

NOI PIGMENȚI TERMOREZISTENȚI ȘI COMPORTAREA LOR ÎN GLAZURI ȘI COLORANȚI CERAMICI

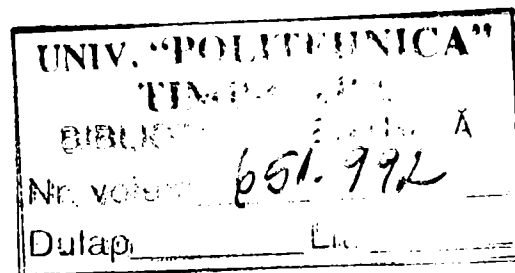
Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la

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

Ing. Bartis Tihamér

Conducător științific:	prof.dr.ing. Dumitru Becherescu
Referenți științifici:	C.P.I. dr. Maria Zaharescu
	prof.dr.ing. Maria Preda
	prof.dr.ing. Ioan Lazău

Ziua susținerii: 12.03.2007



Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

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

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

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

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

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

CUVÂNT ÎNAINTE

Pigmenții termorezistenți sunt materii prime de bază pentru industria ceramică și industria emailării. Cu mici excepții, majoritatea lor sunt compuși oxidici rezultați în urma calcinării unor amestecuri de materii prime oxidice sau neoxidice la temperaturi cuprinse între 700 °C - 1400 °C. Calitatea lor este definită prin culoare, putere de acoperire, stabilitate termică și chimică, finețe de măcinare, etc. Cunoașterea proprietăților pigmenților termorezistenți este o necesitate pentru producători și constituie un avantaj mare pentru utilizatori.)

Produsele ceramice fac parte din viața noastră de toate zilele. Începând cu cana din care bem ceaiul de dimineață până la plăcile de faianță din baie, toate sunt glazurate și majoritatea colorate. Printre celelalte aspecte, glazura contribuie mult la valoarea unui produs ceramic. Până la secolul XX glazurile ceramice au fost clasificate doar după considerente estetice. Clasificarea după criteriile tehnice s-a făcut mai mult în a doua jumătate a secolului trecut. Desigur tot timpul mai este loc de completări care se continuă și în prezent.

Se știe faptul că cea mai uzuală metodă de colorare a unei glazuri este cu oxizi metalici sau mai rar cu săruri. Datorită tradiției și simplității această metodă se folosește mult în ceramica populară și la teracotă. Culorile obținute sunt în funcție de oxidul sau sarea folosită: verde (CuO), albastru (CoO), maro (MnO₂), galben (Fe₂O₃), NiO (maro-verzui), etc. Nuanțele variază în funcție de proporția de oxid și de tipul glazurii de bază care în majoritatea cazurilor este transparentă cu un conținut ridicat de plumb. Culorile astfel obținute chiar dacă au devenit tradiționale în această ramură a ceramicii sunt neuniforme și mai puțin acoperitoare de multe ori ies în evidență defectele ciobului.

Pentru o glazură de bază dată cea mai sigură metodă de colorare este cu pigmenți ceramici. În acest caz se obțin culori uniforme cu putere mare de acoperire și practic bazându-se pe sistemele cunoscute de pigmenți se pot obține toate culorile dorite inclusiv culoarea roșie utilizând pigmenți pe bază de sulfoseleniură de cadmiu incluși într-o carcasă de ZrSiO₄ sau chiar culoarea mov utilizând pigmenți pe bază de casiterit cu cromofor crom, SnO₂(Cr).

Importanța practică a acoperirilor sticloase colorate se justifică în cele mai multe ramuri a industriei ceramice. De obicei cu cât a masă ceramică este mai puțin nobilă (materii prime mai ieftine cu un conținut mai ridicat de Fe₂O₃) se acoperă cu glazuri colorate opace sau transparente pentru a ajunge la un nivel estetic acceptabil (vitrus, faianța de menaj, placi de faianță, ceramica roșie glazurată, obiecte de artă, țigle glazurate).

Contribuțiile prezentate în teză se bazează pe probe practice făcute după o anumită logică bazată pe experiența mea de 6 ani (2000-2006) în producerea pigmenților ceramici. Totodată rezultatele obținute sunt bine documentate inclusiv cu imagini, lucru inevitabil în domeniul culorilor. Direcția în care s-a lucrat și interpretarea rezultatelor s-a făcut întotdeauna ținând cont de toate considerentele posibile (materii prime, condiții tehnologice, producție, piață, etc.).



Timișoara, martie 2007

Ing. Bartis Tihamér

Doresc să exprim deosebite mulțumiri și sincera mea recunoștință d-lui profesor **dr.ing. Dumitru Becherescu** și la fel d-lui profesor **dr.ing. Ioan Lazău** pentru sprijinul științific și moral acordat pe tot parcursul celor 5 ani de colaborare în perioada 2001-2006. Adresez mulțumiri colegilor de la **CERASIL SA ORADEA** pentru susținere morală și materială și în special d-lui **dr. Ing. Cor Dorel, dr. Paul Viorica, ing. Lucian Dumbrăvescu, ec. Burlo Viorel și colectivului din laborator**. Mulțumesc soției mele **Erika** pentru răbdare și **părinților mei** pentru încurajare. La fetița noastră **Hajnalka** promit că o sa am mai mult timp de joacă cu ea.

Tihamér, Bartis

Noi pigmenți termorezistenți și comportarea lor în glazuri și coloranți ceramici

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. 1, Editura Politehnică, 2007, 276 pagini, 194 figuri, 134 tabele.

ISSN: 1842-7855

ISBN: 978-973-625-424-6

Cuvinte cheie:

pigment ceramic, sinteză, mineralizator, temperatură de calcinare, raport molar, pierdere la calcinare, structură cristalină, grad de finețe, culoare, nuanță, putere de acoperie, putere de colorare, condiții de utilizare, stabilitate, solubilitate.

Rezumat

Performanța în domeniul producerii pigmentilor ceramici constă în constanță și nu neapărat în cantitate și considerente de preț. Constanța este legată de materii prime, condiții de calcinare și alte considerente tehnologice. În cele mai multe cazuri nuanța finală a unui pigment se obține prin amestecare a mai multor șarje cu nuanțe ușor diferite astfel încât să rezulte nuanța dorită de beneficiar.

În această teză în calitate de producător în cadrul **CERASIL SA , ORADEA** am încercat să aduc contribuții la pigmentii ceruți pe piață dar care după opinia mea necesitau îmbunătățiri atât din punct de vedere a sintezei cât și din punct de vedere a condițiilor de utilizare.

Cele 8 tipuri de pigmenți studiați cuprind următoarele: pigmenți mov pe bază de casiterit, pigmenți roz pe bază de sfen de staniu, pigmenți verzi pe bază de uvarovit, pigmenți negrii pe bază de cromit de cupru, pigmenți albaştri, galbeni și roz pe bază de zircon, pigmenți roșcați în sistemul $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pentru colorarea maselor ceramice, pigmenți albaştri pe bază de willemit, pigmenți roșii, vișinii și portocalii pe bază de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$.

CUPRINS

1. PIGMENȚI TERMOREZISTENȚI 13

1.1. CLASIFICAREA PIGMENȚILOR TERMOREZISTENȚI 13

- 1.1.1. Clasificarea din punct de vedere al provenienței 13
- 1.1.2. Clasificarea după criteriul culorii 13
- 1.1.3. Clasificarea după compoziția chimică 14
- 1.1.4. Clasificarea din punct de vedere al structurii cristalografice 15

1.2. PROPRIETĂȚILE DE BAZĂ ALE PIGMENȚILOR TERMOREZISTENȚI 17

1.2.1. Proprietăți fizice 17

- 1.2.1.1. Culoarea 17
 - 1.2.1.1.1. Caracterul cuantic al luminii 17
 - 1.2.1.1.2. Mărimile psihologice ale culorii 19
 - 1.2.1.1.3. Aspecte psihofizice ale culorii 21
 - 1.2.1.1.4. Factorii care influențează culoarea compușilor cu ioni tranziționali 22
- 1.2.1.2. Puterea de colorare. Puterea de acoperire 34
- 1.2.1.3. Indicele de refracție 35
- 1.2.1.4. Forma particulelor 36
 - 1.2.1.4.1. Celula elementară a unor pigmenți 36
 - 1.2.1.4.2. Forma particulelor de pigment 38
- 1.2.1.5. Sarcina electrică a pigmentului. Stabilitatea în suspensii 39
- 1.2.1.6. Distribuția granulometrică 39
- 1.2.1.7. Finețea de măcinare 40
 - 1.2.1.7.1. Rezidiul pe sită 40
 - 1.2.1.7.2. Suprafața specifică 40
- 1.2.1.8. Densitatea și greutatea specifică 40

1.2.2. Proprietăți chimice 41

- 1.2.2.1. pH-ul pigmentului 41
- 1.2.2.2. Rezistența la acizi și alcalii 41
- 1.2.2.3. Stabilitatea în angobe, glazuri, emailuri, etc. 41

1.3. METODE DE INVESTIGAȚIE ASUPRA PIGMENȚILOR TERMOREZISTENȚI 42

1.3.1. Metode de măsurare a culorii 42

- 1.3.1.1. Sisteme de măsurare a culorii 42
 - 1.3.1.1.1. Scurtă istorie 42
 - 1.3.1.1.2. Sistemul NCS 43
 - 1.3.1.1.3. Sistemul Munsell 44
 - 1.3.1.1.4. Sistemul CIE 46
 - 1.3.1.1.5. Sistemul Ostwald 51
 - 1.3.1.1.6. Sistemul HunterLab 52
 - 1.3.1.1.7. Sistemul HSI 53
 - 1.3.1.1.8. Sistemul Pantone 53

1.3.2. Metode de măsurare a formei și mărimii particulelor de pigment 54

- 1.3.2.1. Analiza granulometrică prin cernere **54**
- 1.3.2.2. Analiza granulometrică prin metoda sedimentării **54**
- 1.3.2.3. Metoda Coulter-Counter **55**
- 1.3.2.4. Analiză granulometrică prin difracție laser **57**
- 1.3.3. Metode de măsurare a suprafeței specifice 59**
- 1.3.3.1. Suprafața specifică din spectrul granulometric **59**
- 1.3.3.2. Suprafața specifică pe baza unor proprietăți superficiale a pigmentilor **60**
 - 1.3.3.2.1. Determinarea suprafeței specifice prin metoda adsorbției gazelor sau a vaporilor **60**
 - 1.3.3.2.2. Determinarea suprafeței specifice prin metoda adsorbției lichidelor **62**
 - 1.3.3.2.2. Determinarea suprafeței specifice prin metoda permeabilității **62**
- 1.3.4. Metode de măsurare a densității și greutății specifice 63**
- 1.3.4.1. Relația dintre densitate și greutate specifică **63**
- 1.3.4.2. Densitatea prin metoda picnometrică **64**
- 1.3.4.3. Densitatea cu volumometrul Le Chatelier-Candlot **64**
- 1.3.4.4. Greutatea specifică cu balanța Hanneman **66**
- 1.3.4.5. Greutatea specifică cu hidrometru **67**
- 1.3.5. Analiza structurală 68**
- 1.3.5.1. Analiza structurală bazată pe raze-X **68**
 - 1.3.5.1.1. Difracția radiației X într-o rețea cristalină **68**
 - 1.3.5.1.2. Metoda cu pulberi cristaline **71**
 - 1.3.5.1.3. Surse de raze X **75**
 - 1.3.5.1.4. Tubul Roentgen **76**
- 1.3.5.2. Spectrofotometria **78**
 - 1.3.5.2.1. Clasificarea metodelor spectrale de investigație **78**
 - 1.3.5.2.2. Spectrofotometria de absorbție în UV-VIS **79**
 - 1.3.5.2.3. Spectroscopia de raze X **82**
- 1.3.5.3. Microscopia **83**
 - 1.3.5.3.1. Microscopia optică **83**
 - 1.3.5.3.2. Microscopia electronică **87**

2. CONTRIBUȚII PRIVIND OBȚINEREA UNOR NOI PIGMENȚI TERMOREZISTENȚI 95

2.1. INTRODUCERE 95

2.2. ASPECTE TEHNOLOGICE PRIVIND OBȚINEREA UNOR NOI PIGMENȚI TERMOREZISTENȚI 96

- 2.2.1. Materii prime de bază **96**
- 2.2.2. Mineralizatori și alte materii prime **98**
- 2.2.3. Modul de lucru **98**
- 2.2.4. Modul de testare a pigmentilor obținuți **101**

