilor pe bază de stibiu, favorizînd stabilizarea lor^{136,137}.

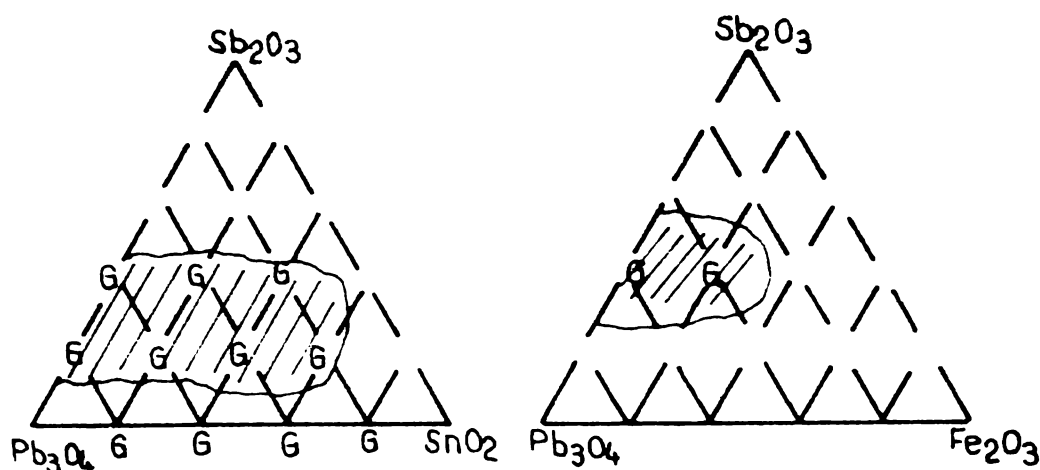


Fig.63. Culori galben napolitan (de stibiu)

Culorile galbene de titan sînt utilizate datorită stabilității lor. Oxidul de titan pur, fără plumb și fără fier, nu provoacă nici o culoare. Culorile se pot obține numai cu ajutorul rutilului natural (TiO_2 natural, impurificat cu oxid de fier) sau din bioxid de titan pur, în combinație cu alți oxizi ca: PbO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , Sb_2O_3 ^{10,137}. Galbenul de $TiO_2-Fe_2O_3$ are o culoare pală, care prin adăug de oxid de zinc se intensifică. Pigmenții din sistemul $TiO_2-Sb_2O_3-NiO$ au o culoare galben lămîi foarte "tare" și sînt utilizați mai ales pentru colorarea pastelor și angobelor. În sistemul $TiO_2-Sb_2O_3-Cr_2O_3$ se pot obține compoziții cu nuanțe de la galben portocaliu la bej, în funcție de compoziție. Drept mineralizator se poate utiliza clorura de sodiu¹³⁸. Culoarea se datorează intercalării centrului de culoare Cr^{3+} într-o rețea "gază" de TiO_2 - în prezența unui ion compensator de sarcină - Sb^{5+} . În acest cadru ionul Cr^{3+} își asumă simetria octaedrică și este răspunzător pentru dezvoltarea nuanțelor ocru¹³⁸.

Pigmenții galbeni cu vanadiu de tip staniu-vanadiu se cunosc de mai multă vreme. Ei se datorează formării unei soluții solide obținute în urma depunerii unui strat de pentoxid de vanadiu, foarte fin, pe particule de bioxid de staniu, în timpul încălzirii celor doi componenți (SnO_2 și V_2O_5 sau NH_4VO_3) la temperaturi de $1100-1200^\circ C$ ¹³⁹⁻¹⁴². Pigmenții care se caracterizează printr-o bună stabilitate la temperatură înaltă, în atmosferă oxidantă, dar se înglobează greu în frite sau glazuri, cărora le măresc vîscozitatea și refractaritatea. În consecință, se recomandă glazuri cu conținut mic în alumină, dar bogate în oxizi de bor și plumb.

Pigmenții galbeni de zirconiu-vanadiu sînt înrudiți cu cei din categoria anterioară, culoarea lor datorîndu-se tot depunerii vanadiului pe bioxidul de zirconiu, fiind astfel categorisiți drept pigmenți de tip mordant¹⁴³⁻¹⁴⁵. Legăturile dintre bioxidul de zirconiu și oxidul de vanadiu fiind mai puternice decît cele dintre bioxidul de staniu și oxidul de vanadiu, primii sînt mai stabili. Nuanța pigmenților este determinată de conținutul de vanadiu și merge de la galben pai-deschis (5-10% acid vanadic) spre portocaliu (10-20% acid vanadic) la maro (peste 20% acid vanadic)¹⁴⁶. Pigmenții cu vanadiu sînt stabili dar cu ajutorul lor nu se pot obține culori galbene intense.

Pigmenții galbeni de uraniu se obțin prin introducerea combinațiilor de uraniu în glazuri sau frite cu bor. Prin adăugarea a 0,4-1,3 moli SiO_2 și 0,1-0,2 moli Al_2O_3 se obțin glazuri roșii. Mărind cantitatea de SiO_2 peste 1,6 moli se vor obține glazuri galbene. Conținutul de oxid de zinc al glazurilor galbene cu uraniu se limitează la maximum 0,1 moli. Altfel nuanțele se transformă în verde măsliniu^{147,148}. Datorită toxicității și prețului ridicat, culorile galbene pe bază de uraniu sînt foarte puțin utilizate.

Pigmenții pe bază de sulfură de cadmiu sînt intenși dar extrem de instabili. Ei își datorează culoarea sulfurii de cadmiu, galben-portocalie¹⁴⁹⁻¹⁵³. Recent s-au făcut numeroase studii care au condus la stabilizarea sulfurii de cadmiu, volatilă chiar la temperaturi de 850°C ^{27-30,154} care fac posibilă fixarea unor decoruri la temperaturi superioare cele de 900°C , dar pe diagrame de ardere, de max. 90 minute.

Deficiențele prezentate de pigmenții galbeni din tipurile amintite au justificat studii aprofundate în vederea obținerii unor noi pigmenți galbeni, utilizabili în scopuri ceramice, care să imprime culoare intensă și clară unor fondanți cu compoziție complexă, care se ard pe produsele ceramice în cuptoarele industriale la temperaturi de peste 1000°C , în diferite condiții de atmosferă.

Cercetările au condus la realizarea unor galbeni de praseodim, care, datorită calităților lor sînt din ce în ce mai utilizați în ceramică.

Pigmenții au structura silicatului de zirconiu și corespund formulei generale $\text{Zr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{SiO}_4$ ¹⁵⁵. Ei se obțin prin include-

rea praseodimului în rețeaua silicatului de zirconiu în timpul organizării acestuia^{156,157}.

În principiu, prepararea pigmentilor de praseodim poate urma două procedee: - sinteza silicatului de zirconiu din bioxid de zirconiu și bioxid de siliciu, în prezența praseodimului și a unor mineralizatori^{113-115,158,159};

- cozagregarea alcalină a silicatului de zirconiu, adăugarea cromoforului și a unui mineralizator și apoi reorganizarea rețelei cristaline a silicatului de zirconiu inițial, și, cu această ocazie includerea cromoforului în rețeaua nou formată^{115,116}.

Rolul mineralizatorilor este de a permite formarea silicatului de zirconiu la temperaturi relativ scăzute (900-1000°C) la care volatilizarea cromoforului este încă redusă, precum și de a determina pătrunderea în măsură cât mai mare a cromoforului (praseodimului) în rețeaua cristalină a silicatului de zirconiu. Intensitatea culorii depinde de cantitatea de cromofor inclusă izomorf în rețea; restul agentului cromofor, înglobat mecanic în pigment, nu numai că nu are efect pozitiv asupra colorării dar el se solubilizează ușor în prezența fondanților formând silicați sau alți compuși care, de multe ori, pot altera culoarea pigmentului sau determina aspectul glazurilor colorate.

În sinteza silicatului de zirconiu mineralizatorii cei mai eficienți sînt florurile și dintre acestea, cea de sodiu¹⁶⁰, apoi celelalte halogenuri carbonați, azotați, sulfatați ai metalelor alcaline, compuși peroxidici¹¹⁸ sau alte substanțe de natură organică¹⁶¹. Unele date¹⁶² afirmă că, în prezența bioxidului de ceriu s-ar obține tente mai închise; altele¹⁶³ propun introducerea cromoforului sub forma unor compuși, alții decît oxidul (și anume de flor) pentru obținerea unor rezultate mai bune.

S-a stabilit¹⁶⁴ că caracteristicile bioxidului de zirconiu utilizat drept materie primă sînt foarte importante și s-a recomandat ca ajustarea parametrilor tehnologici să se facă pentru fiecare lot de materie primă, prin simularea condițiilor de utilizare.

În urma lucrărilor lui Eppler^{101,165} s-a evidențiat că, în cazul fiecărei nuanțe (albastru, galben sau roz) mecanismul de formare al culorii are loc într-un mod particular, în funcție de caracteristicile cromoforului, de temperatura sa de topire, de coeficientul de difuzie. Dependența dintre natura mineralizatorilor

și sistemele în care se desfășoară sinteza pigmentilor este extrem de complexă; pînă în prezent nu s-au putut face recomandări general valabile, astfel încît alegerea mineralizatorilor celor mai activi se face pe cale experimentală, în funcție de materiile prime disponibile.

2.6.1. Stabilirea compozițiilor pentru prepararea pigmentilor galbeni pe bază de zirconiu

Compozițiile luate în studiu se înscriu în diagrama ternară $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$, în domeniul hașurat din fig.64. Ele sînt date în tabelul 25.

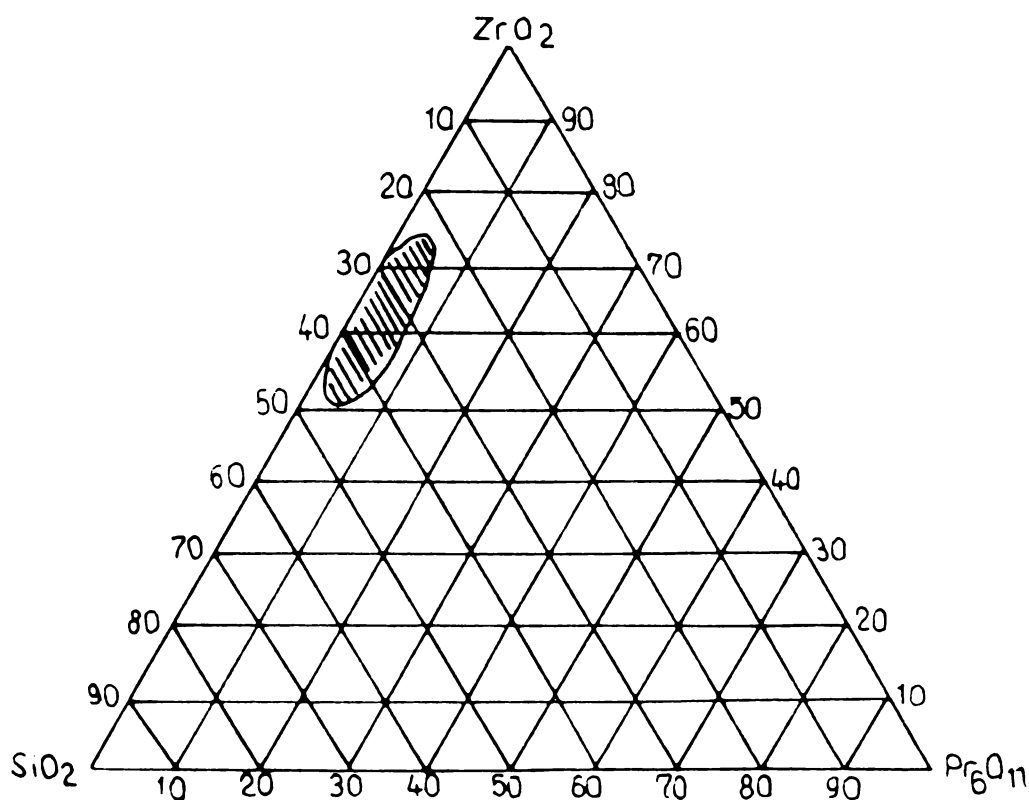


Fig.64. Locul compozițiilor studiate în diagrama ternară $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$.

Criteriile care au stat la baza alegerii compozițiilor au fost:

- un raport stoechiometric al oxizilor de bază (1 ZrO_2 : 1-1,1 SiO_2), pentru asigurarea unui randament maxim de formare a silicatulului de zirconiu;

- ca variabile s-au luat conținutul în cromofori (adausuri de la 1 la 4% gr. Pr_2O_3) și asocierea a două sau trei săruri ca mineralizatori (5-12% gr). Adausuri mai mari de cromofori sînt ne-

Tabelul 26

Compoziția amestecurilor de pigmenți studiați

Materii prime	Compoziția (în %)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Bioxid de zirconiu	44,1	41,4	43,6	42,9	45,0	44,2	43,3	43,3	40,3	43,0	43,0	45,0	45,0	45,0
Bioxid de siliciu	44,1	41,4	43,6	42,9	45,0	45,3	44,4	44,4	47,2	43,9	43,6	45,0	45,0	45,0
Oxid de praseodim	2,5	1,9	3,0	1,5	2,0	1,6	1,6	1,6	1,5	1,6	1,6	2,0	2,0	3,0
Clorură de sodiu	4,0	4,2	5,0	6,0	1,5	4,8	4,7	4,7					2,0	5,0
Fluorură de sodiu		6,0		5,7	2,0					8,0	3,0			
Hexafluorosilicat de sodiu						1,5	2,4	1,5	1,0	1,0				
Azotat de amoniu	3,3		4,0								3,0			
Azotat de sodiu	2,0	5,1			5,0							3,0		
Clorură de amoniu									5,0					
Fluorură de calciu									5,0					
Bisilicat de plumb (frită)			0,8			0,4				1,0				
Bioxid de ceriu				1,0		2,2	3,6	1,0		1,5		5,0	6,0	
Criolit								3,5						
Peroxid de sodiu										5,0				
Sulfat de sodiu														2,0
Bromoform														

justificate atât din motive economice cât și tehnice, experimentările de sondaj indicând că peste această limită culoarea compusului format este, practic constantă, indiferent de conținutul de oxid de praseodim cuprins în rețetă.

2.6.2. Modul de lucru

Materiile prime luate în lucru sînt cele date în tabelul 17. Comportarea termică a oxidului de praseodim este ilustrată prin rezultatele analizei termice, prezentată în fig.65.

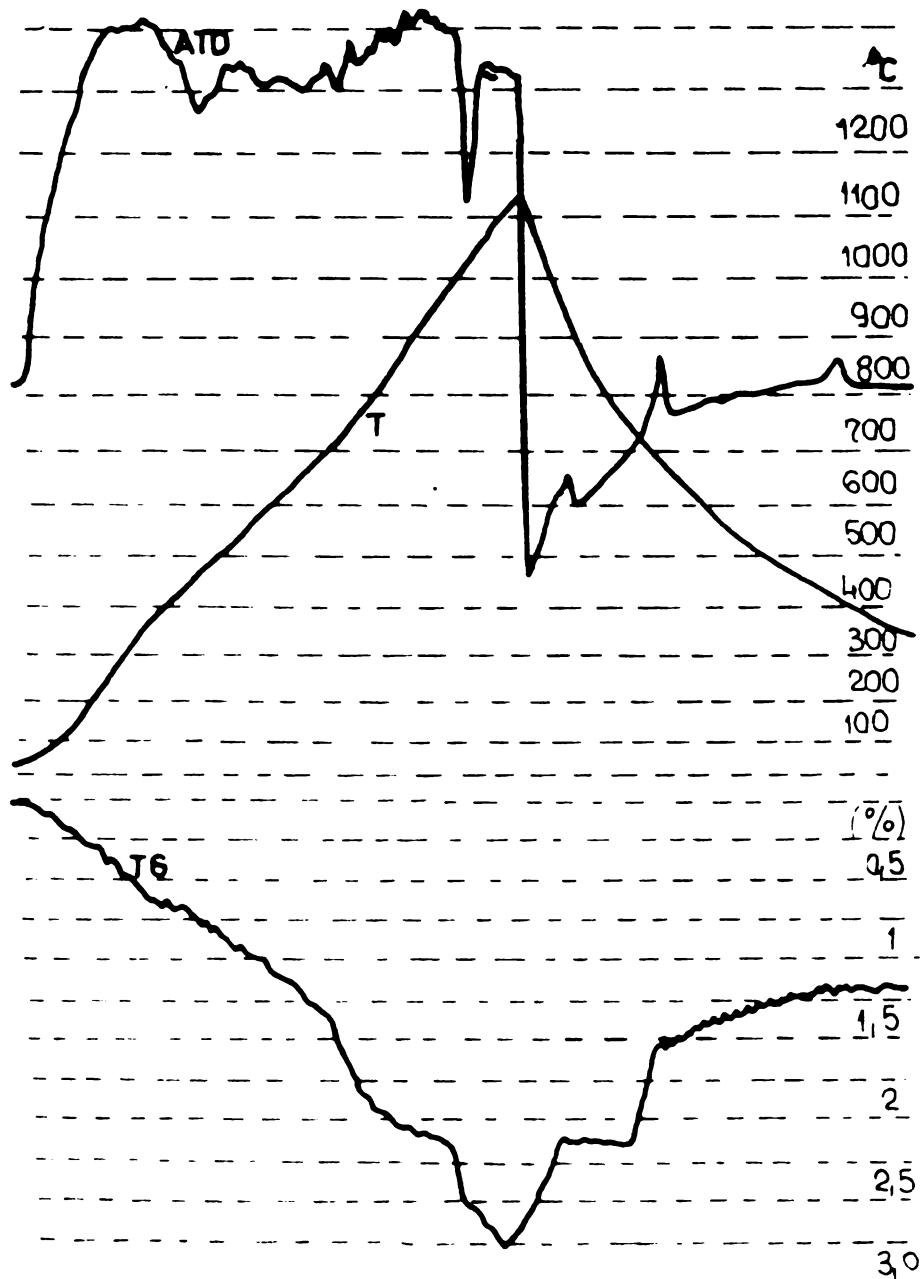


Fig.65. Analiza termică a oxidului de praseodim.

Tabelul 27

Aspectul pigmentilor realizati

Parametrul	Numărul compoziției												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Temperatura de sinteză (0°0)	1020	1000	1020	1020	1000	1000	1020	1000	1000	1020	1020	1020	1020
Timpul de menținere la temperatură (h)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Atmosfera din cuptor	neutrală												
Culoarea (apreciere vizuală)	gal-ben des-chis	gal-ben foar-te in-tens	gal-ben in-tens	gal-ben foar-te in-tens	gal-ben in-tens	gal-ben in-tens	gal-ben des-chis	gal-ben in-tens	gal-ben foar-te in-tens	gal-ben foar-te in-tens	gal-ben in-tens	gal-ben des-chis	gal-ben des-chis
Aspectul pigmentului	sin-te-ri-zat	sin-te-ri-zat	pu-ter-nic sin-te-ri-zat	sin-te-ri-zat	sin-te-ri-zat	sin-te-ri-zat	pu-ter-nic sin-te-ri-zat	sin-te-ri-zat	sin-te-ri-zat	pie-tros	pu-ter-nic sin-te-ri-zat	pu-ter-nic sin-te-ri-zat	sin-te-ri-zat pu-ter-nic

2.6.3. Studiul condițiilor optime de sinteză

Stabilirea parametrilor optimi de sinteză s-a făcut prin urmărirea transformărilor termice suferite de mase, cu ajutorul analizei termice a amestecurilor de reacție.

Figura 65 redă transformările suferite de oxidul de praseodim la încălzire. Curba ATD pune în evidență numeroase efecte endoterme în evoluția termică a oxidului de praseodim. Acestea le corespund pe curba ATG, pierderi în greutate, la început progresive, iar apoi în două trepte mai pronunțate la 690°C și la 1000°C. Efectele sînt aproape simetrice, deci reversibile la răcire. Aceasta ar indica o pierdere în oxigen la încălzire și o reoxidare la răcire. Efectele au însă amplitudine mică, iar pierderile în greutate ajung la maximum 2,55%. Aceasta se explică prin faptul că oxidul de praseodim utilizat are formula Pr_6O_{11} - cu rețea deficientă în oxigen. La încălzire are loc pierderea de oxigen iar la răcire se reformează oxidul negru.

Derivatogramele compozițiilor alcătuite sînt și ele relativ simple, după cum se remarcă din figura 66 care reproduce comportarea amestecului pentru pigmentul 5. Pierderile în greutate sînt relativ reduse și continue, cu o treaptă vizibilă între 585 și 650°C. Curba ATD cuprinde mai multe efecte endo- și exoterme pînă la temperatura de 747°C, puse mai ales pe seama comportării mineralizatorilor.

Peste 747°C curba are o evoluție aproximativ uniformă și de aceea se apreciază că substanța se stabilizează, acesta fiind primul indiciu asupra formării compusului stabil, silicatul de zirconiu. Pierderile în greutate continuă și peste această temperatură, ca urmare a volatilizării parțiale a mineralizatorilor.

Concluziile analizei termice permit să se afirme că pînă la 750°C efectele apărute în curba ATD reprezintă o însumare suprapusă a efectelor materiilor prime, exceptînd bioxidul de zirconiu care nu prezintă variații termo-diferențiale.

Formarea silicatului de zirconiu nu se evidențiază printr-un efect termic cert.

Peste 750°C curba ATD devine mai monotonă și aceasta ar putea fi un indiciu asupra formării unei substanțe stabile, care nu prezintă variații termice în domeniul de temperatură studiat.

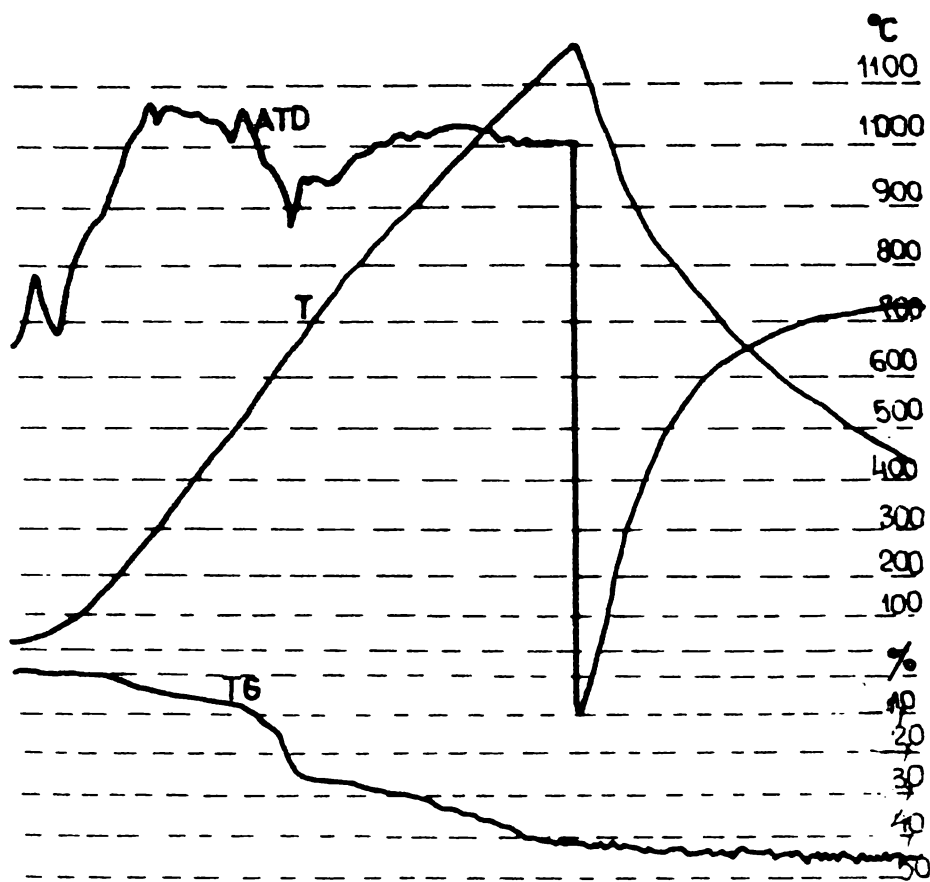


Fig.66. Analiza termică a amestecului pentru pigment galben.

2.6.4. Determinările roentgenostructurale

Pentru determinarea condițiilor optime de sinteză compozițiile s-au tratat termic în cuptorul cu bare de silită la temperaturi de 600, 650, 700, 750, 800, 900, 1000 și 1100°C menținute timp de o oră. Compozițiile obținute au fost examinate și apoi măcinate pînă la trecerea integrală prin sita 0063, apoi supuse determinărilor roentgenostructurale. Compozițiile tratate la 600 și 650°C au o culoare albă, în timp ce cele la peste 700°C sînt, la început galben-verzui, apoi galben intens. Roentgenogramele pentru principalele temperaturi sînt prezentate în fig.67.



Fig.67. Spectrul de difracție al razelor X pentru compoziția 5 (pigment galben)

Rezultatele determinărilor cantitative, pentru compoziția 5 sînt prezentate în fig.68. Ele concordă cu concluziile analizei termice și anume că peste 800°C se poate vorbi despre existența silicatului de zirconiu obținut ca produs de reacție în urma sintezei din bioxid de zirconiu și bioxid de siliciu, în prezența mineralizatorilor.

În urma determinărilor de structură în cazul compozițiilor tratate termic timp de 60 minute la temperaturi între 600 și 1100°C s-au tras următoarele concluzii¹⁶⁶:

- Bioxidul de siliciu și bioxidul de zirconiu pot reacționa între ei, atunci cînd sînt prezenți mineralizatori, la temperaturi relativ reduse;

- Silicatul de zirconiu este singura fază cristalină formată ca produs de reacție;

- Silicatul de zirconiu începe să se formeze, cu randament apreciabil, la temperaturi de peste 750°C, în sisteme mineralizate, ca cele studiate; la temperaturi de peste 850°C, silicatul de zirconiu este bine evidențiat și practic, singura fază prezentă în sistem;

- Produsele de reacție sintetizate la temperaturi de peste 750-800°C din bioxid de zirconiu și bioxid de siliciu, în prezența mineralizatorilor și a oxidului de praseodim sînt, toate, colorate mai mult sau mai puțin intens, în galben;

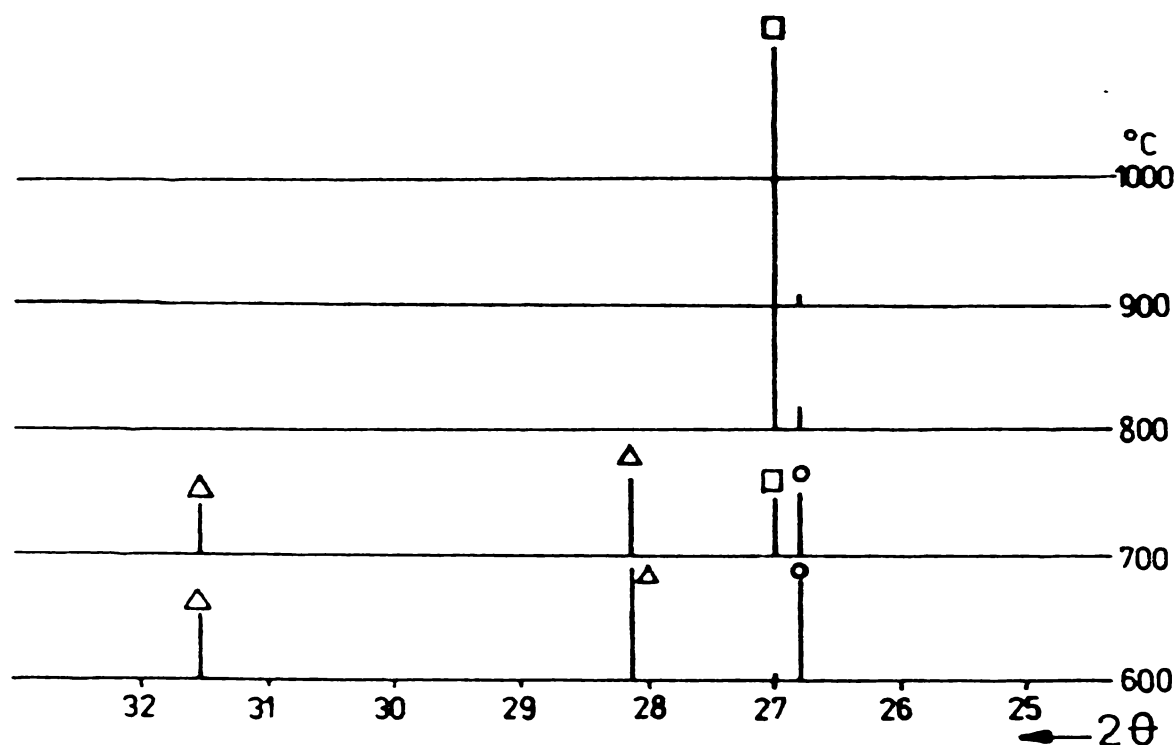


Fig.68. Roentgenograma compozițiilor 5
pentru diferite temperaturi de sinteză.

- În spectrele de difracție cu raze X nu se evidențiază prezența oxidului de praseodim, fie ca urmare a faptului că a fost inclus izomorf, fie că este prezent în cantități prea mici ca să poată fi vizibil;

- Pentru sinteza industrială, în cuptoare de mare capacitate, în care compozițiile se tratează termic după așezarea în capsule refractare de dimensiuni mari și în încărcături compacte, se recomandă ca parametri tehnologici de lucru temperaturi de $950-1000^\circ\text{C}$ și paliere de 60 minute, pentru o reacție completă.

2.6.5. Proprietățile produsilor de sinteză din sistemul $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-PrO}_2$

2.6.5.1. Consistența produsilor de sinteză este cea a unei mase slab aglomerate, friabile, care se prăfuiește și zdrobește ușor, colorată în galben curat și intens.

2.6.5.2. Densitatea produşilor selectaţi a fost determinate prin metoda picnometrului. Ea este de 4,32.

2.6.5.3. Compoziţia granulometrică a produşilor măcinaţi este dată în figura 69. Se constată că majoritatea particulelor

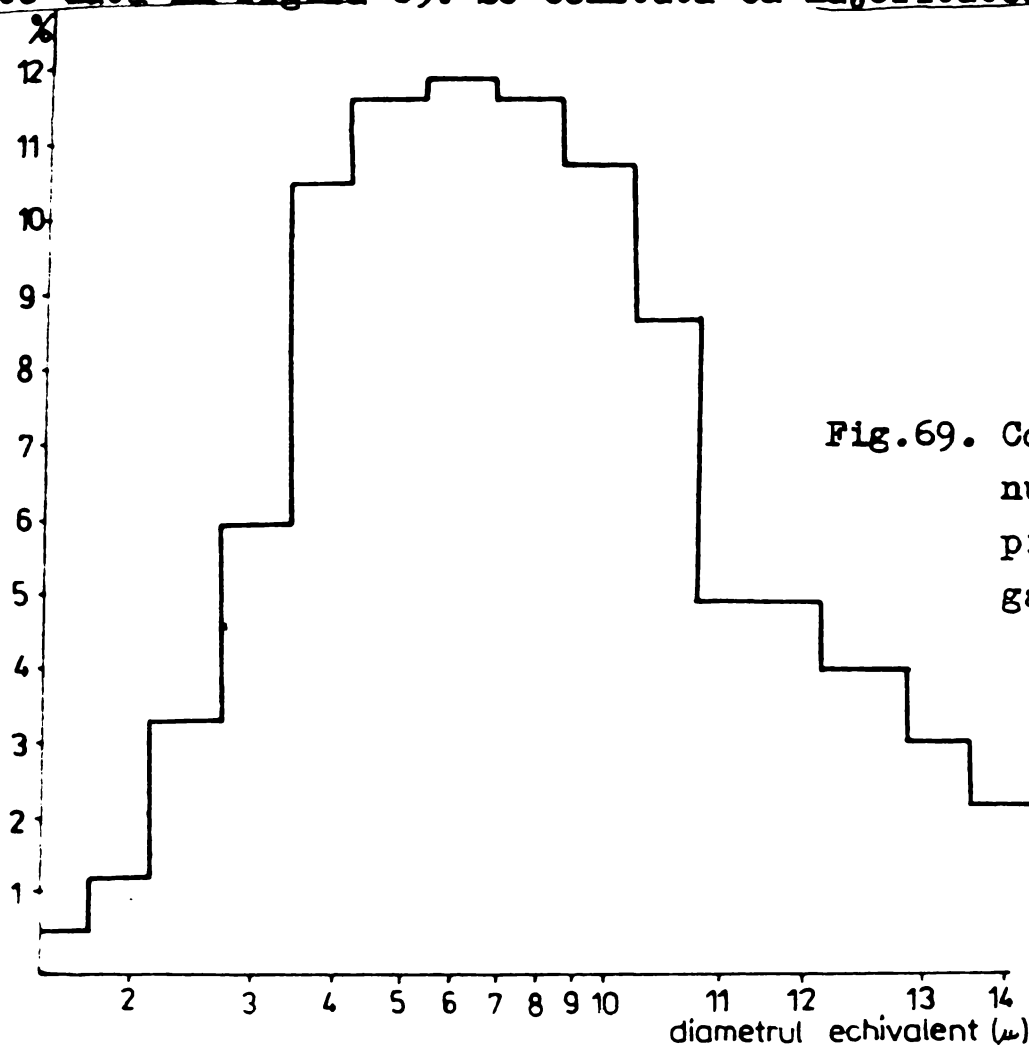


Fig.69. Compoziția granulometrică a pigmentului galben 5.

au diametrul cuprins între 3 și 10 micrometri. Particulele mai fine tind să se solubilizeze în fonanți, particulele mai groasere prezintă o putere de colorare mai redusă.

2.6.5.4. Compoziția fazală. Din spectrul de difracție cu raze X, prezentată în figura 67 este neîndoielnic că produsul de sinteză dintre bioxidul de siliciu și bioxidul de zirconiu, în prezența mineralizatorilor și a oxidului de praseodim, este silicatul de zirconiu. Toate reflexele caracteristice silicatlui de zirconiu (corespunzătoare unghiurilor 2θ de 20,1; 26,95; 33,80 și 35,95° sînt prezente.

Determinarea s-a făcut pe produși spălați și măcinați astfel încît substanțele mineralizatoare, reziduale, solubile au fost îndepărtate în prealabil.

Analizele spectrelor în infraroșu indică prezența acele-
eași substanțe ca produs de reacție (figura 70) și anume a sili-
catului de zirconiu, datorită benzilor caracteristice, apărute la
615, 900 și 1020 cm^{-1} .

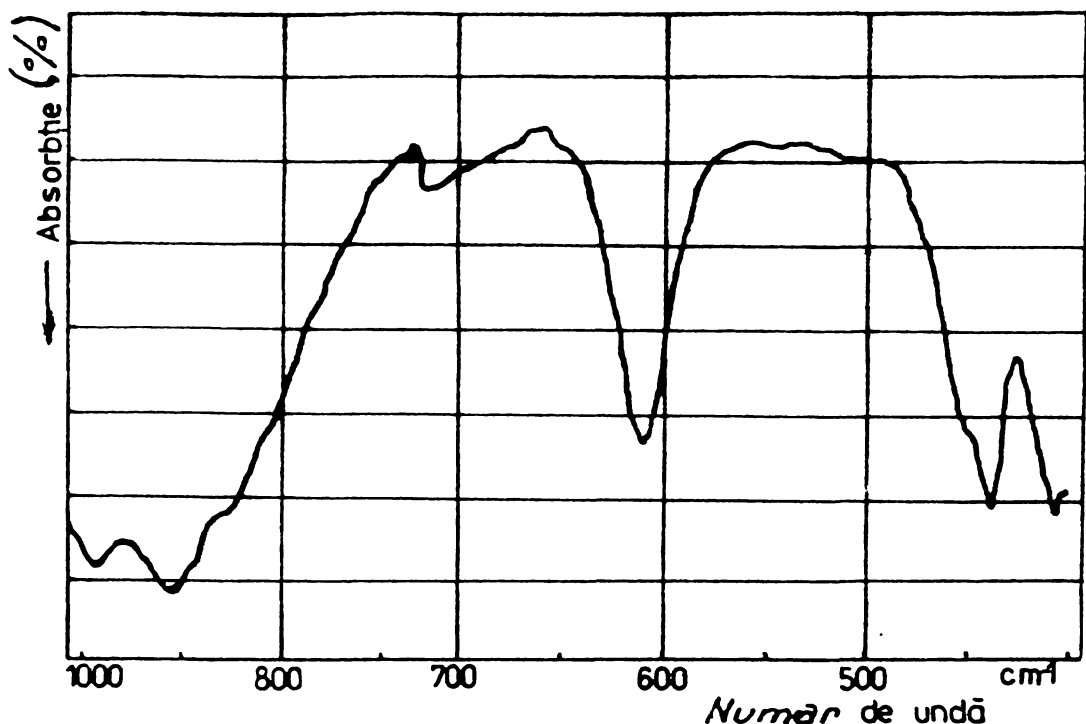


Fig.70. Spectrul de absorbție IR pentru
pigmentul galben 6.

2.6.5.5. Culoarea. Determinarea culorii s-a făcut cu aju-
torul colorimetrului MOMCOLOR, atât pentru compozițiile ca atare,
cît și pentru glazuri colorate cu aceștia.

Pentru compozițiile sub formă de pudră, presate în pasti-
le cu diametrul de 2 cm, s-au citit componentele roșu, verde și
albastru și s-au calculat indicii de cromaticitate și strălucire.
După reprezentarea lor în diagrama de cromaticitate (figura 71) s-a
determinat lungimea de undă caracteristică. Ea este, pentru toate
compozițiile, în câmpul culorilor galben, cuprinsă între 565 și
577 nm. Cele mai bune compoziții s-au dovedit a fi 2,5 și 12, din-
tre care, cea mai intensă -2.

Totuși, selectarea compozițiilor corespunzătoare drept
pigmenți ceramici s-a făcut pe baza criteriului de colorare a unei
glazuri pentru plăci de faianță. Pentru control s-au simulat con-
dițiile de utilizare. Formula molară a fritei care a stat la baza
glazurii este dată în tabelul 28, împreună cu rețeta glazurii. In
acest scop s-au preparat epruvete speciale.

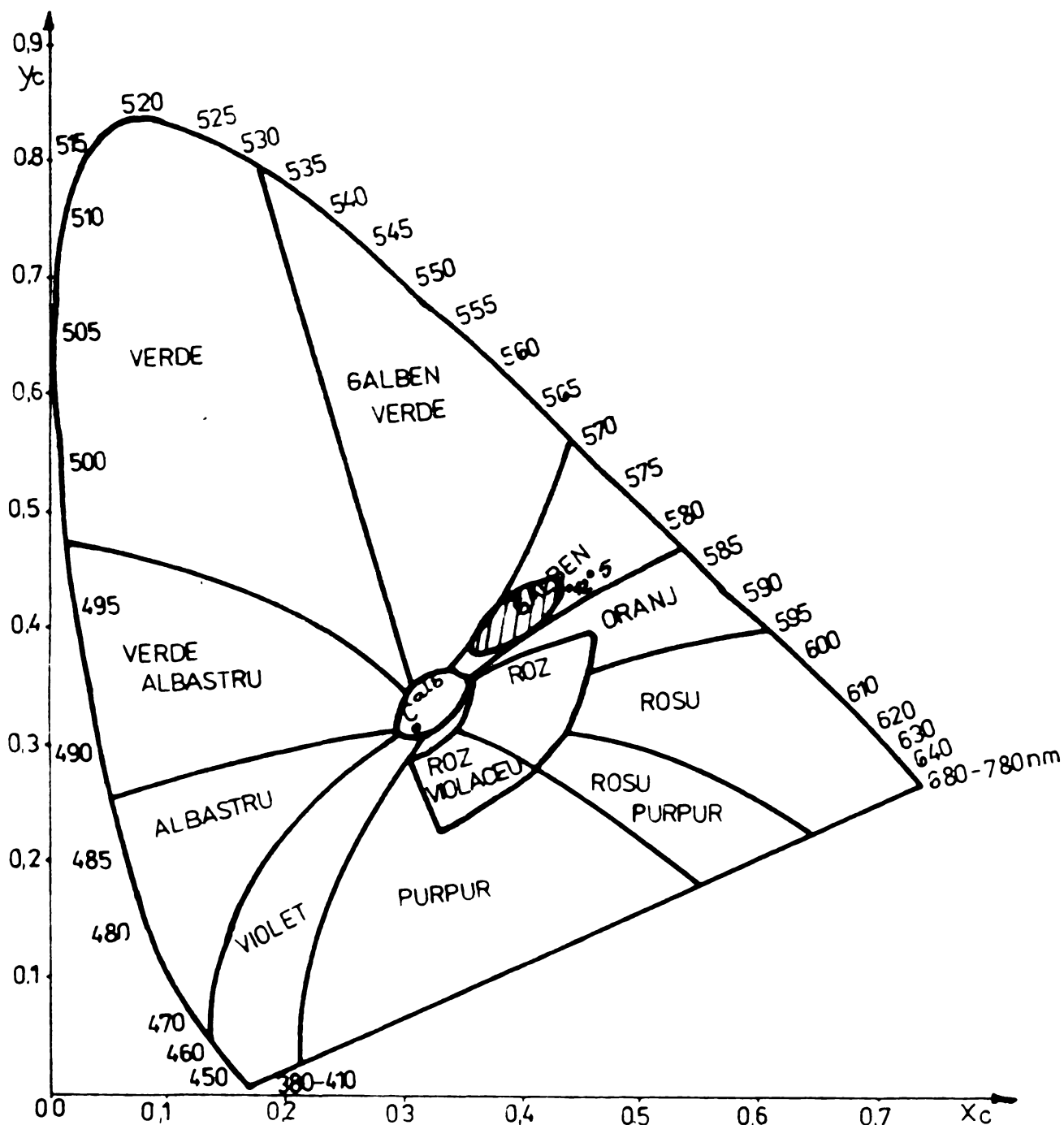


Fig.71. Reprezentarea glazurilor și pigmentilor galbeni obținuți. /// - glazuri colorate
o - pigmenti selectați

Glazura s-a obținut prin măcinarea celor trei componente (frită, caolin Harghita și pigment) în mori cu bile din porțelan pe cale umedă, la un raport material: bile:apă de 1:1:0,6, timp de o oră.