2.3. DETERMINĂRI FIZICO-CHIMICE ASUPRA PIGMENȚILOR OBȚINUȚI 103

- 2.3.1. Analiza apei de spălare **103**
- 2.3.2. Analiza structurală prin difracție de raze X **104**

- 2.3.3. Analiză granulometrică **104**
- 2.3.4. Determinări colorimetrice **104**

2.4. SOLUȚII DE ÎMBUNĂȚIRE A COMPORTĂRII PIGMENȚILOR MOV PE BAZĂ DE CASITERIT FAȚĂ DE AGRESIVITATEA TOPITURILOR GENERATOARE DE GLAZURI 105

- 2.4.1. Rezumat **105**
- 2.4.2. Considerații generale **105**
- 2.4.3. Determinări experimentale **105**
 - 2.4.3.1. Raportul molar $\text{SnO}_2 : \text{Cr}_2\text{O}_3$ inițial **107**
 - 2.4.3.2. Stabilirea adaosului optim de mineralizatori pentru raportul molar inițial $\text{SnO}_2 : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 0,05$ **107**
 - 2.4.3.3. Influența unor ioni A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , D^{5+} , E^{6+} asupra culorii pigmentului **109**
 - 2.4.3.4. Stabilirea adaosului optim de cromofor și modul de introducere a lui în compoziția de pigment obținută (M 65) **115**
 - 2.4.3.5. Ajustarea adaosului de Li_2CO_3 pentru pigmentul M 78 **118**
 - 2.4.3.6. Stabilirea rețetei finale de pigment mov pe bază de casiterit **120**
 - 2.4.3.7. Pierderea la calcinare a pigmentului M 78 **120**
 - 2.4.3.8. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului mov M 78 **122**
 - 2.4.3.9. Condiții de utilizare a pigmentului mov obținut **122**
 - 2.4.3.10. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului mov M 78 **124**
 - 2.4.3.10.1. Analiza apei de spălare **124**
 - 2.4.3.10.2. Analiza structurală prin difracție de raze X **124**
 - 2.4.3.10.3. Analiza granulometrică. Puterea de colorare în funcție de gradul de finețe **125**
- 2.4.4. Concluzii privind pigmenții mov pe bază casiterit **127**
- 2.4.5. Domenii de utilizare a pigmenților mov pe bază de casiterit **128**

2.5. ÎNCERCĂRI DE STABILIZARE A CULORII UNOR PIGMENȚI ROZ PE BAZĂ DE SFEN DE STANIU 129

- 2.5.1. Rezumat **129**
- 2.5.2. Considerații generale **129**
- 2.5.3. Determinări experimentale **131**
 - 2.5.3.1. Raportul molar $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{SnO}_2$ inițial **131**
 - 2.5.3.2. Stabilirea optimă a mineralizatorilor **131**
 - 2.5.3.3. Stabilirea raportului molar $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{SnO}_2$ potrivit **132**
 - 2.5.3.4. Stabilirea formei de introducere a cromoforului **134**
 - 2.5.3.5. Stabilirea nuanțelor finale de roz prin modificarea cantității de cromofor introdus **135**
 - 2.5.3.6. Influența unor ioni A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} asupra culorii pigmentului **138**
 - 2.5.3.7. Pierderea la calcinare a pigmentului R 15 **139**
 - 2.5.3.8. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului roz R15 **141**
 - 2.5.3.9. Condiții de utilizare a pigmentului roz obținut **141**
 - 2.5.3.10. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului roz R 15 **142**
 - 2.5.3.10.1. Analiza apei de spălare **142**
 - 2.5.3.10.2. Analiza structurală prin difracție de raze X **143**
- 2.5.4. Concluzii privind pigmenții roz pe bază de sfen de staniu **143**

2.5.5. Domenii de utilizare a pigmentilor roz pe bază de sfen de staniu
145

2.6. DIVERSIFICAREA PALETEI DE PIGMENȚI TERMOREZISTENȚI PE BAZĂ DE UVAROVIT 146

2.6.1. Rezumat **146**

2.6.2. Considerații generale **146**

2.6.3. Determinări experimentale **147**

2.6.3.1. Raportul molar $\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ inițial **147**

2.6.3.2. Stabilirea adaosului optim de mineralizatori pentru raportul molar inițial $\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 3:1:3$ **147**

2.6.3.3. Stabilirea raportului molar $\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ optim pentru compoziția V 46 **150**

2.6.3.4. Influența unor săruri de crom asupra culorii pigmentului V 52
151

2.6.3.5. Influența unor ioni A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} asupra culorii pigmentului V 58
151

2.6.3.6. Stabilirea nuanțelor finale de pigmenți verzi pe bază de uvarovit
155

2.6.3.7. Pierderea la calcinare a pigmentilor V 65, V 96 **157**

2.6.3.8. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentilor verzi V 65, V 95 și V 96 **160**

2.6.3.9. Condiții de utilizare a pigmentilor verzi pe bază de uvarovit **160**

2.6.3.10. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului verde V 65 **161**

2.6.3.10.1. Analiza apei de spălare **161**

2.6.3.10.2. Analiza structurală prin difracție de raze X **162**

2.6.3.10.3. Analiza granulometrică. Puterea de colorare în funcție de gradul de finețe **162**

2.6.4. Concluzii privind pigmenții verzi pe bază de uvarovit **164**

2.6.5. Domenii de utilizare a pigmentilor verzi pe bază de uvarovit **166**

2.7. PIGMENȚI NEGRII PE BAZĂ DE CROMIT DE CUPRU ȘI STABILIREA CONDIȚIILOR OPTIME DE UTILIZARE A ACESTORA LA COLORAREA GLAZURILOR BORO-PLUMBICE 167

2.7.1. Rezumat **167**

2.7.2. Considerații generale **167**

2.7.3. Determinări experimentale **168**

2.7.3.1. Raportul molar $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ inițial **168**

2.7.3.2. Stabilirea adaosului optim de mineralizatori pentru raportul molar inițial $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:1$ **168**

2.7.3.3. Stabilirea raportului molar $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ optim pentru compoziția N 38 **172**

2.7.3.4. Stabilirea rețetei finale de pigment negru pe bază de cromit **172**

2.7.3.5. Pierderea la calcinare a pigmentului N 44 **173**

2.7.3.6. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului N 44
174

2.7.3.7. Condiții de utilizare a pigmentilor negrii pe bază de cromit de cupru **174**

2.7.3.7.1. Glazuri negre colorate cu cromit de cupru **174**

2.7.3.7.2. Glazuri metalizate cu conținut de cromit de cupru **176**

2.7.3.7.3. Glazuri cristalizate cu conținut de cromit de cupru **177**

- 2.7.3.8. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului negru N 44 **179**
 - 2.7.3.8.1. Analiza apei de spălare **179**
 - 2.7.3.8.2. Analiza structurală prin difracție de raze X **179**
- 2.7.4. Concluzii privind pigmenții negrii pe bază de cromit de cupru **180**
- 2.7.5. Domenii de utilizare a pigmenților negrii pe bază de cromit de cupru **181**

2.8. OPTIMIZAREA CONDIȚIILOR DE SINTEZĂ A PIGMENȚILOR CU STRUCTURĂ DE ZIRCON 182

- 2.8.1. Rezumat **182**
- 2.8.2. Considerații generale **182**
- 2.8.3. Pigmenți albaștri pe bază de zircon 185**
 - 2.8.3.1. Raportul molar $ZrO_2:SiO_2$ inițial **185**
 - 2.8.3.2. Stabilirea adaosului optim de mineralizatori pentru raportul molar inițial $ZrO_2:SiO_2=1:1$ **185**
 - 2.8.3.3. Stabilirea raportului molar $ZrO_2:SiO_2$ optim pentru compoziția BZ 36 **192**
 - 2.8.3.4. Influența unor ioni A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , E^{6+} asupra culorii pigmentului **194**
 - 2.8.3.5. Stabilirea adaosului optim de cromofor pentru compoziția de pigment obținută **198**
 - 2.8.3.6. Stabilirea compoziției finale de pigment albastru după analiza tuturor rezultatelor obținute **200**
 - 2.8.3.7. Pierderea la calcinare a pigmentului BZ 64 **200**
 - 2.8.3.8. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului BZ 64 **202**
 - 2.8.3.9. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului albastru BZ 64 **203**
 - 3.8.3.9.1. Analiza structurală prin difracție de raze X **203**
 - 2.8.3.10. Concluzii privind pigmenții albaștri pe bază de zircon **204**
 - 2.8.3.11. Domenii de utilizare a pigmenților albaștri pe bază de zircon **204**
- 2.8.4. Pigmenți galbeni pe bază de zircon 206**
 - 2.8.4.1. Raportul molar $ZrO_2:SiO_2$ inițial **206**
 - 2.8.4.2. Stabilirea adaosului optim de mineralizatori pentru raportul molar inițial $ZrO_2:SiO_2=1:1$ **206**
 - 2.8.4.3. Stabilirea raportului molar $ZrO_2:SiO_2$ optim pentru compoziția GZ 41 **211**
 - 2.8.4.4. Influența unor ioni A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , E^{6+} asupra culorii pigmentului GZ 50 **212**
 - 2.8.4.5. Stabilirea adaosului optim de Pr_6O_{11} în compoziția GZ 56 **215**
 - 2.8.4.6. Stabilirea compoziției finale de pigment galben după analiza tuturor rezultatelor obținute **217**
 - 2.8.4.7. Pierderea la calcinare a pigmentului GZ 70 **218**
 - 2.8.4.8. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului GZ 70 **220**
 - 2.8.4.9. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului galben GZ 70 **221**
 - 3.8.4.9.1. Analiza structurală prin difracție de raze X **221**
 - 2.8.4.10. Concluzii privind pigmenții galbeni pe bază de zircon **222**
 - 2.8.4.11. Domenii de utilizare a pigmenților galbeni pe bază de zircon **222**

- 2.8.5. Pigmenți roz pe bază de zircon 224**
- 2.8.5.1. Raportul molar $ZrO_2:SiO_2$ inițial 224
- 2.8.5.2. Stabilirea adaosului optim de mineralizatori pentru raportul molar inițial $ZrO_2:SiO_2=1:1$ 224
- 2.8.5.3. Influența unor ioni A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , E^{6+} asupra culorii pigmentului 227
- 2.8.5.4. Stabilirea adaosului optim de cromofor și modul de introducere a lui în compoziția RZ 36 229
- 2.8.5.5. Influența unor frite speciale asupra culorii pigmentului RZ 36 230
- 2.8.5.6. Stabilirea raportului molar $ZrO_2:SiO_2$ optim pentru compoziția RZ 36 232
- 2.8.5.7. Stabilirea compoziției finale de pigment roz după analiza tuturor rezultatelor obținute 233
- 2.8.5.8. Pierderea la calcinare a pigmentului RZ 36 234
- 2.8.5.9. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului RZ 36 235
- 2.8.5.10. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului roz RZ 36 236
 - 3.8.5.10.1. Analiza structurală prin difracție de raze X 236
- 2.8.5.11. Concluzii privind pigmenții roz pe bază de zircon 236
- 2.8.5.12. Domenii de utilizare a pigmenților roz pe bază de zircon 237

- 2.9. NOI PIGMENȚI CERAMICI ÎN SISTEMUL $SiO_2-Fe_2O_3$ DESTINAȚI COLORĂRII MASELOR CERAMICE 238**
- 2.9.1. Rezumat 238
- 2.9.2. Considerații generale 238
- 2.9.3. Determinări experimentale 239
 - 2.9.3.1. Principiu de lucru 239
 - 2.9.3.2. Compoziții studiate 240
- 2.9.4. Rezultate și discuții 241
- 2.9.5. Analiză structurală prin difracție de raze X 242
- 2.9.6. Concluzii privind pigmenții roșcați în sistemul $SiO_2-Fe_2O_3$ 243
- 2.9.7. Domenii de utilizare a pigmenților roșcați din sistemul $SiO_2-Fe_2O_3$ 244