Tabelul 28

Compoziția fritei și glazurii experimentale

=====

Compoziția molară a fritei	Na ₂ O	- 0,2930				
	K ₂ O	- 0,0910				
	CaO	- 0,3170				
	MgO	- 0,0450	Al ₂ O ₃	- 0,2620		
	BaO	- 0,0550	Fe ₂ O ₃	- 0,0090	SiO ₂	- 4,4900
	ZnO	- 0,1990	B ₂ O ₃	- 0,8590	ZrO ₂	- 0,2880

Compoziția procentuală a glazurii	- frită	= 93
	- pigment	= 2
	- caolin Harghita	= 5

=====

Glazurilor gata preparate li s-au adus corecțiile necesare, astfel încât să se realizeze pentru fiecare în parte, următorii parametri de lucru:

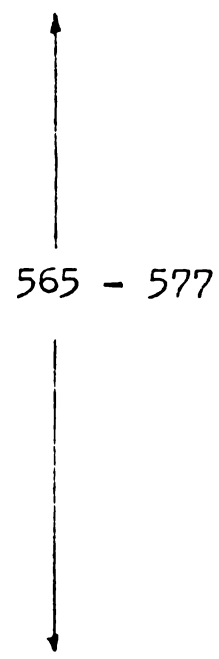
- densitatea suspensiei - 1680 g/l;
- timp de curgere duza 4,2 mm - 10-12";
- reziduu pe sita 0063 - 0,2%.

Glazurile s-au aplicat pe eșantioane din plăci de faianță biscuit silico-calcică, prin pulverizare au aerograful, pînă la realizarea unui depozit de aproximativ 0,8 mm grosime de strat. Glazurile s-au ars în cuptor industrial cu gaz, pe diagrame de 24 ore, cu palier de 20 minute la temperatura de 960-980°C. Cu ajutorul colorimetrului MOMCOLOR s-au determinat componentele: roșu, verde și albastru ale culorilor prezentate de glazurile conținînd fiecare compoziție sintetizată. S-au calculat indicii de cromicitate și strălucirea și s-au reprezentat grafic în diagrama culorilor. Caracteristicile culorilor obținute sînt date în tabelul 29. Reprezentarea grafică a condus la concluzia că rezultatele obținute sînt relativ apropiate între ele. Punctele reprezentative se plasează în domeniul hașurat, în cîmpul culorii galben, prea apropiate între ele pentru a se individualiza fiecare. Lungimea de undă caracteristică a culorilor obținute este cuprinsă între 565-577 nm.

Tabelul 29

Caracteristicile culorilor obținute

Simbolul probei	Indici de cromaticitate		Strălucirea %	Lungimea de undă - nm
	x_c	y_c		
Glazură	1	0,3258	0,3404	88,50
	2	0,3503	0,3752	86,80
	3	0,3374	0,3592	88,00
	4	0,3325	0,3528	88,27
	5	0,3488	0,3727	84,00
	6	0,3318	0,3532	88,75
	7	0,3348	0,3569	88,50
	8	0,3319	0,3527	89,48
	9	0,3356	0,3569	88,60
	10	0,3328	0,3512	86,85
	11	0,3330	0,3523	87,97
	12	0,3441	0,3699	87,62
	13	0,3192	0,3386	88,98
Pigment	1	0,4170	0,4457	73,89
	5	0,3912	0,4253	82,10
	12	0,3899	0,4131	80,40



Spectrele de reflexie au servit deasemenea la controlul asupra culorilor pigmentilor realizați. In figura 72 se redau curbele pentru două compoziții, comparativ cu cea a pigmentului din import, curba 1 caracterizează pigmentul din import, iar curba 2 și 3 se referă la compozițiile 5 și 12.

Panta bruscă a celor trei curbe, care aproape se suprapun, indică un grad ridicat de reflexie, cu saltul caracteristic pentru culorile galbene: începutul treptei la 450-460 nm și maximul la 510-520 nm.

Graficele s-au înregistrat cu un spectrofotometru

SPECOL , pe probe de plăci faianță, arse la temperatura de 980°C, în cuptoarele industriale. Modul de preparare al epruvetelor a fost acelaș ca și pentru determinarea componentelor tricromatice ale culorii, dar concentrația în compozițiile studiate a fost 4%.

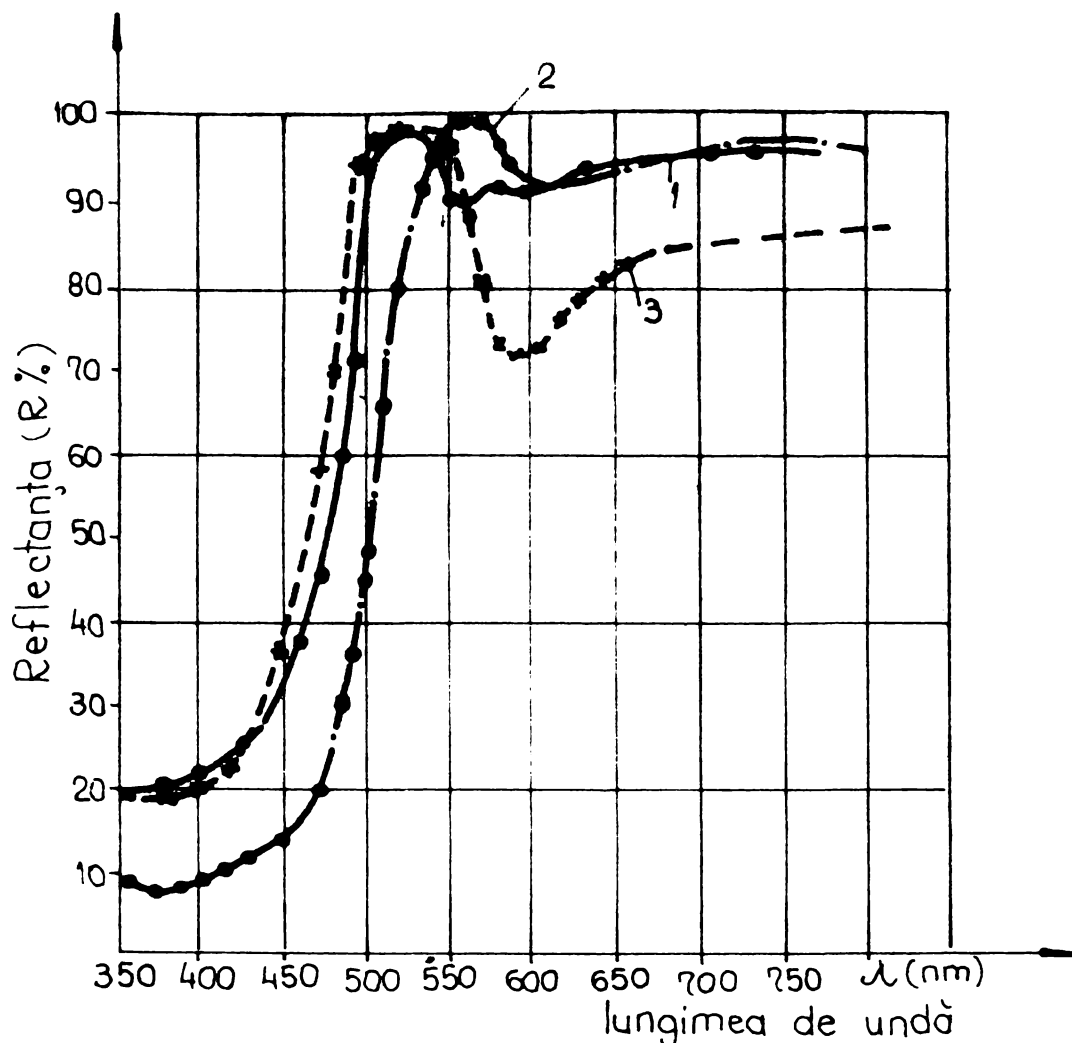


Fig.72. Spectre de reflexie pentru culori galbene.

Concluziile ce se desprind în urma determinărilor proprietăților de colorare sînt următoarele¹⁶⁶;

1) S-au obținut culori galbene suficient de intense, adecvate scopului de a colora produsele de ceramică fină pentru construcții (plăci de faianță și obiecte sanitare de porțelan).

2) Mineralizatorii complecși, compuși din trei săruri au un efect compensator, care se caracterizează prin obținerea unor culori cu mici variații de lungimi de undă caracteristică.

3) Ceea ce diferențiază însă probele este intensitatea culorilor lor, iar cele mai bune rezultate s-au obținut cu compozițiile 2,5 și 12. Aceasta sprijină afirmațiile din literatura de specialitate și anume ionul F^- are un efect pozitiv asupra formării culorilor pe bază de zircon.

În pofida conținutului mai ridicat de oxid de praseodim din compozițiile 1 și 3 nu acestea au furnizat pigmenții cei mai intensi. Întrucît toate condițiile de preparare, tratament și verificare au fost identice, se poate trage concluzia că asocierea sărurilor utilizate ca mineralizatori nu a fost optimă.

Experimentările nu au pus în evidență un efect pozitiv al bioxidului de ceriu și nici a unor mineralizatori recomandați de brevete mai recente (peroxid de sodiu, bromoform).

2.6.5.6. Interacțiunea pigment-fondant

Comportarea maselor sintetizate în fondanți s-a investigat cu ajutorul microsondei electronice tip JEOL XA-50A.

Metoda permite observarea concomitentă a formei și dimensiunii particulelor și stabilirea compoziției chimice a particulelor individuale dintr-un amestec.

Capacitatea microsondei electronice de a menține un fascicol stabil de electroni focalizat pe suprafața probei (fascicolului primar) cu diametru mic al fascicolului, dar de valoare mare a curentului face posibil ca, după o detecție eficientă a radiațiilor X caracteristice, emise de elementele componente ale probei, să se realizeze analize chimice extrem de localizate, volumul de material analizat fiind de ordinul câtorva microni cubi. În plus, aparatul permite fascicolului de electroni să execute baleiajul suprafeței probei, furnizând imagini ale distribuției elementelor chimice în microstructură, pe arii de $330 \mu^2$.

Distribuția electronilor reflectați sau retrodifuzati de microrelieful suprafeței lustruite a probei este înregistrată sub forma a două imagini separate de microscopie electronică - imaginea de topografie și imaginea de compoziție.

Electronii secundari emiși de probă au de asemenea o distribuție specifică, alcătuind o imagine de electroni secundari.

Cu ajutorul microsondei electronice s-a realizat o analiză calitativă, în puncte. La baleiajul după o direcție s-a obținut un "profil de intensitate" al radiației X caracteristice, care redă variația elementului chimic după direcția considerată.

S-au supus investigațiilor secțiuni subțiri lustruite din eșantioane de plăci de faianță glazurate cu glazură colorată cu pigmentul 5.

Figura 73 prezintă imaginea de compoziție care reliefează caracterul heterogen al fazelor ce apar în glazură colorată. În glazură se disting (figura 73) fragmente angulare de cuarț cu dimensiuni de până la 0,048 mm și microcristale de zircon cu diametrele de 0,008 mm. Sînt prezenți numeroși pori, de formă perfect rotundă, cu diametre cuprinse între 0,024-0,288 mm.

Pentru evidențierea cristalelor de zircon galben s-a urmărit cu interes distribuția celor două elemente specifice și anume a zirconiului și a praseodimului.

Figura 74 a prezintă variația de profil a zirconiului care se aglomerează în limitele fragmentelor de cristale de $ZrSiO_4$ și conferă acestei faze o structură evident granulară. Examinarea imaginii de raze X a zirconiului (figura 74 b) permite identificarea granulelor de culoare mai deschisă, deci mai refractante, cu faza zirconică ($ZrSiO_4$) ce abundă în glazură. Elementul cromofor, praseodimul, este distribuit în masa glazurii neuniform, având drept suport fragmentele de cristale de zircon (fig.75 a și b). Dar, așa cum rezultă și din imaginea de raze X, nu toate granulele de zircon constituie suport pentru praseodim, centri de culoare fiind mult mai dispersați în masa glazurii. Aceasta se datorează faptului că (după cum se vede din tabelul 28) zirconiul este introdus și în fondant, ca mediu de opacizare.

2.6.5.7. Stabilitatea pigmentului galben de zircon - praseodim la temperaturi ridicate

Rezistența la temperaturi ridicate este o proprietate specifică și de mare importanță în cazul pigmentilor ceramici. Această proprietate, asociată cu rezistența la acțiunea fondanților topiți, în timpul arderii produselor ceramice face ca nu toți pigmentii anorganici și niciunul din coloranții organici să nu poată fi utilizat în ceramică.

Stabilitatea compozițiilor sintetizate în sistemul $ZrO_2-SiO_2-Pr_6O_{11}$ s-a verificat prin metoda analizei termice și prin urmărirea variației caracteristicilor de culoare în funcție de temperatură.

Rezultatele analizei termice sînt prezentate în figura 76. Curbele s-au înregistrat cu un derivatograf tip MOM-Paulik-Erdely. Curba ATD indică lipsa oricăror efecte importante. Ușorul efect endoterm, observat la $575^{\circ}C$, evidențiază prezența unor urme de cuarț, introdus în ușor exces în amestecul inițial. Efectul datorat transformării cuarț β $\xrightarrow{573^{\circ}}$ cuarț α este perfect reversibil după cum se vede de pe curba înregistrată la răcire, cînd la $575^{\circ}C$ apare un mic efect exoterm. Altfel, pînă la temperatura de $1200^{\circ}C$ nu se mai evidențiază nici un fel de modificare. Curba ATG are o evoluție ușor descendentă, indicînd slabe pierderi în greu-



Fig.73. Glazură pentru porțelan sanitar colorată cu pigment galben 5.

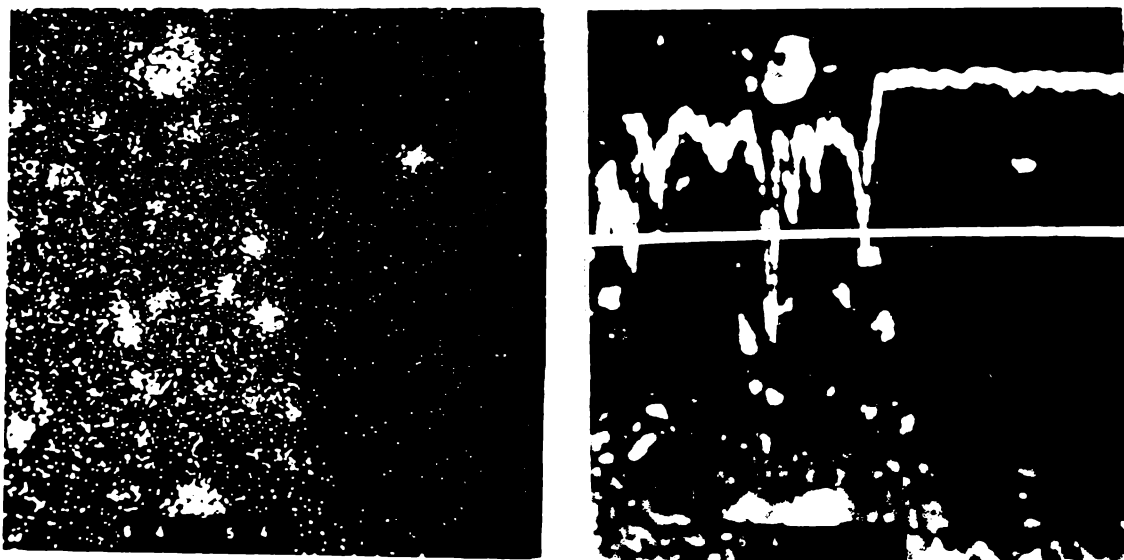


Fig.74. a - Imaginea de raze X a zirconiului în glazura conținând pigment galben, compoziția 5.
b - Variația pe profil a zirconiului.

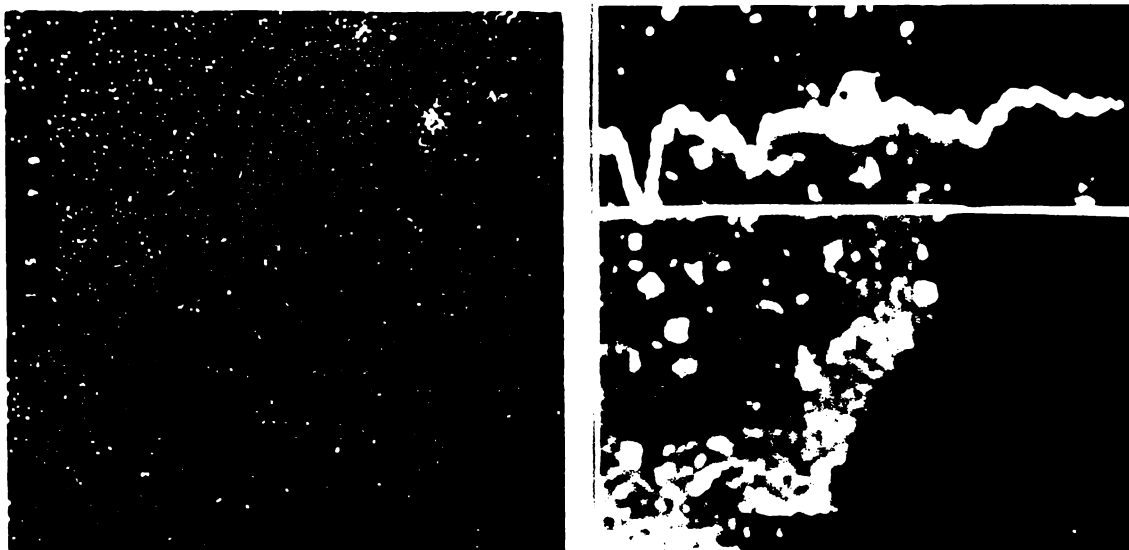


Fig. 75. a - Distribuția praseodimului în glazură
Imaginea de raze X
b - variația pe profil.

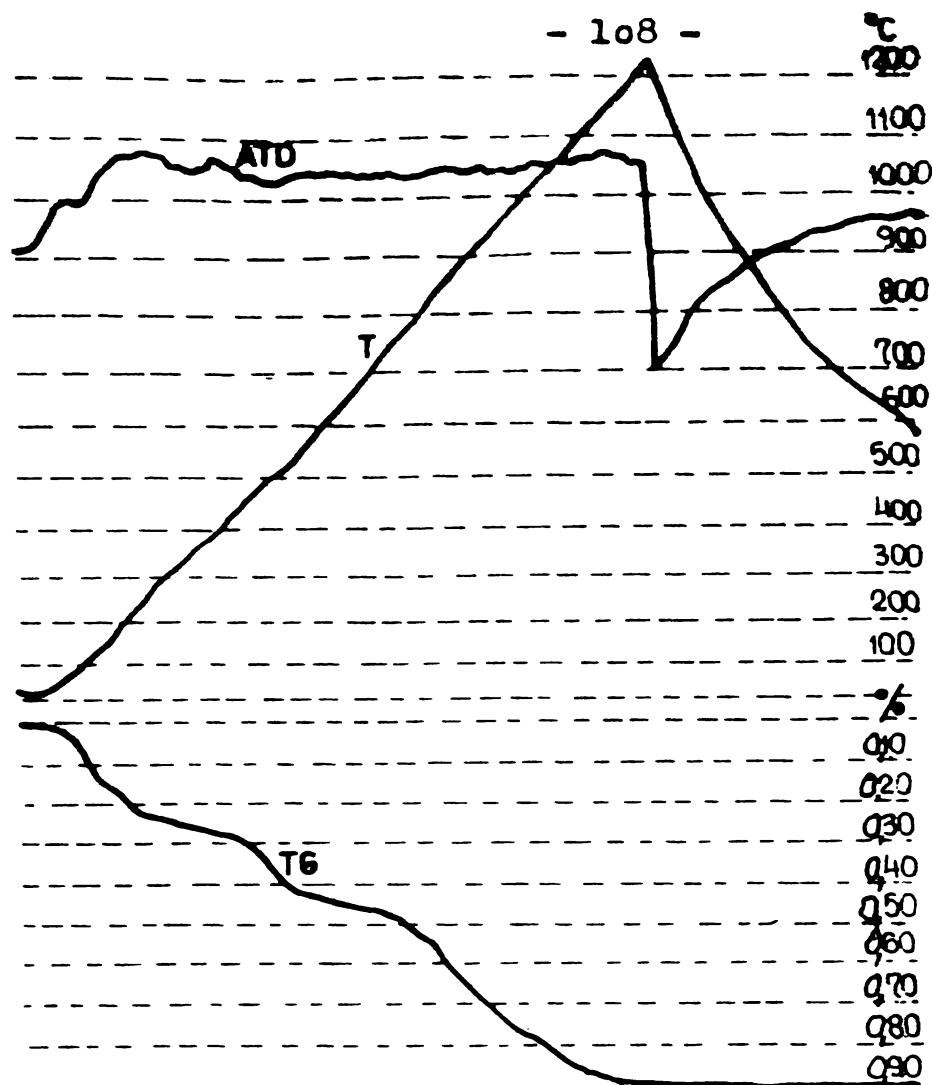


Fig.76. Comportarea termică a compoziției sintetizate 5.

tate, odată cu creșterea temperaturii. Acestea se datorează volatilizării unor săruri introduse ca mineralizatori în amestecul de materii prime, incomplet îndepărtate la spălarea pigmentului sintetizat. Pierderile se ridică la max. 1,1%.

Variația caracteristicilor de culoare în funcție de temperatură s-a urmărit prin încălzirea la temperaturi succesive de 1000, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 și 1400 timp de 60 minute a pigmentilor măcinați, în creuzete de material refractar, în cuptor electric cu bare de silită. Pulberile s-au supus determinării caracteristicilor de culoare, cu ajutorul colorimetrului MOM-COLOR. După cum se constată din tabelul 30 culorile nu se modifică sensibil la temperaturi până la 1300°C, iar la 1350°C modificarea este extrem de mică, cu creșterea ușoară a componentei verzi.

Din aceste determinări se trage concluzia că pigmentii galbeni cu structură de silicat de zirconiu conținând Praseodim sînt deosebit de rezistenți, păstrîndu-și constantă culoarea la creșterea temperaturilor pînă la 1350°C.

Tabelul 30

Variația culorii compoziției 5 în funcție de temperatură.

Temperatura (°C)	Indici de cromaticitate		Strălucirea (%)	Lungimea de undă nm
	x	y		
1000	0,3920	0,4250	82,10	574
1050	0,3920	0,4240	82,00	574
1100	0,3920	0,4253	82,14	574
1150	0,3920	0,4250	82,10	574
1200	0,3920	0,4260	82,25	574
1250	0,3920	0,4264	82,00	574
1300	0,3936	0,4250	82,65	574
1350	0,3954	0,4253	82,45	574
1400	0,3980	0,4350	82,36	572

2.6.5.8. Influența adausului de pigment galben zircon-praseodim asupra dilatării termice a glazurii

Coeficientul de dilatare termică este o caracteristică importantă în cazul ceramicii fine, pentru produse la care masa are o compoziție cu totul deosebită de cea a glazurii. Pentru a se realiza un bun acord al glazurii cu ciobul suport se impune ca dilatarea glazurii, mai ales la răcire sub 400°C, să fie mai redusă decât a masei. În acest caz în stratul de glazură s-ar induce eforturi de compresiune pe care sticla le-ar suporta mai bine decât cele de tensiune.

Pentru a urmări influența adausului de pigment asupra dilatării termice a glazurilor s-au înregistrat curbele dilatometrice ale glazurii albe, curent folosite și a glazurii colorate cu pigmentul galben studiat. În glazura colorată s-a introdus un procent mult mai mare decât cel utilizat obișnuit și anume 10%, tocmai pentru a evidenția mai bine modificarea ce ar surveni în dilatație. Determinările s-au făcut cu ajutorul unui dilatometru Leitz. Curbele dilatometrice pentru masa suport - faianța silico-calcică - precum și pentru glazura curentă, albă și cea experimentală,

sînt date în figura 77 a și b. În tabelul 31 se prezintă comparativ datele referitoare la masă și la glazură. Pentru comparație se dau și coeficienții de dilatare ai glazurii albe, curent folosite.

Examinînd datele se pot trage următoarele concluzii:

- adausul de pigment nu modifică în măsură sensibilă dilatația termică a glazurii de bază;

- prin adausul a 10% pigment galben se observă o ușoară scădere a coeficientului de dilatare al glazurii, la răcirea sub 100°C, ceea ce are un efect pozitiv asupra acordului glazură-ciob;

- adausul a 10% pigment galben în glazură nu modifică temperatura de înmuiere dilatometrică a glazurii, adică nu are nici o influență asupra intervalului de ardere a glazurii și nu impune nici o schimbare în regimul termic al cuptoarelor industriale.

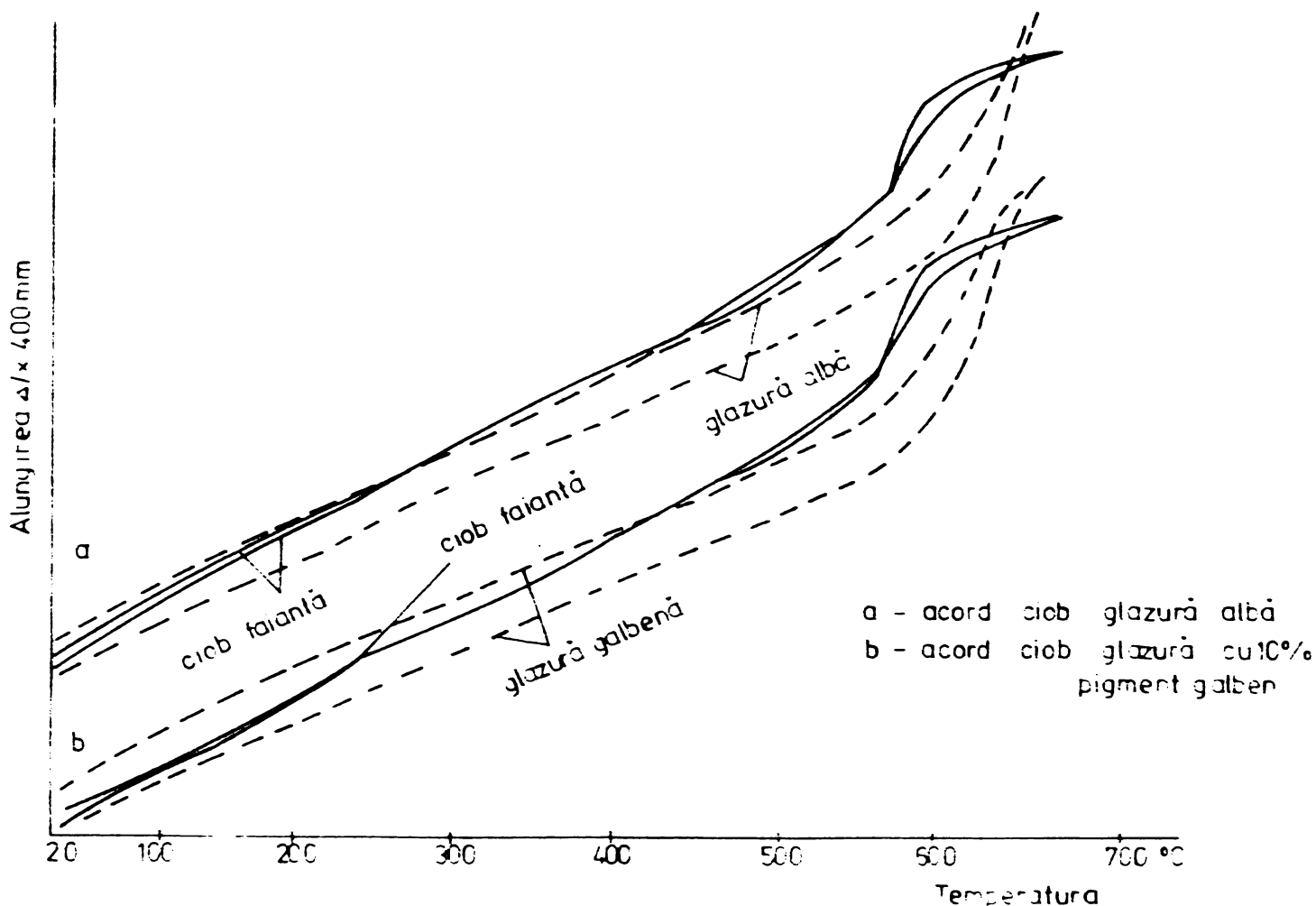


Fig.77. Dilatarea glazurilor și a masei de faianță silico-calcică.

Tabelul 31

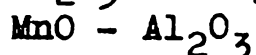
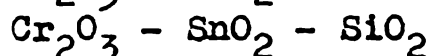
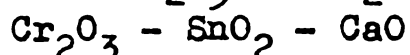
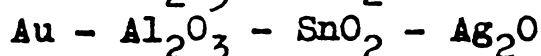
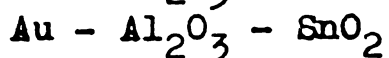
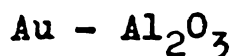
Repartiția coeficienților de dilatare a masei
și glazurilor pentru faianță silico-calcică.

$\alpha_x \cdot 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$		Coeficientul dilatare termică			
		100 20	400 20		
Ciob	Incălzire	jos	5,20	5,97	
		mijloc	5,39	6,02	
		sus	5,20	5,94	
		mediu	5,26	5,99	
Ciob	$\beta \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$		20	20	
			100	400	
		Răcire	jos	5,20	5,77
			mijloc	5,39	5,88
		sus	5,20	5,81	
		mediu	5,26	5,82	
Glazură albă o- bișnuită	$\alpha_x \cdot 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$		100	400	
			20	20	
Incălzire	mediu	4,94	5,39		
Glazură galbenă	$\beta \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$		20	20	
			100	400	
Răcire	mediu	5,48	5,43		
Acordul glazură ciob	$\alpha_x \cdot 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$		100	400	
			20	20	
Incălzire	mediu	4,42	5,37		
Acordul glazură ciob	$\beta \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$		20	20	
			100	400	
Răcire:	ciob	5,26	5,82		
	glazură albă	5,48	5,43		
	$\Delta\beta_a$	-0,22	+0,39		
	glazură galbenă	5,18	5,72		
	$\Delta\beta_g$	+0,08	+0,10		

2.7. Sinteza pigmentilor roz

Pigmenții ceramici roz au o largă folosire în special pentru decorarea produselor de ceramică fină pentru construcții.

Compozițiile care pot conduce la obținerea unor culori roz se plasează în sistemele următorilor constituenți⁵:



White și Ilvried¹⁵² enunță posibilitatea utilizării ca pigment ceramic roz-roșu a unor soluții solide MnO-ZnO.

Cei mai recentți sînt pigmenții roz de tip zircon, cu compoziția în sistemul $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Pigmenții crom-aluminiu se obțin prin calcinarea la temperaturi foarte înalte, a amestecurilor de alumină - combinații de crom. Pentru scăderea temperaturilor de sinteză la 1300-1350°C se utilizează mineralizatori, dintre care cel mai adecvat este acidul boric¹⁴⁰.

Compozițiile limită pentru obținerea culorilor roz de acest tip sînt:

alumină (Al_2O_3) - 70-80%

acid boric - 10-15%

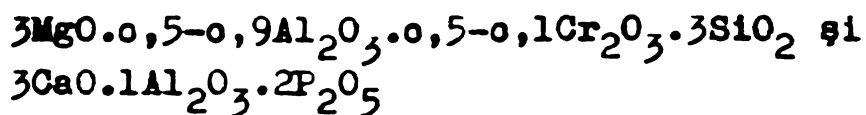
bicromat de potasiu - 10-15%

oxid de zinc - 0-15%

Culorile roz pal se datorează formării unei structuri de tip spinelic, iar cele mai închise, unei structuri de tip rubin. Pigmenții și culorile obținute din aceștia sînt foarte sensibile la diferențele de temperatură de ardere din cuptoarele industriale: ele sînt mai cafenii la temperaturi mici și mai albaștrui la temperaturi mari¹⁶⁸.

Culori roz interesante, pe bază de crom, s-au obținut plecînd de la formula granatului ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), prin înlocuirea parțială sau totală a oxizilor constituenți, cu oxizii cromo-

fori, între următoarele limite^{169,170}.



Autorii¹⁷¹ au constatat că, pentru sinteza pigmentilor cu crom de tip granat, cel mai potrivit mineralizator este B_2O_3 -2%.

Culorile se dezvoltă bine în următoarele condiții de utilizare: - atmosferă de ardere neutră sau oxidantă;

- fondanți cu conținut înalt în oxid de zinc și alumină și scăzut în calciu, plumb și bor¹³⁷.

Pigmenți roz crom-staniu se produc la calcinarea la temperaturi de 1250-1350°C a unor amestecuri de oxid de staniu și o combinație a cromului, care, la temperaturi ridicate poate produce vapori de crom și anume: oxid de crom sau bicromat de potasiu; amestecul poate conține, pentru modificarea sau stabilizarea nuanței, cuarț, cretă, florură de calciu și acid boric. Compoziția de bază se plasează în limitele¹⁷²:



cu adausuri mici de crom.

Mellor /cit.1/ după un studiu amplu și sistematic a reușit să definească toate culorile formate în sistemul SnO_2 - SiO_2 - CaO , cu adaus de 3% cromat de potasiu.

Tenta obținută roz-violacee, variază în funcție de proporția crom-staniu. Până la raportul Cr_2O_3 : SnO_2 de 1:5, culoarea este verde. Dacă raportul este apropiat de 1:15, culoarea este purpur, la raporturi de 1:17 - 1:20, se obțin culori roșiatice, iar peste raportul 1:25 culoarea tinde spre roz deschis¹⁷³.

La prepararea pigmentilor se impune menținerea unei atmosfere puternic oxidante, pentru evitarea trecerii cromului în valențe inferioare¹⁷⁴.

S-au obținut culori roz-liliachii¹⁷⁵ în limita compozițiilor: 0,375 CaO ·0,025 CoO ·0,2 SnO_2 ·0,4 SiO_2 , prin înlocuirea cromului cu cobalt.

Tumanov și Filiova¹⁷⁶ recomandă ca amestec în vederea obținerii pigmentilor pink, compoziția punctului 13 al figurii 78.

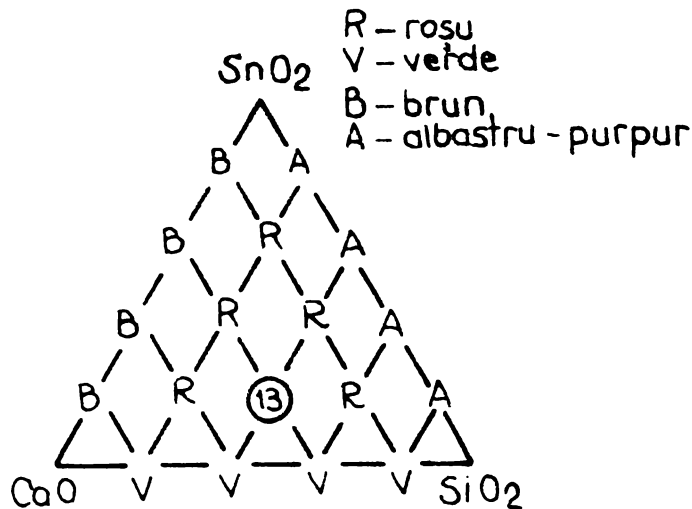


Fig.78. Culori roșii de crom-staniu (CaO+SiO₂+SnO₂)+ +3% cromat de potasiu

Asupra mecanismului de formare a culorii crom-staniu, ipotezele sînt încă controversate, și anume:

- culoarea se datorează depozitării coloidale a oxidului de crom pe oxid de staniu¹³⁹, sau cromului intrat în rețeaua bioxidului de staniu¹⁷⁷;

- pătrunderii Cr³⁺ în rețeaua cristalină de "săruri de staniu" (CaSnSiO₅) care se formează la temperaturi de 1300-1350°C, sau de metastanat de calciu (CaSnO₃) care se formează la temperaturi mai joase și este stabil pînă la 1200°C.¹⁷⁸⁻¹⁸¹

Un dezavantaj major al pigmentilor crom-staniu, crom-aluminii, constă în metameria lor: ei prezintă o culoare mai gri, la examinarea în lumină de incandescență și o culoare mai roz, la expunerea în lumina naturală. În graficul care redă reflexia în funcție de lungimea de undă, glazurile colorate cu astfel de pigmenți prezintă picuri duble (figura 79)¹⁸²: un pic în domeniul lungimilor de undă corespunzătoare culorii verzi, altul în domeniul culorilor roșu.

Pigmenții roz de mangan, au la bază compusul cristalin aluminat de mangan, cu o structură spinelică și o mare claritate a nuanței¹⁸³. Tenta rozului de mangan este mai pură decît a rozului de crom și neinfluențată de iluminare. Stabilitatea deosebită a acestui tip de pigmenți la temperaturi de 1400°C și mai sus, îi face apreciați în cazul colorării maselor și angobelor¹⁸⁴.

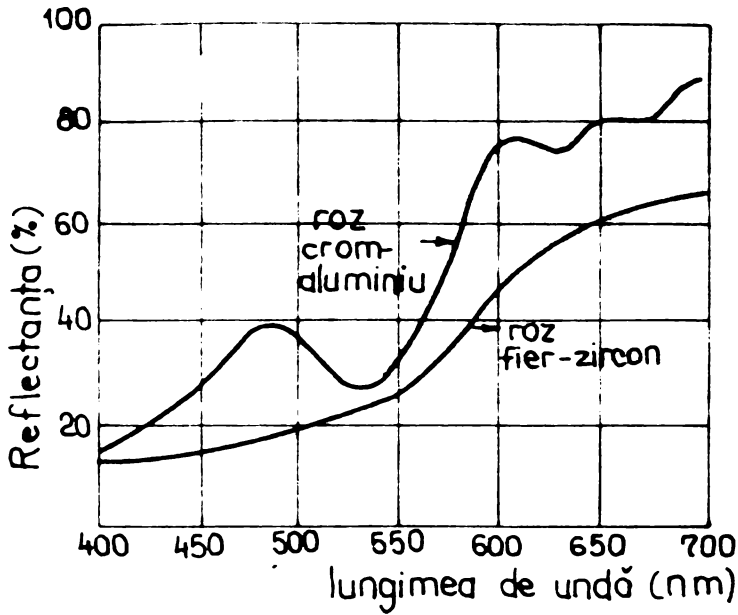
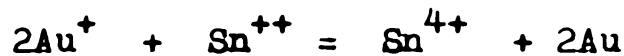


Fig.79. Spectre de reflexie a doi pigmenti roz (crom-aluminiu și fier-zircon).

Utilizarea pigmentilor roz de mangan este limitată de refractaritatea lor ridicată care conduce la distrugerea luciului glazurilor și culorilor pe glazură, pentru care sînt contraindicații.

Culorile roz pe bază de aur se folosesc în măsură mai redusă în ceramică, datorită prețului lor ridicat. Culoarea se datorează unei substanțe de culoare purpur pe bază de aur și staniu, denumită, după descoperitorul ei "purpura lui Cassius"^{185,186}. Ea constă într-un depozit coloidal de aur pe un precipitat de oxid de staniu, care are și rol de reducător¹:



Conținutul de aur este aproximativ 0,1 mg/cm³ și dimensiunea particulelor așa cum s-a determinat prin microscopie electronică, este următoarea (tabel 32)¹⁸⁶:

Tabelul 32

Dimensiunea particulelor de aur (u)	Culoarea
7	pink
50	rubin
90	albastru
150	roșu-brun
500	difuzie

Culorile roz și purpur pe bază de aur pot fi folosite pînă la temperaturi de 950°C, în cuptoare cu sufă.