- 2.10. NOI PIGMENȚI CERAMICI CU STRUCTURĂ DE WILLEMIT 245**
- 2.10.1. Rezumat 245
- 2.10.2. Considerații generale 245
- 2.10.3. Determinări experimentale 246
 - 2.10.3.1. Raportul molar $ZnO:SiO_2$ inițial 246
 - 2.10.3.2. Stabilirea adaosului optim de mineralizatori pentru raportul molar inițial $ZnO:SiO_2 = 2:1$ 246
 - 2.10.3.3. Influența sărurilor de nichel asupra culorii pigmentului 248
 - 2.10.3.4. Influența unor frite speciale asupra culorii pigmentului 249
 - 2.10.3.5. Stabilirea compoziției finale de pigment albastru după analiza tuturor rezultatelor obținute 250
 - 2.10.3.6. Pierderea la calcinare a pigmentului A 46 251
 - 2.10.3.7. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului albastru A 46 251
 - 2.10.3.8. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului albastru A 46 252

- 2.10.3.8.1. Analiza apei de spălare **252**
- 2.10.3.8.2. Analiza structurală prin difracție de raze X **252**
- 2.10.4. Concluzii privind pigmenții albaștri pe bază de willemite **253**
- 2.10.5. Domenii de utilizare a pigmenților albaștri pe bază de willemite **254**

2.11. INFLUENȚA UNOR FRITE SPECIALE ASUPRA COMPORTĂRII PIGMENȚILOR PE BAZĂ DE $CdS_{1-x}Se_x$ 255

- 2.11.1. Rezumat **255**
- 2.11.2. Considerații generale **255**
- 2.11.3. Determinări experimentale **256**
- 2.11.4. Rezultate și discuții **259**
- 2.11.5. Glazuri ceramice (900-950 °C) colorate cu pigmenții R 1235/10, V 1235/10 și P 1235/10 **261**
- 2.11.6. Analiza structurală prin difracție de raze X **263**
- 2.11.7. Concluzii privind influența unor frite speciale asupra pigmenților pe bază de $CdS_{1-x}Se_x$ **264**
- 2.11.8. Domenii de utilizare a pigmenților pe bază de $CdS_{1-x}Se_x$ **265**

2.12. CONCLUZII GENERALE 266

BIBLIOGRAFIE 271

1. PIGMENȚI TERMOREZISTENȚI

1.1. CLASIFICAREA PIGMENȚILOR TERMOREZISTENȚI

1.1.1. Clasificarea din punct de vedere al provenienței

Pigmenții termorezistenți pot fi [1]:

- naturali: pământuri colorate provenite din diferite zăcăminte și roci.
- sintetici: oxizi metalici, oxizi metalici micști, alți oxizi.

1.1.2. Clasificarea după criteriul culorii

Deoarece culoarea reprezintă un important considerent în alegerea unui pigment, clasificarea după criteriul culorii este foarte des întâlnită în literatura de specialitate.

Această clasificare prezintă însă un mare dezavantaj deoarece pigmenți cu aceeași culoare pot aparține unor structuri cristaline total diferite ce determină mari deosebiri în privința proprietăților [2].

După culoare există unsprezece mari grupe [3]:

- opacizanți
- pigmenți negri
- pigmenți gri
- pigmenți albaștri
- pigmenți verzi
- pigmenți galbeni
- pigmenți maro
- pigmenți roz și purpur
- pigmenți roșii
- pigmenți coloidalți de tip Au, Ag, Pt
- lustere

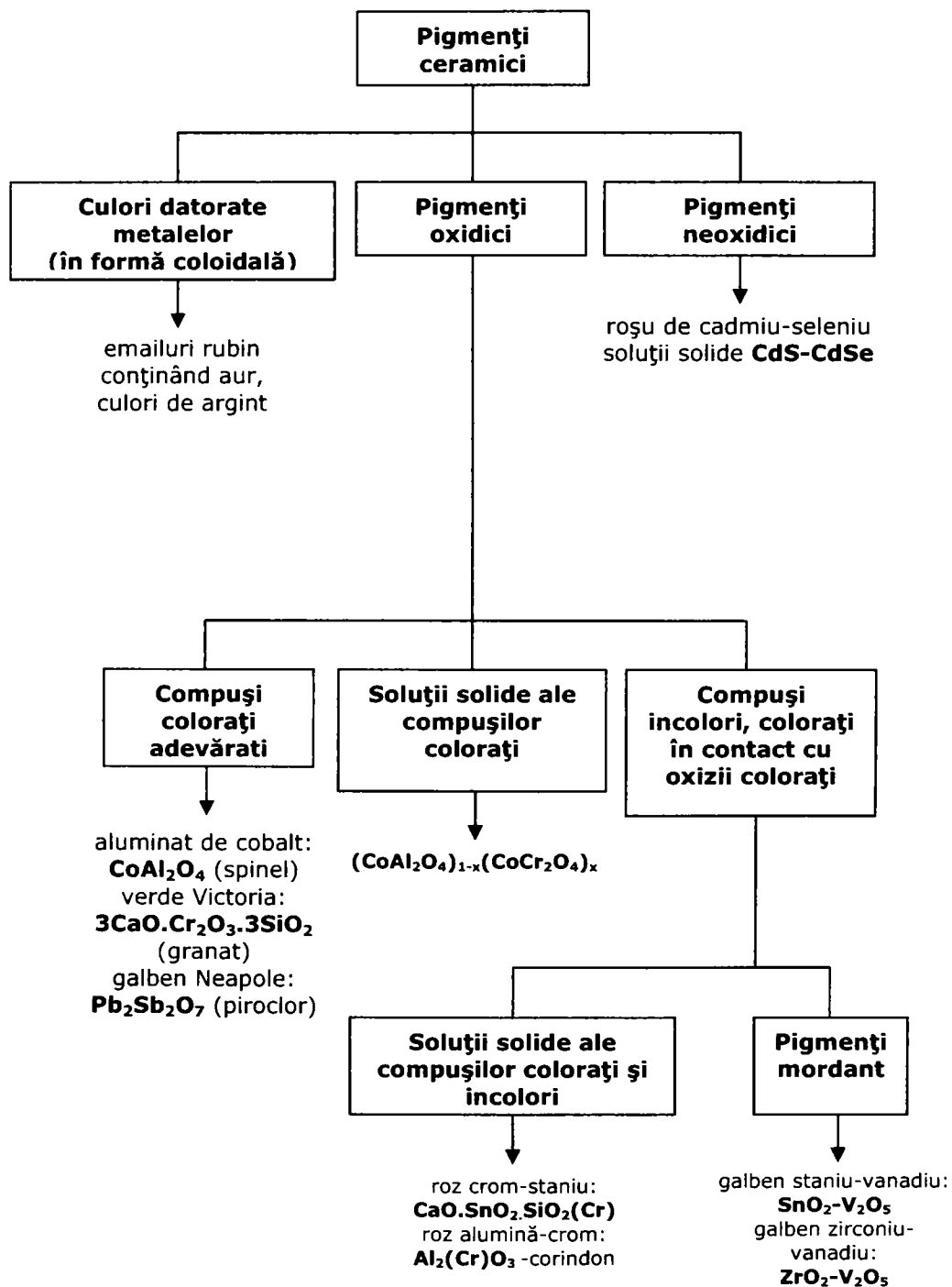
Aurul, argintul și platina în formă coloidală sau lusterele nu sunt pigmenți ceramici în sens strict, dar ei joacă un rol considerabil în decorarea materialelor ceramice 4 . }



Figura 1. Pigmenți termorezistenți produși de **Cerasil SA/Oradea.**

1.1.3. Clasificarea după compoziția chimică

Schema 1. Clasificarea pigmenților ceramici după compoziția chimică [5].



1.1.4. Clasificarea din punct de vedere al structurii cristalografice

Conform **DCMA (Dry Color Manufacturer's Association)** [6] pigmentii oxidici pot fi clasificați în 14 clase cristalografice (Tabelul 1). Această clasificare este deosebit de avantajoasă, permițând obținerea unei game largi de culori și nuanțe, având în vedere că pigmentii aparținând unei clase cristalografice prezintă o excelentă compatibilitate fizică și chimică ceea ce oferă posibilitatea amestecării lor în orice proporție.

Tabelul 1. Clasificarea pigmentilor oxidici din punct de vedere al structurii cristalografice [6].

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

12	Sfen	$\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	roz
13	Spinel	CoAl_2O_4 $(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ Co_2SnO_4 $\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ CoCr_2O_4 Co_2TiO_4 $\text{Zn}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ $\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ Fe_2TiO_4 NiFe_2O_4 $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Zn, Fe) $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ CuCr_2O_4 $(\text{Fe}, \text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ $(\text{Co}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Co}_2\text{SnO}_4$ $(\text{Ni}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$	albastru albastru albastru-cenușiu albastru-verzui verde verde roz maro maro maro maro maro maro negru negru negru negru maro albastru negru maro
14	Zircon	$(\text{Zr}, \text{V})\text{SiO}_4$ $(\text{Zr}, \text{Pr})\text{SiO}_4$ $(\text{Zr}, \text{Fe})\text{SiO}_4$	albastru galben roz

Obținerea de pigmenți oxidici aparținând unor noi clase cristalografice [7,8,9] permite completarea acestei clasificări cu următoarele structuri cristaline, prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Pigmenți oxidici cu structură de Sillenit, Hollandit și Perowskit [2,10].

Nr. crt.	Clasa cristalografică	Formula chimică	Culoare
1	Sillenit	$\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ $\text{Bi}_{12}(\text{Mn}_{2/3}\text{Cd}_{1/3})\text{O}_{20}$ $\text{Bi}_{12}(\text{Mn}_{1/2}\text{Al}_{1/2})\text{O}_{20}$	verde verde verde
2	Hollandit	$\text{K}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{6,5})\text{O}_{16}$ $\text{K}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{1,0}\text{Ti}_{6,5})\text{O}_{16}$ $\text{K}_2(\text{Al}_{1,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Ti}_{6,2})\text{O}_{16}$ $\text{Rb}_2(\text{Mn}_{1,0}\text{Ti}_{7,0})\text{O}_{16}$ $\text{Ba}(\text{Ni}_{1,0}\text{Ti}_{7,0})\text{O}_{16}$	oliv galben-verzui brun-roșcat brun-roșcat galben-verzui
3	Perowskit	$\text{A}_x\text{B}_{(2-x-y)}\text{Cr}_y\text{O}_3$ A=Y, Nd, Sm, Gd, Er, La B=Al	roz

1.2. PROPRIETĂȚILE DE BAZĂ ALE PIGMENȚILOR TERMOREZISTENȚI

1.2.1. Proprietăți fizice

1.2.1.1. Culoarea

1.2.1.1.1. Caracterul cuantic al luminii

În cursul istoriei opticii s-au dezvoltat două teorii contradictorii despre natura luminii [11]:

- teoria corpusculară.
- teoria ondulatorie.

Prima propusă de **Newton** concepea lumina ca un flux de particule, cea de-a doua, enunțată de **Huygens** reprezenta lumina ca o undă sau o succesiune de unde.

Teoria ondulatorie a fost aproape singura admisă până la începutul secolului al XX-lea, deoarece cu ajutorul ei s-au putut explica exact și cantitativ, fenomene optice importante ca reflexia, refracția, difracția, interferența și polarizația luminii. Această teorie a culminat în ecuațiile lui **Maxwell** (1865). Una din consecințele teoriei lui Maxwell este că orice curent alternativ într-un circuit radiază energie sub formă de unde electromagnetice. Lumina vizibilă este de asemenea o undă electromagnetică.

O undă electromagnetică este descrisă ca o vibrație transversală pe direcția de propagare. Cuvântul undă sugerează o anumită formă de mișcare, de exemplu unda (bidimensională) provocată pe suprafața unei ape prin aruncarea unei pietre, sau unda (unidimensională) ce se produce într-o coardă de pian sau vioară. Unda electromagnetică poate fi definită ca o energie ce se propagă liniar (în medii omogene) cu viteză constantă $c=2,998 \cdot 10^{10}$ cm.s⁻¹ în vid, dar cu intensitate variind periodic.

Lungimea de undă λ a unei unde electromagnetice este distanța între două maxime consecutive. Prin frecvență ν se înțelege numărul de unde ce trec printr-un punct dat într-o secundă. Orice undă electromagnetică este compusă dintr-un vector electric și unul magnetic, perpendiculari unul pe altul și pe direcția de propagare, alternând cu frecvența ν . Când toate undele care compun un fascicul luminos au aceeași lungime de undă, lumina respectivă este numită lumină monocromatică.