Pigmenții roz pe bază de zircon au cucerit un loc important și bine meritat în decorarea produselor ceramice și mai ales a celor fine pentru construcții. Dintre toți pigmenții roz, cei pe bază de silicat de zirconiu par a întruni cele mai multe condiții de colorare cu succes a glazurilor produselor industriale, fabricate în serie mare, și anume:

- au o culoare plăcută, mergînd de la roz deschis la coral persan;

- rezistă fără modificarea nuanței la atacul fondanților din glazuri și frite, la temperatura de ardere a acestora (pînă la 1250-1300°C);

- nu își modifică, observabil, nuanța în condiții deosebite de ardere (neutru, oxidant, reducător) în cuptoarele industriale;

- nu prezintă metamerie (așa ca pigmenții roz pe bază de crom);

- nu au o refractaritate prea ridicată (așa ca pigmenții mangan-aluminiu) astfel încît, chiar în concentrații mari nu provoacă scăderea luciului sau matizarea culorilor;

- sînt relativ ieftini, astfel încît pot avea o largă folosire;

Ca domenii de utilizare, pigmenții roz de tip zircon se pretează bine pentru aplicarea prin toate metodele de decorare și anume, pentru colorarea glazurilor, decorarea subglazură, decorarea în glazură și peste glazură.

Pigmenții roz pe bază de zircon, corespunzătorii formulei generale $Zr_{1-x}Fe_xSiO_4$ se obțin prin includerea fierului în rețeaua silicatului de zirconiu^{17,101}.

Prepararea pigmentului poate urma două căi, și anume^{187, 188};

- sinteza silicatului de zirconiu din bioxid de siliciu și bioxid de zirconiu, în prezența unui compus al fierului (sulfat, clorură sau oxid) și a unor mineralizatori care să permită desfășurarea reacției de sinteză la temperaturi mai scăzute și să determine pătrunderea fierului în rețeaua cristalină a silicatului de zirconiu care se formează;

- din silicat de zirconiu^{189,190} care, după o descompunere alcalină și separarea componentelor formați, se resintetizează, în prezența cromoforului.

Mineralizatorii recomandați sînt, în primul caz^{187,188} ionii metalelor alcaline, ionii de fluor, clor și/sau brom, brom-formul (CHBr_3) sau azotați alcalini sau de amoniu; în cazul preparării prin descompunere și resinteză^{189,190} se prevăd ca mineralizatori sulfatul de amoniu sau surse de ioni de fluor (florura de metal alcalin, fluorură dublă sau complexă).

Pentru dezvoltarea unei reacții de sinteză cît mai completă, s-a sugerat¹¹⁹ introducerea unei părți a oxidului necesar ca materie primă (în special cel de zirconiu) sub formă de sare, de exemplu, înlocuirea unei părți de oxid de zirconiu cu un conținut echivalent de fluorură de zirconiu, oxiclorigură, sau un compus complex ca fluorura de zirconiu și amoniu.

Producerea pigmentului roz este cea mai dificilă dintre toți pigmentii de tip zircon¹⁷, deoarece fierul nu are efect pozitiv asupra sintezei silicatului de zirconiu și el nu difuzează ușor la temperatura de sinteză ($800-1050^\circ\text{C}$) astfel încît trebuie să se afle foarte bine dispersat în amestecul de reacție pentru a putea fi inclus în rețeaua silicatului.

Dificultățile producerii pigmentilor ceramici roz, cu caracteristici satisfăcătoare, fac ca ei să fie livrați doar de anumiți producători din țări cu vechi tradiții în acest domeniu. În țara noastră, acest pigment se importă, încă, de la firma Colorobbia - Italia, în cantități apreciabile, cerute de necesitățile producției de plăci de faianță și maiolică precum și de obiecte sanitare, destinate în special exportului.

Pe baza cercetărilor sumare existente în literatura de specialitate și avînd în vedere scopul lucrării de doctorat s-a studiat posibilitatea producerii în țară, în condițiile oferite de industrie, în cadrul general al pigmentilor de tip zircon și a pigmentului roz, cu caracteristici superioare și mare intensitate a culorii.

În continuare, cercetările efectuate s-au referit la studiul complex al tuturor caracteristicilor pigmentilor obținuți, compoziție fazală, structural-dispersă, culoare și proprietăți coloristice, comportare în fondanți, domenii de stabilitate, etc.

2.7.1. Pigmenți ceramici în sistemul

ZrO₂-Fe₂O₃

Studiul producerii pigmentilor roz pe bază de silicat de zirconiu s-a început prin abordarea subsistemului ZrO₂-Fe₂O₃. Paralel cu acesta s-a urmărit și cercetarea posibilităților de preparare a unor culori ceramice roșii și brun-roșcate, destinate ceramicii fine pentru construcții, culori dificil de produs pentru condițiile specifice de lucru din această ramură a ceramicii.

Culorile roșii de cromat de plumb sau cele de sulfură dublă de cadmiu și seleniu, larg utilizate în ceramica de menaj, sînt sensibile la atmosfera de ardere și se descompun la temperaturi mai mari de 850°C^{147,152}, astfel încît ele nu pot fi utilizate în decorarea ceramicii fine pentru construcții, unde cele mai mici temperaturi de ardere sînt de 960°C.

Culorile roșii și roșu-brune pe bază de oxid de fier sînt, în general stabile pînă la temperaturi de 1000-1100°C.¹

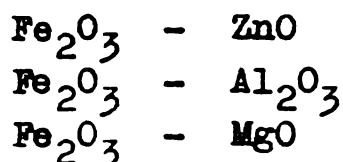
Prin calcinarea combinațiilor de fier se obține o largă paletă de nuanțe mergînd de la oranj la gri. Din sulfat feros (FeSO₄·H₂O) se obține, în funcție de temperatura de calcinare, oxid de fier cu următoarele nuanțe¹⁹¹: oranj - în cazul calcinării pînă la 600°C, stacojiu pînă la 700°C, roșu-violet pînă la 800°C, roșu-violet intens, pînă la 900°C și violaceu gri la calcinarea pînă la 1000°C.

Culoarea oxidului feric este determinată și de gradul lui de măcinare precum și de atmosfera cuptorului în timpul calcinării. Într-o atmosferă oxidantă, oxidul feric reprezintă forma stabilă și în aceste condiții rezultă colorații roșu-brune sau brune. În condiții reducătoare, fierul se găsește sub formă feroasă și are culori gri-negre. În atmosferă neutră sau reducătoare, sau în prezența unor substanțe reducătoare, culoarea brună a pigmentilor este influențată de raportul Fe₂O₃/FeO¹⁹².

Oxidul de fier, ca atare este, însă, puțin stabil. El formează cu silicații la temperaturi medii și ridicate, eutectice ușor fuzibile, dizolvîndu-se¹⁹³. Ca atare își pierde culoarea proprie roșu-brun intensă.

În scopul obținerii unor coloranți adecvați utilizării în ceramică, cu alte cuvinte, care să poată fi fixați prin tratamente

termice la temperaturi ridicate (800-1300°C), în prezența unor fondanți, fierul se leagă sub forma unor compuși sau a unor soluții solide mai stabile. Cele mai utilizate sisteme pentru stabilizarea oxidului de fier sub forma unor pigmenti roșu-bruni sînt⁵,
149;



Deoarece în ceramica fină pentru construcții silicatul și bioxidul de zirconiu au o largă utilizare ca opacizant în glazuri și, în această calitate, reduce mult tendința de dizolvare de către fondanți a pigmentilor ceramici cu zirconiu, s-a încercat stabilizarea oxidului de fier pe calea "alierii" lui cu bioxid de zirconiu.

Soluțiilor solide ale bioxidului de zirconiu li s-a acordat o importanță deosebită în literatura tehnică. Datele referitoare la cele din sistemul $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sînt, însă, contradictorii și puține.

Studiul orientativ al topiturilor în sistemul $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$
194,195 a condus la concluzia că în sistem nu se formează compuși chimici. Din diagrama de stare se constată prezența unui eutectic, corespunzător unui conținut de aproximativ 20% ZrO_2 și unei temperaturi de 1520°C. Reducerea parțială a Fe_2O_3 la temperaturi ridicate în Fe_3O_4 (peste 1400°C), respectiv la FeO (peste 1600°C) precum și evaporarea intensă a oxizilor de fier, constituie dificultăți și surse de erori care fac ca sistemul să fie ocolit de cercetători.

Berejnoi⁴⁴ a calculat curbele lichidus și a trasat diagrama orientativă, în cazul în care nu există reducerea Fe_2O_3 . În sistemul binar $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (figura 80) se acordă un volum redus soluțiilor solide de oxid feric în bioxid de zirconiu.

Stöcker¹⁹⁶ a obținut, în condiții speciale, soluții solide cubice metastabile cu 10 și 30% mol. adiție de Fe_2O_3 la ZrO_2 , prin încălzire timp de 5' la 600-750°C a precipitatelor amorfe a hidroxizilor celor doi componenți. După 4 ore de încălzire la 1250°C, în oxigen, cele două compoziții prezentau însă un amestec de bioxid de zirconiu monoclinic și oxid de fier.

Collins și Ferguson¹⁹⁷ au semnalat obținerea unor soluții

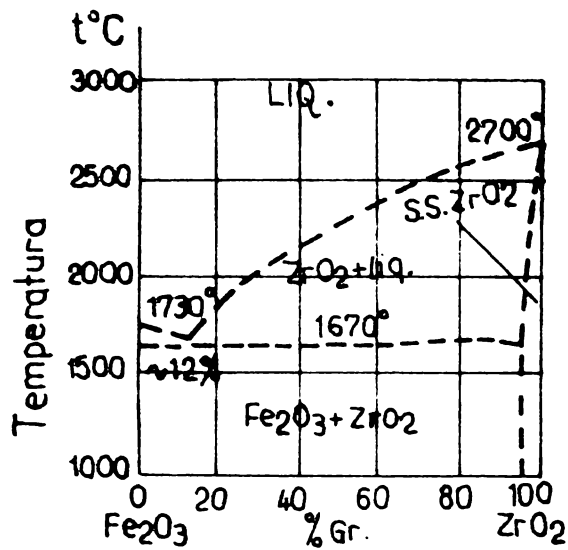


Fig.80. Diagrama de stare a sistemului $Fe_2O_3-ZrO_2$ ⁸⁰.

solide monoclinice pînă la 20% mol. oxid de fier, obținute prin calcinarea la 900°C a coprecipitatelor de hidroxi-zi.

Lucrările proprii ¹⁹⁸ au încercat să solubilizeze oxidul feric în rețeaua monoclinică a bioxidului de zirconiu, în scopul obținerii unor materiale convenabile pentru decorare în ceramica fină pentru construcții.

Lucrări experimentale

Ca materii prime pentru experimentări s-au luat:

- bioxid de zirconiu;
- azotat de zirconiu, pur, Erba;
- sulfatul feros ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) puritate tehnică, conținut util 96,8%.

Compozițiile stabilite au conținut pentru 100% mol. ZrO_2 , 10, 20 și 30% mol. Fe_2O_3 . S-au alcătuit două tipuri de amestecuri: în cele denumite "a" s-au luat drept materii prime cele două săruri, și anume azotat de zirconiu și sulfat feros, în cele denumite "b" materiile prime au fost bioxidul de zirconiu și sulfatul feros. Compozițiile sînt date în tabelul 33.

Tabelul 33

Compoziții studiate în sistemul $ZrO_2-Fe_2O_3$

ZrO ₂ % mol	Compoziții a				Compoziții b			
	100	90	80	70	100	90	80	70
Fe ₂ O ₃ % mol	0	10	20	30	0	10	20	30
Fazele obținute după tratament termic	ZrO ₂ (M)		ZrO ₂ (M) + Fe ₂ O ₃		ZrO ₂ (M) + Fe ₂ O ₃			

Prepararea amestecurilor a urmărit două căi: pentru compozițiile de tip "a" s-a adoptat metoda umedă de omogenizare: sărurile au fost solubilizate (cea de zircon în soluție slab acidă); ionul Fe^{2+} a fost oxidat la Fe^{3+} cu apă oxigenată, soluțiile s-au omogenizat prin agitare cu un agitator de sticlă. Sub agitare continuă, în acelaș agitator, s-au obținut coprecipitatele celor doi hidroxizi, prin adaus rapid de hidroxid de amoniu. Precipitatul a fost apoi filtrat, uscat și supus tratamentului termic.

A doua cale (compozițiile "b") a plecat de la amestecurile de sulfat feros și bioxid de zirconiu, cu un mic adaus de 3% azotat de potasiu ca oxidant și au fost omogenizate în mediu de alcool și apoi uscate.

Toate compozițiile au fost tratate termic la $1100^{\circ}C$ timp de 5 ore, în creuzete de material refractar, acoperite. Masele tratate termic au fost extrase din creuzete și măcinate fin, la dimensiuni sub 40 microni, pentru a se putea expune determinărilor necesare.

Structura maselor obținute a fost investigată cu un difractometru Philips, folosind radiația $CuK\alpha$ pe o extindere a spectrului de la valori 2θ de 10° la 70° .

Din analiza roentgenografică a compozițiilor a, obținute prin coprecipitare, se constată că la adausurile de oxid de fier sub 20% mol structura bioxidului de zirconiu nu se modifică. În spectrele acestor compoziții (figura 81) apar doar reflexele pentru bioxidul de zirconiu monoclinic. Pentru compoziția cu 30% mol Fe_2O_3 , apar în spectru și reflexele oxidului de fier, la valoare 2θ de $24,7$ și 33° .

Pentru compozițiile "b" obținute pe bază de bioxid de zirconiu, pentru toate concentrațiile în oxid feric, s-au pus în evidență, în spectrele cu raze X, reflexele pentru bioxidul de zirconiu monoclinic și pentru oxidul feric (figura 82) mai accentuate, odată cu creșterea concentrației în ultimul component. În tabelul 33 se prezintă sintetic datele obținute.

Aceasta conduce la concluzia evidentă, că în cazul preparării prin coprecipitare a amestecurilor binare $ZrO_2-Fe_2O_3$, bioxidul de zirconiu monoclinic poate dizolva pînă la 20% mol. oxid feric fără schimbări ale structurii.

În vederea evaluării capacității potențiale de utilizare cu un colorant ceramic, compozițiile studiate au fost folosite

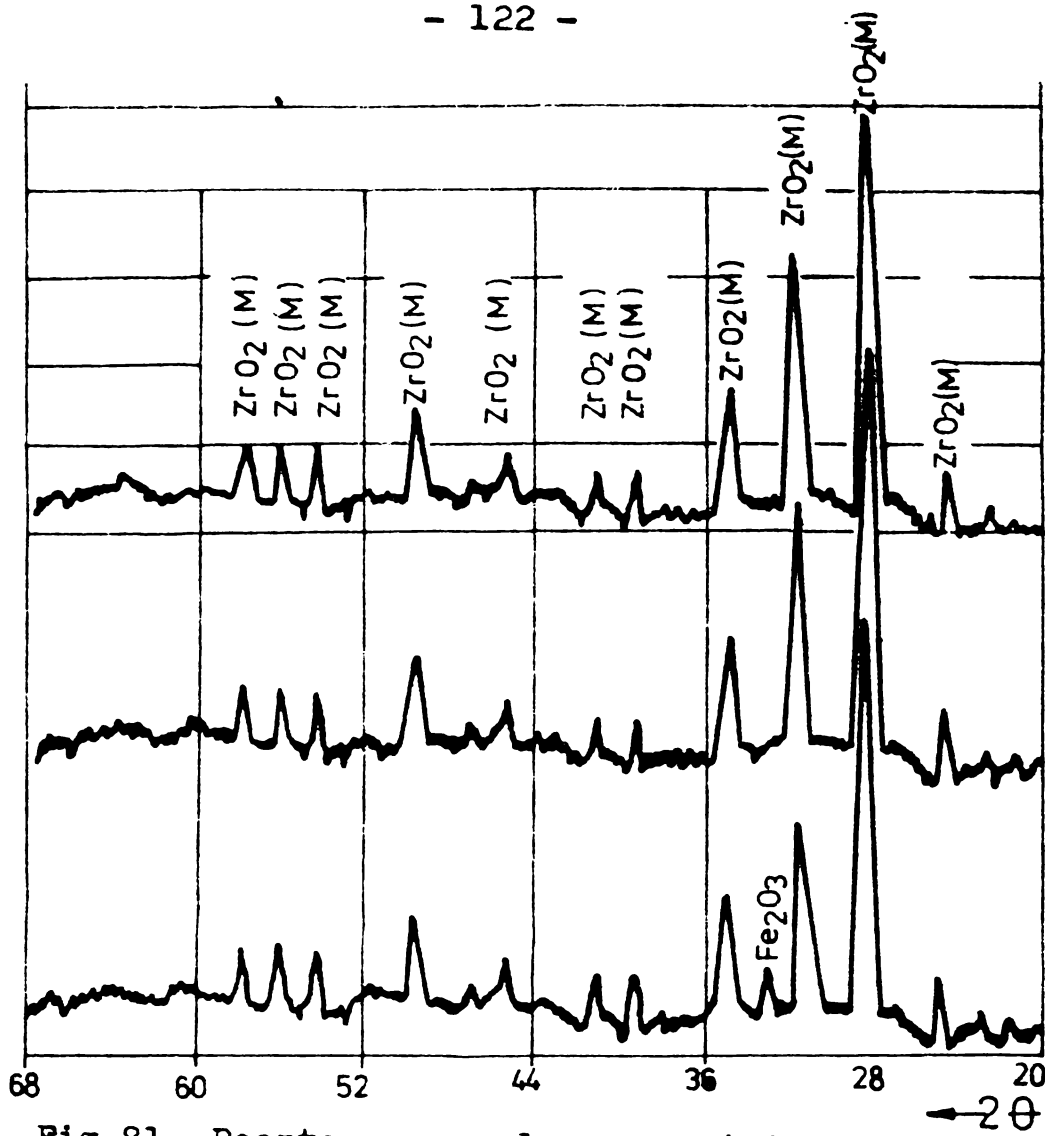


Fig.81. Roentgenogramele compozițiilor "a".

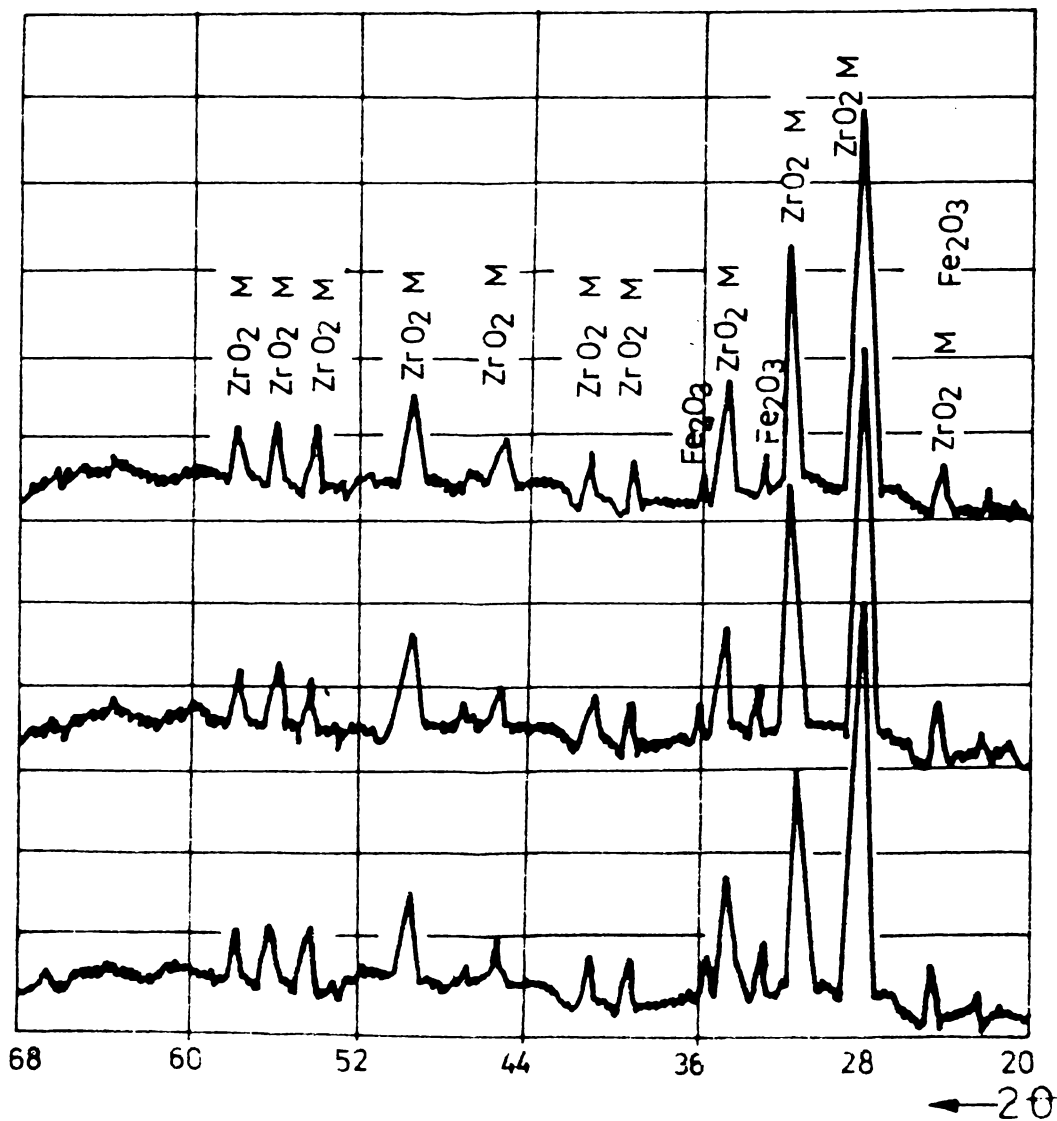


Fig.82. Roentgenogramele compozițiilor "b".

drept pigment ceramic, pentru prepararea culorilor ceramice. In acest scop s-a luat fondantul a cărui compoziție este dată în tabelul 34, împreună cu cea a colorantului ceramic.

Tabelul 34

=====					
Compoziția	SiO ₂	-	56,90	K ₂ O	- 1,51
fondantului	Al ₂ O ₃	-	5,39	BaO	- 1,80
(%)	B ₂ O ₃	-	14,80	ZnO	- 3,40
	Fe ₂ O ₃	-	0,30	ZrO ₂	- 7,85
	CaO	-	4,63		
	MgO	-	0,50		
	Na ₂ O	-	3,43		

Rețeta coloran-	fondant - 70				
tului ceramic (%)	compoziție studiată - 30				
=====					

Compozițiile studiate au fost introduse într-o concentrație de 30% în fondant. Pigmenții și fondanții au fost măcinați pînă la dimensiuni ale particulelor sub 40 microni, au fost preparați sub formă de pastă, cu un adaus de 35% alcool polivinilic și depuși prin tehnica serigrafierii pe epruvete plane de faianță glazurată, de dimensiunea 50x50x6 mm.

Toate condițiile de preparare a eșantioanelor au fost strict identice. Tratamentul termic s-a efectuat în cuptoarele industriale de ardere a glazurii, în condiții obișnuite de lucru la temperatura de 980°C, pe diagrama de 12 ore.

Evaluarea obiectivă a culorii s-a făcut cu ajutorul colorimetrului MOMCOLOR, prin măsurarea indicilor de cromaticitate. După calcularea coeficienților de cromaticitate, datele s-au reprezentat grafic în diagrama de cromaticitate (fig.83), aflîndu-se astfel lungimea de undă dominantă caracteristică culorilor respective. Datele sînt cuprinse în tabelul 35.

Se constată că compoziția conținînd 10% mol. Fe₂O₃ conferă colorantului ceramic o culoare roșu-brun-gălbuie, în timp ce cele cu 20 și 30% mol. Fe₂O₃ o culoare roșu-brună.

Cele 10% în plus de Fe₂O₃ nedizolvat de ZrO₂ nu aduc nici o îmbunătățire a caracteristicilor cromatice ale culorilor obținute.

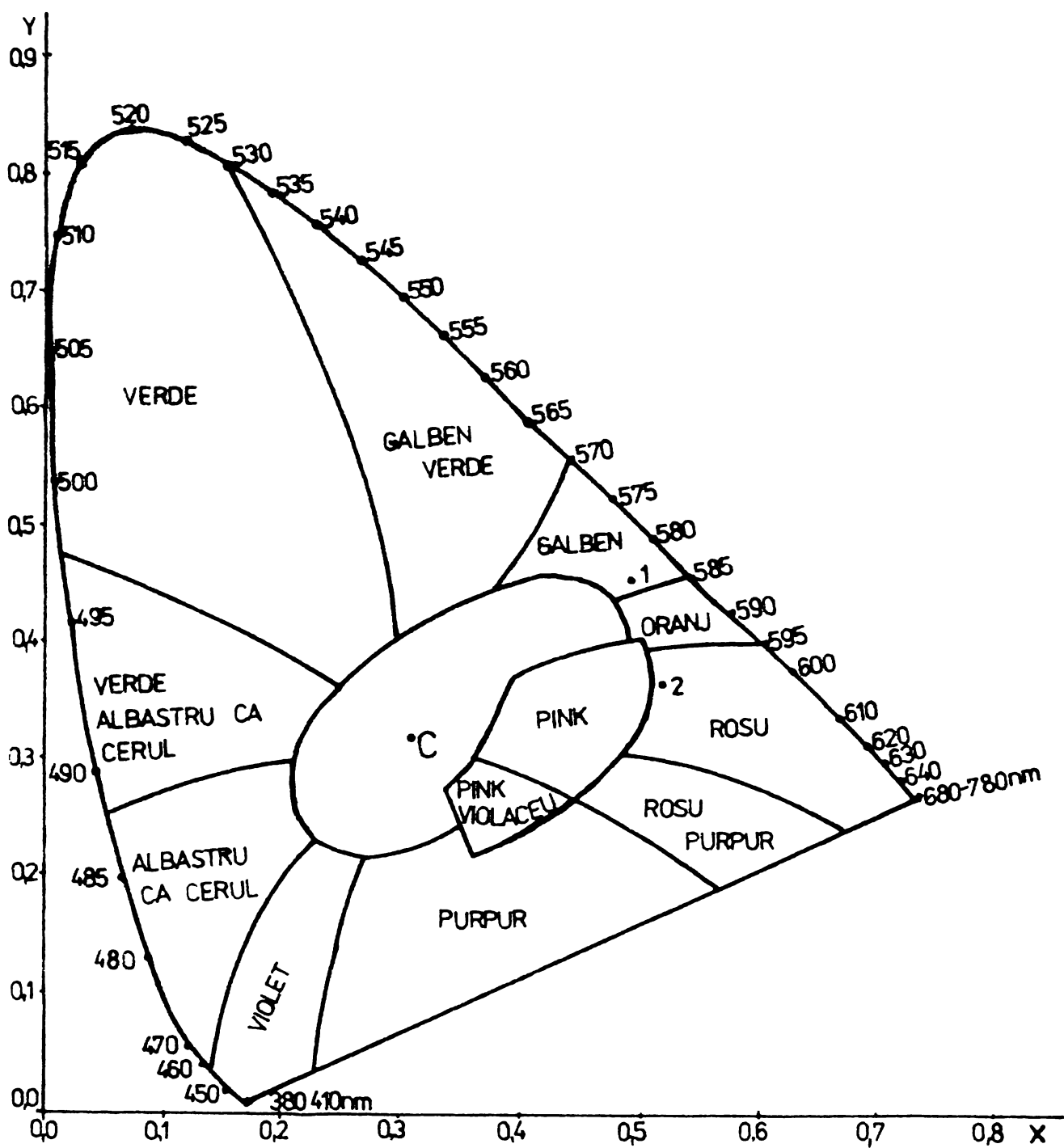


Fig.83. Locul culorilor studiate în diagrama de cromaticitate.

Compozițiile de tip "b" care nu au dizolvat Fe_2O_3 , nu prezintă proprietăți de colorare, ceea ce este de așteptat datorită faptului că Fe_2O_3 este liber.

Tabelul 35

Caracteristicile culorilor

Compoziții studiate	Culoarea după calcinare la 1100°C	Caracteristicile culorii în fondant			
		x	y	Y	nm
tip a					
1	roșu-brun	0,486	0,450	34	575
2	roșu-brun	0,530	0,358	48,6	587
3	roșu-brun	0,532	0,355	49	587
tip b	nu prezintă proprietăți de culoare				

Concluzii

Prin lucrare s-au confirmat posibilitățile de preparare ale soluțiilor solide monoclinice de Fe_2O_3 în ZrO_2 , pînă la o limită maximă de 20% mol. Fe_2O_3 .

Soluțiile solide de concentrație maximă în Fe_2O_3 prezintă proprietăți de colorare, putînd conduce la coloranți ceramici peste glazură.

Datorită condițiilor dificile de preparare a pigmentilor de acest tip ei vor avea totuși o aplicare limitată, fiind destinați numai anumitor decoruri.

2.7.2. Pigmenți ceramici în sistemul $ZrO_2-SiO_2-Fe_2O_3$

2.7.2.1. Stabilirea compozițiilor pentru prepararea pigmentului roz pe bază de zircon

Compozițiile luate în studiu se înscriu în diagrama ternară $SiO_2-ZrO_2-Fe_2O_3$, în domeniul hașurat din figura 84.

Criteriile care au stat la baza alegerii compozițiilor au fost:

- un raport stoichiometric al oxizilor de bază ($1ZrO_2: 1-1,1SiO_2$) pentru asigurarea unui randament maxim de formare a silicatului de zirconiu;

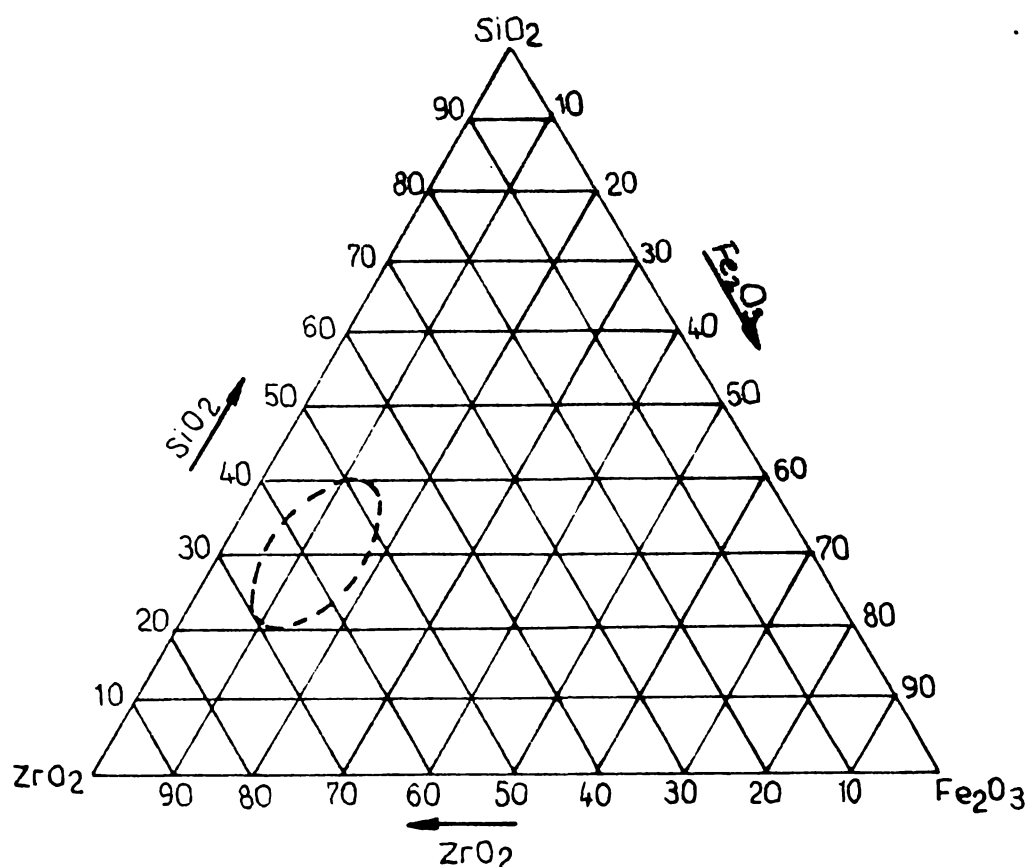


Fig.84. Locul compozițiilor studiate în diagrama ternară $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

- ca variabile s-au luat conținutul în cromofor (adausuri de la 0,05 la 0,25 moli Fe_2O_3) și asocierea a două sau trei săruri ca mineralizatori (adausuri totale de la 0,6 la 0,9 moli). Compozițiile alcătuite sînt date în tabelul 36.

2.7.2.2. Modul de lucru

Materiile prime luate în lucru sînt cele date în paragraful 2.1.

Deși literatura prevede utilizarea drept cromofor a oxidului de fier anhidru sau hidratat, s-a optat pentru introducerea cromoforului sub forma unui compus cu caracteristici mai constante produs de industria chimică din țara noastră, și anume sulfatul feros.

Prepararea probelor

Compozițiile studiate s-au pregătit conform schemei din figura 41, atît pentru experimentările de laborator cît și pentru cele industriale.

În laborator dozarea s-a răcut pe balanțe OWA-LABOR sau la balanță analitică, în cazul în care s-au utilizat materii prime pure. Amestecurile de materii prime s-au omogenizat în mojar mecanic de porțelan, pe cale uscată sau semiuscată în mediu de alcool

Tabelul 36

Compoziții pentru prepararea pigmentilor roz

Denumirea materiei prime	Compoziția nr.																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Hidroxid de zirconiu <chem>Zr(OH)2</chem>				52			50,5	48,6						46,6						
Bioxid de zirconiu	40	40,9	47,7	45	45,3				45,3	45,6	49,6	44,5	53,2	56,4	45,3	45,5	48,5	35,8	45	
Cuarț	20	20,9	24,4	22	23,0	23,1	19,9	19,2	23,2	23,3	25,4	22,0	24,6	19,8	26,6	23,2	23,1	24,8	16,5	23
Sulfat feros	23	23,0		18	18,3	18,4	18,9	18,2			14,1			17,1						25
Hidroxid de fier													20							
Oxid hidratat de fier (galben)			10,4								10,5					16,7	18,4			
Oxid roșu de fier																				
Florură de calciu				4			1,9				14,7	14,8						11,8		
Florură de sodiu	8	8,4	9,7			7,3	1,8		9,3	2,3	8	4,2	2,2		7,7	7,3	7,1		8,1	5
Crionit																				
Florsilicat sodiu	4			4	6,5	2,2	5,7	6,2		6,6	2,5	9,9			5,6					2
Clorura de sodiu	4		4,6		3,6		3,1	3,0	4,4	3,7		5,3		7,9		4,1		3,9	4,9	
Clorură de amoniu																				
Azotat de sodiu		2,8	3,2			3,7		3,0	3,1	4				2				3,9	3,3	
Azotat de potasiu	5				3,6					3,7										
Carbonat de calciu																				
hidroxid de sodiu				5,0																

timp de 30 minute. În final amestecurile s-au trecut printr-o sită cu 64 och/cm^2 , pentru o mai bună omogenizare.

Sinteza pigmentilor s-a făcut în creuzete refractare închise cu capac. Tratamentul termic s-a desfășurat în cuptor electric cu bare de silită, sau în cuptorul industrial tip Drago, încălzit cu gaz metan. Condițiile de tratament sînt specificate în tabelul 37.

Compozițiile realizate au fost extrase din creuzete spălate cu apă pînă la îndepărtarea sărurilor solubile și măcinate în mori de laborator din agat, pînă la trecerea integrală prin sita 0063.

Investigațiile impuse pentru caracterizarea compozițiilor optime s-au întreprins atît pe masele pulverulente ca atare cît și pe epruvete preparate special, prin simularea condițiilor de utilizare.

2.7.2.3. Studiul condițiilor optime de sinteză

Stabilirea parametrilor optimi de sinteză s-a făcut prin urmărirea transformărilor termice suferite de mase, cu ajutorul analizei termice a amestecurilor de reacție.

Curbele ATG reprezintă modificarea continuă a greutateii probelor (în procente) în funcție de temperatură, în timp ce curbele ATD indică variația temperaturii probelor în comparație cu cea a etalonului de referință, ca urmare a diferitelor efecte calorice ce însoțesc procesele chimice prin care trec substanțele în timpul tratamentului termic. În figura 85 se dau transformările suferite de sulfatul feros luate în lucru.

Curba ATG arată că descompunerea termică a sulfatului feros are un caracter discontinuu, în trepte.

Curba ATG reliefează existența unor procese endoterme în evoluția termică a sulfatului feros.

Primul efect endoterm, care începe în jurul temperaturii de 80°C , prezintă un maxim la 90°C . Acesta este corelat pe curba ATG cu o pierdere în greutate corespunzătoare conținutului unei molecule de apă și este atribuit fenomenului de deshidratare. În continuare, sulfatul feros pierde încă 5 molecule de apă la 144°C și ultima la 310°C , ceea ce se evidențiază prin încă două efecte endoterme la temperaturile respective și prin scăderi corespunzătoare în greutate. Peste 440°C începe oxidarea ionului feros la

Tabelul 37

Condiții de tratament termic al compozițiilor studiate.

Numărul compozițiilor	Dura- ta palierului	Tempe- ratura palierului	Atmosfera de calci- nare	Culoarea după cal- cinare (apreci- ere vi- zuală)	Gradul de aglomera- re	Spălarea	Obser- vații
1	1	1000	oxidantă	roșu-brun	aglomerat		promi- țător
2	1	1000	oxidantă	roșu-brun	aglomerat		
3	1	1080	oxidantă	bej-ocru	aglomerat		
4	1	1080	oxidantă	bej	aglomerat	dificilă	
5	1	1080	oxidantă	bej-mar- niu	aglomerat		
6	1	1000	oxidantă	bej	aglomerat		
7	1	1000	oxidantă	bej	sinterizat	dificilă	
8	1	1080			compact		
9	1	1000	oxidantă	bej	sinterizat	dificilă	
10	1,5	1000	neutrală	alb-bej	compact	dificilă	
11	1,5	1000	neutrală	alb-bej	foarte sinterizat	foarte dificilă	
12	1,5	1000	neutrală	bej	foarte compact	foarte dificilă	
13	1,5	1080	neutrală	roșu-brun închis	sinterizat		slab
14	1,5	1000	neutrală	bej	sinterizat		
15	1	1000	oxidantă	bej	sinterizat		
16	1	1000	oxidantă	roșu-brun	sinterizat		
17	1	1000	oxidantă	roșu-brun	foarte compact		
18	1	1000	oxidantă	brun	ușor sinterizat		promi- țător
19	1	1000	oxidantă	roșu-brun	ușor sinterizat		foarte promi- țător
20	1	1000	oxidantă	roșu-brun	ușor aglomerat		promi- țător

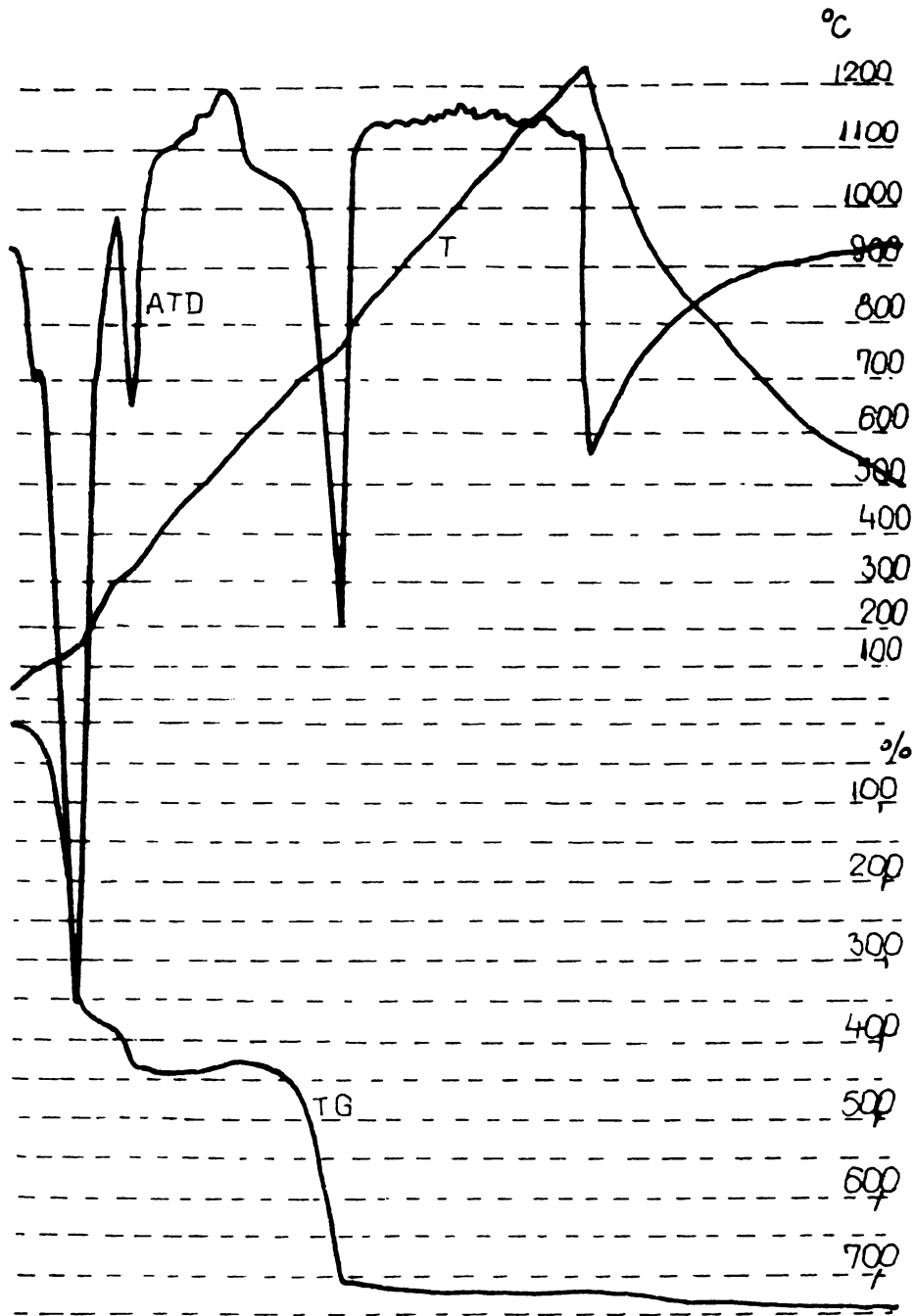


Fig.85. Comportarea termică a sulfatului feros tehnic.

feric, iar peste 600°C desulfurarea prin pierderea de SO₂ și SO₃ marcată printr-un puternic efect endoterm a cărui minim este plasat la 750°C. Toate aceste efecte se regăsesc, în măsura mai mare sau mai mică, în raport cu cota de participare, în analizele termice ale amestecurilor de pigmenți.