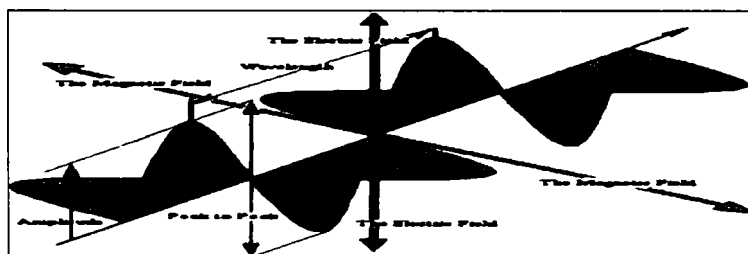
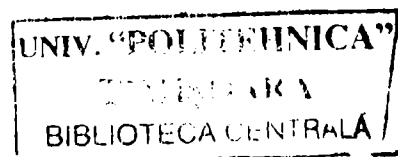


Figura 2. Reprezentarea unei unde electromagnetice [12].



18 Pigmenți termorezistenți - 1.

Se cunosc multe tipuri de unde electromagnetice, deosebite prin lungimea de undă sau frecvența lor și prin modul cum sunt generate (Figura 3):

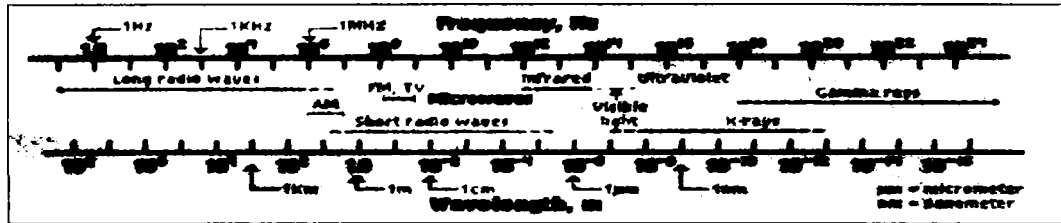


Figura 3. Unde electromagnetice de diferite lungimi de undă [12].

Culoarea, în sens fizic este lumină cu lungimea de undă cuprinsă între 400 și 800 nm (4000-8000 Å). În funcție de lungimea de undă, se produc în ochii noștri senzații de diferite culori. Dacă pe o prismă de sticlă se lasă să cadă un fascicul de lumină albă, traversând-o, aceasta se refractă. Apare o succesiune de culori: roșu, portocaliu, galben, verde, albastru, indigo și violet. Sunt culorile spectrului vizibil și fenomenul apariției lor constituie dispersia luminii (Figura 4). Dacă fiecare din aceste șapte culori, separată de celelalte cu ajutorul unui paravan, este trecută din nou printr-o prismă, ea se refractă, dar nu se mai descompune. Înseamnă de aici că fiecare din cele șapte culori este, sub aspectul compoziției, simplă, adică fundamentală [13,14].



Figura 4. Dispersia luminii cu ajutorul unei prisme [15].

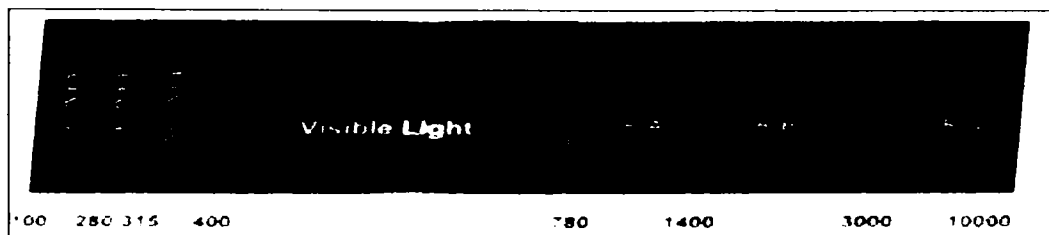


Figura 5. Spectrul continuu al luminii [16].

Fiecărei culori îi corespund anumite valori ale lungimii de undă, frecvenței și energiei, după cum urmează:

Tabelul 3 : Valorile lungimii de undă, frecvenței și energiei fiecărei culoare din spectrul continuu al luminii [17].

Culoare	Lungime de undă (nm)	Frecvența (Hz)	Energia (eV)
Violet	400-435	$7,50 \cdot 10^{14}$	3,10
Indigo	435-460	$5,99 \cdot 10^{14}$	2,48
Albastru	460-500	$6,66 \cdot 10^{14}$	2,75
Verde	500-565	$5,45 \cdot 10^{14}$	2,25
Galben	565-595	$5,16 \cdot 10^{14}$	2,14
Portocaliu	595-615	$5,00 \cdot 10^{14}$	2,06
Roșu	615-800	$4,62 \cdot 10^{14}$	1,91

Se observă că fiecărei culori îi este rezervată în spectrul vizibil o anumită întindere, variind între 20 și 85 nm. Cu cât o radiație este caracterizată de un domeniu mai îngust de valori ale lungimii de undă, cu atât ea este mai strict monocromatică și culoarea respectivă apare mai saturată.

Imensa majoritate a corpurilor absoarbe din spectrul vizibil anumite radiații, în mod specific, provocând ceea ce numim absorbție selectivă. Culoarele se împart în două grupe mari [13,14]:

- acromatice (alb, gri, negru).
- cromatice (galben, roșu, verde, albastru, etc.).

Se disting culori directe și culori indirecte. Culoarele directe se observă în urma emisiilor de lumină a corpurilor cu temperaturi înalte, iar culoarele indirecte apar prin reflexie și se constată la corpurile care nu au emisii de lumină ci reflectă lumina primită. Pigmenții aparțin acestei ultime categorii [18].

1.2.1.1.2. Mărimile psihologice ale culorii

Lumina cu o distribuție spectrală dată va produce unui observator normal o senzație de culoare specifică. Reciproca acestei afirmații nu este adevărată, în sensul că o anumită senzație de culoare poate fi produsă de o infinitate de distribuții spectrale. De aici concluzia că, deși culoarea este legată direct de spectrul de radiație, ea are o existență independentă de acest spectru. Acest aspect al culorii, care nu privește compoziția spectrală, ci este legat exclusiv de senzație, se numește aspect psihologic.

La baza analizei psihologice a culorii stau cele patru legi ale lui **Grassmann** [14]:

1. Ochiul uman poate distinge numai trei tipuri de variații ale culorii, exprimate ca nuanță, strălucire și saturație.
2. Dacă într-un amestec de două culori inegale proporția este schimbată constant, culoarea amestecului se schimbă.

3. Rezultatul care se obține prin amestecarea luminilor a două culori este același, independent de compozițiile spectrale ale celor două culori din amestec.
4. Fluxul luminos rezultat din combinarea a două lumini este egal cu suma fluxurilor luminoase ale componentelor.

În special cea de a treia lege a lui Grassmann este cea care determină aspectele pur psihologice de investigare, independent de considerațiile spectrale.

Prima lege a lui Grassmann ne permite să reprezentăm culoarea în spațiul tridimensional alegând ca axe ale sistemului de coordonate nuanța, strălucirea și saturația.

Nuanța sau tonalitatea cromatică reprezintă acel atribut al senzației vizuale care se modifică atunci când culoarea variază de la albastru la verde sau de la roșu la purpuriu. Ea permite denumirea unei culori.

Saturația reprezintă acel atribut al senzației vizuale care permite deosebirea a două culori de luminozități și tonalități cromatice identice. Ea descrește pe măsură ce culoarea se apropie de cenușiu.

Strălucirea sau luminozitatea este acel atribut al senzației vizuale potrivit căruia suprafața unui corp pare că emite mai multă sau mai puțină lumină. Ea este o măsură a mărimii senzației totale. În cazul în care se analizează culoarea unui obiect autoluminos, mărimea implicată este luminanța. În cazul culorilor suprafețelor, cea de a treia dimensiune se numește strălucire, iar în cazul culorilor volumelor transparente ea se numește claritate și este o măsură a transmitanței luminoase [18]. În mod convențional aceste trei coordonate – strălucirea, nuanța și saturația sunt reprezentate în sistemul de coordonate cilindrice, unde:

- strălucirea definește axa verticală.
- nuanța definește unghiul azimutal θ .
- saturația definește distanța radială față de axă.

În acest aranjament albul se află la partea superioară a axei, negrul se află la partea inferioară a axei, iar cenușiul apare de-a lungul axei. Roșu poate fi la $\theta=0$, verdele la $\theta=\pi$, albastrul la $\theta=\pi/2$, iar galbenul la $\theta=3\pi/2$. Puritatea acestor culori crește când distanța față de axă crește (Figura 6.a).

Se mai poate folosi sistemul cartezian de coordonate, în care cele trei axe sunt alb-negru, roșu-verde, și albastru-galben (Figura 6.b). În această reprezentare negativul albului este negrul, complementar roșului este verdele, iar complementar albastrului este galbenul. Locurile geometrice ale celor trei axe sunt următoarele:

1. strălucirea: alb, prin cenușiu, către negru.
2. senzația de galben: roșu, prin cenușiu, către verde.
3. senzația de roșu: galben, prin cenușiu, către albastru.

Motivul pentru care verdele se numește roșu complementar se bazează pe observația că lumina roșie poate fi schimbată în lumină albă sau cenușie (neutră)

adăugând lumină verde. Adăugarea de verde va reduce senzația de roșu la zero. Albastrul este galben negativ din același motive.

Mai general, dacă roșului îi este adăugată o cantitate mică de lumină verde, senzația de roșu a luminii se reduce, lumina devine mai puțin saturată apropiindu-se continuu de lumina neutră pe măsură ce se adaugă mai multă lumină verde.

Această cale este indicată în figura 6.b prin săgeata R. Adăugând roșului lumină galbenă, culoarea trece spre portocaliu, așa cum indică săgeata Y. Toate celelalte linii și saturații sunt generate similar, prin adăugarea sau scăderea de roșu sau de galben.

Poziția unei culori într-un plan perpendicular pe axa strălucirii se numește cromaticitate. Ea este o mărime bidimensională și poate fi specificată, de exemplu, în funcție de senzația de roșu sau de senzația de galben sau în funcție de puritate și de saturație.

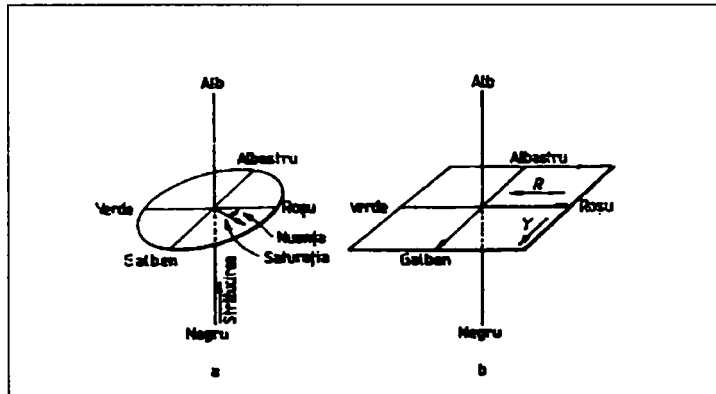


Figura 6. Reprezentare spațială a culorilor [14]:
a-coordonate cilindrice; **b**-coordonate carteziene.

1.2.1.1.3. Aspecte psihofizice ale culorii

Analiza legăturilor care există între compoziția spectrală și senzație se numește psihofizică. Senzația unei anumite culori poate fi generată printr-o multitudine de compoziții spectrale. Sunt două metode de bază de obținere a unei anumite culori [14]:

Metoda 1

Constă în selectarea dintr-un spectru continuu a luminii monocromatice care are nuanța asemănătoare cu cea a luminii de probă și din adăugarea de lumină albă până ce se obține saturația asemănătoare cu a luminii de probă. Luminanța poate fi mărită sau micșorată până când corespunde cu cea a probei. Lungimea de undă a culorii spectrale pure, a cărei puritate este la fel cu puritatea culorii de probă se numește lungime de undă dominantă.

Metoda 2

Analizând reprezentarea spațială a culorilor se observă că saturația luminii roșii sau a luminii galbene poate fi descrescută, fără schimbarea nuanței, prin adăugarea de lumină verde sau de lumină albastră. Orice altă culoare poate fi desaturată în mod similar, prin adăugarea unei alte culori convenabile, numită culoare complementară. Culoarea complementară din cadrul acestei metode joacă rolul luminii albe în cadrul primei metode, când se folosește lungimea de undă dominantă.

Deși în cadrul celei de a doua metode spectrul rezultat din cele două componente monocromatice diferă esențial de spectrul obținut în cadrul primei metode, rezultatul care se obține prin cele două metode este același. Astfel de perechi de culori care diferă din punct de vedere al compoziției spectrale (culorile obținute prin folosirea metodelor 1 și 2) se numesc culori metamerice, spre deosebire de culorile izomerice, care au compoziții spectrale identice. Pentru un anumit tip de iluminare culorile metamerice ale obiectelor pot fi similare, însă pot să difere între ele, dacă se schimbă compoziția spectrală a iluminării sau când sunt privite printr-un filtru care nu este spectral neutru (Figura 7a și b).

Deoarece generarea luminii monocromatice cu lungimea de undă variabilă este costisitoare și ineficientă, se folosește o metodă mult mai practică, numită colorimetrie tricromatică.

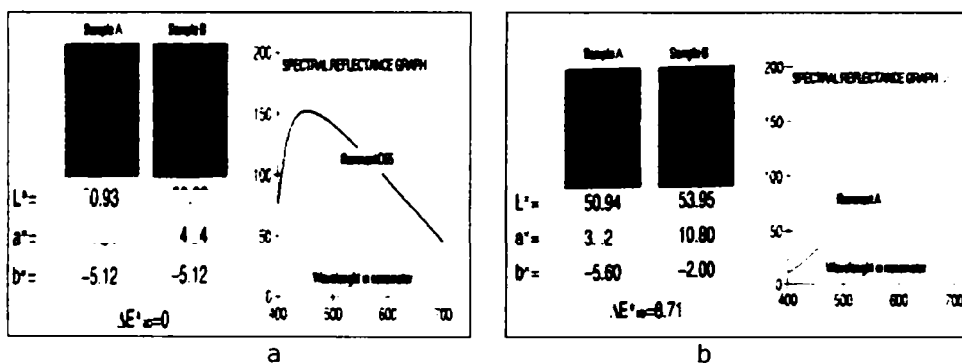


Figura 7. Fenomenul de metamerism [19,20].

1.2.1.1.4. Factorii care influențează culoarea compușilor cu ioni tranziționali

Absorbția (respectiv emisia) de energie radiantă în cazul unor sisteme de microparticule determină tranziția între două stări energetice proprii sistemului. Frecvența radiației ν absorbită (emise) de sistem este determinată de diferența de energie ΔE dintre cele două stări:

$$h\nu = \Delta E \rightarrow \nu = \Delta E/h \quad (1) \quad \text{unde: } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{sec}$$

În esență se poate spune că originea culorii majorității pigmentilor termorezistenți cu ioni tranziționali (cu nivelul d parțial ocupat) este strâns legată de tranziția electronilor d între nivelele energetice diferite apărute în urma scindării orbitalelor sub acțiunea câmpului electrostatic al liganzilor respectiv al anionilor ce definesc poliedrul de coordinare [21].

Pigmenți care conțin ioni tranziționali cu configurația d^0

Acești pigmenți își datorează culoarea unor tranziții cu transfer de sarcină de la ligand la metal (**TSLM**). De exemplu [21]:

- pigmentii galbeni de CdS.
- pigmentii roșii de Cd(S,Se).
- pigmentii galbeni cu V^{5+} (structură de baddeleyit).

Numărul și poziția benzilor de absorbție din domeniul vizibil - și în mod implicit culoarea - sunt determinate de numărul electronilor d ai cationului cromofor (care la rândul lor depind de natura și cifra de oxidare a cationului) și de simetria și intensitatea câmpului electrostatic al liganzilor (care la rândul lor depind de cifra lor de coordinare, simetria poliedrului și natura liganzilor).

Pigmenți care conțin ioni tranziționali cu configurația d^1

Cei 5 orbitali d sunt degenerați având aceeași energie. Dacă ionul este plasat în câmpul electrostatic al unui anumit număr de liganzi, anioni (în cazul compușilor oxidici), degenerarea orbitalilor d se suprimă, ei devenind neechivalenți din punct de vedere energetic și se scindează în două nivele:

- un nivel dublu degenerat format din orbitalii d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$ (notați d_{γ} sau e_g) orientați după direcția axelor de coordonate.
- un nivel triplu degenerat format din orbitalii d_{xz} , d_{xy} , d_{zy} (notați d_{ϵ} sau t_{2g}) orientați în cele trei plane xOy , yOz , xOz , cu lobiile după direcțiile bisectoarelor dintre axele de coordonate.

Respingerea electrostatică dintre orbitalii d și sarcinile negative ale anionilor care formează poliedrul de coordinare conduce la îmbogățirea în energie (destabilizarea) unor orbitali, respectiv scăderea energiei (stabilizarea) altor orbitali după cum aceștia sunt plasați mai aproape respectiv mai departe de colțurile poliedrului. Modificarea energetică produsă de liganzi (anioni) asupra orbitalilor d se numește scindarea

orbitalilor d sub influența câmpului electrostatic. Scindarea orbitalilor d în câmpuri de simetrie octaedrică și tetraedrică este prezentată în figura 8 [22]:

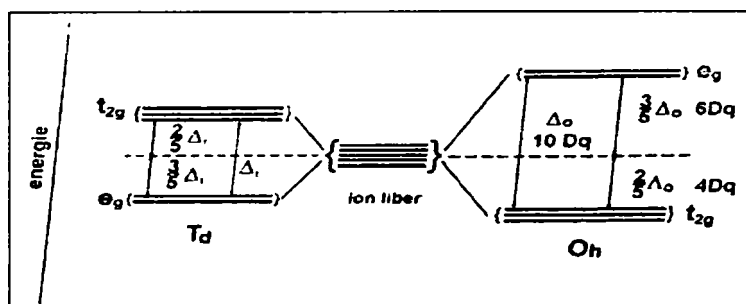


Figura 8. Scindarea orbitalilor d în câmp de simetrie octaedrică (O_h) și în câmp de simetrie tetraedrică (T_d) [22,23].

Parametrii de scindare se notează cu Δ_o sau $10D_q$ în cazul câmpului octaedric respectiv Δ_t în cazul câmpului tetraedric.

Pigmenți care conțin ioni tranziționali cu mai mulți electroni d

Forțele de respingere interelectronică care se manifestă între electronii situați în același nivel parțial ocupat al unui ion tranzițional provoacă o serie de perturbări al căror principal rezultat este ridicarea degenerării nivelelor energetice chiar în ionul liber, respectiv scindarea în grupe de nivele de energie cunoscute sub denumirea de termeni [22]. Termenii rezultați în schema de cuplare **Russell-Saunders** sunt prezentați în Tabelul 4:

Tabelul 4. Termenii rezultați din configurația d^n în schema de cuplare Russell-Saunders [21].

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

În Tabelul 4, termenii rezultați sunt prezentați în ordinea crescătoare a energiei lor, termenul fundamental al Cr^{3+} fiind 4F . Scindarea termenilor Russell-Saunders sub acțiunea câmpului cristalin al liganzilor este prezentată în Tabelul 5 [21,22].

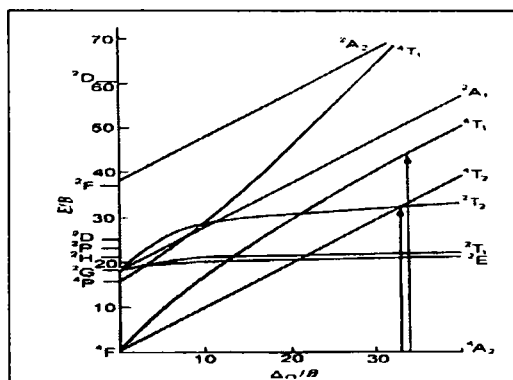
Tabelul 5. Scindarea termenilor Russell-Saunders în câmpuri de simetrie octaedrică și tetraedrică [21].

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

Repulsiile interelectronice sunt dificil de luat în considerare dar lucrurile pot fi simplificate considerând două cazuri extreme [21,24]:

- la limita câmpului slab ($\Delta_0 \rightarrow 0$), câmpul ligandului este atât de slab încât doar repulsiile electronice prezintă importanță și energiile relative ale termenilor sunt determinate de parametrii **Racah**.
- la limita câmpului puternic ($\Delta_0 \rightarrow \infty$), câmpul ligandului este atât de puternic încât repulsiile pot fi ignorate.

Cazurile intermediare se pot discuta pe baza unor diagrame de corelare între cele două situații extreme. Cele mai utilizate diagrame de acest tip sunt diagramele **Tanabe-Sugano** [24]. Diagrama Tanabe-Sugano pentru configurația d^3 în câmp de simetrie octaedrică este prezentată în figura 9. În diagramă, valoarea zero a energiei este considerată ca fiind cea corespunzătoare termenului cu energia cea mai scăzută.

**Figura 9.** Diagrama Tanabe-Sugano pentru configurația d^3 [24].

Natura și mărimea scindării orbitalelor este în funcție de [21,24]:

- numărul de coordinare.
- forma poliedrului de coordinare.
- natura cationului central.
- cifra de oxidare a cationului (numărul de electroni d pe care îi posedă).
- natura liganzilor (anionilor).

La obținerea pigmenților termorezistenți cel mai mare interes practic îl prezintă prima serie de metale tranziționale (seria 3d). Configurația electronică a acestor metale este prezentată în tabelul 6.

Tabelul 6. Configurația electronică a metalelor din seria 3d [21].

Nr. de ordine Z	Elementul	Configurația electronică
21	Sc	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^1$
22	Ti	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^2$
23	V	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^3$
24	Cr	$[_{18}\text{Ar}] 4s^1 3d^5$
25	Mn	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^5$
26	Fe	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^6$
27	Co	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^7$
28	Ni	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^8$
29	Cu	$[_{18}\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$
30	Zn	$[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$

Culoarea pigmenților termorezistenți depinde în primul rând de natura cationului cromofor din compoziția acestora. Pentru același cation cromofor se pot obține pigmenți de culori diferite prin includerea cromoforului în rețele cristaline adecvate, care impun cromoforului cifre de coordinare și intensități ale câmpurilor electrostatice specifice.

Acoperirea unui domeniu larg de lungimi de undă absorbite și obținerea unor pigmenți de culori albastru-verzui, maro sau negru presupune prezența concomitentă a doi sau mai mulți cationi cromofori (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+}). Cele mai largi posibilități pentru obținerea acestor pigmenți le oferă structura spinelică [21].

Pentru exemplificarea factorilor de care depinde culoarea pigmentilor termorezistenți vor fi prezentați în continuare pigmenti cu conținut de Cr^{3+} (ioni d^3), Co^{2+} (ioni d^5).

Pigmenți în care cromofor este cromul

Se fabrică o gamă foarte largă de pigmenti termorezistenți în care cromofor este Cr^{3+} . Aceștia pot fi împărțiți în două grupe [21]:

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

Pigmenți în care Cr^{3+} este singurul cromofor

Tabelul 7. Pigmenți în care Cr^{3+} este singurul cromofor [21].

Nr.	Compusul	Culoarea	Coordinarea cationului cromofor	Tip structural
1	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	Verde	[CrO6]	Corindon
2	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	Verde	[CrO6]	Granat
3	$\alpha\text{-(Al,Cr)}_2\text{O}_3$	Roz	[CrO6]	Corindon
4	$\text{ZnO} \cdot (\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$	Roz	[CrO6]	Spinel normal
5	$2\text{MgO} \cdot 2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	Roz	[CrO6]	Cordierit
6	$\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2 (\text{Cr}^{3+})$	Roz	[CrO4] [CrO6]	Sfen
7	$\text{AB}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (A=Y,Nd,Sm,Gd,Er,La)	Roz	[CrO6]	Perowskit

În figurile 10,11 și 12 sunt prezentate spectrele electronice ale unor pigmenți de culoare roz în care cromoforul este Cr^{3+} . În figura 13 este prezentat spectrul de reflexie al oxidului verde de crom. În figura 14 sunt prezentate spectrele de reflexie difuză ale pigmentului verde Victoria cu structură de granat ($3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$) și ale unui pigment roz cu structură de sfen de staniu ($\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2\cdot\text{SiO}_2(\text{Cr}^{3+})$).