La temperaturile corespunzătoare efectelor termice menționate mai sus, corespund variații bruște în greutatea substanței, pe curba ATG. Ele sînt o consecință a proceselor de pierdere a apei de cristalizare a sulfatului feros în mai multe trepte, apoi o ușoară creștere a greutății ca urmare a formării sulfatului bazic la temperatura de 482-600°C, urmată de o scădere accentuată a greutății peste temperatura de 680°C datorită descompunerii termice a sulfatului bazic și trecerea lui în oxid feric, proces încheiat la temperatura de 1042°C.

Efectele termice apărute în analiza derivatografică a sulfatului feros sînt menționate în tabelul 38. Ele apar, în măsură

Tabelul 38

Efecte termice la analiza derivatografică a sulfatului feros

Procesul termic	Temperatura efectului ATD		
	t_i	t_p	t_f
Deshidratarea:			
$FeSO_4 \cdot 7H_2O \longrightarrow FeSO_4 \cdot 6H_2O + H_2O$	65	80	98
$FeSO_4 \cdot 6H_2O \longrightarrow FeSO_4 \cdot H_2O + 5H_2O$	100	142	220
$FeSO_4 \cdot H_2O \longrightarrow FeSO_4 + H_2O$	280	320	380
Oxidare, formarea sulfatului bazic:			
$2FeSO_4 + 1/2O_2 \longrightarrow Fe_2O(SO_4)_2$	565	600	605
Desulfurarea:			
$Fe_2O(SO_4)_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2SO_3$	740	750	1042
$2Fe_2O(SO_4)_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2O_3 + SO_3$			
$Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$			

t_i = temperatura inițială

t_p = temperatura picului ATD

t_f = temperatura finală

mai mică sau mai mare, în funcție de cantitatea de sulfat feros conținută în compoziții și la încălzirea amestecurilor de materii prime în pigmenții ceramici roz.

Figura 86 prezintă înregistrarea analizei termodiferenția-

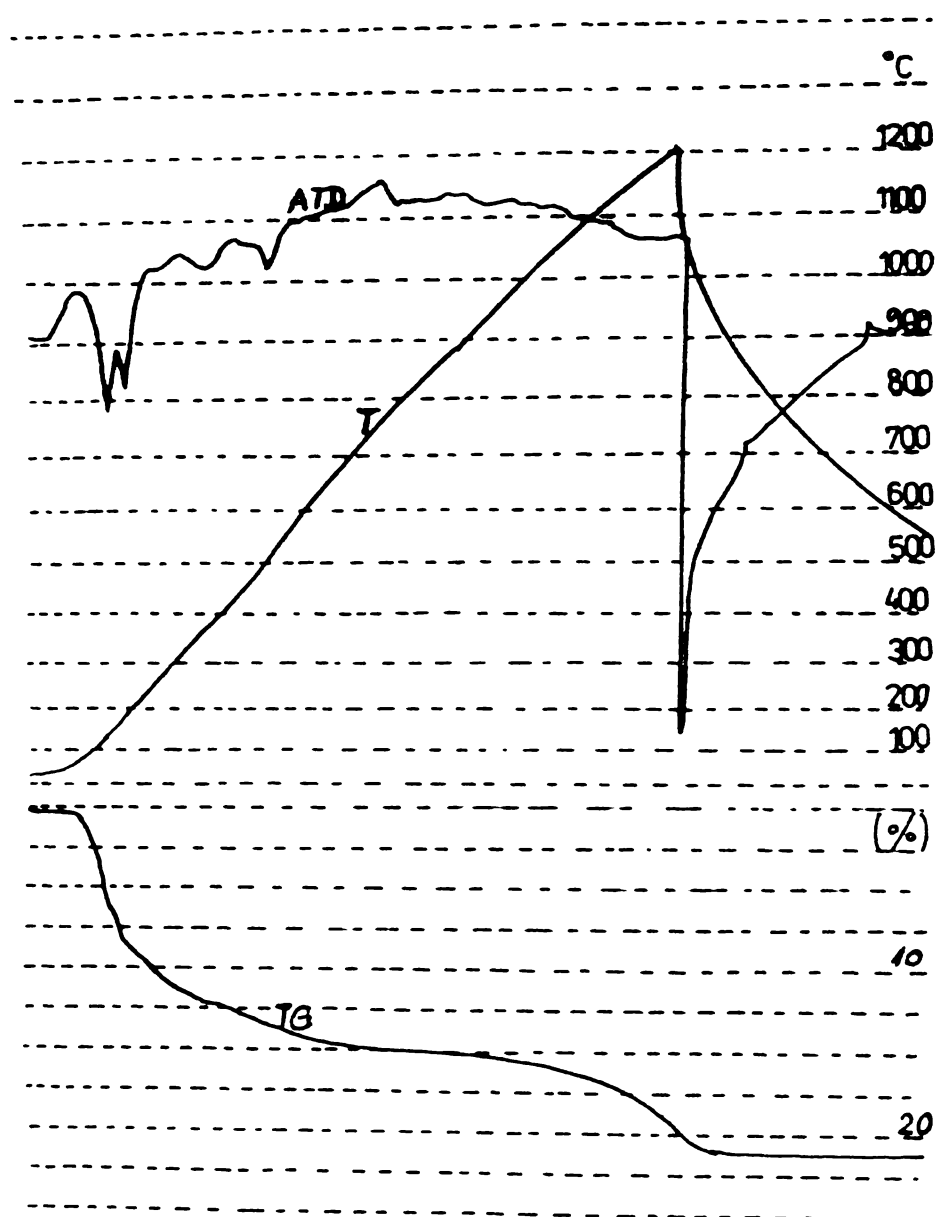


Fig.86. Analiza termică a compoziției 19.

le și termogravimetrice pentru una din compozițiile tipice pentru pigmentul zirconic roz și anume a celui cu simbolul 19. În curba ATD se constată o suprapunere a efectelor din curbele materiilor prime, între care cele mai vizibile sînt datorate descompunerii sulfatului feros.

În intervalul de temperatură de $690-785^{\circ}\text{C}$ apare pe curba ATD un pronunțat efect exotermic, în condițiile unei constante a greutății, cu un pic la temperatura de 760°C , a cărui cauză nu a putut fi deocamdată lămurită.

Efectul pare cu atît mai interesant, cu cît în analiza sulfatului feros, în acest interval de temperatură există un important efect endotermic datorat desulfurării. Nici una din materiile prime nu prezintă un efect de această natură. Analiza derivatografică a amestecului de bioxid de zirconiu și sulfat feros indică efectul endotermic datorat desulfurării.

Concluziile analizei termice permit să se afirme că pînă la temperaturi de $700-750^{\circ}\text{C}$ se remarcă efectele termice datorate participării în amestec a sulfatului feros heptahidratat.

Peste 800°C , curba termodiferențială are o evoluție lipsită de efecte, ceea ce este un indiciu asupra stabilității compoziției. Compusul sintetizat deja la temperatura de $700-780^{\circ}\text{C}$ este stabil și nu mai suferă nici un fel de transformări termice.

Pentru asigurarea practică a unor tratamente termice adecvate în fluxul tehnologic industrial, se recomandă ca necesare pe baza studiului, diagrame cu palierul de $900-950^{\circ}\text{C}$, datorită diferențelor marcante de temperatură din cuptoarele industriale. Temperaturi superioare de lucru sînt nejustificate teoretic și neraționale din punct de vedere economic. Gradul de sinteză al silicatulului de zirconiu în funcție de temperatura menținută timp de o oră este ilustrat, pentru compoziția 19 în figura 87.

Pentru a stabili timpii optimi de sinteză s-au practicat tratamente izoterme la 700 , 750 și 800°C cu o durată de 10, 20, 30, 60, 120 și 180 minute. În figura 88 se redă formarea silicatulului de zirconiu în funcție de timpul de sinteză. Se constată că la temperaturi mai reduse (700°C) chiar la timpii îndelungați de menținere a temperaturii de sinteză gradul de transformare este scăzut. Pentru temperatura de 800°C formarea silicatulului de zirconiu are loc mult mai brusc în primele 30 minute de reacție. O de-

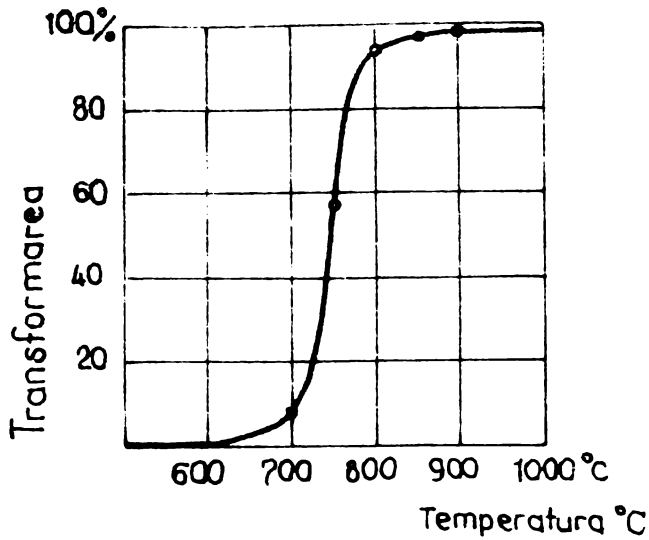


Fig.87. Formarea silicatului de zirconiu în funcție de temperatură, pentru pigmentul 19.

terminare făcută la temperatura de 950°C , atît cît a fost ea recomandată pentru realizarea în condiții industriale a scos în evidență că, practic sinteza silicatulului de zirconiu este completă după 15 minute.

Din motive de siguranță, în practica industrială, se recomandă ca parametru tehnologic al sintezei pigmentului, menținerea temperaturii palierului maximum 45-60 minute.

Fazele principale determinate prin studii roentgenografice sînt prezentate sintetic în tabelul 39 pentru compozițiile 2-6, 8-12, 14, 16-19.

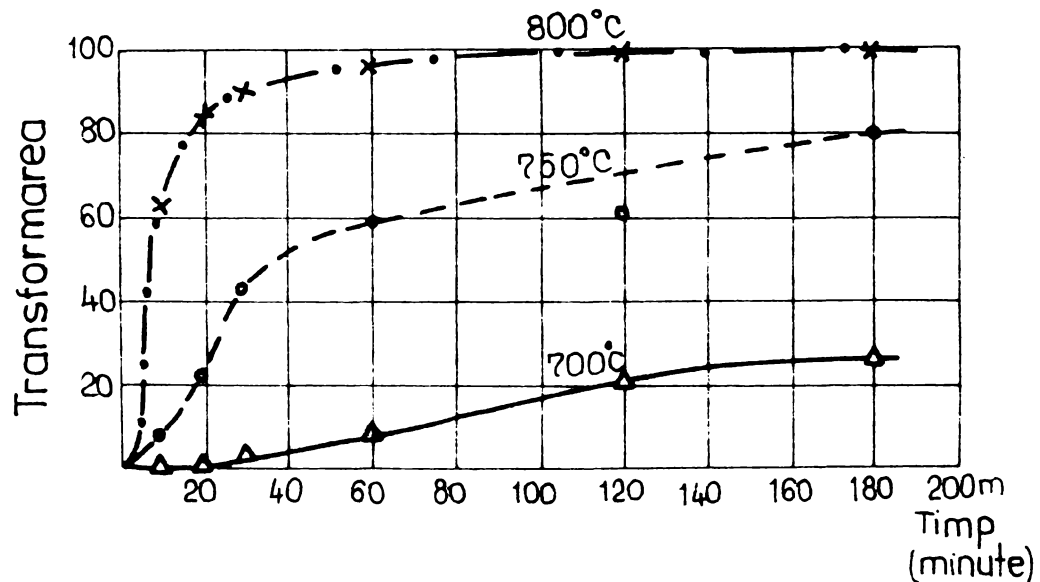


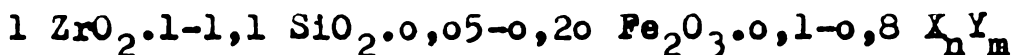
Fig.88. Formarea silicatului de zirconiu în funcție de timpul de sinteză pentru pigmentul 19.

Tabelul 39

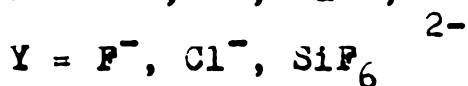
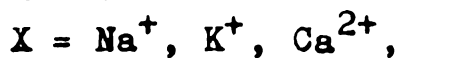
Temperaturi de reacție	Timpuri de reacție (minute)						
	10	20	30	60	90	120	180
600			ZrO ₂ (M) + SiO ₂ + Fe ₂ O ₃				
650			ZrO ₂ (M) + SiO ₂ + Fe ₂ O ₃				
700						ZrO ₂ (M) + SiO ₂ +	
750						Fe ₂ O ₃ + ZrSiO ₃	
800							
900						ZrSiO ₄ + Fe ₂ O ₃	
1000							

Concluziile ce se desprind în urma studiului sînt următoarele:

- Compozițiile



unde:



pot duce la formarea silicatului de zirconiu în condiții realizabile din punct de vedere tehnic, convenabile producerii pigmentilor ceramici;

- În urma sintezei se formează silicat de zirconiu și oxid de fier excedentar sub forma unui amestec mecanic. Dintre cei doi componenți finali, util este numai silicatul de zirconiu colorat;

- Sinteza silicatului de zirconiu se petrece cu randament considerabil la temperaturi superioare celei de 800°C și în timpuri de reacție de 30-60 minute¹⁹⁹.

Atmosfera de ardere trebuie să fie oxidantă. În caz contrar are loc reducerea ionului feric Fe⁺³ la ion feros Fe⁺² sau chiar la Fe metalic, culoarea masei transformîndu-se în gri negricios sau metalizat.

2.7.2.4. Proprietățile silicatului de zirconiu conținând fier

2.7.2.4.1. Densitatea silicatului de zirconiu conținând izomorf fier a fost determinată prin metoda picnometrului. Ea este de 4,28.

2.7.2.4.2. Structura produsului obținut sintetic a fost investigată prin metoda roentgenostructurală. Spectrul cu raze X este prezentat în figura 89.

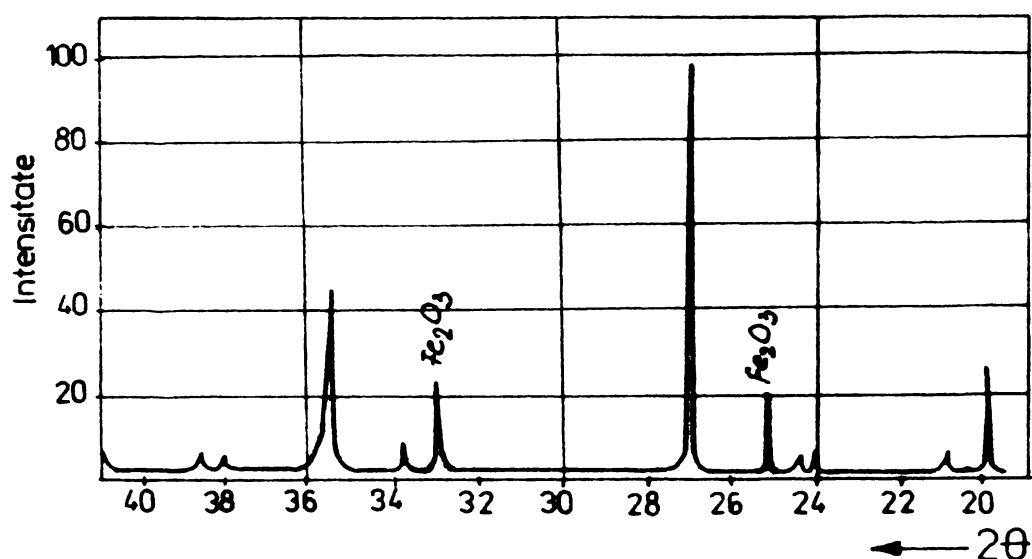


Fig.89. Roentgenograma compoziției 19.

Analizele spectrelor în infraroșu efectuate asupra mase-
lor considerate din sistemul ternar de bază: $ZrO_2-SiO_2-Fe_2O_3$ au
fost îngreunate datorită faptului că unele din benzi se suprapun.

Spectrul ZrO_2 100% este caracterizat prin benzile de 425 cm^{-1} , 515 cm^{-1} , 580 cm^{-1} și 710 cm^{-1} , iar pentru bioxidul de sili-
ciu (cuarț), prin benzile: 515 , 790 și 1100 cm^{-1} .

Examinînd comparativ un mare număr de probe s-a tras con-
cluzia că pînă la temperatura de 700°C există un amestec fizic al
celor trei oxizi. Aceasta rezultă din faptul că benzile, deși par-
țial suprapuse, pot fi identificate. In masele tratate termic la
temperaturi de 800°C , timp de 30 minute s-a constatat (figura 90)
prezența silicatului de zirconiu, datorită benzilor caracteristi-
ce apărute la 615 , 900 și 1020 cm^{-1} .

Aceasta a confirmat concluziile analizelor roentgenostruc-
turale.

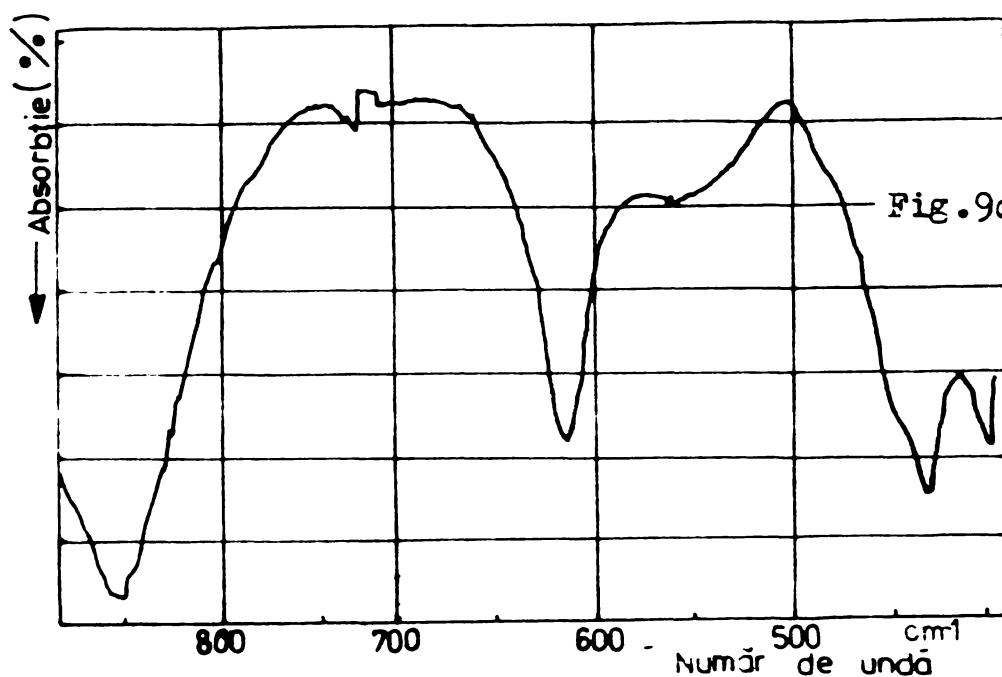


Fig.90. Spectrul de absorbtie IR al pigmentului roz.

2.7.2.4.3. Granulația. Dimensiunile particulelor de pigment realizate după măcinarea fină în mori cu bile au un mare rol în stabilitatea culorii conferite glazurilor. Fiecare tip de pigmenți ceramici se caracterizează printr-o compoziție granulometrică optimă. Particulele prea grosiere duc la scăderea puterii de colorare a pigmentului ca urmare a unei slabe dispersii; particulele prea fine duc de asemenea la scăderea puterii de colorare, datorită dizolvării mai facile a lor de către fondanți. Ca urmare realizarea granulației optime, prin respectarea duratei și încă-

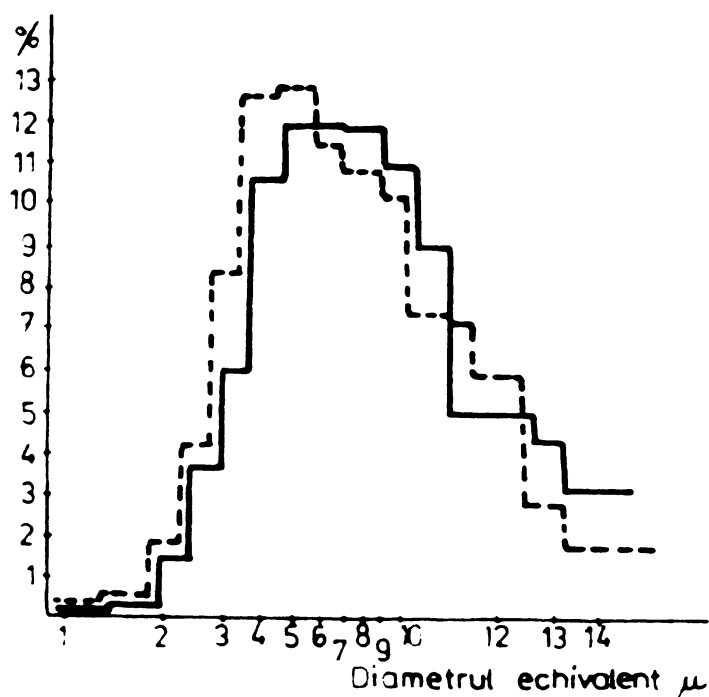


Fig.91. Distribuția granulometrică a pigmentului roz nr.19.

căturii stabilite la măcinare, controlate prin reziduiul pe diverse site este de mare importanță.

Determinarea compoziției granulometrice s-a făcut cu ajutorul aparatului Coulter-Counter.

Curba granulometrică este dată în figura 91.

Determinările roentgenostructurale s-au întreprins cu scopul de a evidenția precis intervalul de temperatură în care are loc reacția dintre bioxidul de zirconiu și bioxidul de siliciu, în prezența mineralizatorilor, pentru formarea silicatului de zirconiu. Din punct de vedere tehnologic, temperatura de reacție este un parametru de primă importanță.

Studiile asupra compoziției fazice s-au realizat cu o instalație de difracție de tip Philips.

Asupra compozițiilor preparate s-au executat tratamente termice diferențiate izocrone, la temperaturile de 600, 650, 700, 750, 800, 900 și 1000°C, menținute timp de 60 minute și izoterme la 700, 750 și 800°C, pentru 10, 20, 30, 60, 120 și 180 minute. Structura produselor de reacție s-a determinat calitativ și cantitativ pe cale roentgenografică. Pentru stabilirea gradului de transformare s-au luat reflexele corespunzătoare de intensitate maximă, caracteristice fiecărei faze prezente:

- pentru bioxidul de zirconiu, reflexele (111)
- pentru cuarț (110) și (100)
- pentru silicatul de zirconiu (200) și (101)
- pentru oxidul feric (101)

Roentgenogramele caracteristice sînt redate în figura 92. Se constată că masele tratate termic la temperaturile de 600 și 650°C, nu prezintă liniile caracteristice silicatului de zirconiu, ci numai ale oxizilor participanți. De aici se desprinde prima concluzie și anume că temperatura de 650°C este prea scăzută pentru formarea silicatului de zirconiu, chiar în condițiile unui sistem puternic mineralizat și la timpi îndelungați de reacție (180 minute).

la 700°C sinteza silicatului de zirconiu este deja evidentă pentru perioada de reacție de 60 minute, dar, alături de compusul nou format coexistă cei doi constituenți nereacționați: ZrO_2 și SiO_2 . La temperaturi peste 800°C nu se mai pot pune în evidență, prin studiul cu raze X, cele două materii prime principale și formarea silicatului de zirconiu poate fi considerată, în condițiile unui aport însemnat de mineralizatori, practic completă, la palier de 60 minute.

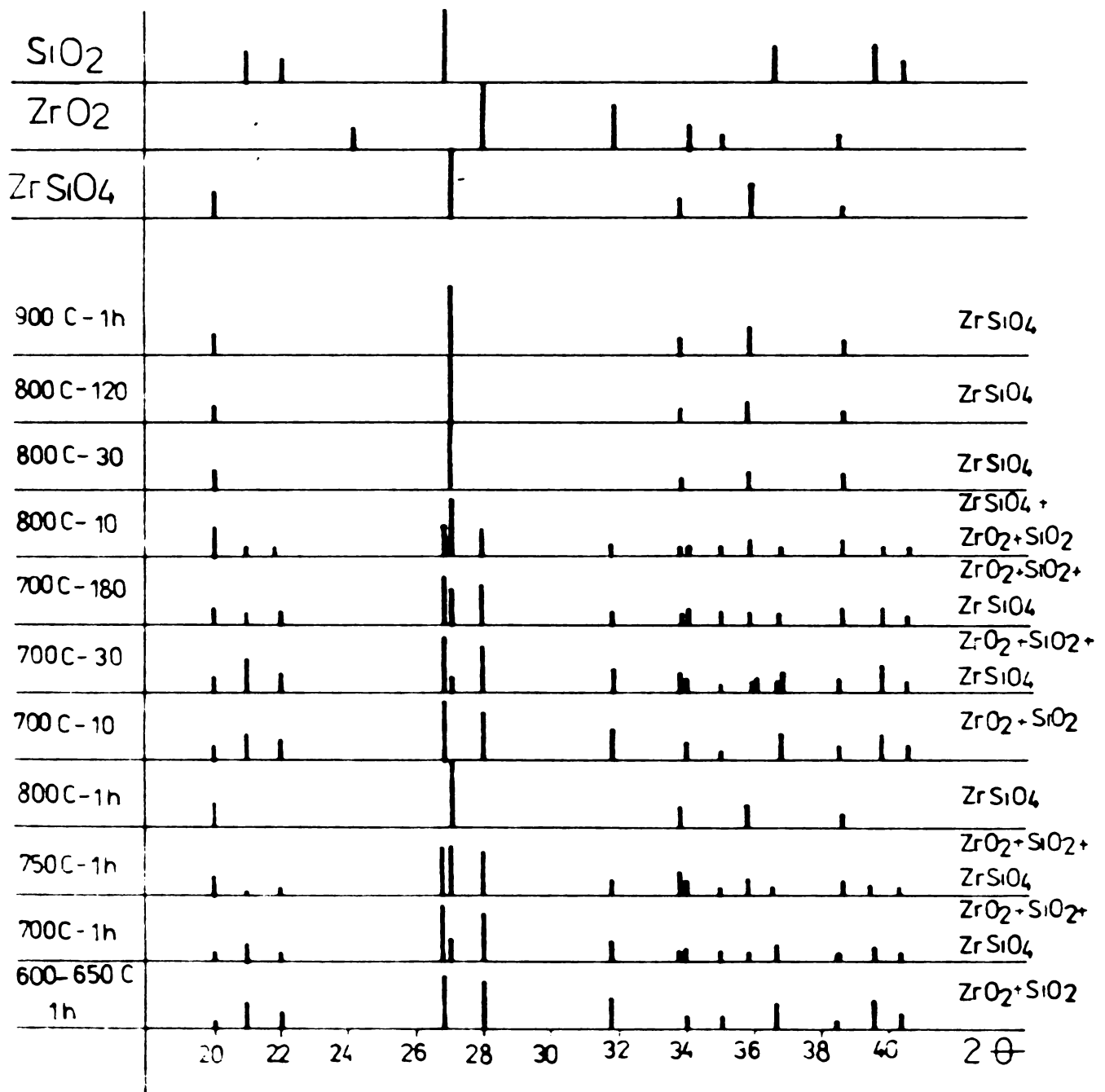


Fig.92. Principalele difractograme X ale maselor studiate.

2.7.2.4.4. Compoziția fazală. Spectrele de difracție cu raze X indică că produsul de sinteză dintre bioxidul de siliciu și bioxidul de zirconiu în prezența unui compus de fier și a mineralizatorilor are ca fază cristalină de bază silicatul de zirconiu. După cum se vede din difractograma compoziției 19 (figura 89) toate reflexele caracteristice silicatului de zirconiu (corespunzătoare unghiurilor 2θ de 20,1; 26,95; 33,80; 35,95° etc.) sînt prezente. Alături de silicatul de zirconiu se pun în evidență cantități variabile de oxid de fier, prin reflexele caracteristice corespunzătoare unghiurilor 2θ de 24,7 și 33°.

Concluziile determinărilor roentgenostructurale au fost confirmate și prin analizele spectrelor în infraroșu, care indică drept fază principală silicatul de zirconiu (figura 90) prin benzile caracteristice, apărute la 615, 900 și 1020 cm^{-1} .

Deoarece oxidul feric liber, rămas în exces în masa sintetizată, nu este util și nu conferă culoare fondanților la temperaturile de ardere ale produselor de ceramică fină pentru construcții, s-a căutat îndepărtarea lui. Operația este deosebit de laborioasă și practic imposibil de realizat în condiții industriale, deoarece pretinde fierberea produșilor de reacție cu acid clorhidric concentrat timp de cîteva ore. (După 4 ore de tratament chimic, difractogramele nu au mai pus în evidență prezența oxidului de fier).

În această situație s-a optat pentru varianta de îndepărtare perfectă, prin spălări repetate cu apă caldă, a sărurilor solubile, în special sulfați. Se evită astfel defecte de suprafață ale glazurilor, ca apariția înțepăturilor datorate topirii sărurilor fuzibile, defect frecvent în cazul pigmentilor de tip zirconic neglijent fabricați.

2.7.2.4.5. Culoarea. Culoarea pigmentilor în sine este brun-roșcată, cu totul diferită de cea conferită glazurilor pentru ceramica fină de construcții - roz persan - roz coral. Pentru aprecierea culorilor pigmentilor studiați s-au făcut determinări atît pe pudre de compoziții sintetizate cît și pe epruvete special preparate cu aceste compoziții.

Masele pulverulente s-au presat în pastile, fără aport de liant, în stare bine uscată și s-au introdus în colorimetrul MOM-COLOR. S-au citit cele trei componente tricromatice: roșu, verde și albastru și s-au calculat indicii de cromaticitate, iar după re-

prezentarea în diagrama de cromaticitate, lungimea de undă caracteristică.

Selectarea compozițiilor optime ca pigment ceramic s-a făcut însă pe baza criteriului de colorare a unei glazuri pentru obiecte sanitare din porțelan. S-au simulat condițiile de utilizare și anume: s-a preparat glazura de bază, a cărei formulă molară este dată în tabelul 28, prin măcinare în mori de laborator din porțelan, utilizând un raport material:bile:apă de 1:1,5:0,6 pînă la reziduu 0,2% pe sita 0063. Pigmentul s-a adăugat la sfîrșitul măcinării într-o concentrație de 2% și omogenizarea a durat cinci minute. Toate glazurile s-au corectat, aducîndu-se la parametri următori:

- densitatea suspensiei 1680 g/l.
- timp de curgere duza 4,2 mm 12 sec.
- reziduu pe sita 0063 - 0,25 - 0,20%

S-au asigurat astfel condiții constante de lucru pentru toate compozițiile studiate. Glazurile s-au depus pe eșantioane de porțelan sanitar de 50x50x6 mm, cu ajutorul aerografului, pînă la realizarea unui depozit de 0,8 mm, grosime de strat. Arderea glazurilor a avut loc în cuptorul industrial destinat produselor din porțelan sanitar (mufat, combustibil gaz metan) la temperatura de 1230°C, menținută timp de 90 minute. Eșantioanele s-au colorimetrat, citindu-se componentele trocromatice, iar apoi după calcularea indicilor de cromaticitate s-au reprezentat în diagrama culorilor (figura 93) calculîndu-se lungimea de undă caracteristică. Culorile obținute se plasează în domeniul hașurat, în cîmpul culorilor roz, cu o lungime de undă caracteristică cuprinsă, pentru compozițiile corespunzătoare, între 595 și 600 nm.

Pentru cea mai bună compoziție s-a trasat și spectrul de reflexie (figura 94). Se constată că rezultatele obținute sînt foarte bune, căci în comparație cu datele din literatură (curba întreruptă)¹⁸⁸ panta pigmentului produs este mai bruscă, deci culoarea mai pură. Determinările s-au făcut cu ajutorul unui spectrofotometru SPECOL pe epruvete preparate identic cu cele pentru proba de colorimetrare.

Concluziile ce se desprind în urma determinărilor proprietăților de colorare sînt¹⁹⁹:

- culorile roz obținute în urma studiilor sînt deosebit de curate și strălucitoare;

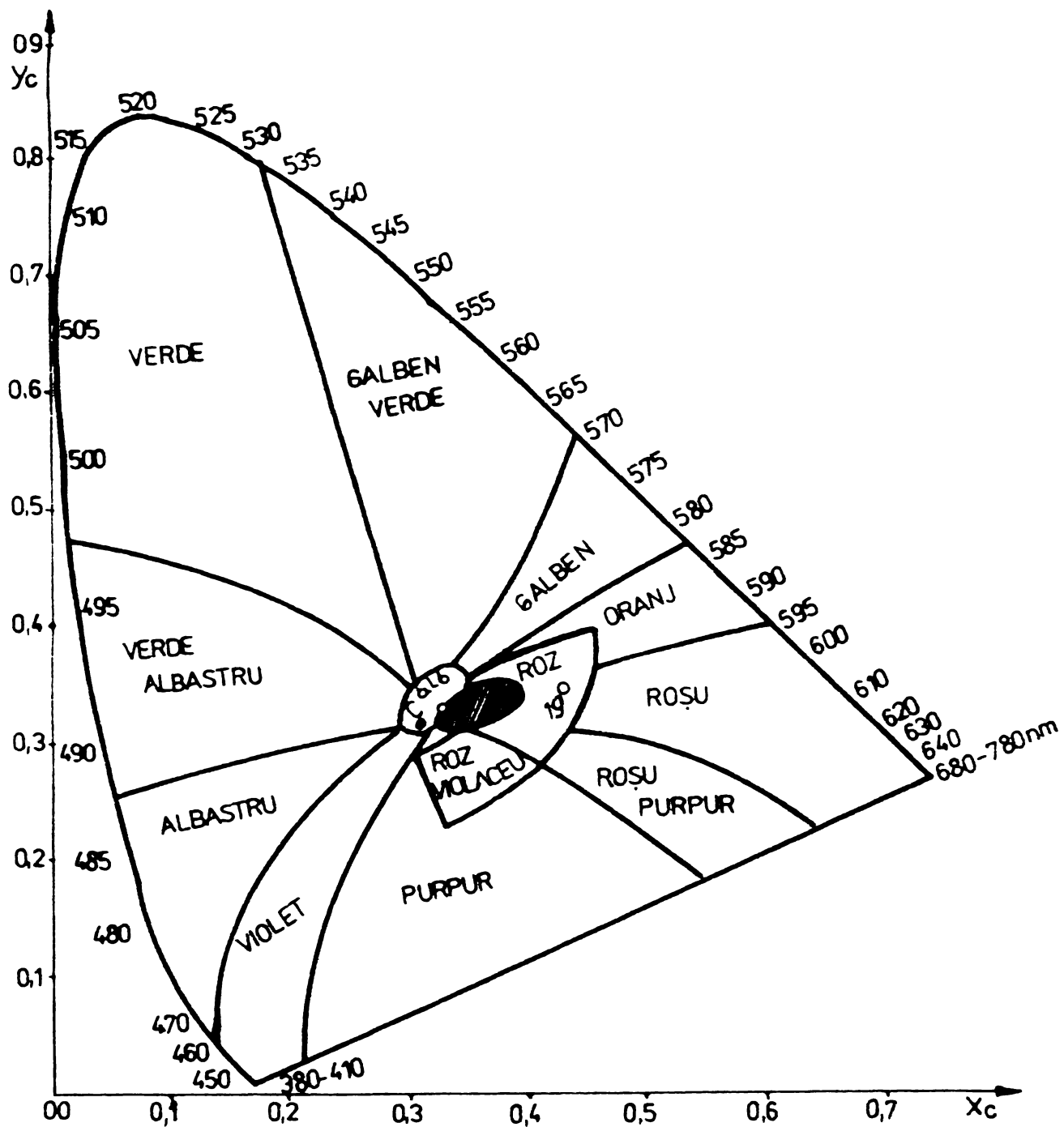


Fig.93. Reprezentarea grafică a culorilor glazurilor obținute cu pigment roz (2%); zona hașurată reprezintă domeniul culorilor studiate.

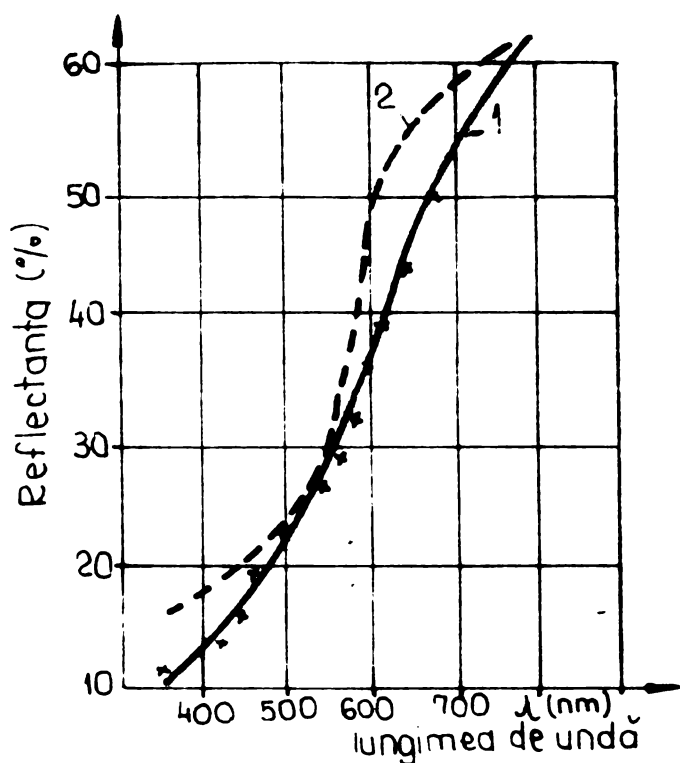


Fig.94. Spectrul de reflexie al compoziției 19.

- între culoarea pigmentilor sub formă de pudră și eficiența lor în glazuri nu s-a putut face nici o legătură, culoarea ca atare fiind determinată și de conținutul de oxid de fier înglobat mecanic și nelegat în rețea, care se solubilizează la tratamente termice în amestec cu fondanți;

- mineralizatorii complecși introduși coboară temperatura de sinteză a silicatului de zirconiu la 800-900°C, concomitent cu asigurarea condițiilor de pătrundere a elementului colorant - fierul trivalent în rețeaua silicatului de zirconiu;

- cele mai bune rezultate au fost obținute prin valorificarea compoziției 19 care a conferit glazurilor de plăci de faianță și porțelan sanitar culori roz intense și plăcute, cu o bună constanță a tonurilor și nuanțelor în diferitele condiții de tratament termic din secțiile productive.

2.7.2.4.6. Interacțiunea pigmentului roz cu structură de zircon cu fondanții. Pigmenții ceramici trebuie să reziste fără dizolvare sau alte modificări în forma lor, atacului chimic exercitat de fondanții topiți pe care îi colorează, în timpul tratamentului termic de formare a produsului ceramic. Pentru ceramica fină de construcții, temperatura de ardere se ridică pînă la 1230-1280°C astfel încît pigmenții utilizați trebuie să nu sufere interacțiune cu fondanții și să rămîna ca atare, sub formă de suspensie în aceștia.