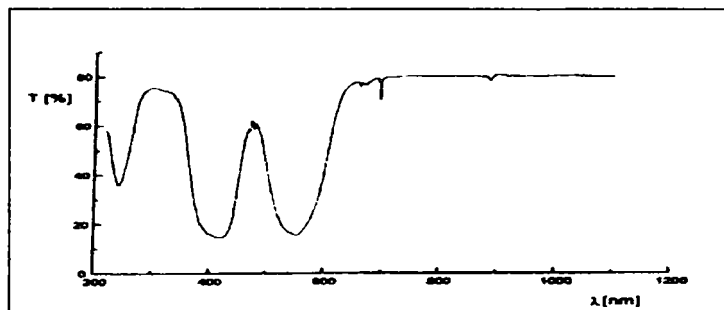


Figura 10. Spectrul de transmisie al rubinului monocristal [21].

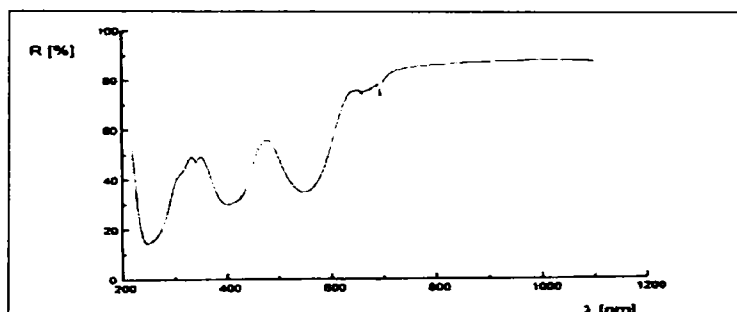


Figura 11. Spectrul de reflexie difuză al spinelului [21].

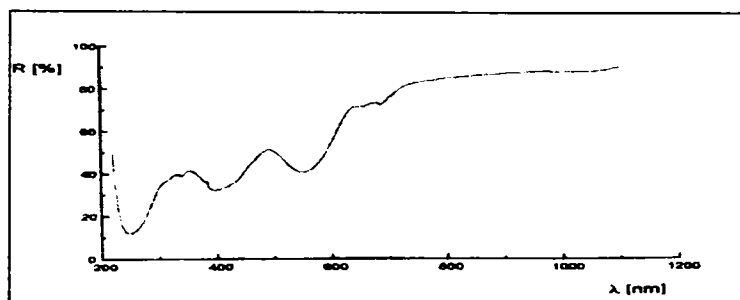


Figura 12. Spectrul de reflexie difuză al cordieritului [21].

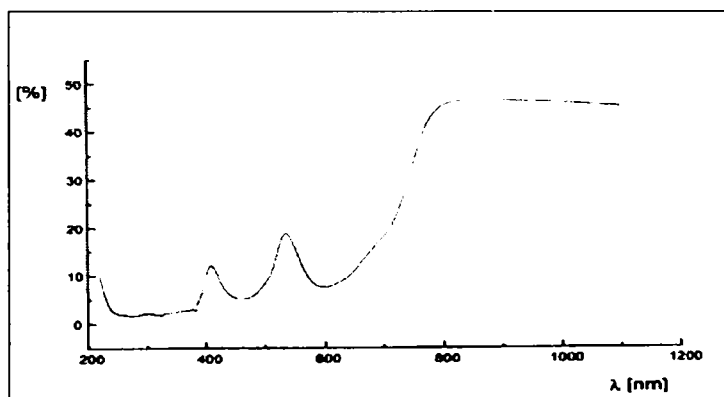


Figura 13. Spectrul de reflexie difuză al oxidului de crom [21].

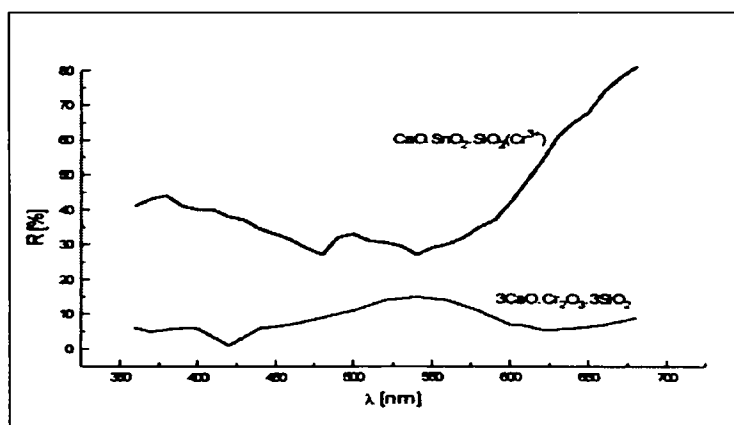


Figura 14. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentului verde Victoria cu structură de granat ($3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) și al pigmentului roz cu structură de sfen de staniu ($\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2(\text{Cr}^{3+})$) [21].

Poziția benzilor din spectrele electronice ale pigmentilor cu conținut de Cr^{3+} și atribuirea tranzițiilor corespunzătoare este prezentată în tabelul 8.

Tabelul 8. Poziția benzilor din spectru și atribuirea tranzițiilor corespunzătoare [21].

Compusul	Culoare	Benzi de absorbție λ (nm)	Atribuire
$\alpha\text{-(Al,Cr)}_2\text{O}_3$ rubin monocristal	roșu strălucitor	242 423 554 659 669 694	transfer de sarcină ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^2T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$
$\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Cr^{3+})	roz intens	243-256 400 547 650 659 694	transfer de sarcină ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^2T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$
$2\text{MgO} \cdot 2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	roz	248 399 551 648 656 690	transfer de sarcină ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^2T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$
Cr_2O_3	verde	230-379 (bandă lată) 460 597	transfer de sarcină ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$
$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	verde	420 640	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$
$\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (Cr^{3+})	roz-violet	480-bandă slabă 540-bandă slabă	

Analizând spectrul de absorbție al rubinului monocristal se constată prezența unor benzi slabe, situate la 694, 669 și 659 nm ce pot fi atribuite tranzițiilor menționate. De asemenea se constată prezența a două benzi intense, caracteristice tuturor compușilor ce conțin ionul Cr^{3+} hexacoordinat, situate în cazul rubinului monocristal la 554 și 423 nm. Conform diagramei Tanabe-Sugano (Figura 9) acestea sunt atribuite tranzițiilor ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ și ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$. Aceste benzi apar în regiunea verde și violet a spectrului și sunt responsabile pentru culoarea roșie. În spectru este prezentată de asemenea o bandă intensă UV apropiat la 242 nm și atribuită transferului de sarcină ligand-metal, în care o pereche de electroni ai oxigenului este promovată pe orbitalul d liber al ionului metalic.

Analizând comparativ spectrele aluminatului de zinc și crom (Figura 11) și al pigmentului cu structură de cordierit (Figura 12) rezultă că acestea sunt foarte asemănătoare atât prin poziția cât și prin intensitatea benzilor cu toate că rețeaua cristalină a celor doi compuși este diferită. Această asemănare conduce la concluzia că în cazul pigmentilor cu structură de cordierit cationii Cr^{3+} au substituit cationii Al^{3+} coordinați octaedric și nu pe cei coordinați tetraedric.

Formula cristalochimică al acestui pigment este $\text{Mg}_2^{[4]}(\text{Al},\text{Cr})_3^{[6]}[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$. De fapt această constatare este susținută și de raza ionică a Cr^{3+} mai mare decât a Al^{3+} , care sugerează preferința Cr^{3+} pentru cifre de coordinare mai mari (6 în loc de 4). Chiar și în cazul coordonării octaedrice, ionul Cr^{3+} din rețeaua cristalină de tip cordierit este supus unei comprimări, dovedită de culoarea roz a acestui pigment.

Rețeaua cristalină a cordieritului fiind mult mai complexă decât al rubinului sau spinelului explică oarecum dificultatea mai mare de includere a ionului cromofor Cr^{3+} și obținere a pigmentilor roz cu structură de cordierit.

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

Spectrul Cr_2O_3 se diferențiază de spectrele celorlalți trei compuși și prin banda lată situată între 230-384 nm, atribuită transferului de sarcină ligand-metal și printr-o deplasare spre lungimi de undă mai mari a benzilor atribuite tranzițiilor ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ și ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$.

Analizând comparativ spectrele din figurile 10-13, se constată o deplasare hipsocromă a celor două benzi datorate tranzițiilor ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ și ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ din spectrul rubinului, aluminatului de zinc și cordieritului comparativ cu cele ale Cr_2O_3 . Această comportare a fost explicată de **Orgel** [21] prin comprimarea ionului de crom.

32 Pigmenți termorezistenți – 1.

Raza ionului Al^{3+} în cazul coordinării octaedrice este 0,670 Å iar a ionului Cr^{3+} este 0,758 Å, cu 0,088 Å mai mare decât cea a ionului Al^{3+} . Prin urmare, când ionii de aluminiu sunt înlocuiți cu ionii de crom în rețeaua cristalină, rezultă o foarte mare energie de repulsie ceea ce determină o creștere a parametrului de scindare Δ_0 și deplasarea benzilor în rubin la frecvențe mai mari comparativ cu oxidul de crom.

Spectrele de reflexie difuză ale celor doi pigmenți de culori apropiate, spinelul (roz), respectiv sfenul (roz-violet), sunt esențial diferite. Culoarea roz-violet a pigmentului pe bază de sfen de staniu și casiterit este atribuită cromoforului Cr^{3+} în coordinația octaedrică [16]. Includerea Cr^{3+} în rețeaua cristalină a SnO_2 și a sfenului de staniu se face prin substituția cationilor Sn^{4+} rezultând o structură cristalină cu defecte.

Există însă autori [25] care pe baza diferențelor dintre spectrele de reflexie difuză ale celor doi pigmenți (spinelul și sfenul) consideră ca probabilă prezența cromoforului sub formă de Cr^{4+} în structura sfenului de staniu.

Pigmenți în care Cr^{3+} este prezent alături de alți ioni cromofori

Acoperirea unui domeniu larg de lungimi de undă absorbite și obținerea unor pigmenți de culori albastru-verzui, maro sau negru presupune prezența concomitentă a doi sau mai mulți cationi cromofori (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}). Cele mai largi posibilități pentru obținerea acestor pigmenți le oferă structura spinelică.

Tabelul 9. Pigmenți spinelici în care Cr^{3+} este prezent alături de alți ioni cromofori [6].

Compusul	Culoarea
$\text{Co(Al,Cr)}_2\text{O}_4$	albastru-verzui
CoCr_2O_4	verde
$\text{Fe(Fe,Cr)}_2\text{O}_4$	maro
$(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	maro
$(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Cr,Mn})_2\text{O}_4$	maro
CuCr_2O_4	negru
$(\text{Ni,Fe})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$	negru

Pigmenți în care cromofor este cobaltul

În tabelul 10 sunt prezentați cei mai utilizați pigmenți termorezistenți pe bază de cobalt [21]:

Tabelul 10. Pigmenți cu conținut de cobalt [21].

Nr.	Compusul	Culoarea	Coordinarea cationului cromofor	Tip structural
1	$(\text{Zn,Co})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Albastru	$[\text{CoO}_4]$	Spinel normal
2	$2\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$	Roz-violet	$[\text{CoO}_6]$	Olivine
3	$2\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$	Verde-închis	$[\text{CoO}_4]$ $[\text{CoO}_6]$	Spinel invers
4	$\text{CoO} \cdot (\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$	Albastru-verzui	$[\text{CoO}_4]$ $[\text{CrO}_6]$	Spinel normal
5	$(\text{Zn,Co,Fe})\text{O} \cdot (\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$	Negru	$[(\text{Co,Fe})\text{O}_4]$ $[(\text{Cr,Fe})\text{O}_6]$	Spinel normal

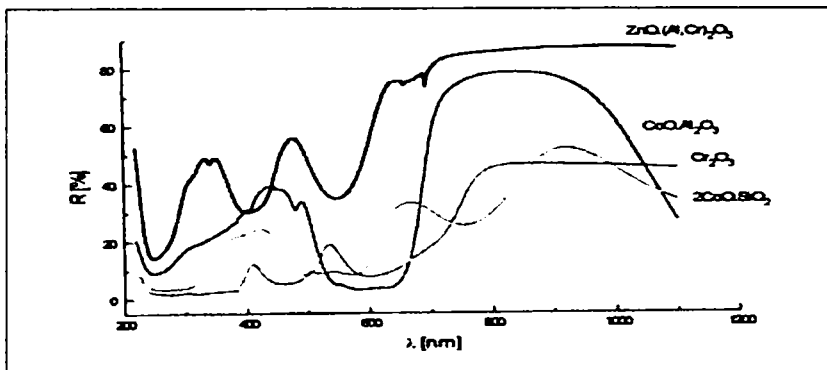


Figura 15. Spectrele de reflexie difuză a unor pigmenți cu conținut de Co^{2+} , respectiv Cr^{3+} de culori variate [21].

Cunoașterea factorilor care influențează culoarea pigmenților termorezistenți permite alegerea rațională a compozițiilor chimice și a condițiilor de lucru; spre exemplu, pentru a favoriza includerea cationului cromofor într-o rețea cristalină dată se pornește de la compatibilitatea razelor ionice, a interacțiunilor de polarizare, a cifrelor de oxidare, a atmosferei de lucru etc. Aceste raționamente stau la baza lărgirii continui a gamei de pigmenți termorezistenți și a îmbunătățirii calității acestora.

1.2.1.2. Puterea de colorare . Puterea de acoperire

În general, puterea de colorare este capacitatea unui pigment de a combina culoarea sa cu a unui pigment alb, după o bună amestecare, efectuată în condiții stabilite. La pigmenți albi această proprietate se numește capacitate de albire sau de decolorare. Compararea culorii cu etalonul se efectuează în același condiții, când pe lângă tonalitatea dominantă se poate distinge mai ușor nuanța pigmentului verificat. Puterea de acoperire reprezintă capacitatea unui pigment de a acoperii complet culoarea unui suport, prin aplicare în condiții speciale, de concentrație, temperatură și timp [18]. Pigmenții termorezistenți se aplică în glazură, email, angobă, bază pentru decor, etc., în funcție de destinația lor, iar compararea etalon-test se face după ardere la temperatura de utilizare. Factorii care influențează puterea de colorare și de acoperire sunt [26]:

- natura pigmentului.
- compoziția matricei vitroase în care sunt introduși.
- proporția de pigment utilizat.
- grosimea stratului aplicat.
- condiții de ardere.
- indicele de refracție a pigmentului.
- indicele de refracție a matricei vitroase.
- finețea de măcinare.

1.2.1.3. Indicele de refracție

Când lumina trece dintr-un mediu în altul atunci direcția sa la limita dintre cele două medii este determinată de indicele de refracție a celor două medii [27].

Dacă indicele de refracție al mediului în care lumina intră este egal cu indicele de refracție al mediului din care lumina iese, atunci viteza și direcția luminii la marginea mediilor nu se modifică. În acest caz lumina nu se reflectă de la suprafața mediului în care intră, ci trece în întregime prin mediu și astfel el pare transparent (de ex: o bucată de sticlă scufundată în ulei de cedru).

Dacă lumina trece dintr-un mediu cu un indice mai mic de refracție într-un mediu cu un indice mai mare de refracție, atunci viteza și direcția sa se modifică. În acest caz o parte din lumină se refractă și schimbând direcția sa intră în al doilea mediu, iar o parte din lumină se reflectă. Datorită reflexiei unei părți de lumină de pe suprafața mediului în care intră, acesta devine vizibilă. (de ex: o bucată de sticlă este clar vizibilă în aer).

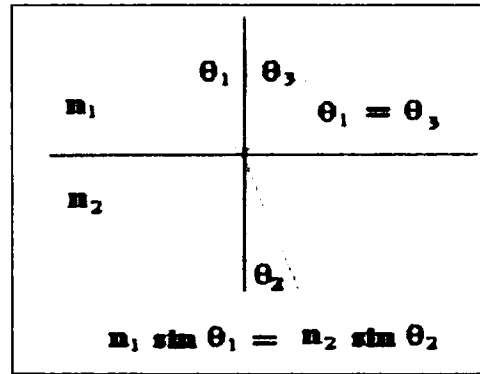


Figura 16. Reflexia și refracția luminii la trecerea dintr-un mediu (n_1) în altul (n_2) [28].

La fel decurg și fenomenele de lumină în stratul de glazură, angobă, email, décor etc. Cu cât indicele de refracție a pigmentului este mai mare decât indicele de refracție a matricei ceramice în care este introdus, cu atât se obține o acoperire mai bună. Valoarea indicelui de refracție este de primă importanță în dezvoltarea unor proprietăți tehnologice specifice a pigmentilor termorezistenți (puterea de colorare, puterea de acoperire, opacizare).

În de mai jos sunt prezentați indicele de refracție a unor compuși cristalini, majoritatea fiind structuri de bază la obținerea pigmentilor termorezistenți.

Tabelul 11. Indicele de refracție a unor compuși cristalini [29].

Compus cristalin	Formulă	Indicele de refracție (n)
Spinel	$MgO \cdot Al_2O_3$	1,8
Zircon	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	1,9
Casiterit	SnO_2	1,7
Sfen	$CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$	1,7
Corindon	Al_2O_3	2,0
Baddeleyit	ZrO_2	2,2
Granat	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	1,7
Sillimanit	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	1,9
Mulit	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1,7
Rutil	TiO_2	2,8

1.2.1.4. Forma particulelor

Pigmenții termorezistenți sunt compuși oxidici cristalini clasificați conform DCMA [6] în 14 clase cristalografice de bază. Forma particulelor este o consecință a formei cristaline a pigmentului.

1.2.1.4.1. Celula elementară a unor pigmenți

În figurile 17-21 sunt prezentate câteva dintre cele mai reprezentative tipuri de structuri cristaline caracteristice pigmenților oxidici [30,31]:

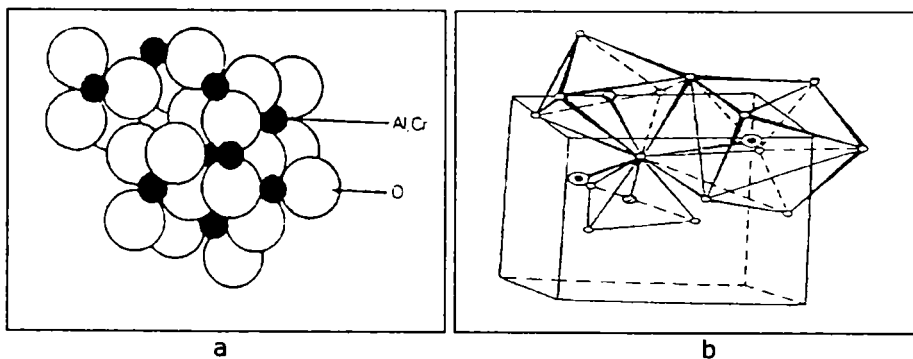


Figura 17. Structură tip corindon-hematit (a) și granat (b).

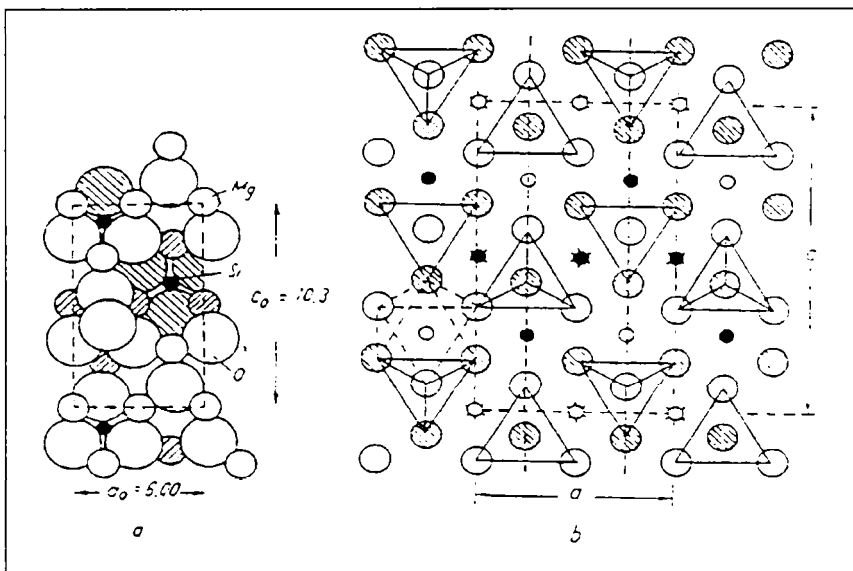


Figura 18. Structura cristalelor de olivină
 a) proiecție cotată reprezentată prin atomi; b) distribuția tetraedrilor $[SiO_4]$ în rețea.

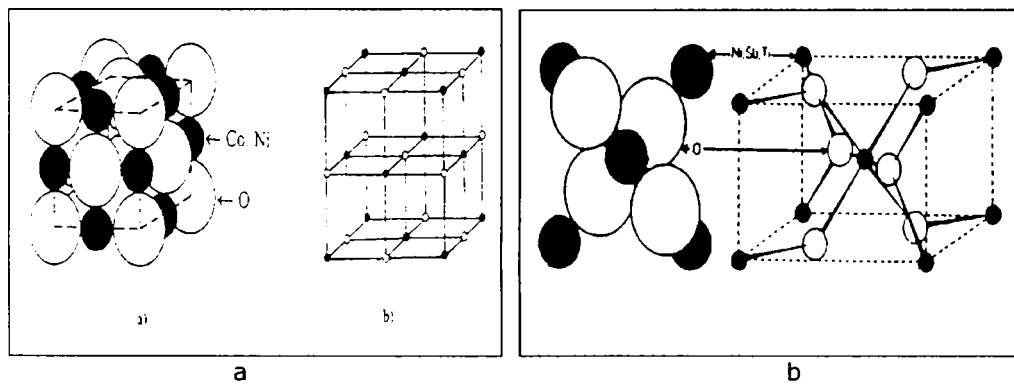


Figura 19. Structură tip periclaz (a) și rutil-casiterit (b).

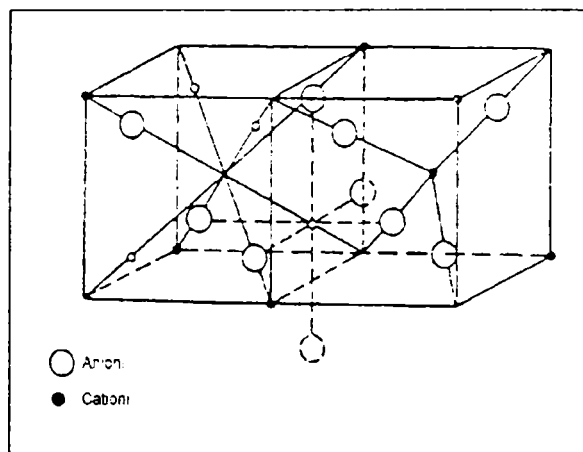


Figura 20. Doi octanți adiacenți din structura spinelică.

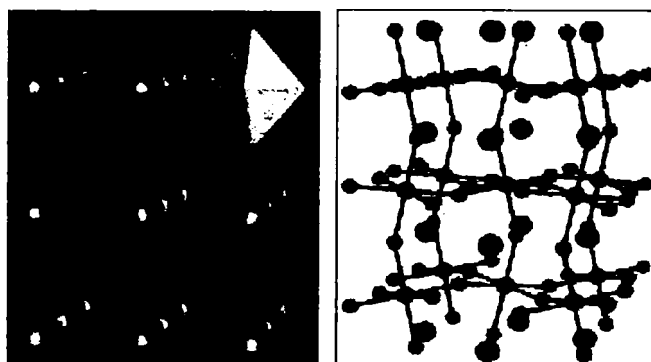


Figura 21. Structura perovskitului [32,33].

1.2.1.4.2. Forma particulelor de pigment

La creșterea gradului de dispersie a pigmenților au loc niște modificări mecanice privind structura cristalină a acestora. Cristalele de pigment formate și crescute la ardere, se rotunjesc la muchii și la colțuri în timpul măcinării de multe ori până aproape de forma sferică [34].

1.2.1.5. Sarcina electrică a pigmentului. Stabilitatea în suspensii

Sarcina electrică a particulelor de pigment se formează în funcție de [18]:

- compoziția chimică.
- factorul dielectric.
- finețea de măcinare.
- conținutul de substanțe solubile.
- tipul mineralizatorului utilizat la calcinare.