Din acest punct de vedere pigmenții roz cu structură de zircon sînt unii dintre cei mai convenabili, ei comportîndu-se excelent în toate tipurile de fondanți, spre deosebire de alte tipuri de pigmenți roz. Rezistența, bună la arderea produselor ceramice este favorizată și de faptul că zirconul (silicatul de zirconiu natural) este cel mai frecvent opacizant pentru glazurile destinate

ceramicii fine de construcții și, împreună cu pigmentul de tip zircon, constituie o fracțiune cristalină în exces care depășește limita de solubilitate maximă în glazuri, formând astfel o veritabilă "soluție suprasaturată".

Investigarea distribuției fazei cristaline în glazură s-a făcut cu ajutorul microsondei electronice tip Jeol XA. Imaginea electronilor retrodifuzati este prezentată în figura 95.

Ea scoate în evidență caracterul heterogen și textura neuniformă mai ales a ciobului.

S-a urmărit, în mod special, variația pe profil a două elemente specifice glazurii și anume a zirconiului și a fierului.

Distribuția zirconiului în glazură delimitează net acest strat de ciob (figura 96). Glazura este deosebit de omogenă, așa cum arată distribuția majorității elementelor (siliciu, calciu, magneziu, bariu, zinc etc.) singura fază aflată în suspensie fiind zirconul. El se constituie sub forma unor

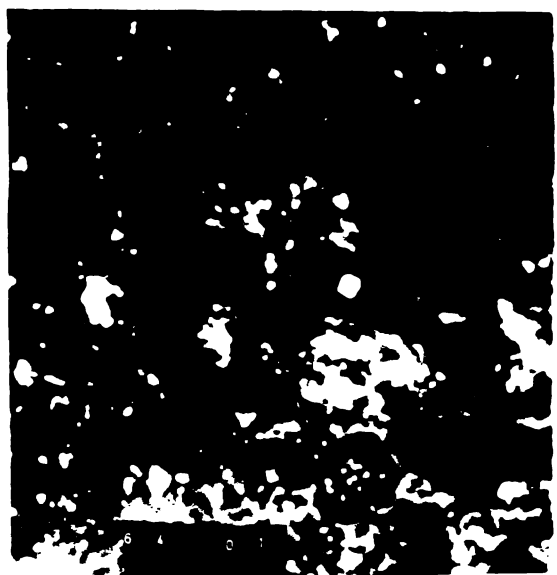


Fig.95. Distribuția fazei cristaline în glazura și ciobul de faianță.

cristale dispartate. Imaginea de raze X (figura 96 b) scoate foarte

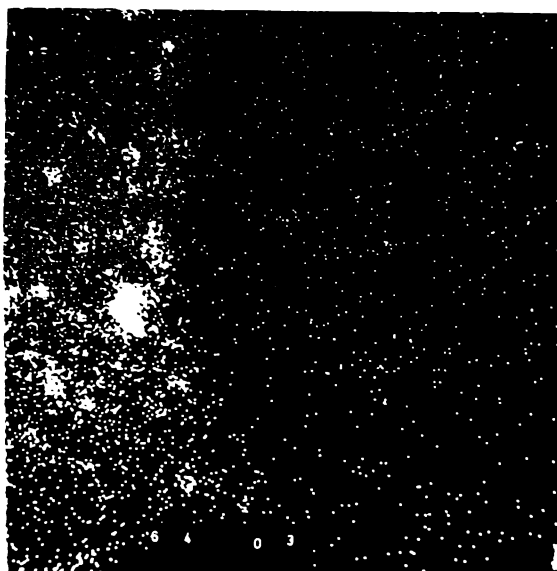
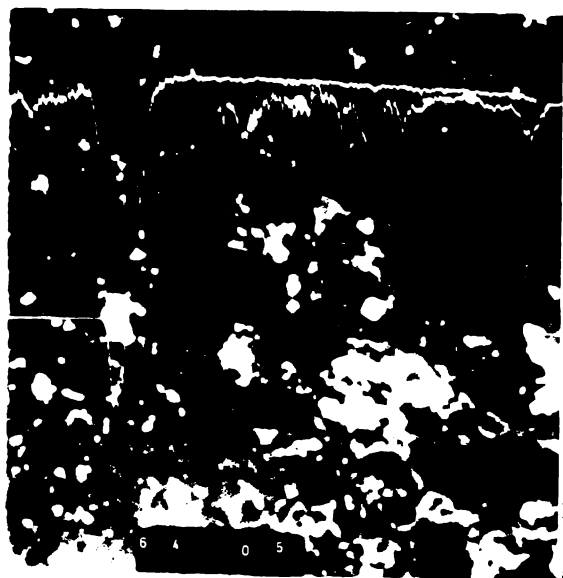


Fig.96. Distribuția zirconiului în glazura conținând pigment roz 19. a - imaginea pe profil
b - imaginea de raze X

clar în evidență separarea zirconului sub forma unor granule individualizate de silicat de zirconiu. Conținutul de fier este ridicat în glazură (mult mai mare față de celelalte glazuri colorate) și el este distribuit atât în cristale de silicat de zirconiu, cât și uniform în topitura de glazură (figura 97). Aceasta este de așteptat și în concordanță cu concluziile analizei compoziției fazale, care a pus în evidență existența unei cantități apreciabile de oxid de fier nelegat de silicatul de zirconiu, care nu a putut fi îndepărtat nici prin spălare cu soluție 1:1 de acid clorhidric cald. Acest oxid de fier solubilizându-se în glazură, nu contribuie la colorarea ei, dar nici nu distruge culoarea conferită de silicatul de zirconiu roz.

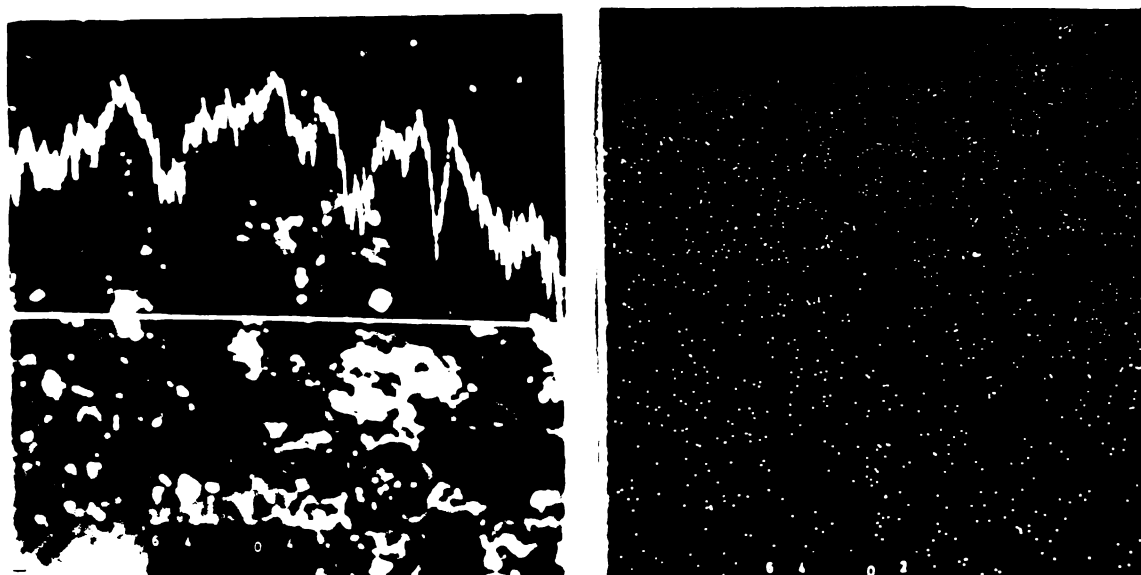
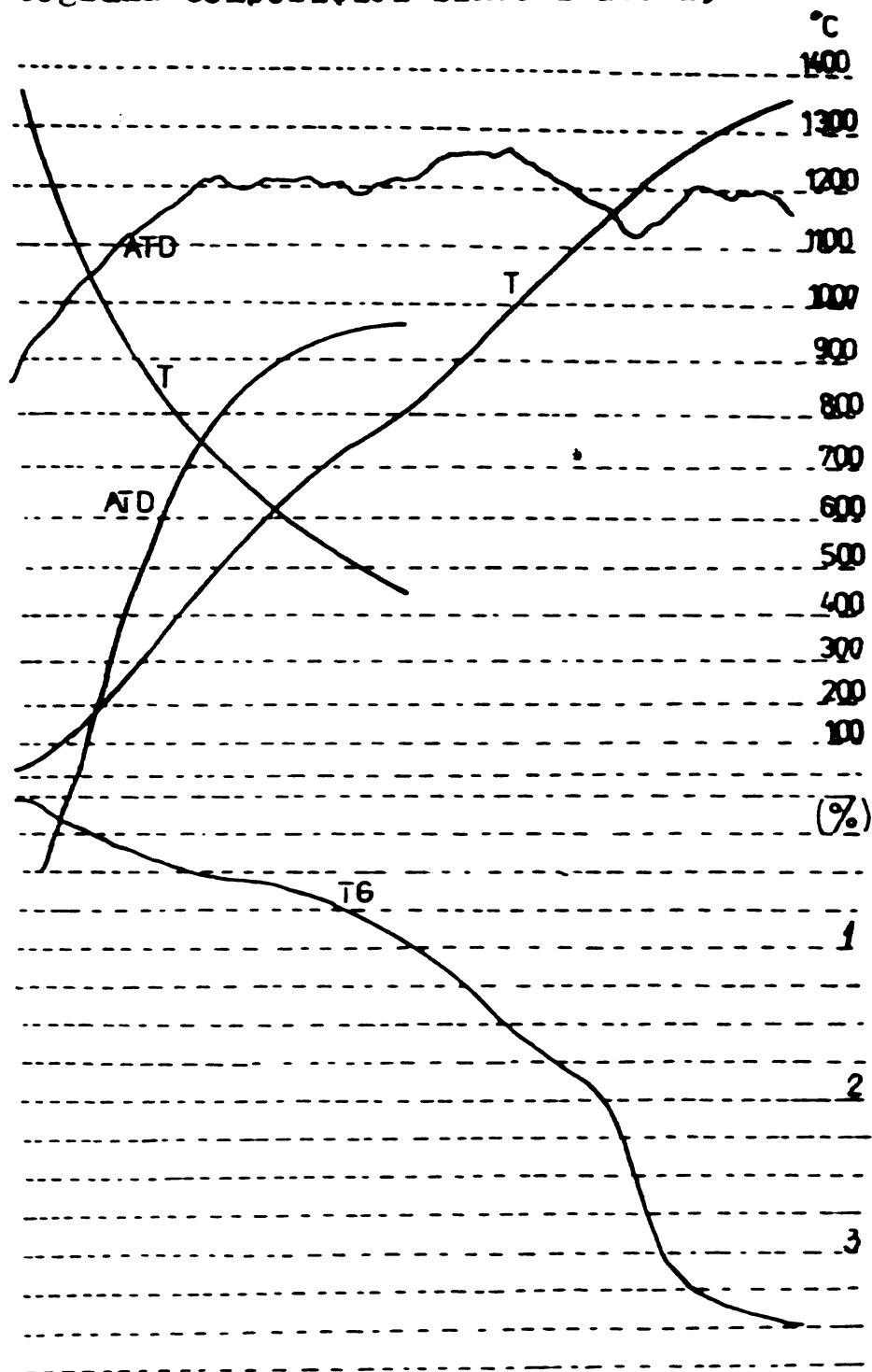


Fig.97. Distribuția fierului în glazura conținând pigment roz 19. a - imaginea pe profil
b - imaginea de raze X.

2.7.2.4.7. Stabilitatea pigmentului roz zircon-fier la temperaturi ridicate. Stabilitatea față de temperaturile ridicate, temperaturi impuse de regimul termic de obținere al produselor ceramice cărora le sînt destinate, este o condiție de mare însemnătate în cazul pigmentelor ceramici. Aceasta face ca pentru produse care se ard tot mai sus, numărul compozițiilor care pot funcționa ca pigmenți ceramici să fie tot mai restrîns. Pigmenții cu structura de zircon și conținînd ca element de colorare fierul sînt unii din cei mai stabili pigmenți ceramici roz. Acesta, proprietate, atribuită de zirconese, s-a putut realiza prin faptul că zirconul este un element foarte stabil în ceea ce privește derivarea sa din zirconiu, iar fierul este un element foarte stabil în ceea ce privește derivarea sa din fier.

și a variației culorii la tratamente termice progresive. Derivatogramele compoziției sintetizate 19 este dată în figura 98. Pe cur-



ba ATD nu se remarcă practic, nici un efect mai însemnat, pînă la temperatura de 1360°C. Alura curbei dovedește o stabilitate suficient de ridicată a acestei compoziții sintetizate care poate fi utilizată drept pigment ceramic la temperaturi ridicate. Curba TG are o evoluție ușor descrescătoare, punînd în evidență slabe pierderi în greutate, care reprezintă maximum 1,8%. Ele se datorează volatilizării unor săruri conținute ca mineralizatori, insuficient îndepărta-

Fig.98. Comportarea pigmentului roz 19 la creșterea temperaturii.

te în procesul de spălare, pierderi care fiind reduse și continue nu prejudiciază calitatea pigmentului ceramic.

Variația nuanței cu creșterea temperaturii s-a urmărit cu ajutorul colorimetrului MOMCOLOR. Compozițiile testate au fost încălzite timp de o oră la temperaturi crescînd progresiv din 50 în 50 grade, peste temperatura de 1000°C (1050, 1100, 1150, ... 1350,

1400°C). După fiecare tratament termic compoziția era extrasă din cuptor și, după răcire, supusă determinării de culoare. Până la temperatura de 1350°C pigmentii selectați nu au suferit, practic, nici o modificare a culorii. La 1400°C se remarcă o creștere ușoară a componentei albastre a culorii.

2.7.2.4.8. Influența adausului de pigment asupra dilatării termice a glazurilor

Coefficientul de dilatare termică a glazurilor are o importanță deosebit de mare asupra comportării în timpul utilizării produselor ceramice, acordul dilatometric glazură-ciob fiind unul din factorii determinanți în durata de funcționare a produselor. Coeficientul de dilatare termică al glazurii trebuie să fie cu ceva ($0,8-1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) mai mic decât al ciobului suport, mai ales în cazul faianțelor, pentru ca glazura să se afle supusă după arderea produselor, într-o stare de ușoară compresiune^{200,201} solicitare care se suportă mai ușor decât întinderea.

Urmărirea influenței adausului de pigment roz silicat de zirconiu - fier asupra dilatării termice s-a făcut în cazul placajelor de faianță silico-calcaroasă, placaje care pun cele mai grele probleme de acord dilatometric, dintre toate ceramicile de acest tip ce se produc în România. Curbele de dilatare termică ale ciobului silico-calcic și ale glazurilor s-au înregistrat cu un dilatometru tip Leitz. S-au studiat în paralel glazurile colorate cu concentrații progresive de pigment studiat și cele obișnuite albe sau transparente. Epruvetele s-au confecționat din amestecuri semiuscate de glazuri sub forma unor cilindri cu diametrul de 5 mm și lungimea de 50-53 mm. Ele s-au ars exact în aceleași condiții ca și placajele de faianță în cuptorul industrial, la temperatura de 980°C.

Figura 99 redă curbele pentru glazura colorată cu 10% pigment roz de zircon-fier și pentru glazura albă etalon în comparație cu dilatarea masei suport. Examinând datele caracteristice calculate, cuprinse în tabelul 40, se pot trage următoarele concluzii:

- adausul de pigment nu modifică sensibil dilatația termică a glazurii de bază;

- la conținuturi mici de pigment roz (sub 10%), concentrațiile curent utilizate sînt de ordinul $0,8-3\%$ schimbarea coefici-

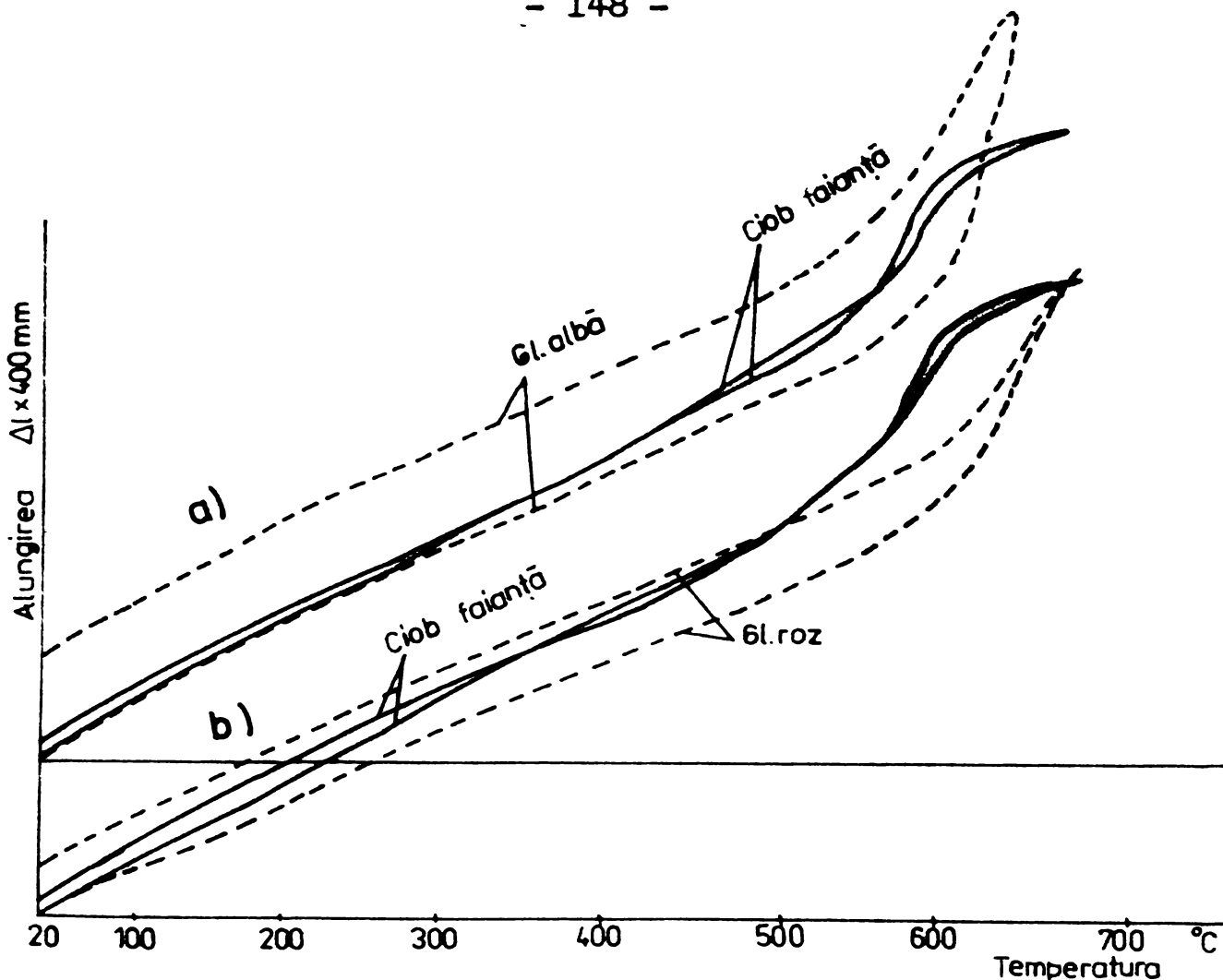


Fig.99. Dilatarea termică a glazurii roz în comparație cu cea a masei de faianță silico-calcică.

Tabelul 4o

Repartiția coeficienților de dilatare termică: ciob și glazură pentru faianță silico-calcică.

=====
 Coeficientul de dilatare termică ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
 =====

	încălzire		răcire	
	α_{20}^{100}	α_{20}^{400}	β_{100}^{20}	β_{400}^{20}
Masa (ciobul)	5,26	5,99	5,26	5,82
Glazura obișnuită (albă)	4,94	5,39	5,48	5,43
Glazura colorată cu 1o% pigment roz 19	5,06	5,31	5,14	5,52
Acord	o,2o	+ o,68	+ o,12	+ o,3o

=====

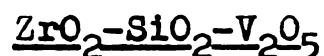
entului de dilatare termică este nesesizabilă prin metoda dilatometrică.

- adausul a 1o% pigment roz în glazura de bază, nu modifică temperatura dilatometrică de înmuiere a glazurii, deci nu impu-

ne nici o schimbare a parametrilor tehnologici ai regimului de ardere a produselor ceramice;

- se remarcă faptul că, prin scăderea coeficientului de dilatare termică a glazurii la răcirea sub 100°C , acordul ciob-glazură este îmbunătățit în cazul introducerii pigmentului roz cu structură de zircon.

2.8. Sinteza pigmentilor albaștri în sistemul



Cobaltul și, cu rare excepții cuprul, erau pînă nu demult, singurele elemente cu care se puteau obține pigmenti albaștri²⁰². Incepînd din anul 1948, cînd Seabright¹⁶ brevetează primul pigment, albaștri cu compoziția în sistemul $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ devin din ce în ce mai utilizați.

Cele mai importante sisteme utilizate la realizarea pigmentilor albaștri sînt²⁰³: Co-Al; Co-Si; Co-Cr; Co-Zn; Co-P; Co-Sn; Co-Al-Zn; Co-Al-Si; Co-Al-Cr; Co-Zn-Al-Si; Zr-V-Si și Cu. Oxidul de cobalt nu poate fi folosit singur din cauza instabilității lui față de atmosfera de ardere^{204,205}.

Una din cele mai stabile și frumoase culori ceramice se datorează aluminatului de cobalt $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ - cunoscut sub numele de albastrul de cobalt sau albastrul Thenard. El se obține la calcinarea amestecurilor de săruri sau oxid de cobalt și aluminiu, la temperaturi de $900\text{-}1300^{\circ}\text{C}$. Conform determinărilor roentgenografice produsul format are, mai degrabă, structura unui oxid mixt decît cea a unui spinel. Excesul de Al_2O_3 deschide culoarea.

În sistemul CoO-SiO_2 se obține un compus de culoare albastru închis, cu nuanțe violete (albastru Mazarin), silicatul de cobalt, tot așa de stabil ca și aluminatul.

Prin calcinarea compușilor de cobalt cu Al_2O_3 și SiO_2 se formează o serie mare de pigmenti albaștri în diverse nuanțe în funcție de raportul componentelor și temperaturile de ardere.

Introducerea manganului modifică nuanțele spre violet, adăugarea de nichel - spre gri-cenușiu; mici cantități de TiO_2 dau nuanțe albastru deschise-verzui, iar acidul boric și fosforic violete.

Cea mai mare capacitate de colorare o posedă amestecul eutectic de 42% Co_3O_4 , 20% Al_2O_3 și 38% SiO_2 . Pentru a obține cu-

lori mai curate se poate înlocui o parte a cobaltului cu oxid de calciu.

O colorație albastru intens o dau și silicații seriei wilhemit ($ZnO \cdot SiO_2$) la care o parte a oxidului de zinc este înlocuit cu oxid de cobalt. La calcinarea unor amestecuri ale acestor oxizi se obțin pigmenți ultramarin în care compusul colorat este ortosilicatul de cobalt $2CoO \cdot SiO_2$, mai puțin intens decât metasilicatul $CoO \cdot SiO_2$. Oxidul de zinc poate fi înlocuit parțial cu Na_2O , K_2O , CaO , SrO , BaO , obținându-se noi nuanțe²⁰⁶. Sistemul $CoO-ZnO-Al_2O_3$ a furnizat numeroase compoziții pentru obținerea pigmenților albaștri. El a fost studiat de Mellor²⁰⁷ iar rezultatele sînt ilustrate în figura 100. Cel mai frumos albastru din acest sistem este dat de compoziția: $CoO-40\%$; $ZnO-20\%$; $Al_2O_3-60\%$. Compozițiile

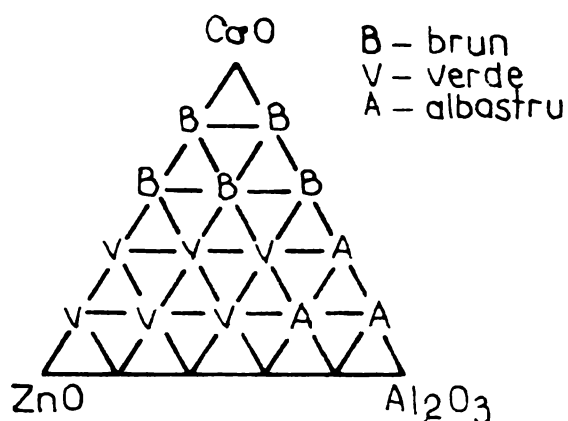


Fig.100. Albaștri de cobalt în sistemul $CoO-ZnO-Al_2O_3$.

Co-Zn sau cele cu conținut mic de Al_2O_3 au o culoare verzuie, cunoscută sub numele verde Rinman.

Pe bază de $Co-Al-Zn-Si$ s-a realizat așa-numitul "bleu de Sévres". El are compoziție și nuanță intermediară între aluminatul de cobalt și silicatul de cobalt. Pentru obținerea unor nuanțe albastru închis și violet se utilizează fosfatul de cobalt

$Co_3(PO_4)_2$ și arseniatul de cobalt $Co_3(AsO_4)_2$. Aluminatul de nichel și fosfatul de cupru, care au nuanțe curate de albastru deschis,

nu pot fi folosite ca pigmenți, deoarece sînt ușor descompuse de glazuri și frite. Un albastru cenușiu se poate obține din $NiO \cdot Al_2O_3$ în amestec cu $CoO \cdot Al_2O_3$.

Stanatul de cobalt $CoO \cdot SnO_2$ este un pigment de culoare albastru deschis, curat, cunoscut sub numele de albastru de staniu sau ceruleum. El se caracterizează printr-o mare putere de opacizare și prin lipsa nuanțării tipic violete a pigmentului de cobalt. Prin adăugarea de MgO la stanatul de cobalt se poate obține și o colorație albastru intens, pe bază de staniu²⁰³.

Pigmenții cu cobalt sînt stabili pînă la temperaturi de 1400°C și chiar mai sus. Ei își găsesc utilizare la colorarea masei, a glazurilor și angobelor, precum și în decorarea peste glazură și sub glazură. Pentru buna dezvoltare a culorilor albastre cu cobalt sînt potriviți fondanții cu plumb; în absența acestuia culorile sînt mai deschise și mai reci²⁰⁸.

O condiție importantă în utilizarea cu bune rezultate a culorilor cu cobalt este arderea lor în condiții de atmosferă neutră sau oxidantă. La arderea în condiții reducătoare există pericolul reducerii combinațiilor de cobalt, al metalizării acestora cu un aspect cu totul necorespunzător¹⁰.

Un alt inconvenient major al culorilor cu cobalt, care limitează utilizarea acestora în ceramica fină pentru construcții, este imposibilitatea obținerii unor culori pastel curate. Caracteristic pigmentilor de cobalt este tenta violacee-rozacee, care la diluții mari, impuse în prepararea unor glazuri deschise, duce la nuanțe murdare, nedefinite.

Oxidul de cupru colorează sticlele în albastru-verzui, la arderea în condiții oxidante. Utilizat ca pigment este instabil la temperaturi mai înalte, din care cauză nu a găsit utilizare. Fosfatul de cupru colorează glazurile și fritele lipsite de Al, B sau Ba în albastru turcoaz.

Inconveniente de ordin estetic precum și considerentele economice care fac din cobalt un material dirijat au impus căutarea altor posibilități de colorare în albastru, mai ales în cazul produselor de ceramică fină pentru construcții unde sînt deosebit de solicitate culcrile deschise.

Cercetările au fost încununete de succes și în 1948 Seabright¹⁶ brevetează primul pigment albastru, cu structura silicatului de zirconiu, incluzînd ca element cromofor vanadiul. Seabright a descoperit pigmenți albaștri și verzi constînd în principal din oxizi de zirconiu, de siliciu și de vanadiu, prezenți în proporții aproximative, cum sînt cele date în tabelul 41.

Tabelul 41

Conținutul de oxizi ai pigmentilor albaștri și verzi ¹⁶	
Oxidul	Conținutul (%)
ZrO ₂	35 la 80
SiO ₂	55 la 10
V ₂ O ₅	3 la 17

Brevetul evidențiază de asemenea importanța adăugării unui mineralizator, constând în esență din oxizi de sodiu, litiu și potasiu, în proporții moleculare echivalente de la 0,5 la 5%.

Cercetările ulterioare au dus la elucidarea unor numeroase aspecte în formarea acestui pigment.

2.8.1. Stabilirea compozițiilor pentru prepararea pigmentului albastru pe bază de zircon

Compozițiile luate în studiu pentru obținerea pigmentului albastru cu structură de zircon se înscriu în domeniul hașurat al diagramei ternare $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ (figura 101).

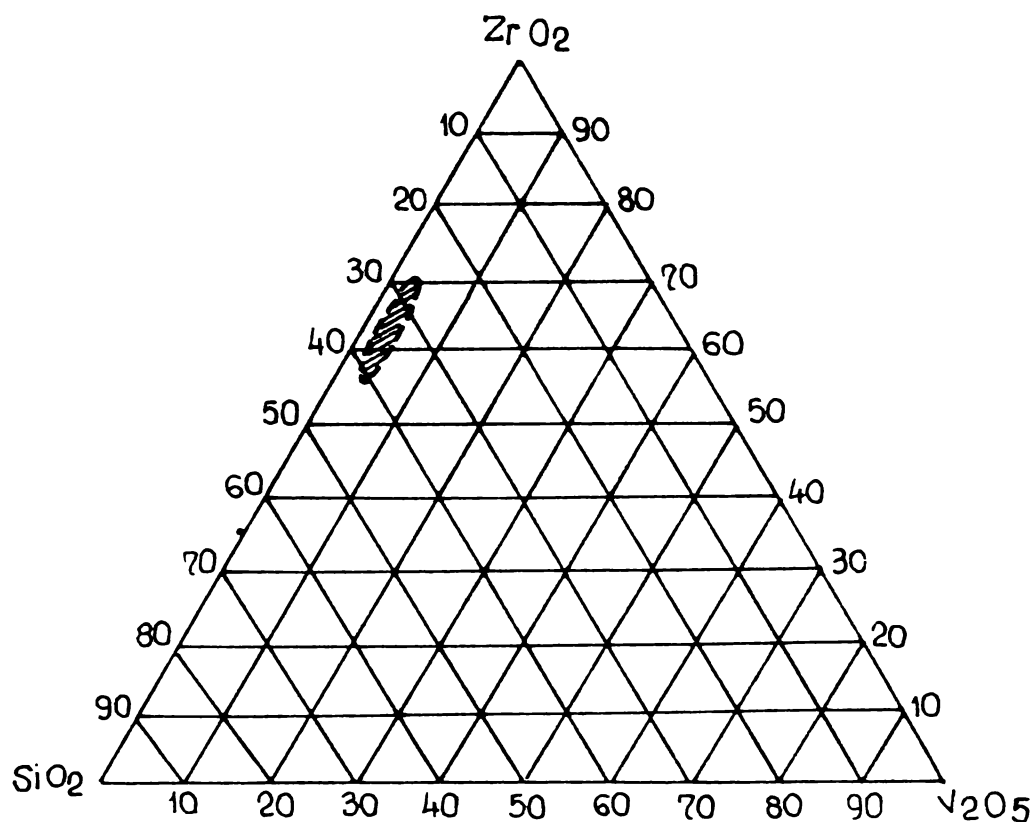


Fig.101. Locul compozițiilor studiate în diagrama ternară $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$.

Criteriile care au stat la baza alegerii compozițiilor au fost:

- un raport stoechiometric al oxizilor de bază ($1 \text{ ZrO}_2 : 1-1,1 \text{ SiO}_2$), eventual cu un mic exces de SiO_2 , pentru a se forma silicatul de zirconiu drept constituent major;

- ca variabile s-au luat conținutul în cromofor (pentoxidul de vanadiu) cuprins între 2 și 9%, precum și mineralizatorii asociați atât după natura anionilor (floruri, cloruri, sulfati

sau radicali organici) cît și după cea a cationilor (sodiu, potasiu, calciu, aluminiu etc.) în cantități de (5-15% gr). Adausuri mai mari de mineralizatori nu au efect pozitiv asupra formării culorii, funcționînd ca adevărați diluanți ai compusului de bază.

Compozițiile cele mai reprezentative selecționate sînt date în tabelul 42.

2.8.2. Modul de lucru

Materiile prime luate în lucru sînt date în tabelul 17. Comportarea termică a oxidului de vanadiu este ilustrată prin analiza termică prezentată în fig.102. După aspect, pentoxidul de vanadiu indigen-utilizat în sinteza industrială, prezintă un grad avansat de impurificare și o granulație grobă.

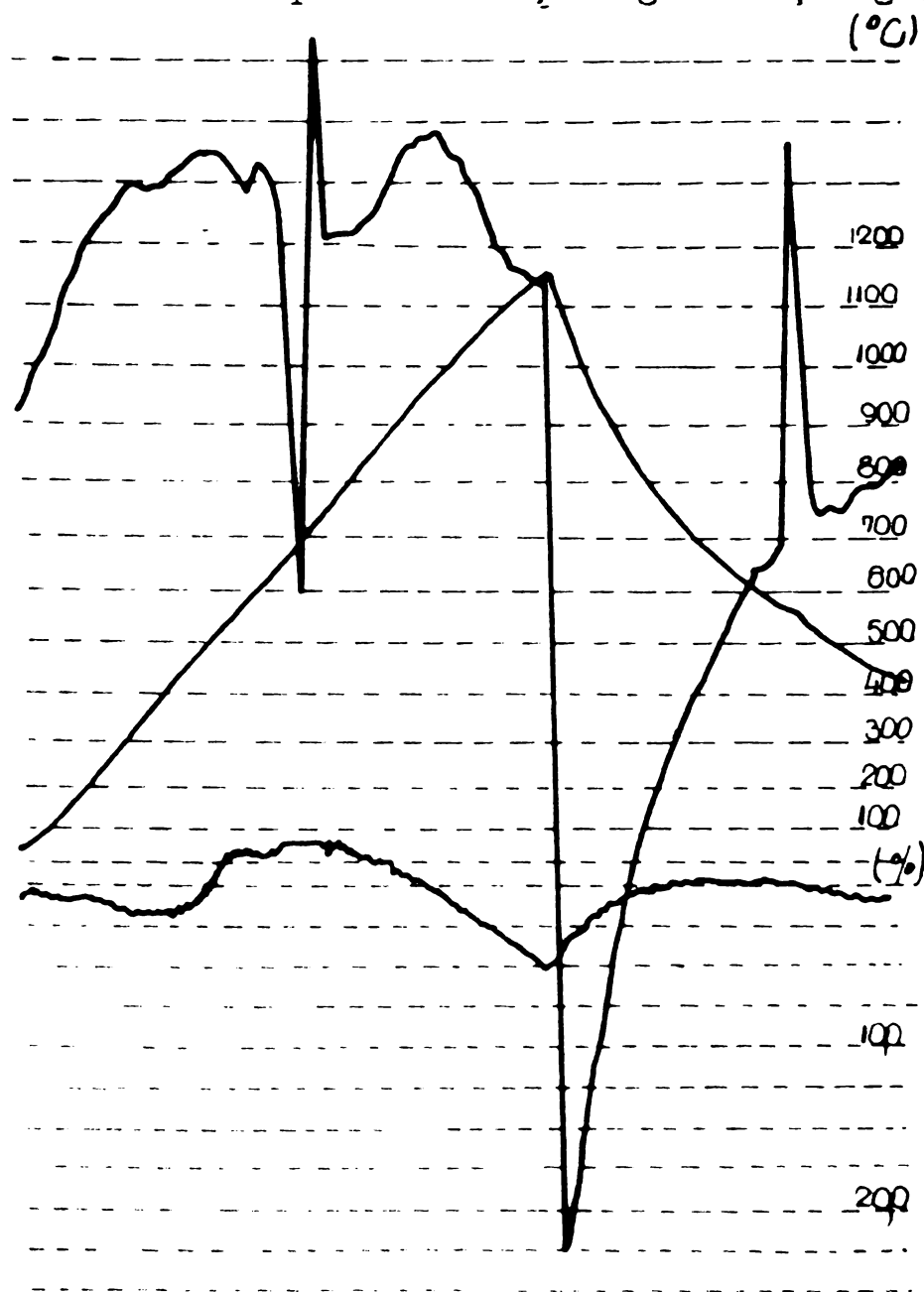


Fig.102. Analiza termică a pentoxidului de vanadiu indigen (puritate tehnică).

Se remarcă ușoare efecte exo- și endoterme la temperaturi inferioare celei de topire găsită la 680°C (teoretică 676°C) precum și o ușoară creștere în greutate ca urmare a oxidării unor impurități conținute. Culoarea este neuniformă, cu incluziuni negre cu aspect metalizat spre deosebire de cea portocaliu-brun a pentoxidului de vanadiu de puritate p.a. (proveniență Merck) utilizat în sintezele de laborator.

Granulația grosieră a pentoxidului de vanadiu indigen influențează negativ

asupra purității culorii și omogenității amestecului de materii prime și a produsului de reacție.

Din acest motiv sintezele la scară industrială au condus la rezultate cu ceva inferioare față de cele la scară de laborator.

Compozițiile studiate s-au pregătit respectând fazele cuprinse în schema generală de preparare a pigmentilor ceramici de tip zircon, dată în figura 41. Materiile prime s-au dozat precis apoi s-au omogenizat manual în mojar de porțelan, în mediu de alcool metilic pentru sintezele de laborator și în amestecătoare în "V" pentru sintezele industriale. În final, amestecurile de materii prime s-au trecut prin sita de 640 och/cm², pentru o omogenizare suplimentară și spargerea bulgărilor eventual formați. Sinteza pigmentilor s-a făcut în creuzete sau capsule refractare închise cu capac. Tratamentul termic s-a desfășurat în cuptorul electric cu bare de silită (pentru sintezele de laborator) și în cuptorul tunel tip "Drago", semimufat, încălzit cu gaz metan. Condițiile de tratament sînt menționate în tabelul 43.

Produsele de reacție au fost extrase din creuzete spălate cu apă caldă pînă la îndepărtarea completă a sărurilor solubile și apoi măcinate în mori de laborator din agat (pentru faza laborator) și în mori cu bile din porțelan superaluminos (pentru faza industrială) pînă la trecerea integrală prin sita 0063. Aprecierile vizuale asupra maselor sintetizate sînt date în tabelul 43.

Investigațiile impuse pentru caracterizarea compozițiilor optime s-au întreprins atît asupra maselor pulverulente ca atare cît și pe epruvete, preparate special, prin simularea condițiilor de utilizare.

2.8.3. Studiul condițiilor optime de sinteză ale pigmentului albastru

Indicații asupra parametrilor optimi de sinteză (temperatură și durată) s-au obținut cu ajutorul analizei termice a amestecurilor de reacție. Curba ATD pune în evidență, de exemplu pentru compoziția 12 - figura 103 - un larg efect exoterm care se declanșează la aproximativ 740°C și are un maxim la 853°C, domeniu de temperatură în care se petrece, probabil, cea mai importantă reacție, de formare a silicatulului de zirconiu. Incălzirea decurge pe fondul unei pierderi continue în greutate, petrecute cu viteză mai mare la temperaturi de peste 850°C, ca urmare a volatilizării

Tabelul 42

Compoziția amestecurilor pentru pigmentii albaștri studiați

Nr. Denumirea ma- crt. = teriei prime	Compoziția numărul															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
1. Bioxid de zirconiu	58,0	58,0	62,8	61,6	61,6	61,6	61,6	61,6	61,6	61,6	61,6	61,6	60	60	58	60
2. Bioxid de siliciu	29,0	29,0	31,1	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5	30	31,5	31,5	30	29	30	30
3. Pentoxid de vanadiu	4	4	5	4	4	4	4	4	4	5	4	4	4	4	4	4
4. Florură de sodiu	3	9	4	3	2	2	4	4	4	3	2	4,5	3	3	3	3
5. Clorură de sodiu	3	3	5	5	5	5	5	3	3	9	3	3	1	3	2	2
6. Azotat de sodiu			2													
7. Florosilicat de sodiu			2,1							4						
8. Clorură de amoniu	3				3				5		5	5				
9. Sulfat de sodiu				3	3	3	4	5	5		5	5				
10. Florură de calciu				5												
11. Florură dublă de aluminiu și sodiu													2	3		3
12. Metavanadat de amoniu			5				5		7		8,5					
13. Azotat bazic de bismut									13		13		1,5			
14. Molibdat de sodiu													3			1

Tabellul 43

Condiții de sinteză ale compozițiilor studiate

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Temperatura maximă, °C	1020	1020	1020	1020	1100	980	1000	1050	1000	1000	1020	1020	1020	950	1050
Durata palierului	4	4	4	4	4	4	2	2	2	2	2	4	4	4	4

Compoziția numărul

Temperatura maximă, °C

Durata palierului

Atmosfera de ardere

Aspect

Culoare

neutr.neutr.neutr.neutr.neutr.neutr.neutr.neutr.neutr.neutr.neutr.neutr.neutr.neutr.neutr.neutr.
 pră- pră- pră- pră- com- pră- com- pră- com- com- com- com- com- com- com- com- com- com-
 fos fos fos fos pact pact pact pact pact pact pact pact pact pact pact pact pact pact pact
 ușor sinto-
 sin- rizat
 teri-
 zat

albas-albas-albas-albas-albas-albas-albas-albas-albas-albas-albas-albas-albas-albas-albas-
 tru tru tru in tru tru tru tru tru tru tru tru tru tru tru tru tru tru tru tru tru tru
 des- in- puncte in- des- des- in- in- in- in- in- in- in- in- in- in- in- in- in- in- in- in-
 chis tens tens tens chis chis tens tens tens tens tens tens tens tens tens tens tens
 tens

mineralizatorilor și a vanadiului nelegat în rețea.

Concluziile analizei termice permit să se afirme că formarea silicaturii de zirconiu nu se evidențiază printr-un efect termic durt și brusc. Probabil că formarea și reordonarea rețelei cristaline a silicaturii de zirconiu are loc la temperaturi de 750-850°C. După această limită, compoziția nu mai prezintă efecte termice, deci se poate trage concluzia că ea s-a stabilizat devenind stabilă la creșteri ulterioare ale temperaturii.

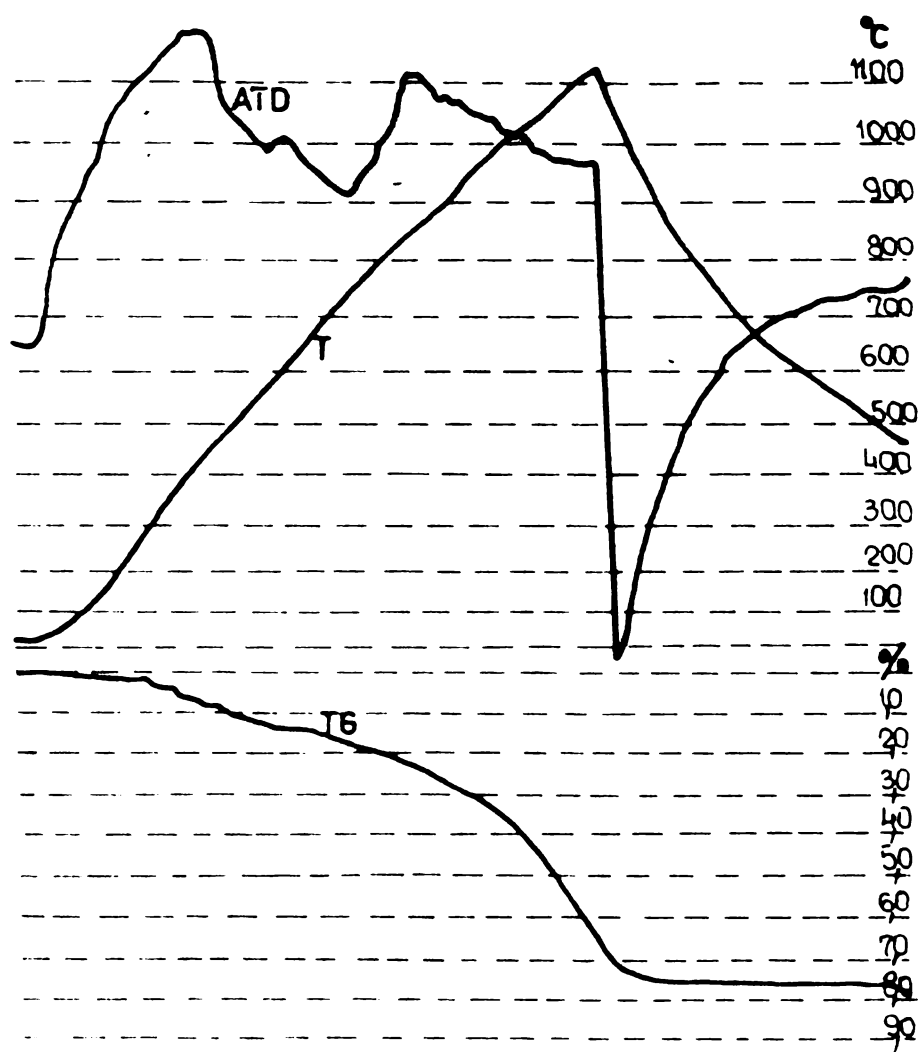


Fig.103. Analiza termică a compoziției 12.

2.8.4. Determinări roentgenostructurale

Pentru determinarea mai precisă a condițiilor optime de sinteză, compozițiile s-au tratat termic în cuptorul electric cu încălzire electrică, la temperaturi de 700, 800, 900 și 1000°C penți-

nute timp de o oră. Compozițiile obținute au fost examinate și apoi măcinate pînă la trecerea integrală prin sita de 0063, după care au fost supuse determinărilor roentgenostructurale. În general, masele calcinate la temperatura de 700°C aveau culoarea alb-gălbuie și consistența prăfoasă. Tratamentul termic la 800°C a avut ca urmare obținerea unor mase mai sinterizate în care pe un fond alb-gălbui se găseau distribuite, aproape uniform, zone colorate în albastru deschis. La 900°C compozițiile erau complet și uniform albastre. Masele calcinate la 1000° se deosebeau de cele la 900°C doar prin compactitatea mai ridicată a primelor, culoarea nediferind, în general.

Roentgenogramele indică că masele tratate termic la 700°C sînt un amestec al celor două materii prime principale: bioxidul de zirconiu și bioxidul de siliciu. Nu s-a pus în evidență nici un fel de reacție între acestea.

La 800°C roentgenogramele indică prezența, într-o anumită cantitate, diferențiată în funcție de mineralizatorii conținuți, a silicatului de zirconiu, alături de cantități apreciabile de constituenți nereacționați (bioxid de zirconiu și bioxid de siliciu). Masele tratate termic la 900°C nu mai conțin decît cantități ne semnificative de bioxid de zirconiu și bioxid de siliciu, în timp ce faza majoră este silicatul de zirconiu. La 1000°C roentgenogramele nu mai arată, pentru nici una din compoziții, prezența bioxidurilor inițiale. Roentgenogramele caracteristice sînt reprezentate în figura 104.

Rolul mineralizatorilor este deosebit de important în ceea ce privește temperatura de sinteză a pigmentilor albaștri și cantitatea de vanadiu inclusă în rețea. În urma unor experimentări de laborator²³, lucrînd în condiții perfect analoage, în compoziția dată ca optimă²⁰⁹ s-au obținut culori cu tonuri modificate, în funcție de mineralizatorul adăugat:

Compoziția de bază a fost următoarea:

$ZrO_2 = 58\%$

$SiO_2 = 29\%$

$V_2O_5 = 4\%$

florură dublă de Li și Na = 9%

În locul florurii duble s-a introdus pe rînd: acid fluorhidric, fluorură de litiu, de sodiu, potasiu, amoniu și un amestec echimolecular de fluorură de litiu și sodiu. Materiile prime au

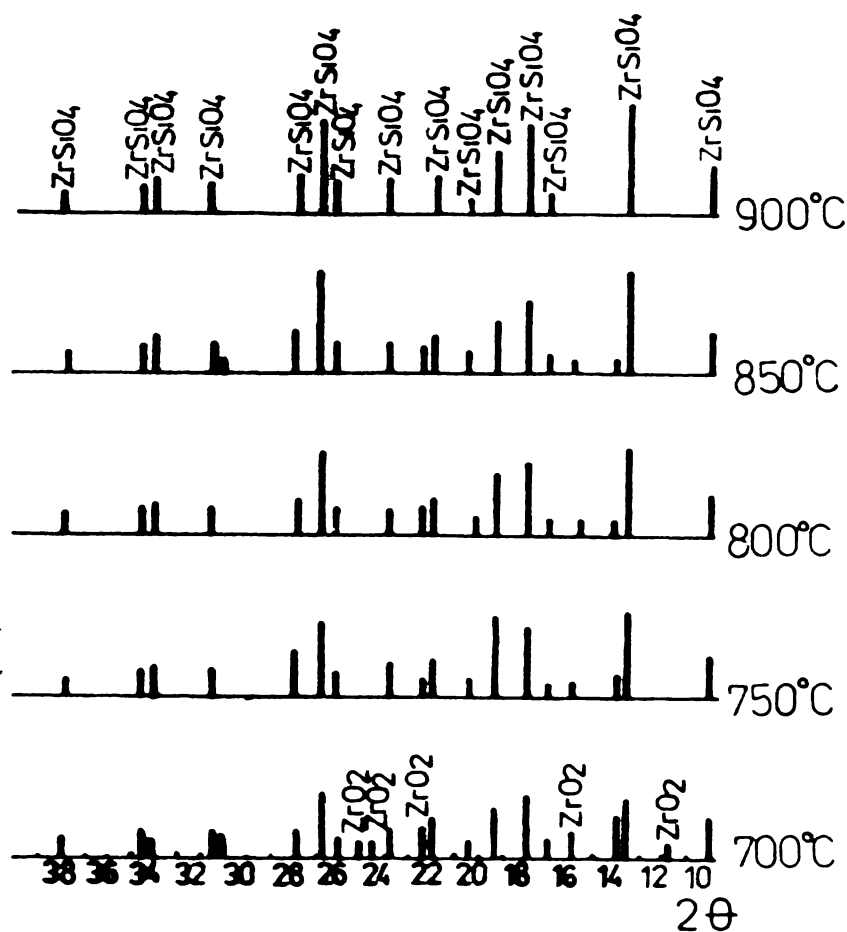


Fig.104. Roentgenogramele compoziției 12 în funcție de temperatura de tratament termic menținută timp de o oră.

fost toate pure. Tratamentul termic s-a desfășurat la temperaturile de 800, 900 și 1000°C. Culorile obținute sînt date în tabelul 44.²³

S-a constatat că cea mai eficace variantă este amestecul a două floruri (amestecul 1) care a reacționat complet la 800°C. Efectul sodiului și potasiului drept cation în floruri este similar în ceea ce privește culoarea dar sodiul este cu ceva mai activ. Grupa NH_4^+ are și un efect de modificare a culorii, deși sinteza se produce la temperaturi mai reduse (900°C); culoarea obținută are un ton mai gri. Reprezentînd grafic eficiența mineralizatorilor cu cationi monovalenți, măsurată prin intensitatea liniei fundamentale a silicatulului de zirconiu (figura 105) se evidențiază eficiența sporită a amestecului de două floruri, față de sintezele petrecute în prezența unei singure combinații a florului.

Tabelul 44

Influența mineralizatorilor asupra culorii produsului de sinteză $ZrO_2-SiO_2-V_2O_5$.

Nr. crt.	Mineralizatorul	Culoarea, la temperatura de calcinare		
		800°C	900°C	1000°C
1.	LiF + NaF	albastru deschis-curat	albastru deschis curat	albastru deschis curat
2.	LiF	galben-verzui deschis	albastru-verzui deschis	turcoaz-murdar
3.	NaF	alb-gălbui	alb-gălbui cu puncte albastre	albastru deschis curat
4.	KF	alb-gălbui	alb-gălbui cu puncte albastre	albastru deschis curat
5.	NH ₄ F	galben-închis brun	albastru gri deschis	albastru gri deschis

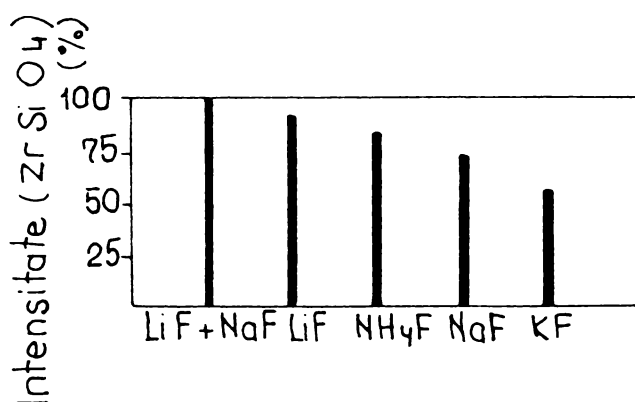


Fig. 105. Intensitatea liniei fundamentale a silicatului de zirconiu, format în prezența diferiților mineralizatori.

Concluziile analizei roentgenostructurale se pot rezuma astfel:

- Bioxidul de siliciu și bioxidul de zirconiu pot reacționa între ei, atunci când sînt prezenți mineralizatorii menționați, la temperaturi relativ reduse de 750-850°C;

- Produsul de reacție sintetizat la temperaturi de peste 900°C este silicatul de zirconiu, în spectrul de difracție al ra-

zelor X se evidențiază în produsele de reacție, resturi ale pentoxidului de vanadiu, deși cantitățile introduse în compoziție și cu atât mai mult cele rămase după doparea rețelei cristaline a silicatulului de zirconiu, sînt foarte reduse;

-Produsele de reacție sintetizate la temperaturi de peste 900°C din bioxid de zirconiu și bioxid de siliciu, în prezența oxidului de vanadiu și a mineralizatorilor sînt, toate, mai mult sau mai puțin intens colorate în albastru;

- Parametrii sintezei industriale au putut fi stabiliți (pentru compozițiile optime) ca fiind o durată de o oră la temperaturi de $950-980^{\circ}\text{C}$, pentru o reacție completă în cuptoarele industriale;

- Mineralizatorii cei mai eficace au fost găsiți, în condițiile materiilor prime care au fost la dispoziție și a tehnologiei alese, ca fiind asocierea fluorului de sodiu cu clorura de sodiu.

2.8.5. Studii asupra proprietăților produsilor de sinteză din sistemul $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$

2.8.5.1. Consistența produsului sintetizat la 950°C timp de o oră este, macroscopic, compactă totuși încă friabilă. Această consistență asigură din punct de vedere tehnologic, o extracție relativ ușoară a pigmentului fabricat din casetele refractare.

2.8.5.2. Densitatea produsilor de reacție a fost determinată prin metoda picnometrului și ea a fost găsită ca fiind cuprinsă între 4,25 și 4,40.

2.8.5.3. Compoziția granulometrică optimă a produsilor macinați este reprezentată în figura 106. Se constată că majoritatea particulelor trebuie să aibă diametrul mediu echivalent cuprins între 2,5 și 8 microni. Particule mai fine tind să se solubilizeze în fondanți, particule mai grosiere au o putere redusă de colorare.

2.8.5.4. Structura: Produsul de reacție măcinat și spălat conține, ca unică fază cristalină, silicatul de zirconiu. Spectrul de difracție al razelor X (figura 107) înregistrează toate reflexele caracteristice silicatulului de zirconiu (2θ de $20,1$; $26,95$; $33,80$; $35,85^{\circ}$).

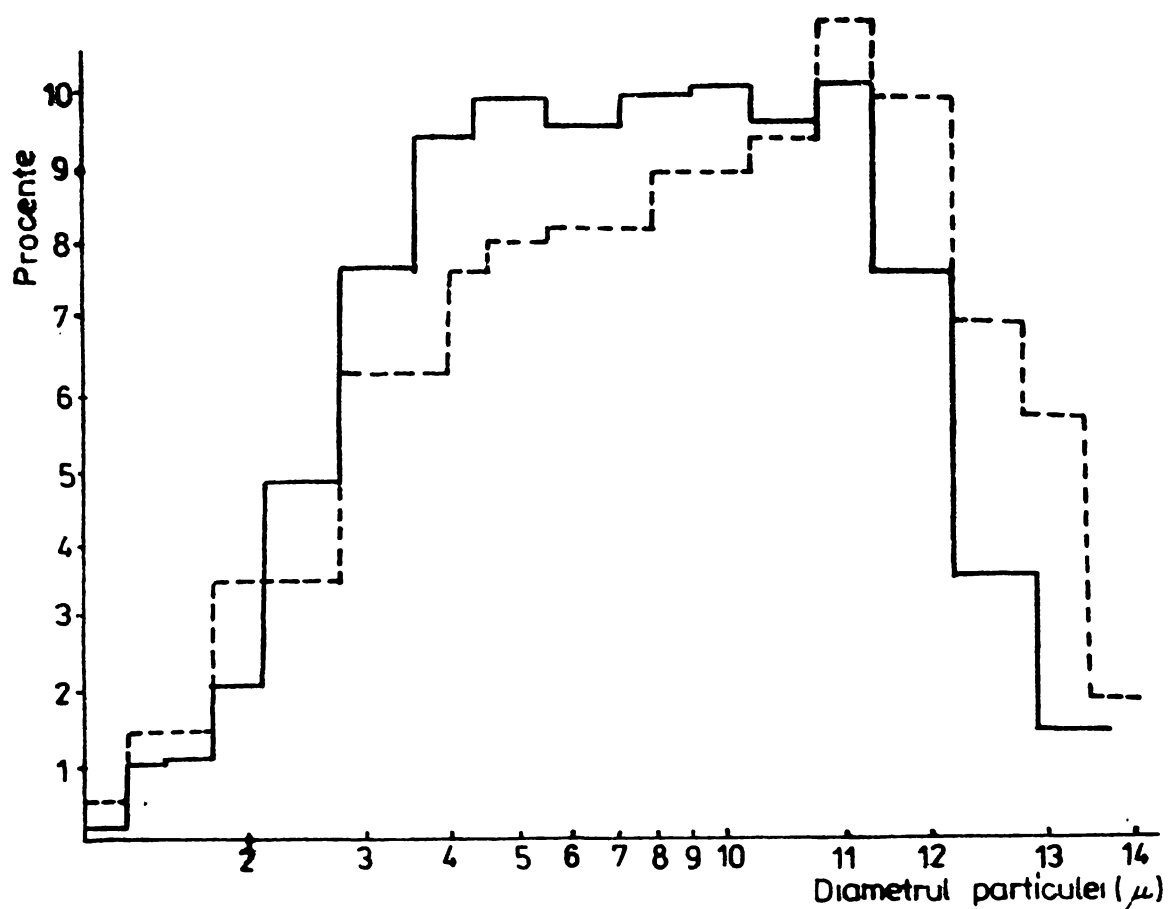


Fig.106. Compoziția granulometrică a pigmentilor albaștri.

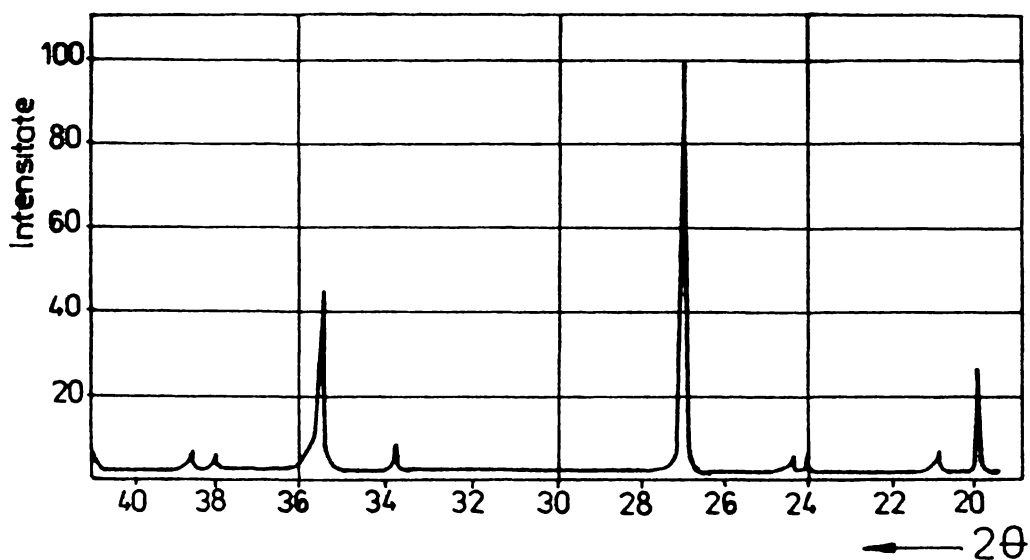


Fig.107. Roentgenograma pigmentului albastru, compoziția 12.

Spectrul în infraroșu confirmă prezența aceluiași mineral sintetic - zirconul - ca produs de reacție (figura 108), datorită benzilor caracteristice apărute la 615, 900 și 1020 cm^{-1} .

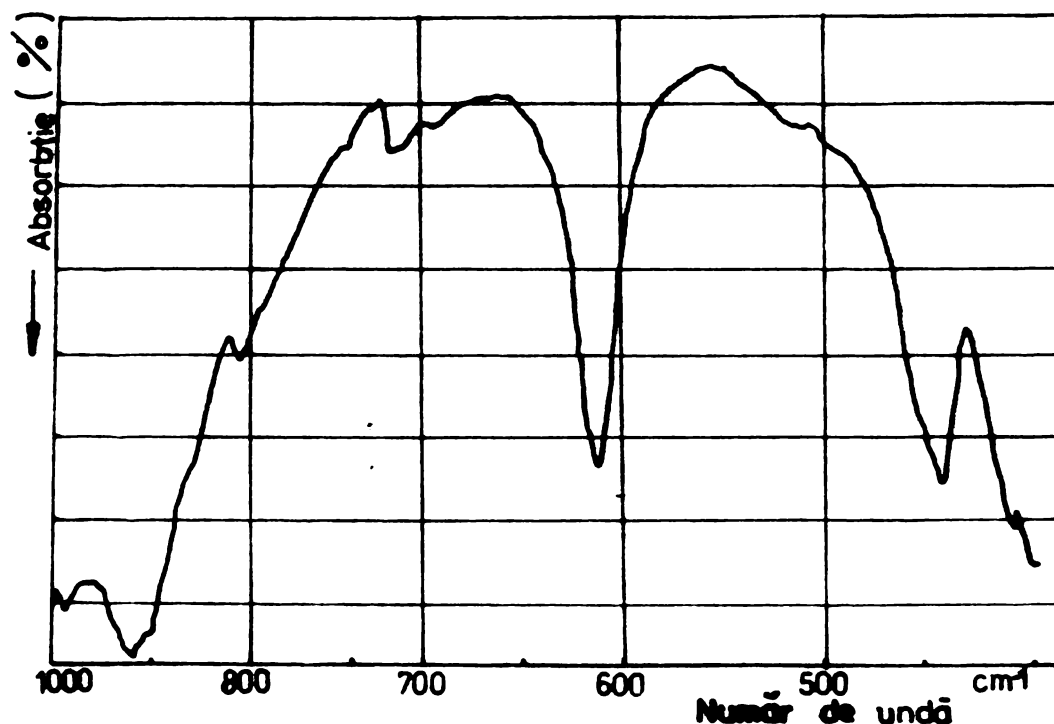


Fig.108. Spectrul de absorbție IR pentru pigmentul albastru.

2.4.8.5. Culoarea. Aprecierea culorii produselor de reacție s-a făcut prin comparare vizuală luând drept termeni de comparație pigmentul din import.

Determinarea culorii s-a făcut cu ajutorul colorimetrului MOMCOLOR, atât pentru compozițiile ca atare, cât și pentru glazuri colorate cu aceștia.

Culoarea pudrelor de pigmenți s-a determinat pe pastile presate fără liant, cu diametrul de 2 cm. Cu ajutorul colorimetrului s-au citit componentele roșu, verde și albastru și s-au calculat indicii de cromaticitate și strălucire. După reprezentarea în diagrama de cromaticitate (figura 109) s-a determinat lungimea de undă caracteristică. Pentru toate compozițiile alcătuite, punctele reprezentative se află în câmpul culorilor albastre, iar lungimea de undă este cuprinsă între 484 și între 486 nm. Cele mai bune compoziții s-au dovedit a fi 10, 12 și 13.

Totuși selectarea compozițiilor celor mai corespunzătoare drept pigment ceramic s-a făcut pe baza criteriului de colorare a unei glazuri pentru placaje de faianță. Pentru control s-au simulat condițiile de utilizare. Formula molară a fritei care a stat

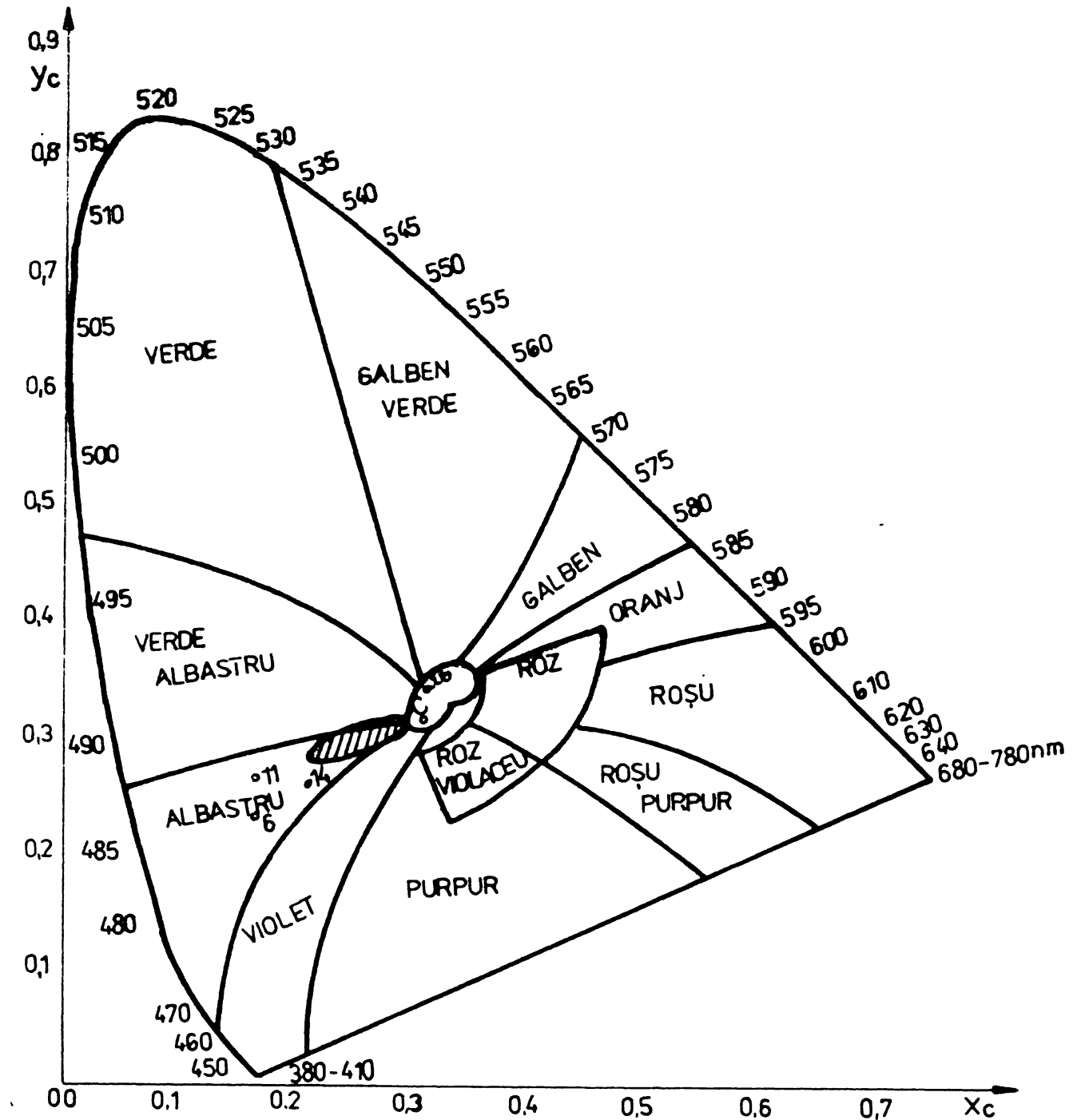


Fig.109. Reprezentarea pigmentilor și glazurilor albastre.

la baza glazurii este dată în tabelul 28, împreună cu rețeta glazurii preparate. În acest scop s-au preparat epruvete speciale. Glazura s-a obținut prin măcinarea celor trei componente (frită, caolin Harghita și pigment) în mori cu bile de porțelan, pe cale umedă, la un raport material : bile : apă de 1:1:0,6 timp de o oră.

Glazurile s-au corectat astfel încât suspensiile apoase au ajuns, toate la următorii parametri:

- densitate - 1680 g/l;
- timp de curgere - 10-12 " (prin duza Ø 4,2 mm)
- reziduu pe sita 0063 - 0,2%

Glazurile s-au aplicat pe eşantioane din plăci de faianță biscuit silico-calcică, prin pulverizarea cu aerograful, pînă la realizarea unui depozit de aproximativ 0,8 mm grosime de strat. Glazurile s-au ars în cuptorul industrial cu gaz, pe diagrama normală de ardere a faianței, cu durată totală de 24 ore și palierul la 960-980°C, timp de 20 minute. Culorile obținute s-au determinat cu ajutorul colorimetrului MOMCOLOR. Caracteristicile culorilor obținute sînt date în tabelul 45. Reprezentarea grafică a condus

Tabelul 45

Caracteristicile culorilor pentru principalele compoziții sintetizate.

Nr. compoziției	Caracteristica culorii		
	Indicii de cromaticitate		Strălucirea
	X	Y	Z
2	0,2817	0,2993	73,72
3	0,2856	0,2976	68,20
4	0,2803	0,2964	68,54
6	0,2811	0,2990	67,12
10	0,2806	0,2982	66,85
11	0,2803	0,2954	68,34
12	0,2822	0,3006	66,27
13	0,2803	0,3006	66,48
15	0,2800	0,2954	67,82

la concluzia că rezultatele obținute sînt relativ apropiate între ele. Punctele reprezentative se plasează în diagrama de cromaticitate în domeniul hașurat, în cîmpul culorilor albastre, dar sînt prea apropiate între ele pentru ca la scara luată să se poată diferenția. Lungimea de undă caracteristică a glazurilor colorate obținute este cuprinsă între 483 și 485 nm.

Determinările spectrelor de reflexie au servit deasemenea la controlul și aprecierea culorilor pigmentilor realizați. Figura 110 reprezintă spectrul pentru compoziția 12. Panta bruscă a curbei, precum și reflexia înaltă, în domeniul caracteristic cu-

lorilor albastre sînt un indiciu asupra calității deosebite a pigmentilor sintetizați.

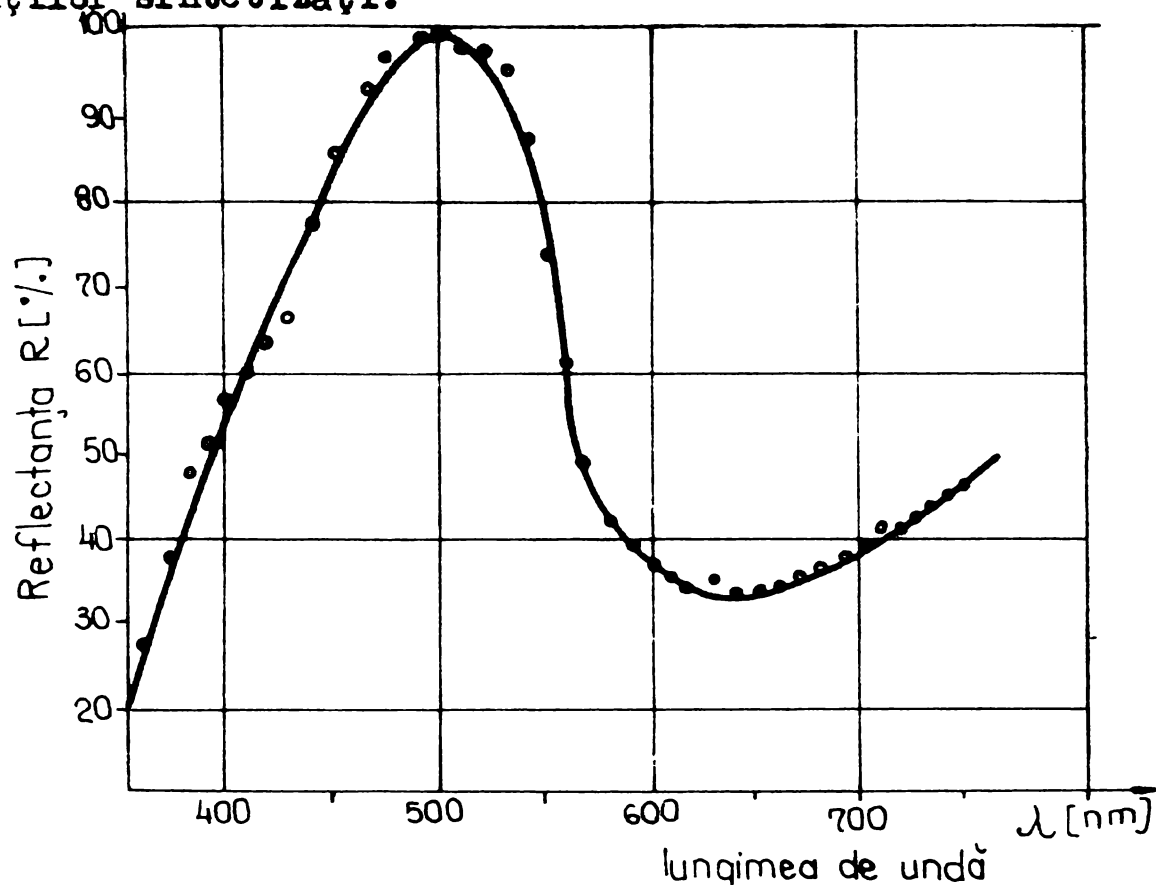


Fig.110. Spectrul de reflexie al compoziției 12
(4% în glazura pentru plăci faianță).

Concluziile ce se desprind în urma determinărilor acestei caracteristici tehnologice de bază și anume a proprietăților de colorare sînt următoarele:

- s-au obținut culori albastre suficient de intense, dintre care unele perfect similare celei furnizate de către pigmentul din import pentru produsele de ceramică fină, în general, și pentru cele de construcții în special;

- mineralizatorii complecși, realizați prin asocierea a două sau trei substanțe sînt mult mai eficace față de efectul uneia singure o are amestecul de fluoruri.

- acțiunea cea mai energică atît asupra sintezei silicatlui de zirconiu cît și asupra fixării vanadiului în rețeaua acestuia în timpul formării lui;

- un conținut de pentoxid de vanadiu mai mare decît 4% este nerecomandabil, deoarece nu furnizează culori mai închise; în plus se îndepărtează la spălarea finală foarte dificil;

- experimentările nu au pus în evidență un efect pozitiv al mineralizatorilor recomandați de brevetele mai recente.

2.8.5.6. Interacțiunea pigment-fondant

S-au supus investigațiilor secțiuni subțiri, lustruite, din eșantioane de plăci de faianță glazurate colorate cu pigmentul 12. Figura 111 prezintă imaginea unei secțiuni subțiri de



Fig.111. Distribuția punctiformă de pigment 12 într-o glazură microcristalină (55 x).

glazură în care sînt distribuite aproape uniform aglomerări de microcristale albastre. La N^+ se observă rare fragmente cristaline anizotrope care depășesc 0,004 mm.

Secțiuni lustruite, foarte subțiri, transversale prin ciob și glazură, s-au examinat cu ajutorul microsondei electronice tip JEOL-JXA-50 A. S-a realizat o analiză calitativă, în puncte. La baleiajul după o direcție perpendiculară pe interfața ciob-glazură, s-a obținut un profil de intensitate al radiației X caracteristice, care redă variația elementului chimic după direcția considerată. Glazura depusă a fost colorată cu 10% pigment albastru 12.

Glazura se distinge net de ciob prin caracterul mult mai omogen al glazurii în comparație cu al ciobului suport; Pentru toate elementele cu excepția zirconului și a vanadiului, distribuția este mult mai neregulată în ciob, datorită caracterului cristalin, multifazic al acestuia. Singura fază prezentă în glazură este silicatul de zirconiu.

Pentru evidențierea cristalelor de silicat de zirconiu - vanadiu, se redă distribuția celor două elemente specifice, a zirconului și a vanadiului (Fig.112).

Fig.112 a prezintă variația de profil a zirconului care apare exclusiv în glazură, sub forma unor concentrate individualizate de silicat de zirconiu. Din comparația Fig.112 a care pre-

zintă variația de profil a zirconului și fig.112 b care redă distribuția pe profil a vanadiului se constată o identitate a locației celor două elemente, care merge până la suprapunerea domeniilor existente ale celor două elemente.

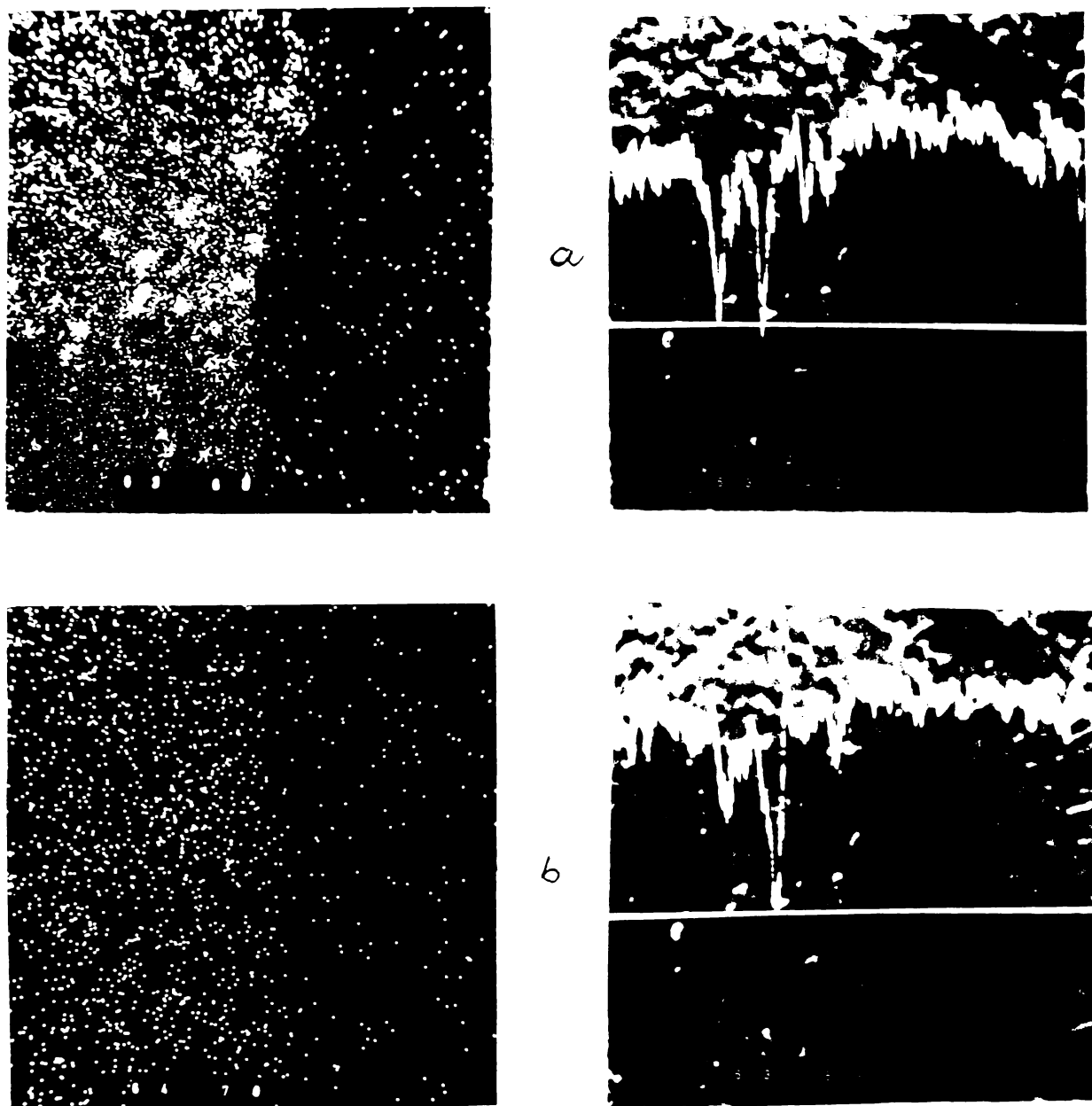


Fig.112. Distribuția zirconului (a) și a vanadiului (b) în stratul de glazură colorată cu compoziția 12.

Microfotografiile obținute prin electronmicroscopie cu baleiaj asupra unor eșantioane preparate din compozițiile studiate și fondant (crud-destinat glazurilor pentru porțelan sanitar și fritat-destinat glazurilor pentru plăci faianță), neatacate și atacate de acid fluorhidric și metalizate, evidențiază microtextura suprafețelor și forma unor cristale de pigment (fig.113,114).

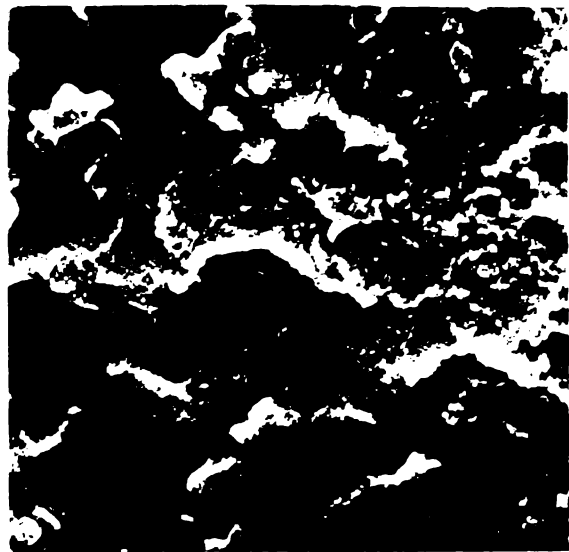


Fig.113. Imaginea electronmicroscopică: compoziție 12 în glazura pentru porțelan sanitar (x 1200)

Fig.114. Imagine electronmicroscopică a compoziției 12 în glazura de faianță (x 10.000).

Se remarcă distribuția absolut omogenă a zirconului în masa glazurii.

Indicații mai precise asupra eventualelor interacțiuni dintre pigmenți și fondanții folosiți s-au obținut prin examinarea unor eșantioane glazurate în baleiaj mecanic utilizând microanalizorul electronic JEOL-JXA-50 A. Proba s-a deplasat lent sub fasciculul de electroni și s-a înregistrat simultan intensitatea emisiei R_x a zirconului. Diagrama de baleiaj mecanic (fig.115) arată efectiv absența unei interacțiuni între granulele de pigment (prob macinat) și fondantul topit, zona de difuzie în glazură fiind sub 10μ .

Pentru completarea acestor date s-au studiat spectrele de reflexie difuză a compozițiilor studiate, dispersate în fondantul pentru porțelan sanitar, tratate termic la 1250°C , în comparație cu spectrele de reflexie ale acelorași compoziții omogenizate în pudre albe și netratate termic. Eșantioanele din urma s-au obținut prin omogenizarea pe cale uscată a 5% compoziție sintetizată în pudră de cuarț. S-a utilizat un reflectometru JEOL-1010. După cum rezultă din spectrele prezentate în fig.116, tratamentul

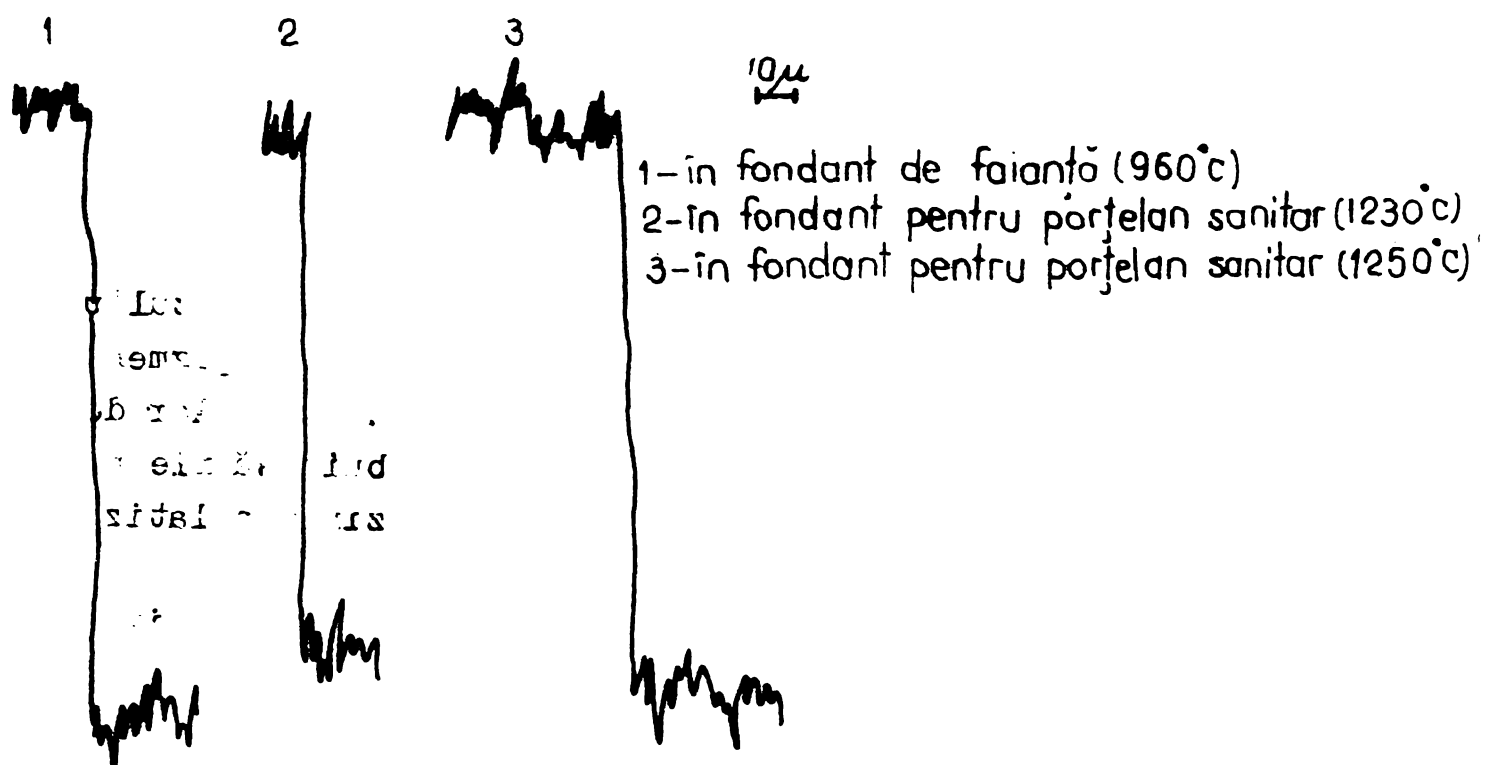


Fig.115. Variația intensității liniei $L\alpha$ a Zr în sistem de baleiaj mecanic.

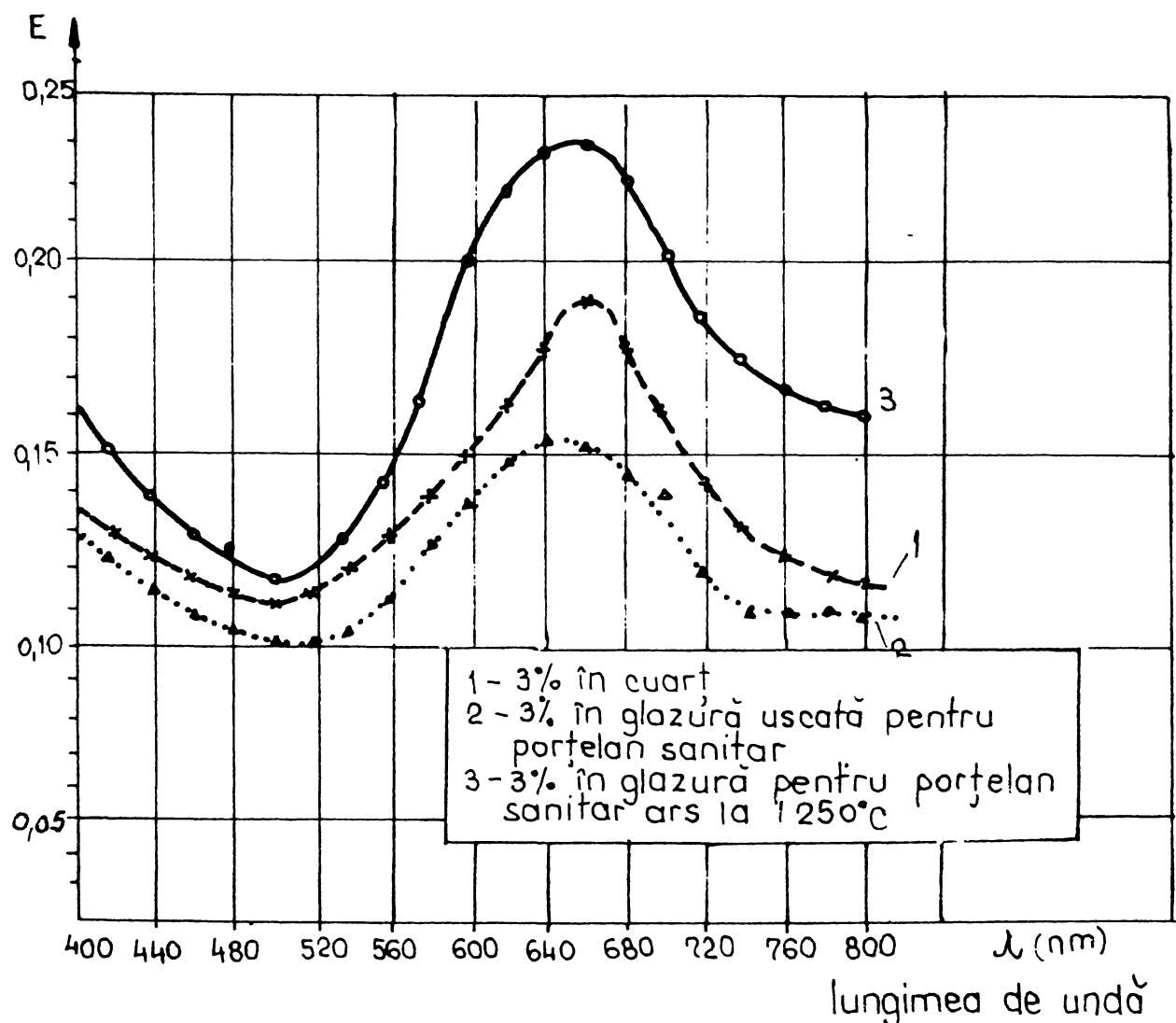


Fig.116. Spectrele de reflexie ale unor compoziții cu adaus de pigment 12.

termic nu influențează alura curbelor spectrale.

Aceasta întărește concluzia cu privire la absența interacțiunii între pigment și fondant. Diferența între reflectanțele absolute ale probelor tratate și netratate termic se datorește diferenței gradului de alb a matricei neabsorbante. În cazul unei interacțiuni care ar fi dus la dizolvarea parțială a pigmentului în fondant, deci la distrugerea sau dispersarea centrilor de culoare, reflectanța probelor tratate termic trebuie să fie mai mare decât la cele netratate, iar curbele să prezinte aplatizare deplasare a maximului de absorbție.

Comparând spectrele maselor conținând pigmenți diferiți, se observă că în domeniul maximului de absorbție, curbele sînt practic identice, confirmînd prin aceasta concluzia asupra calității deosebite a compoziției.

2.8.5.7. Stabilitatea pigmentului albastru la temperaturi ridicate

Stabilitatea compozițiilor sintetizate în sistemul $ZrO_2-SiO_2-V_2O_5$ s-a apreciat urmărind comportarea termică prin determinări ATD-ATG.

Rezultatele analizei termice sînt prezentate în fig.117. Curbele s-au înregistrat cu un derivatograf tip MOM-Paulik-Erdely. Curba ATD indică lipsa oricăror efecte termice importante. Astfel, pînă la temperatura de $1200^{\circ}C$ nu se evidențiază nici un fel de modificare în comportarea termică a compoziției 12.

Curba ATG are o evoluție ușor descendentă, datorită unor slabe pierderi în greutate, odată cu creșterea temperaturii. Pierderile se datorează volatilizării unor urme de săruri introduse ca mineralizatori, incomplet îndepărtate după procesul de sinteză precum și a pierderilor în vanadiu. Ele se ridică la 1,35% și fiind reduse și treptate nu afectează negativ calitatea pigmentilor și nu provoacă defecte glazurile în care sînt utilizați aceștia.

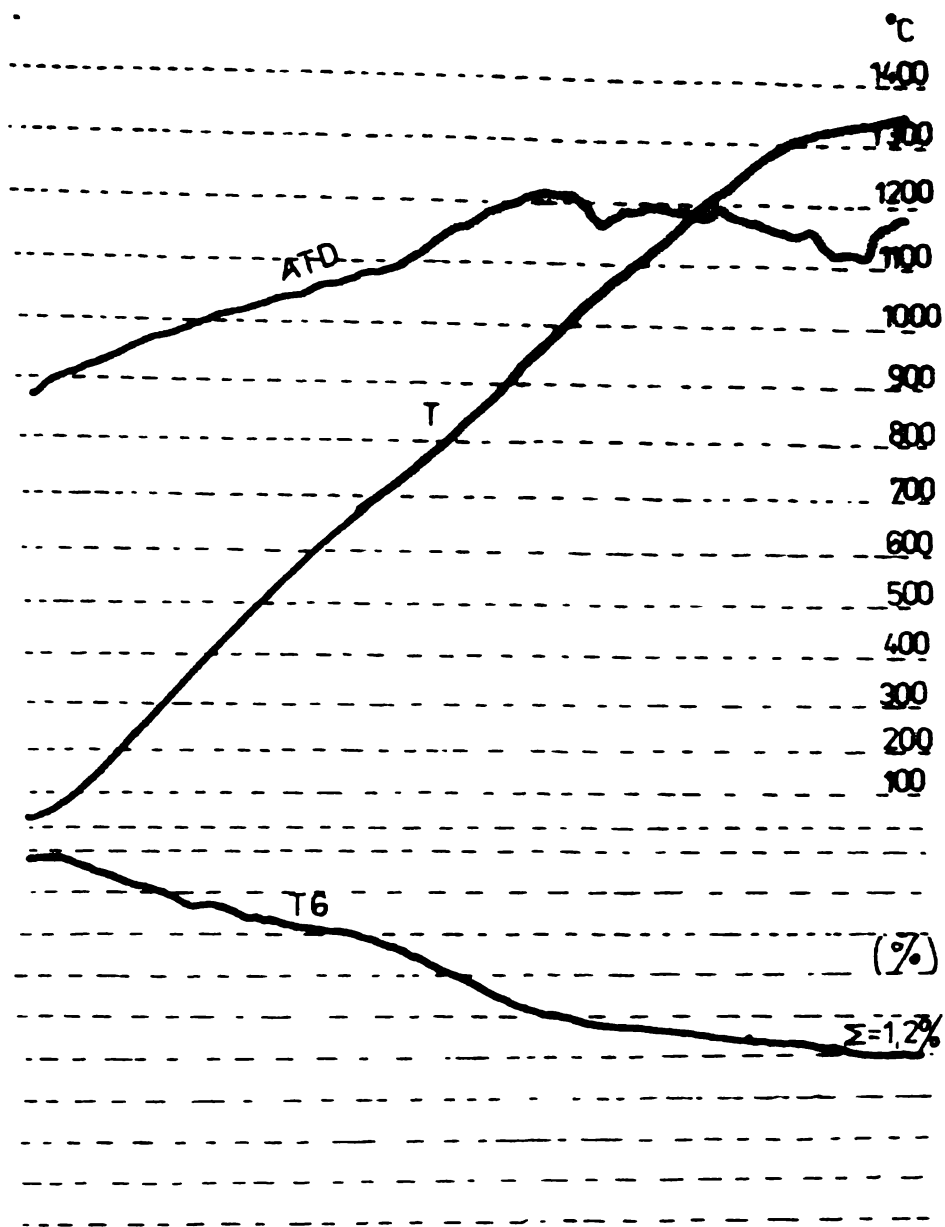


Fig.117. Comportarea la încălzire a compoziției 12.

2.8.5.8. Influența adausului de pigment albastru zircon-vanadiu asupra dilatării termice a glazurii

Figura 118 a redă curbele pentru glazura colorată cu 10% pigment zirconic albastru (un procent superior celui curent utilizat) și pentru glazura albă etalon, în comparație cu dilatarea masei suport de faianță silico-calcică, prezentată în fig.118 b.

Examinînd datele caracteristice calculate cuprinse în tabelul 46, se pot trage următoarele concluzii:

- adausul de pigment nu modifică în măsură sensibilă dilatația termică a glazurii de bază;
- prin adausul a 10% pigment albastru se observă o ușoară scădere a coeficientului de dilatare al glazurii, la răcirea sub

100°C, ceea ce are un efect pozitiv asupra acordului glazură-ciob;

- adausul a 10% pigment albastru în glazura de bază nu modifică temperatura de înmuiere dilatometrică a glazurii, adică nu are nicio influență asupra intervalului de ardere a glazurii și în consecință, nu impune nici o schimbare în regimul termic al cuptoarelor industriale;

- adausuri mai mici de pigment ceramic au efecte din ce în ce mai reduse.

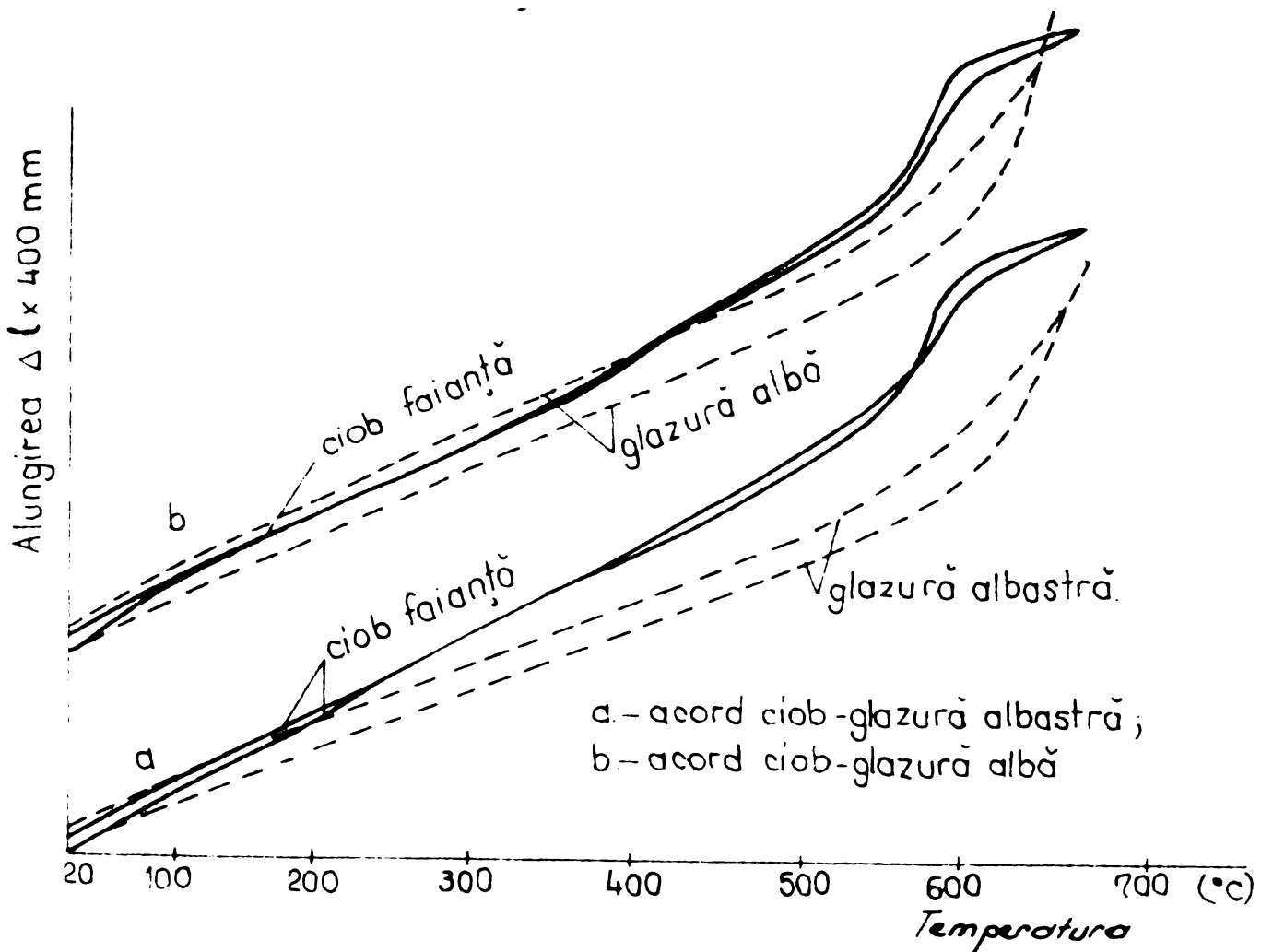


Fig.118. Dilatarea termică a glazurii albe și colorate cu 10% pigment albastru.

Tabelul 46

Repartiția coeficienților de dilatare a masei și glazurilor pentru faianță silico-calciică.

=====			
		Coeficientul dilatare termică	
	$\alpha \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	α_{20}^{100}	α_{20}^{400}
	încălzire	5,26	5,99
	$\beta \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	β_{100}^{20}	β_{400}^{20}
	răcire	5,26	5,82
glazura- rea albă obișnui- tă	$\alpha \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	α_{20}^{100}	α_{20}^{400}
	încălzire	4,94	5,39
	$\beta \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	β_{100}^{20}	β_{400}^{20}
	răcire	5,48	5,43
glazură albastră	$\alpha \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	α_{20}^{100}	α_{20}^{400}
	încălzire	4,43	5,38
	$\beta \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	β_{100}^{20}	β_{400}^{20}
	răcire	5,26	5,64
acord	răcire	β_{100}^{20}	β_{400}^{20}
	ciob	5,26	5,82
	glazură albă	5,48	5,43
	$\Delta\beta_a$	-0,22	+0,39
	glazură albastră	5,26	5,64
	$\Delta\beta_b$	0	+0,18
=====			

2.9. Sinteze de noi pigmenți în sistemul $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ cu adausul a diferiți cromofori

Conform principiului de formare a pigmenților cu structură de zircon, în rețeaua de bază a silicatului de zirconiu se include izomorf, odată cu formarea lui, diferite elemente colorante¹⁶, de preferință elementul cromofor înlocuiește izomorf ionul de zirconiu⁹¹.

Elementele: vanadiu, fier și praseodim sînt curent folosite de marii producători de culori ceramice. Sînt cunoscute^{16c} încercările de diversificare a gamei coloristice, prin utilizarea altor agenți cromofori.

La prima vedere s-ar părea că diversificarea gamei coloristice nu pune probleme deosebite. Teoretic, un număr relativ mare de ioni ai metalelor tranziționale îndeplinesc condițiile de substituție izomorfă a ionului de zirconiu sau siliciu, sau de incluziune interstițială în rețeaua silicatului de zirconiu. Practic, însă substituția este dificilă și legată strîns de condițiile de lucru și de cele specifice, imposibil de stabilit chiar ținînd seama de particularitățile elementului cromofor. Aceasta este cauza pentru care numărul pigmenților cu structură de zircon este limitat.

Lucrări experimentale

În cadrul prezentei lucrări s-au studiat posibilitățile de diversificare a paletii de pigmenți ceramici cu bază de zircon. S-a încercat includerea în rețeaua silicatului de zircon a unor elemente cromofore.

2.9.1. Sistemul $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Cromul este un element care ar putea îndeplini condițiile impuse pentru substituția izomorfă a zirconului în rețeaua silicatului de zirconiu²¹⁰ (+15% diferență de raze ionice) și anume: Zr^{4+} — 0,79 Å, iar Cr^{3+} — 0,69 Å. În ceea ce privește constanța valențelor regula este neobligatorie, iar în amestec se introduc diverși cationi, cu valențe diferite care pot compensa sarcinile lipsă.

Criteriile care au stat la baza alcătuirii compozițiilor au fost următoarele:

- raport stoechiometric al oxizilor de bază $ZrO_2:SiO_2$
- 1 mol : 1 mol,
- conținut variabil în Cr_2O_3 (de la 0 la 0,30 mol) introdus sub formă de bicromat de potasiu,
- adausuri de 0,4 mol săruri alcaline, ca mineralizatori care să permită petrecerea reacției de sinteză în intervale de timp mai scurte și/sau la temperaturi mai reduse.

Compozițiile chimice ale amestecurilor studiate sînt date în tabelul 47. Pentru comparație s-au alcătuit deasemenea amestecuri de "probă oarbă", numai pe bază de bioxid de zirconiu sau de bioxid de siliciu.

Tabelul 47

Compoziția chimică a amestecurilor studiate

Nr. probei	Constituenți (moli)			
	ZrO_2	SiO_2	Cr_2O_3	Mineralizatori (amestec de săruri alcaline)
0	1	1	-	0,4
1	1	1	0,10	0,4
2	1	1	0,15	0,4
3	1	1	0,20	0,4
4	1	1	0,25	0,4
5	1	1	0,30	0,4
6	1	1	0,10	-
7	1,48	-	0,10	0,4
8	-	3,05	0,10	0,4

Materiile prime utilizate sînt cele date la cap.2.1.

Elementul colorant s-a introdus sub formă de bicromat de potasiu, calitate tehnică. Mineralizatorii au fost constituiți din săruri alcaline (amestec de două sau trei săruri, în special de sodiu) de puritate tehnică.

Prepararea probelor s-a făcut cu respectarea fazelor tehnologice generale, de fabricare a pigmentilor ceramici (fig.41): dozare - balanțe OWALABOR, omogenizare în mori de laborator din

agat, în mediu de alcool, tratamentul termic s-a realizat în cup-
toare electrice cu bare de silită, la temperaturi de 900, 1000 și
1100°C, după ce compozițiile au fost încărcate în creuzete refrac-
tare acoperite cu capac. Durata tratamentului a fost de 3 ore, la
temperatura maximă de ardere. După sinteză probele au fost spăla-
te cu apă caldă pînă la îndepărtarea completă a sărurilor solubi-
le și măcinate pînă la trecerea integrală prin sita de 0063.

Pudrele uscate au fost supuse cercetărilor în vederea de-
terminării compoziției fazale precum și a culorii. Rezistența la
acțiunea chimică a diversilor fondanți din glazuri la temperatu-
rile de ardere a produselor ceramice (1000-1300°C) s-a determinat
prin simularea posibilităților de utilizare.

Rezultate și discuții

În toate produsele de reacție ale probelor 0-5 s-a dez-
voltat conform determinărilor roentgenstructurale, în măsură mai
mare sau mai mică, drept fază cristalină nouă - silicatul de zir-
coniu. În probele 6 - fără conținut de mineralizator, 7 - conți-
nînd numai bioxid de zirconiu și 8 - conținînd numai bioxid de si-
liciu, difractogramele (cum era de așteptat) nu au pus în eviden-
ță prezența silicatului de zirconiu.

În prezența mineralizatorului temperatura de sinteză sca-
de foarte mult. După cum se vede din fig.119 care cuprinde roent-
genogramele produselor de reacție, cantitatea de silicat de zirco-
niu crește odată cu creșterea temperaturii, în timp ce bioxidul
de zirconiu și bioxidul de siliciu rezidual, scad treptat. Deter-
minările cantitative prin metoda roentgenografică a amestecurilor
au condus la datele cuprinse în tabelul 48.

Tabelul 48

Sinteza silicatului de zirconiu în amestecurile studiate

N r. probei	Cantitatea de silicat de zirconiu format la temp. °C		
	900	1000	1100
0	7	25	60
1	35	47	65
2	40	60	70
3	40	65	80
4	50	80	90
5	54	90	95

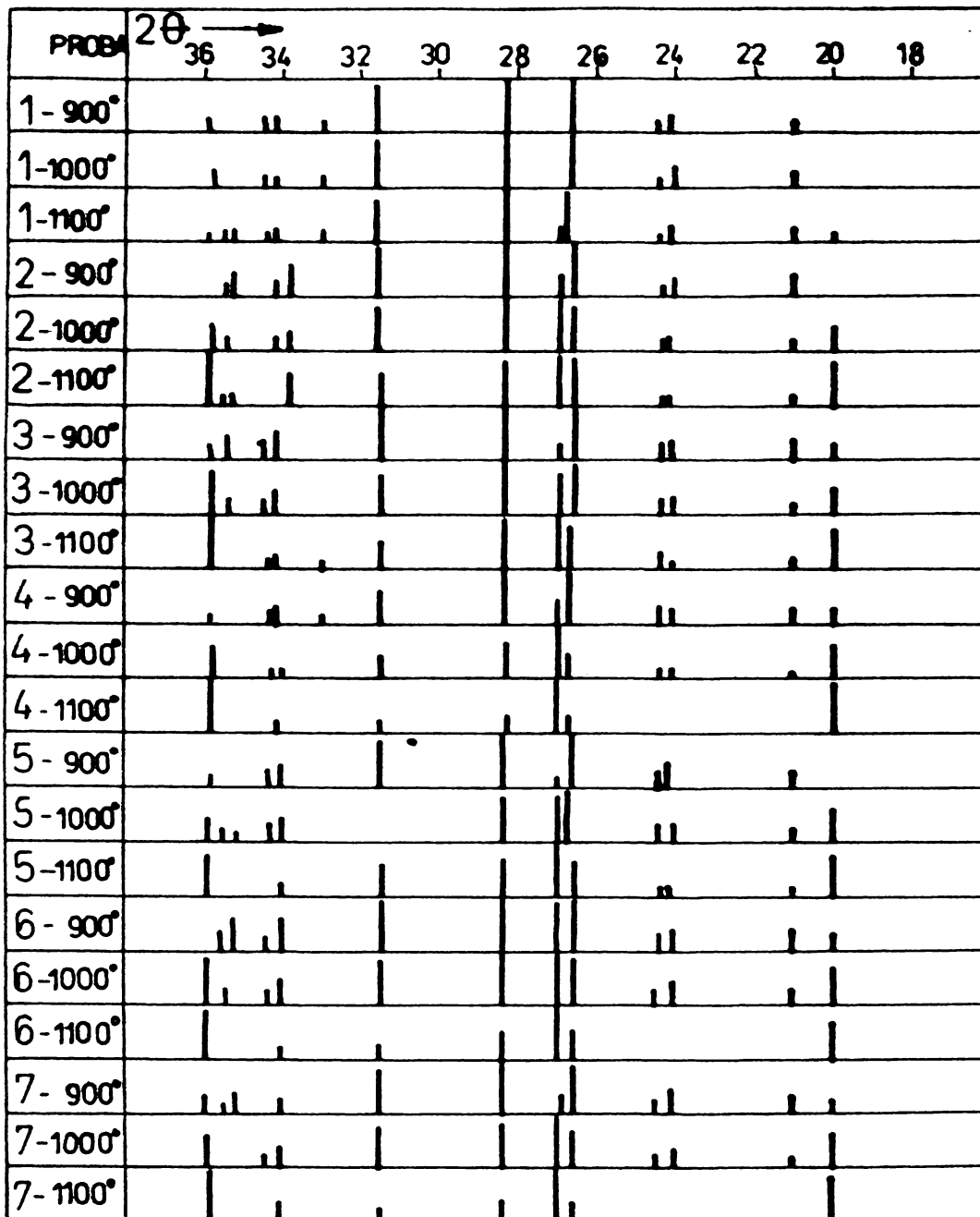


Fig.119. Difractogramele roentgenografice a maselor tratate termic.

În graficul din fig.120 este reprezentată variația conținutului de ortosilicat de zirconiu, în funcție de temperatură pentru compoziția O. Când în amestecul de bioxid de zirconiu și bioxid de siliciu este prezent și cromul alături de mineralizatori, mai ales în cazul introducerii lui sub formă de bicromat de potasiu (deci cantități suplimentare de alcalii) dezvoltarea silicatu- lui de zirconiu este mai accentuată și se petrece la temperaturi mai scăzute.

Efectul mineralizant al cromului sub forma de bicromat se poate aprecia prin compararea fig.120 cu fig.121, care prezintă evoluția formării silicatu- lui de zirconiu în prezența mineraliza- torilor și a bicromatului de potasiu.

Determinarea culorii s-a făcut cu ajutorul colorimetrului MOMCOLOR, iar rezultatele sînt cuprinse în tabelul 49. Produsele de reacție au o culoare verde-albăstrui (turcoaz închis), iar ca- racteristicile sînt redată în figura 121.

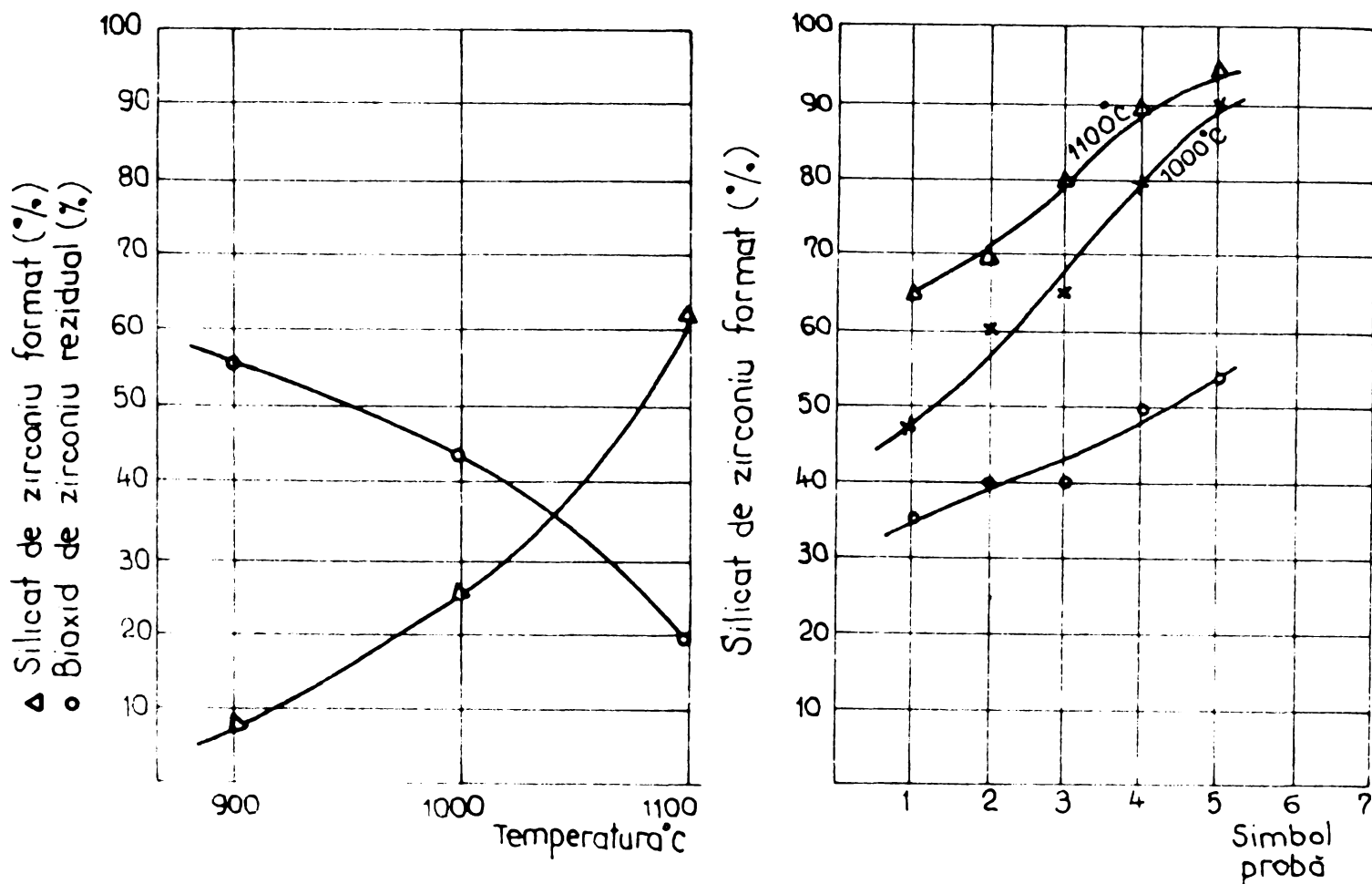


Fig.120. Evoluția formării $ZrSiO_4$ în prezența mineralizatorului alcalin.

Fig.121. Formarea $ZrSiO_4$ în prezența mineralizatorului și a cromului.

Tabelul 49

Caracteristicile culorilor pigmentilor obținuți

Simbol probă	Caracteristici		
	x_0	y_0	Z
1	0,2893	0,3388	60,48
2	0,2883	0,3405	60,42
3	0,2801	0,3378	58,86
4	0,2826	0,3419	56,93
5	0,2975	0,3330	51,20

Cantitatea de saruri solubile, îndepărtate prin spălare, crește odată cu creșterea conținutului de crom, în timp ce cantitatea de crom reținută în rețeaua silicatlui de zirconiu este constantă.

Reprezentarea culorilor în diagrama de cromaticitate este dată în fig.122. Culorile se plasează în câmpul verde-albastru,

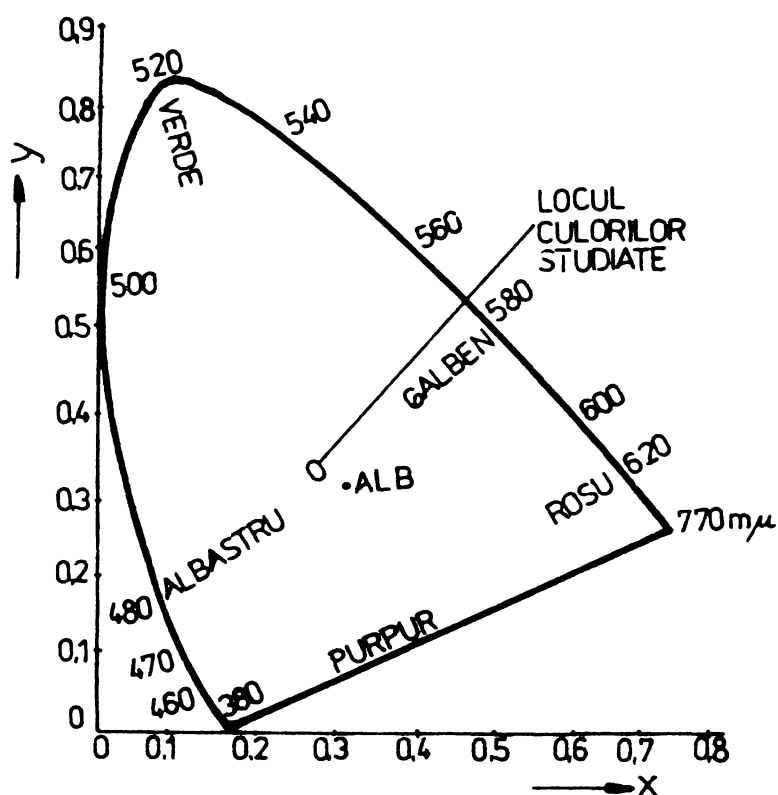


Fig.122. Diagrama de cromaticitate.

la lungimi de undă cuprinse între 490 și 495 nm.

Incercările făcute pentru introducerea drept element cromatic a unui amestec de V_2O_5 și Cr_2O_3 au condus la culori interesante intense și plăcute. Se obțin nuanțe intermediare între albastrul-turcoaz clar datorat includerii vanadiului și albastru verde clar, datorat conținutului de crom în rețeaua silicatlui de zirconiu.

Concluzii:

În urma lucrării întreprinse s-au putut trage următoarele concluzii:

- cromul are un efect pozitiv asupra formării silicatlui de zirconiu, din bioxidul de siliciu și bioxidul de zirconiu, ambele sub formă cristalină. În prezența lui, chiar la adaosuri de 0,030 moli Cr_2O_3 , temperatura începutului de reacție scade de la 1380°C , cât este în absența mineralizatorilor, la 1100°C . Acțiunea lui singulară este însă slabă, deoarece la temperatura de 1100°C cantitatea de zircon sintetizată este redusă;

- În prezența mineralizatorilor alcalini și a cromului reacția de sinteză a silicatlui de zirconiu se petrece mult mai ușor la temperaturi de 1000°C ;

- Produsul reacției de sinteză a celor doi componenți de bază: SiO_2 și ZrO_2 , în prezența cromului, are o culoare verde-albastru plăcută, care face din el un pigment ceramic valoros;

- Se obțin pigmenți ceramici corespunzători de calitate deosebită, dacă la pigmentul de bază în sistemul $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ se adaugă, în cantități mici, drept modificator de culoare, Cr_2O_3 alături de V_2O_5 , în timpul reacției de sinteză. Culoarea este mai intensă și mai verde decât în cazul pigmentului albastru, conținând drept element cromofor vanadiul singur;

- Pigmenții cu compoziție în sistemul $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ sau $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ pot fi destinați colorării glazurilor precum și a culorilor peste glazură, în cazul produselor de ceramică fină pentru construcții sau menaj²¹¹.

2.9.2. Sistemul $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-MnO}_2$

Manganul, prin dimensiunile sale atomice este un element care ar putea fi inclus izonorf în rețeaua "gază" a silicatlui de zirconiu. În rețeaua acestuia zirconiu are o rază de $0,79 \text{ \AA}$, manganul, la valența +2 are o rază de $0,80 \text{ \AA}$, iar la valența +3 de $0,66 \text{ \AA}$.²¹⁰

Lucrările au urmărit evidențierea rolului manganului în sinteza silicatlui de zirconiu și a proprietăților produsului de reacție în prezența acestuia.

Materii prime

Ca materii prime au servit probele recoltate din loturile industriale disponibile pentru prepararea pigmentilor și anume:

- cuarț de Mănăstireni, cu un conținut de SiO_2 de 99,8%;
- bioxid de zirconiu, calitate tehnică;
- bioxid de mangan, "Reactivul" București;
- acid boric, calitate tehnică.

Prepararea probelor

Pentru creșterea eficacității bioxidului de mangan, acesta s-a introdus sub forma unei frite, ca borat de mangan. Prepararea fritelor de mangan s-a făcut astfel: amestecuri perfect omogene de acid boric și bioxid de mangan, în raport molar 1:1 pentru frita a și 2:3 pentru frita b. Acestea au fost topite în creuzete de porțelan neglazurate, la 900°C , timp de 30 minute, într-un cuptor cu bare de silită. Topiturile răcite brusc în aer au fost măcinate fin, în mori cu bile de laborator din agat, pînă la trecerea integrală prin sita 0063.

Compozițiile stabilite au urmărit ca la un raport echimolecular de bioxid de zirconiu și bioxid de siliciu, să se adauge, cu rol de mineralizator și cromofor bioxidul de mangan, atît ca atare, cît și sub forma unor fondanți.

Pentru a putea evidenția efectul mineralizant al fiecărui adaus în parte, s-au alcătuit patru serii de compoziții și anume: numai cu acid boric, numai cu bioxid de mangan, cu frita a și cu frita b. Aceste adausuri au fost introduse în amestecurile echimoleculare de bioxid de zirconiu și bioxid de siliciu, în următoarele procente: 3,5 și 10%. Principalele compoziții realizate sînt date în tabelul 50.

Compozițiile dozate cu precizie la o balanță analitică, au fost apoi perfect omogenizate și presate în pastile la o presiune constantă de 500 kgf/cm^2 . Pastilele au fost tratate termic la 900 , 1000 și 1100°C , cu un palier de 3 ore la temperatura maximă de ardere, în atmosferă normală, într-un cuptor electric cu bare de silită.

Tabelul 50

Compozițiile amestecurilor realizate, % gr.

Proba		Materii prime			
		ZrO ₂	SiO ₂	B ₂ O ₃	MnO ₂
cu acid boric	21	66,09	32,22	1,69	-
	22	65,34	31,85	2,81	-
	23	63,28	30,86	5,86	-
cu bioxid de mangan	31	65,21	31,79	-	3,00
	32	63,86	31,14	-	5,00
	33	60,50	29,50	-	10,00
cu frita a	41	65,21	31,79	0,86	2,14
	42	63,85	31,14	1,43	3,57
	43	60,50	29,50	2,86	7,14
cu frita b	51	65,21	31,79	0,63	2,37
	52	63,86	31,14	1,05	3,95
	53	60,50	29,50	2,10	7,90

Rezultate și discuții

Studiile prin difracție cu raze X au avut drept scop determinarea semicalitativă a silicatulului de zirconiu format.

Fazele cristaline dezvoltate în urma reacției sînt redată în tabelul 51.

Tabelul 51

Compoziția fazelor cristaline în masele arse

Nr. probei	Fazele prezente la temperatura de ardere								
	900°C			1000°C			1100°C		
	ZrO ₂	SiO ₂	ZrSiO ₄	ZrO ₂	SiO ₂	ZrSiO ₄	ZrO ₂	SiO ₂	ZrSiO ₄
21	+++	+++	-	+++	+++	-	+++	+++	-
22	+++	+++	+	+++	+++	-	+++	+++	-
23	+++	+++	-	+++	+++	-	+++	+++	-
31	+++	+++	-	+++	+++	-	+++	+++	+
32	+++	+++	-	+++	+++	-	+++	+++	+
33	+++	+++	-	+++	+++	-	+++	+++	+

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
41	+++	+++	+	+++	+++	+	++	++	++
42	+++	+++	+	++	++	++	+	+	+++
43	+++	+++	+	++	++	++	+	+	+++
51	+++	+++	+	++	++	++	++	++	++
52	+++	+++	+	++	++	++	+	+	+++
53	+++	+++	+	++	++	++	+	+	+++

Obs.: +++ - conținut ridicat
 ++ - conținut mediu
 + - absență

Concluziile ce s-au desprins sînt următoarele²¹²:

În toate amestecurile preparate cu acid boric, fără excepție, la toate temperaturile, silicatul de zirconiu a fost absent. În pozițiile supuse tratamentului termic s-a pus în evidență doar bioxidul de zirconiu și bioxidul de siliciu. Aceasta demonstrează că, așei topindu-se la o temperatură joasă, cea mai joasă din sistem, B_2O_3 nu are acțiunea mineralizatoare în reacția de sinteză a silicatului de zirconiu.

Amestecurile conținînd bioxid de mangan, tratate la $900^\circ C$ și $1000^\circ C$, nu au prezentat liniile de difracție ale silicatului de zirconiu (fig.123). Spectrele probelor arse la $1100^\circ C$ au pus

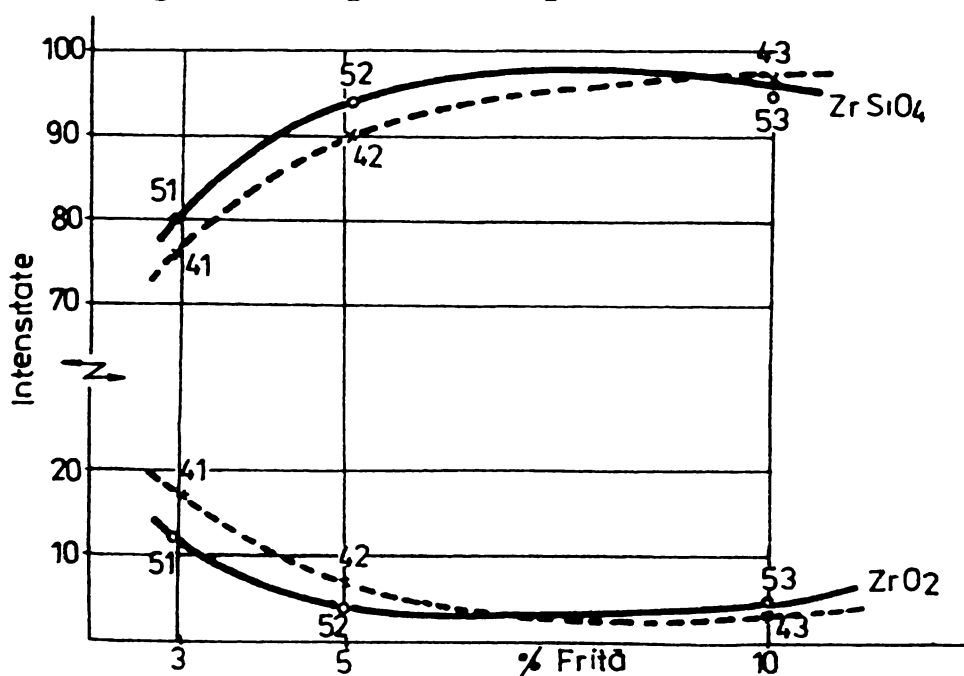


Fig.123. Influența fritei adăugate asupra intensității liniei zirconului format la temperatura de sinteză de $1100^\circ C$; - frita a; frita b.

în evidență începutul formării silicatului de zirconiu, estimat la aproximativ 7%, în toate cele trei concentrații. Determinarea dovedește clar că bioxidul de mangan scade temperatura de sinteză a zirconului, chiar la adausuri relativ reduse de 3%.

Toate masele alcătuite cu cele două frite conțin silicat de zirconiu. Conținutul de silicat format crește puternic cu temperatura, astfel că la 1100°C , atît pentru seria cu frita a cît și pentru seria cu frita b, procentul de zircon depășește 90%, pentru procente de bioxid de mangan mai mari decît 4%.

Comparînd intensitățile liniilor de difracție al spectrelor la temperaturile maxime de ardere de 1100°C , pentru cele două tipuri de frite a și b se constată (fig.124) că silicatul de zir-

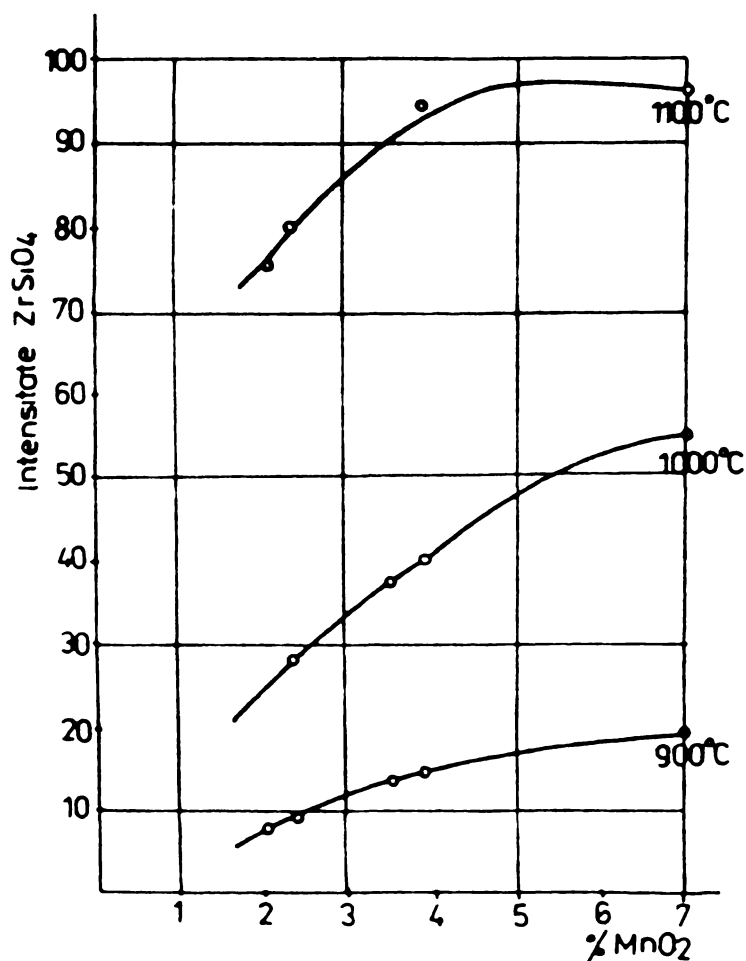


Fig.124. Influența conținutului de mangan asupra sintezei silicatului de zirconiu în funcție de temperatură.

coniu format, precum și bioxidul de zirconiu rămas nereacționat nu diferă prea mult de la o frită la alta, astfel încît se poate trage concluzia că conținutul de bor influențează în mică măsură mersul reacției. Cantitatea de mangan, adusă de cele două frite, influențează în mare măsură randamentul sintezei, dependența regăsin-du-se la toate cele trei temperaturi de sinteză (fig.124).

Concluzii:

- Manganul ajută la formarea silicatului de zirconiu din bioxid de siliciu și bioxid de zirconiu, ambii sub formă cristalină. În prezența lui, chiar la adausuri de 3% MnO_2 , temperatura începutului de reacție scade de la $1360^{\circ}C$, cât este în absența mineralizatorilor la $1100^{\circ}C$. Acțiunea lui sub formă cristalină este însă destul de slabă deoarece la temperatura de $1100^{\circ}C$ cantitatea de zircon sintetizată este mică;

- În cazul în care manganul este transformat într-o frită, sub forma unui borat de mangan, are loc o pronunțată descreștere a temperaturii de reacție a celor trei oxizi. La $900^{\circ}C$ cantitatea de zircon format atinge 10-20%, pentru concentrații de bioxid de mangan de 2-7%;

- Frita boro-manganoasă introdusă, avînd o temperatură de topire sub $900^{\circ}C$, înlesnește difuzia SiO_2 prin faza lichidă, spre particulele de bioxid de zirconiu, cu care va reacționa mai rapid. Mecanismul acesta este mai puțin eficace față de difuzia în fază gazoasă, asigurată de introducerea mineralizatorilor care formează cu bioxidul de siliciu combinații volatile.

Cantități mari de silicat de zirconiu sînt formate în toate amestecurile cu frite de borat de mangan, la temperaturi mai ridicate, de $1100^{\circ}C$. În cazul în care conținutul de bioxid de mangan introdus în frită este cuprins între 4 și 7% zirconul sintetizat în urma reacției de sinteză depășește 90%.

Produsul de reacție al compozițiilor 43 și 53 tratate termic la $1100^{\circ}C$ și conținînd ca fază cristalină dominantă silicatul de zirconiu, apare colorat în brun intens și poate fi utilizat ca pigment ceramic pentru colorarea glazurilor și decorarea peste glazură a ceramicii fine de construcții.

Capitolul 3

CONCLUZII GENERALE

Cercetările din teza de doctorat s-au axat pe studiul obținerii unor soluții solide pe bază de silicat de zirconiu, cu proprietăți de colorare a materialelor ceramice.

Alegînd ca bază sistemul $ZrO_2 - SiO_2$, s-au studiat condițiile optime de sinteză a unor pigmenți ceramici de diferite culori, prin adăusul unor elemente cromofore ca: fierul, praseodimul, vanadiul, cromul, manganul.

Formarea soluțiilor solide tetragonale în sisteme ternare ZrO_2-SiO_2-MxOy are loc numai concomitent cu sinteza silicaturii de zirconiu. Incluziunea elementului cromofor este posibilă în condițiile desfășurării reacțiilor termochimice în domeniul de temperaturi cuprins între 700 și 1200°C. Scăderea temperaturii și duratei de sinteză se realizează prin aportul mineralizatorilor.

Sistemele complexe și factorii numeroși de influență a reacțiilor în fază solidă, care au loc la formarea soluțiilor solide ale silicaturii de zirconiu colorat, nu permit elaborarea unor tehnologii standard, cu valabilitate generală, astfel încît condițiile precise de desfășurare a sintezelor trebuie stabilite de la caz la caz.

S-a studiat sinteza silicaturii de zirconiu plecînd de la sursele de bioxid de siliciu disponibile în țară: cuarț de Mănăstireni și Făgetul Ierii și bioxid de siliciu amorf obținut prin chimizarea tufului vulcanic.

S-a stabilit cadrul optim de desfășurare a reacției între bioxidul de siliciu și bioxidul de zirconiu import și indigen, cu referire la mineralizatorii adăugați (compoziții și concentrații) și la parametrii procesului termotehnologic (temperatură, durată, atmosferă, grad de dispersie).

Produse de sinteză cu proprietăți superioare de colorare se pot obține prin dirijarea sintezei în condiții care să permită solubilizarea unor cantități cît mai mari de oxid adițional. Natura și caracteristicile elementului cromofor adițional au o im-

portanță deosebită în desfășurarea reacției în fază solidă. Vanadiul are un rol activ în sinteză, datorită volatilității și difuziei lui ridicate în domeniul temperaturilor de reacție, în timp ce fierul de exemplu, impune condiții speciale de lucru, pigmenții roz obținându-se cel mai dificil.

Cel mai eficient mineralizator al sintezei silicatului de zirconiu este florul și în special sub formă de fluoruri. În sinteza având ca materie primă cuarțul de Mănăstireni, rezultatele cele mai bune s-au obținut prin asocierea a trei mineralizatori, dintre care unul neapărat sub formă de fluorură.

Bioxidul de siliciu amorf obținut prin tratament chimic din tuf vulcanic poate constitui o materie primă valoroasă pentru pigmenții ceramici cu structura de zircon. În condiții perfect similare de reacție, temperatura de sinteză a pigmenților scade cu 50-80°C, iar gradul de transformare se apropie de 100 în cazul utilizării formei amorfe în comparație cu -cuarțul.

S-au studiat condițiile optime de sinteză și s-a elaborat tehnologia de preparare a unor pigmenți ceramici galbeni, soluții solide corespunzătoare formulei generale $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$. Praseodimul înlocuiește izomorf zirconiu în rețeaua cristalină a silicatului de zirconiu, cu ocazia sintezei lui. Pentru obținerea unor soluții solide intens colorate, sub limita maximă de solubilitate a oxidului adițional, trebuie ales experimental cel mai favorabil amestec de mineralizatori. Produsul de sinteză obținut în prezența praseodimului are o stabilitate ridicată. Rezistența la temperaturi superioare celei de 1300°C, în atmosferă neutră, oxidantă sau slab reducătoare, în prezența fondanților curent utilizați în industria ceramicii fine pentru construcții, fac din pigmentul galben de praseodim unul din cei mai valoroși produși de colorare.

Una din compozițiile studiate pentru pigmentul galben de praseodim a condus la un produs care, așa cum atestă rezultatele experimentărilor industriale la beneficiari, au caracteristici de colorare superioare față de produsul similar importat din țări cu vechi tradiții.

Studiul condițiilor de sinteză a soluției solide în sistemul $SiO_2-ZrO_2-Fe_2O_3$ a permis elaborarea unor rețete și tehnologii care conduc la obținerea pigmentului roz zircon-fier, deosebit de solicitat în colorarea glazurilor pentru placașe de faian-

ță și obiecte sanitare din porțelan. Tehnologia propusă este simplă și ușor de realizat astfel încât a putut fi valorificată imediat în producția pigmentilor pentru ceramica fină de construcții. S-a înregistrat, astfel în semestrul II al anului 1980 o renunțare la importul a 10 tone pigment, o producție suplimentară de 1.150.000 lei și o eficiență economică potențială de 1.320.000 lei.

Produsul de sinteză prezintă o mare stabilitate chimică la temperaturi ridicate, în atmosfere diferite de tratament termic. Adăusul lui nu modifică caracteristicile de bază ale principalilor fondanți utilizați în ceramica fină de construcții, iar între pigment și fondant, practic nu are loc nici o interacțiune chimică.

Determinările experimentale efectuate în scopul stabilirii variației caracteristicilor culorii cu temperatura tratamentului termic la introducerea de fondanți au condus la concluzia că pigmentul sintetizat are limite maxime de utilizare foarte ridicate, de pînă la 1300-1320°C, fiind astfel unul din cei mai valoroși pigmenți roz pentru colorarea glazurilor ceramice.

În vederea aprofundării cercetării posibilităților de preparare a pigmentilor zircon-fier, s-a abordat studiul unor compoziții în subsistemul $ZrO_2-Fe_2O_3$.

Unele compoziții care solubilizează 15-20% mol-oxid de fier în bioxidul de zirconiu sînt apte a fi utilizate drept pigmenți ceramici roșu-bruni. Ele se caracterizează prin domeniu destul de larg de stabilitate la temperaturi ridicate, în prezența fondanților. Tehnologia dificilă de preparare care impune omogenizarea constituenților pe cale umedă limitează valorificarea imediată a acestor pigmenți.

Studiul sintezei pigmentului albastru zirconiu-vanadiu a dat posibilitatea îmbunătățirii unor tehnologii existente, în vederea realizării unor soluții solide cu proprietăți superioare de colorare. Noile condiții stabilite pentru sinteze au condus la produse realizate în concentrații mai mici în oxid adițional, dar care prezintă, un conținut majorat de vanadiu inclus izomorf și în consecință, intensități mărite ale culorilor la costuri de fabricație sensibil reduse. Față de vechea tehnologie, studiul aduce și un alt avantaj și anume reducerea considerabilă a manoperei la spălarea pentru îndepărtarea excesului de oxid adițional neinclus izomorf.

În cazul pigmentului albastru cu vanadiu îndepărtarea oxidului nelegat este obligatorie, căci prezența lui generează, datorită fuzibilității compușilor vanadio-calcici, defecte de înțepături în glazură. Caracteristicile de colorare ale pigmentului sintetizat sînt direct legate de calitatea pentoxidului de vanadiu introdus ca materie primă.

Calitățile deosebite ale pigmentilor ceramici cu structura de zircon, au îndemnat la extinderea studiilor în vederea lărgirii gamei coloristice.

Determinările experimentale nu confirmă ipotezele teoretice care sugerează că ar fi posibilă includerea izomorfă a unui mare număr de elemente cromofore cu rază apropiată de cea a zirconului ($Zr^{4+} - 0,79 \text{ \AA}$). Cauza constă în multitudinea factorilor de influență a reacției a căror studiu nu a fost nici pe departe epuizat.

S-a reușit studierea și obținerea la scară pilot a unor pigmenti verzi-turcoaz, în sistemul de bază $ZrO_2-SiO_2-Cr_2O_3$, precum și a unor pigmenti maro-violaceu în sistemul $ZrO_2-SiO_2-MnO_2$.

Produsele de sinteză cu caracteristici corespunzătoare de colorare se pot utiliza atît pentru colorarea glazurilor pentru ceramica fină de construcții, cît și pentru fabricarea culorilor ceramice pentru decorul acestor glazuri.

Pe baza datelor obținute în urma studierii sintezei pigmentilor ceramici cu structura silicatului de zirconiu s-a putut trece la proiectarea construirii unei stații experimentale de pigmenti ceramici. În viitoarea stație se va face valorificarea integrală a studiilor întreprinse. Asimilarea pigmentilor din import și realizarea unor pigmenti cu caracteristici similare, sau chiar superioare față de aceștia, așa cum o atestă experimentările pe loturi industriale la consumatori, va avea o eficiență economică însemnată, exprimată prin:

- renunțarea la cca. 30 tone/an import pigmenti ceramici;
- valorificarea superioară a unor rezerve interne de materii prime și subproduse ale industriei chimice;
- realizarea, cu eforturi proprii, a unor produse indigene la nivelul calitativ al celor mai bune produse similare din import.

În sfîrșit, studiul poate sta la baza elaborării unor noi pigmenti pe bază de silicat de zirconiu care să permită diversificarea paletelor coloristice a produselor ceramice ce se oferă consumatorilor pe piața internă și la export.

BIBLIOGRAFIE

1. Norton, F.H. - Fine Ceramics, McGraw-Hill, New York, 1970, p.203
2. Orban, N. - Pigmenți anorganici, ed. Tehnică, București, 1974 p.7
3. Albu, C.D. - Chimia culorilor, ed. Stiințifică, București, 1967,
p.15
4. Budnicov, P.P., Berejnoi, A.S. ș.a. - Tehnologia produselor
ceramice și refractare, București, ed. Tehnică, 1960
5. Schuster, U. - Industria Ușoară, nr.2, 1963, p.52
6. Enzyklopädie der technischen Chemie, ed. II, vol. IV, Urban
Schwarzenberg, Berlin, 1929, p.815
7. Burgyan, A. - Interceram, 1, 1979, p.30
8. Evans, W.D.J. - Trans. Brit. Ceram. Soc. sept. 1968 p.397
9. - - Keram. Zeit. 4, 1971, p.214
10. Del Rio, M.A., Jimenez, I. - Boll. Soc. Espan. Ceram. y Vidrio
3, 1974
11. Tumanov, S.G. - Steklo i Keram. 1, 1967, p.33
12. Marcinska, M. - Szklo Keram. 11, 1974 p.340
13. Weyl, W.A. - Coloured Glasses, Society of Glass. Tech. Sheffield,
Anglia, 1967, ed. II
14. Parmelee, C.W. - Ceramic Glazes, Catners Books, Boston, 1973,
ed. III
15. Tcheichvili, L. și Weyl, W.A. - The Glass Inds., ian. 1963,
p.24-49
16. Seabright, C.A. - U.S. Pat. 2441447; Brit. Pat. 625.448
17. Batchelor, R.W. - Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 8, 1974, p.297
18. - - Brit. Pat. 986.751
19. Tcheichvili, L. și Weyl, W.A. - Boll. Soc. Espan. Ceram y Vidrio
nr. 5, 1965, p.461
20. Shaw, K. - Ceramic Colours and Pottery Decoration, ed. McLaren
and Sons, Londra, 1968, p.129
21. Wildblood, N.C. - Trans. J. Brit. Ceram. Soc. nr. 1, 1973 p.31
22. Gagea, L., Schuster, U. - A XIII-a Sesiune Stiințifică, I.P.
Cluj, 22-23 februarie 1974
23. Schuster, U., Gagea, L. - Industria Ușoară, 25. nr. 8, 1974 p.418

24. - - Intermixable glaze stain, catalog serie 14, Blythe Colours Limited, Anglia
25. Nosova, Z.A. și Vitohina, V.M. - Steklo Keram. nr. 12, 1962, p. 18
26. Peel, G.N. - Ceramics, 7, 1955 p. 207
27. Brool, H. - D.B. Pat. 2315.611
28. Brool, H., Beyer, H. și Kleinschmit, P. - Chemiker Zeit. 101 (1977) p. 319
29. - - Fr. Pat. 2183826
30. Lambies, V. - Ceramica Inf. nr. 7, 1978, p. 145
31. Kleinschmit, P. - Keram. Zeit. nr. 12, 1978, p. 688
32. Ray, E.H., Carnahan, T.D., Sullivan, R.M. - Bull. Am. Ceram. Soc. vol. 40, nr. 1, 1961, p. 13
33. Cini, L. - Ceramica, 11, 1961, p. 60.
34. Lucaci, S. ș.a. - Memoriu tehnic, IPCFC Cluj-Napoca, 1975
35. Shaw, K. - Ceramics, 17, 207, 1966 p. 32.
36. Seabright, C.A. - U.S. Pat. 3166.430
37. Sahl, K., Zemann, Y. - Miner. Petrogr. Mitt. 10, 1965, p. 97.
38. Mastacan, G., Mastacan, T. - Mineralogie, vol. II, ed. Tehnică, București, 1976, p. 478.
39. Smith, T. - J. Electrochem. Soc. 112, 1965 p. 560.
40. Bruce, R.H. și Wilkinson, W.T. - Trans. Brit. Ceram. Soc. 5, 1966, p. 233
41. Ryshkewitch, E. - Oxide Ceramics, Academic Press, New York și Londra, 1960 p. 397
42. Bliumen, L.M. - Glazuri, Gosudaristvennoe izdatelstvo literaturî po stroitel'nîm materialam, Moscova, 1954
43. Kingery, J., France, Y., Coble, R.L. și Vasilos, T. - J. Am. Ceram. Soc. 37, 1954 p. 109.
44. Berejnoi, A.C. - Mnogokomponentnîe sistemî okisloo, iz. "Naukova Dumka", Kiev, 1970, p. 152.
45. Butterman, W.C., Foster, W.R. - Amer. Miner., 52, 1967, p. 880
46. Geller, R.F. și Lang, S.M. - J. Amer. Ceram. Soc., 12, 1949 p. 157
47. Jirnova, N.A. - Z. Anorg. Chem., 218, 1934, p. 193
48. Curtis, E.C. și Sowman, H.G. - J. Amer. Ceram. Soc. 36, 1953 p. 190
49. Toropov, N.A. și Galahov, F.I. - Izv. AN SSSR, nr. 2, 1956, p. 158
50. Cocco, A. și Sromek, N. - La Ceramica, 42, 1957, p. 759
51. Matignion, C. - C.R. 177, 1923, p. 1290
52. McKee, Y.H., Adams, A.M. - Trans. Brit. Ceram. Soc. 49, 1950, p. 386

53. George, M. și Lambert, R. - C.R. 204 (1937) p.638
54. Stott, V.H. și Hilliard, A. - Miner.Mag.27 (1946) p.198
55. Stott, V.H. și Hilliard, A. - Trans.Brit.Ceram.Soc.48, 1949 p.127
56. Thomas, R.A. și Knauff, R.W. - Amer.Ceram.Soc.Bull.35, 1956, p.1.
57. Barlett, H.B. - J.Am.Ceram.Soc.14, 1931, p.837
58. Hussein, A.T. și Gad, G.M. - J.Chem. U.A.R., 9, 1966, p.365
59. Hussein, A.T., Hanna, S.B., Gad, G.M. - Ber.D.K.G. 48, 1971, 2,
p.60
60. Evans, A.M., Williamson, J.P.H. - Y.Mat.Sci, 3, 1979, p.680
61. Garvie, R.C. - J.Mat.Sci, 4, 1979, p.817
62. Bremond, C. - Bull.Soc.Franc.Ceram.nr.11, 1951
63. Jacobs, C.W.E. - Ceram.Ind.6, 1963
64. Wanie, W. - G.E.K.T. 9, 1968
65. Oel, H.J., Lachenmayr, H. și Dietzel, A. - Ber.D.K.G.12, 1965,
p.462
66. Jürine, H. - Trans.Brit.Ceram.Soc. 2, 1962, vol.61, p.104
67. Shaw, K. - Brit.Clayworker, aug.1966, p.269
68. Kuros, K., Wierzbicka, M., Haberko, C. - Szkło Keram.12, 1963
69. Bushan, B. - Glass Ceram.Bull.2, 1965 p.71.
70. Steinberg, I.G. - Steklo Keram. 4, 1977 p.27
71. Hackler, C.L. - Bull.Amer.Ceram.Soc.nr.3, 1975 p.283
72. Lechenmayr, E. și Dietzel, A. - Ber.D.K.G. 42, 12, 1965, 462
73. Lecrivain, L. - Bull.Soc.Ceram.Franc.nr.59, 1963 p.55
74. Kviatkovskaia, K.K. - Steklo Keram.12, 1974, p.24.
75. Fehr, B. și Gascon, J. - Inds.Céram.febr.1971
76. Solacolu, S. - Chimia fizică a silicaților tehnici, ed.Tehnică,
București, 1968
77. Nosova, Z.A. - Steklo Keram.6, 1959.
78. Hennicke, H.W., Schwiete, H.E., Reiss, A. - Sprechsaal 11, 1965
p.302
79. Jacobs, C.W.E. - J.Amer.Ceram.Soc.nr.5, 1954
80. Karsch, K.H. - Ber.D.K.G. 44 (1967), 11, p.40
81. Cerepanov, A.M., Tresveatski, S.G. - Materiale superrefractare
și produse din oxizi, ed.Metalurgia, Moscova, 1964
82. Frondel, C. și Collette, R.L. - Amer.Miner.42, 1957, p.759
83. Gokhale, K.V.G.K., Subbarov, E.C. și Ramani, S.V. - J.Mat.Sci.,
5, 1969, p.468
84. Berejnoi, A.S. - Dan SSSR, 1, 1962, p.65

85. Maiti, H.S., Gokhale, K.V. și Subbarao, E.C. - J.Amer.Ceram.Soc. 6, 1972, p.320.
86. Wolten, G.M. - J.Amer.Ceram.Soc. 9, 1963, p.418
87. Chaklader, A.C.D. și Roberts, A.L. - J.Amer.Ceram.Soc.1, 1961, p.35
88. Chaklader, A.C.D. - Trans.Brit.Ceram.Soc. 6, 1964 p.289
89. Ramani, S.V., Subbarao, E.C. și Gokhale, K.V.G.K. - J.Amer.Ceram.Soc.11, 1969 p.619
90. Garcia Verduch, A și Olmo Guillem, L. - Ceramurgia, 2, 1976, p.67
91. Matkovich, V.I. și Corbett, P.M. - J.Amer.Ceram.Soc.3, 1961, p.128
92. Dimitriev, S.A., Bîkovski, V.S. - Neorganiceskie materialî, 9 nr.6, 1973, p.1009
93. Lucaci, I., Moțiu, E., Strusievici, C., Morar, G., Dodea, G. - Mat.de Constr.1, 1975, p.15
94. Craig, D.F. și Hummel, F.A. - J.Amer.Ceram.Soc.10, 1972, p.582
95. Durdese, A. și Lucca Bordera, M. - Amer.Chim.50, 1960, p.1570
96. Cini, L. - Ceramica 11, 1961, p.60
97. Bîstricov, A.S., Cerepanov, B.S. - Y.neorg.himii, tom IX nr.5, 1964, p.1197
98. Bîstricov, A.S., Cerepanov, B.S. - Steklo Keram.8, 1964
99. Polejaev, Ia., M. - Zavodk.Lab.10, 1968, p.1216
100. Keler, E.K., Andreeva, A.B. - Ogneuporî, 7, 1962, p.327
101. Eppler, R.A. - J.Amer.Ceram.Soc.53, 8, 1970, p.457
102. Schmalzried, H. - Ber.D.K.G. 1, 1965 p.11
103. Bîstricov, A.S. - Steklo Keram. 6, 1965, p.5
104. Missuhaski, T. și Fujiki, Y. - J.Amer.Ceram.Soc. 9, 1973 p.493
105. Lynch, C.T., Wohldick, F.H. și Robenson, L.B. - J.Amer.Ceram.Soc.3, 1961, p.147
106. Fehrenbacher, L.L. și Jacobson, L.A. - J.Amer.Ceram.Soc.48, 1965 p.157
107. Campbell, J.E. și Sherwood, E.M. - High temperature materials and technology, ed. John Wiley, New York, 1967, p.204
108. Mumpton, F.A., Roy, R. - J.Am.Ceram.Soc. 5, 1960 p.234
109. Jouenne, C.A. - Céramique Générale, Nations de Physico-Chimie, t.II, Gauthier-Villars, Paris, 1960

110. Schicht, R. - Handbuch der Keramik, I A 2, p.1, Verlag Schmid GmbH, Freiburg, (supliment Keram.Zeit)
111. Silverman, S.M. - J.Chem.Phys. 25, 1956, p.1081
112. Mitra, S. - J.Brit.Ceram.Soc. 4, 1977 p.71
113. - U.S. Pat. 3756840
114. - U.S. Pat. 3445199
115. Johnson, M. - Fr.1578744, C.A. 72, 114647 (1970)
116. - Brit.Pat. 1177676
117. - Brit.Pat. 1342735
118. - Brit.Pat. 1202986
119. - B.S. 1181494, 1968
120. Nenițescu, C.D. - Chimie generală, ed.Tehnică, București, 1963
121. - Brit.Pat. 969854
122. Kerstan, W. - Sprechsaal 10, 1965, 267
123. Pascal, P. - Nouveau traité de Chimie minérale, Paris, Masson et Gie, 1961
124. Becherescu, D., Gagea, L., Ivan, E. și Georgescu, A. - Mat.de Constr. 3, 1980
125. Viehweger, F. - Sprechsaal, 7, 1959, p.136
126. Gagea, L., Ivan, E., Paul, F. - Mat.de Constr., 1, 1981
127. Fuji, K. și Sono, K. - Repto-Gool.Res.Inst.Ceram.6, 18, 1952
128. Kato, E. - Keram.Zeit. 13, 1961, 617
129. Henry, V. și Laibl, F. - Am.Ceram.Soc.Bull. nov.1957
130. - Indrumator sticlă, ceramică de menaj și email, ed.Tehnică, București, 1964 p.200
131. Toropov, N.A. ș.a. - Diagramă sostoiania silicatnîh sistem Spravocinic, Moscova, 1965 p.447
132. Burgyan, A. - Interceram, 1, 1979, p.30
133. Stuckert, F. - Sprechsaal, nr.68, 1935, p.321
134. Braichotte, L. - Inds.Céram.nov. 1971
135. Gagea, L., Surdeanu, L. - Industria Ușoară nr.7, 1973
136. Martînov, M.A. și Vizir, V.A. - Tehnologhia proizvodstva keramiceskih krasok, Gosudarstvennoie izdatelstvo tehniceskoi literaturî, SSSR, Kiev, 1956
137. Lehnhäuser, W. - Glasuren und ihre Farben, Wilhelm Knapp-Verlag, Düsseldorf, 1959
138. Tăvală, P.T., Brînzan, N.G., Florea, V. - Mat.de Constr. 3, 1976, p.155
139. Rejnier, R. - Inds.Céram.ian., 1971, p.21.

140. Gualandi, A. - Ceram. Inf. nr.12, 1967
141. Renault, P. - Inds. Céram. dec. 1960 p.379
142. Stefanov, S. - Sprechsaal, 10, 1968
143. Hackler, C. și Carpenter, R. - Am. Ceram. Soc. Bull. 8, 1980, p.800
144. Kato, E. - Interceram 1, 1962, p.18
145. Cini, L. și Passalacqua, V. - Chim. Ind. 3, 1963 p.345
146. Viehweger, F. - Sprechsaal, vol.88, 19, 1956
147. Karch, H. - Sprechsaal, 12, 1965 p.345
148. Weyl, W. - Coloured Glasses - Soc. glass. Techn., Sheffield, ed. II
1967
149. Singer, F. și Singer, S. - Industrial Ceramics, Londra, 1963,
p.218
150. - - Sprechsaal, 16, 1968, p.43
151. Pons, A. și Pons, F. - Verres et refr. 3, 1969, p.312
152. - - G.E.K.T. 1, 1966, p.17
153. Eroles, A.J. - J. Am. Ceram. Soc. 5, 1965 p.223
154. Bayer, N., Broll, A. - C.A. 80, 40513 c (1974)
155. Eisben, P. - Keram. Zeit. 23, 1971, p.214
156. Brugger, S.T., Goldschmidt, A.G. - S. African 6805873, 211, 1969
C.A. 72, 15381 (1970)
157. Th. Goldschmidt, A.G. - Fr. 1573162, 4.7.1969, C.A. 75, 154601
Koloc, M. (1974)
158. Kvapil, J. Hnizdil, J. Prihoda, E. - Silikáty, 2, 1978 p.148
159. Kvapil, J. Hnizdil, J. Prihoda, E. - Silikáty, 2, 1974, p.133
160. Booth, F.T. și Peel, G.N. - Trans. Brit. Ceram. Soc. 7.1962, p.359
161. - Brit. Pat. 1181494
162. - U.S. Pat. 3168410
163. - U.S. Pat. 3012898
164. Nosova, Z.A. și Vitohina, V.M. - Steklo Keram. 12, 1962, p.18
165. - - Ceram. Inf. 12, 1978, p.811
166. Becherescu, D., Gagea, L., Menessy, I., Winter, F. - Lucrare în
curs de publicare
167. White, W.B. și Hvried, K.E. - Trans. Brit. Ceram. Soc. oct. 1965,
p.521
168. Ralph, L., Hawks, H. - Am. Ceram. Soc. Bull. 40 (1961) nr.1 p.7
169. Tumanov, S.G. și Petrov, I.F. - Steklo Keram. 9, 1967, p.31
170. Tumanov, S.G., Petrov, I.F., Bîstricov, A.S. - Steklo Keram. 7,
1968, p.34

171. Tumanov, S.G. și Petrov, I.F. - Steklo Keram. 8, 1968, p.31
172. - - Handbuch der Keramik, Copyright, 1971, Verlag Schmid, GmbH, Freiburg, RFG, grupa I A₃, p.29
173. Burgess, M.H. - Am.Ceram.Soc.Bull. 40, 1, 1961, p.11
174. Wame, W. - Sprechsaal 3, 1964, p.177
175. Tumanov, S.G. și Filipova, E.A. - Steklo Keram.10, 1968 p.24
176. Tumanov, S.G. și Filipova, E.A. - Steklo Keram.4, 1968, p.37
177. Rienäcker, G. și Scheve, E. - Z.Anorg.Allg.Chem.3-4, 1964, p.201
178. Lukács, I. ș.a. - Inds.Ușcară, 21, nr.2, 1974, p.80
179. Metelița, Z.I., Kosco, V.S., Desnițki, K.V. - Steklo Keram.2, 1973 p.26
180. Bîstricov, A.S., Filippova, E.A. - Steklo Keram. nr.2, 1973, p.18
181. Filippova, E.A. și Bîstricov, A.S. - Neorg.mat.nr.3, 1972, p.560
182. - - B.S. 986751, 8 mai 1961
183. Tumanov, S.G. - Steklo Keram. 9, 1969, p.30
184. Viehweger, F. - Berichte D.K.G. 3, 1957 p.129
185. Andreica, V., Tiniș, V. - Industria Ușoară, 5, 1977 p.227
186. Stookey, S.D. - J.Am.Ceram.Soc. 32, 1949, p.246
187. - - U.S. 3166430, 1965
188. - - U.S. 3189475, 1965
189. - - U.S. 3528834, 1970
190. - - B.S. 996033, 1965
191. Bergman, A.S., Gorodov, M.N. și Margulis, L.S. - Decorarea porțelanului și a faianței, Moscova, Rozghizmest-prom, 1949, p.5
192. Guran, M. - Fierul, ed.Tehnică, București, 1978 p.203
193. Bishay, A. - J.Am.Ceram.Soc., 1, 1961, p.16
194. Dietzel, A., Pober, H. - Ber.D.K.G. 30, 47, 1953
195. Wartenberg, H., Gurr, W. - Z.Anorg.Chem., 1931, 196, p.374
196. Stöcker, H.J. Bull.Soc.Chim.Franc.78, 1961, p.28
197. Collins, J.F., Fergusson, I.F. - J.Chem.Soc. A, 1968, p.4
198. Becherescu, D., Gagea, L., Ivan, E. - In curs de publicare
199. Becherescu, D., Gagea, L., Moraru, G. - In curs de publicare
200. Lécrivain, L. - Inds.Céram., ianuarie, 1961, p.5
201. Johnson, R. - Ceramics, vol.21, nr.259, sept., 1970, p.26
202. Malaguti, G. - Ceramica, 2, 1963, p.50

203. Stefanov, S. - Sprechsaal, 6, 1965, p.118
204. Mason, K.R. - Am.Ceram.Soc.Bull. 1, 1961, p.5
205. Pesci, I.V., Tekrigina, Z.V. - Neorg.Mat. 9, 1973, p.1473
206. Tumanov, S.G. ș.a. - Steklo Keram. nr.1, 1969
207. Mellor, J.W. - Trans.Brit.Ceram.Soc.nr.1, 1936, p.38
208. Baldassari, L. - Ceram.Inf. 11, 1976 p.701
209. Viehweger, F. - Sprechsaal, vol.89, nr.20, 1956 p.477
210. Ripan, R. și Ceteanu, I. - Chimia metalelor, vol.II, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1969, p.11
211. Gagea, L., Gorgan, E., Surdeanu, L., Nan, A. - Brevet 57747, 10 ian.1973
212. Becherescu, D., Gagea, L. - Mat. de Constr.vol.VIII, nr.2, 1978, p.68.