Ca o consecință a încărcării electrice a particulelor de pigment este fenomenul de aglomerare. Sedimentarea rapidă a pigmentilor în timpul aplicării suspensiilor ceramice pe produse este un fenomen nedorit deoarece cauzează defecte legate de uniformitatea culorii. În general, un pigment poate să floculeze sau să defloculeze o suspensie ceramică. În primul caz vâscozitatea suspensiei crește, obligând ajustarea parametrilor de lucru, iar în al doilea caz vâscozitatea scade favorizând sedimentarea pigmentului. Pentru reducerea fenomenului se recomandă utilizarea unor sisteme de glazurare care permit recircularea continuă a suspensiei de glazură. În cea ce privește pigmentii, se recomandă:

- măcinare până la un rest 0,5-3,0 % pe sita de 45 μ .
- o spălare cu apă caldă cât mai bună a acestora până la un pH aproape de pH-ul apei de spălare. Este indicat folosirea apei dedurizate.
- înlocuirea mineralizatorilor solubili cu mineralizatori vitroși.

1.2.1.6. Distribuția granulometrică

Pigmenții măcinați prezintă o granulație cuprinsă între 10 și 70 μ , iar pigmentii micronizați nu au particule mai mari decât 45 μ . Granulația unui pigment este influențată de următorii factori:

- starea inițială a reactanților.
- metoda de obținere.
- condițiile de calcinare.
- condițiile de măcinare.

1.2.1.7. Finețea de măcinare

Reprezintă gradul de dispersie al pigmentului în stare pulverulentă. Se poate exprima [35] fie prin rezidul rămas pe o anumită sită fie prin suprafața specifică.

1.2.1.7.1. Rezidiul pe sită

Este raportul dintre cantitatea de pigment rămasă pe sită și cantitatea de pigment luată în lucru, înmulțit cu 100, determinat în anumite condiții. La rezidiul pe sită, exprimat în procente se indică dimensiunea ochiurilor sitei cu care se efectuează determinarea, iar la metoda de analiză se indică mediul în care se efectuează determinarea [18].

1.2.1.7.2. Suprafața specifică

Reprezintă suprafața însumată a tuturor particulelor dintr-o probă reprezentativă cu masa de 1 g exprimată în cm^2/g [35]. Dintre aceste două moduri de exprimare a fineții de măcinare cea mai semnificativă este suprafața specifică deoarece intensitatea reacțiilor care se petrec la calcinarea respectiv la utilizarea pigmentilor depind de suprafața particulelor care reacționează.

Exprimarea fineții de măcinare prin rezidul rămas pe o anumită sită nu cuprinde nici o informație cu privire la raportul între diferite fracțiuni granulometrice și ca urmare se poate întâmpla ca doi pigmenți cu același rest pe sită să aibă comportări diferite la utilizare.

1.2.1.8. Densitatea și greutatea specifică

Densitatea se exprimă prin greutatea pigmentului cuprins în unitate de volum (de obicei în g/cm^3). Densitatea pigmentilor este un factor care influențează într-o mare măsură tendința de sedimentare.

Greutatea specifică este densitatea relativă față de o substanță de referință. Ca și substanță de referință, în cele mai multe cazuri se utilizează apa. Deoarece apa are densitatea $1 \text{ g}/\text{cm}^3$, densitatea oricărei substanțe exprimat în g/cm^3 va fi numeric egală cu greutatea lor specifică față de apă. Desigur, dacă se alege altă substanță de referință regula nu mai este valabilă.

1.2.2. Proprietăți chimice

1.2.2.1. pH-ul pigmentului

Este indicat ca pH-ul pigmentului la livrare să fie cât mai aproape de neutru. Utilizarea unui pigment insuficient spălat, cu pH acid sau alcalin crează probleme la aplicare, iar în majoritatea cazurilor duce la modificarea nuanței după ardere.

1.2.2.2. Rezistența la acizi și alcalii

Rezistența la acizi și alcalii este proprietatea unui pigment de a menține culoarea sa originală după expunere la acțiunea unui acid sau a unei baze în condiții stabilite [18].

În cazul unor pigmenti ceramici care se folosesc la colorarea cimenturilor, la zugrăveli, rezistența la alcalii este o condiție primordială.

1.2.2.3. Stabilitatea în angobe, glazuri, emailuri, etc.

Stabilitatea pigmentilor și implicit a culorii la ardere în diferite acoperiri ceramice este influențată de următorii factori [26]:

- tipul pigmentului.
- compoziția oxidică al matricei ceramice de bază.
- proporția de pigment.
- condițiile de ardere.

1.3. METODE DE INVESTIGAȚIE ASUPRA PIGMENȚILOR TERMOREZISTENȚI

1.3.1. Metode de măsurare a culorii

1.3.1.1. Sisteme de măsurare a culorii

1.3.1.1.1. Scurtă istorie

Primele sisteme de culori se bazau pe comparații, iar culorile etalon erau luate din natură. Pentru simplitate s-au ales plante colorate, minerale, insecte, pământuri rare, etc. Aceste sisteme erau subiective și imprecise, deoarece nu defineau nuanța, saturația sau strălucirea.

Isaac Newton (1704) a introdus un sistem prin comparație, denumit cercul culorilor care ține cont de nuanțele pure a fiecărei culori.

Două decenii mai târziu **Jakob LeBon** obține un sistem derivat de la cercul culorilor lui Newton care pe lângă culorile primare conține câteva nuanțe. Sisteme similare cu a lui LeBon se folosesc și astăzi sub denumirea de [36]: CMYK (1934), Pantone™, Hextone™

Primul sistem geometric care ține cont de toate nuanțele posibile (vizibile) a fost introdus de artistul german **Philipp Otto Runge** (1810) sub denumirea de sfere colorate (Farbenkugel).

Michel-Eugene Chevreul realizează semisfera culorilor (1839) bazată pe sistemul lui Otto Runge. Pentru a elimina erorile privind definirea unei culori era necesară introducerea unor sisteme moderne ca NCS, Munsell, CIELAB, etc. În cazul acestor sisteme fiecare culoare are locul ei exact într-un spațiu cromatic, iar determinarea ei se face cu metode standardizate. Toate sistemele moderne țin cont de relația dintre saturație-strălucire-nuanță.

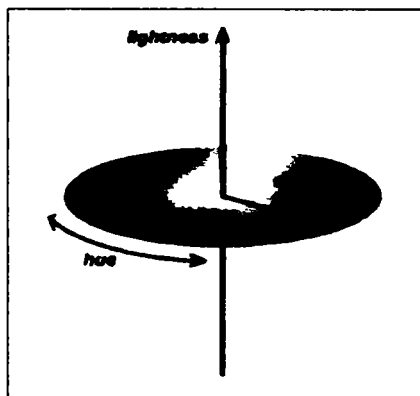


Figura 22. Relația dintre saturație-strălucire-nuanță, în coordonate cilindrice [36].

1.3.1.1.2. Sistemul NCS

Acest sistem provine din Suedia (**(Swedish) Natural Color Sistem**) și a fost introdus în anii 60, în cadrul Institutului Scandinavian a Culoilor, de către **T.Johansson, S.Hesselgren și A.Hard**. Are la bază teoria lui **Hering** [36] care spune că fiecare culoare vizibilă este amestecul a patru culori primare, plus negru și alb. Modelul geometric a culorilor lui Hering constituie punctul de plecare la realizarea unui spațiu cromatic în sistemul NCS.

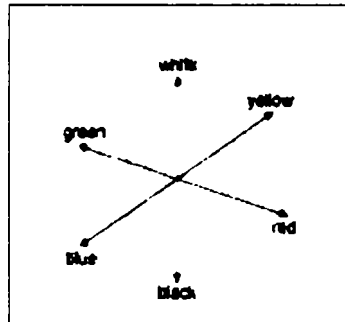


Figura 23. Culorile Hering reprezentate în spațiu [36].

Spațiul cromatic NCS

- cele patru culori primare formează un cerc bidimensional, incluzând toate nuanțele posibile între verde-albastru, verde-galben, roșu-albastru, roșu-galben. Culorile aflate pe diagonală nu pot fi amestecate între ele (nu există albastru-gălbui, roșu-verzui etc.).
- perpendicular pe cerc se află axa alb-negru care permite divizarea nuanțelor în funcție de strălucire și saturație.
- în final se obține o singură scară acromatică (alb spre negru), 3 scări cromatice pentru fiecare nuanță (de exemplu: roșu spre alb, roșu spre negru, roșu spre gri).

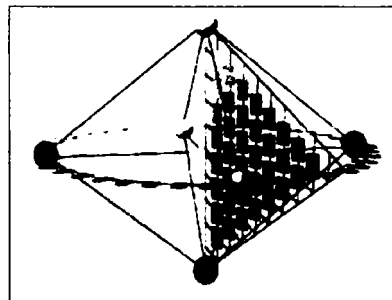


Figura 24. Spațiul cromatic al sistemului NCS [36].

Triunghiul nuanțelor

În urma amestecării culorilor de bază rezultă o serie de nuanțe care se grupează într-un triunghi, numit triunghiul nuanțelor. De-a lungul cercului bidimensional se creează 40 de astfel de triunghiuri. Aceste triunghiuri sunt incluse într-un atlas NCS, din care o pagină este prezentată în Figura 25.

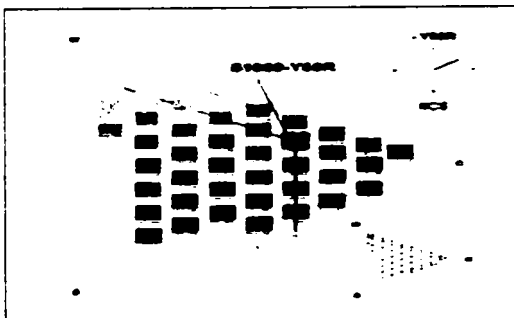


Figura 25. Triunghiul nuanțelor din atlasul NCS [36].

Identificarea nuanțelor se face prin intermediul unui cod (de exemplu: S1060-Y60R), care indică poziția în triunghi și nuanța (Y60R-amestec din 60 % roșu și 40 % galben) [36].

1.3.1.1.3. Sistemul Munsell (Scara culorilor uniforme)

A fost introdus în 1905 de artistul american **Albert H. Munsell** sub denumirea de Sistemul ordonat al culorilor, iar în 1915 a fost publicat sub forma unui atlas. În 1929, după moartea artistului a fost republicat sub denumirea de Cartea culorilor lui Munsell. În ani 40 s-a făcut o revizuire a acestui sistem și s-a acceptat ca sistem standard în USA [36].

Spațiul cromatic Munsell

Cercul care reprezintă nuanțele se împarte în zece părți egale, corespunzătoare, respectiv la zece nuanțe a căror denumire este dată în Tabelul 12.

Tabelul 12. Nuanțele corespunzătoare sistemului Munsell [14].

Denumirea nuanței	Simbolul	Denumirea nuanței	Simbolul
Roșu	R	Albastru-verde	BG
Galben-roșu	YR	Albastru	B
Galben	Y	Purpuriu-albastru	PB
Verde-galben	GY	Purpuriu	P
Verde	G	Roșu-purpuriu	RP

Fiecare din zece părți obținute se împarte mai departe în zece sectoare egale, iar dreapta mijlocie a fiecărei părți se notează cu cifra 5 (Figura 26). Specificarea nuanței exacte se face scriind cifra subdiviziunii (dacă este necesar, chiar fracționar) urmată de litera (literele) care definește una dintre zece nuanțe. De exemplu, urmărind reprezentarea schematică a sistemului Munsell, dată în Figura 27, notația 5Y reprezintă un galben mijlociu, iar notația 10 BG reprezintă un verde-albastru, chiar la limita albastrului.

Referirea la strălucire se face prin folosirea cifrelor de la 0 la 10, cifra 0 însemnând negru absolut (la partea de jos a axei verticale), iar cifra 10 însemnând alb perfect (la partea de sus). Unitatea folosită pentru referirea la saturație se numește cromă, iar curbele care au aceeași cromă se reprezintă prin cercuri concentrice în raport cu axa [14,36].

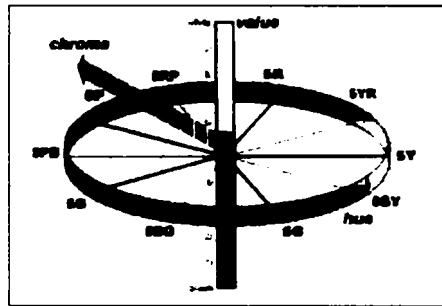


Figura 26. Reprezentarea spațială a sistemului de culori Munsell [36].

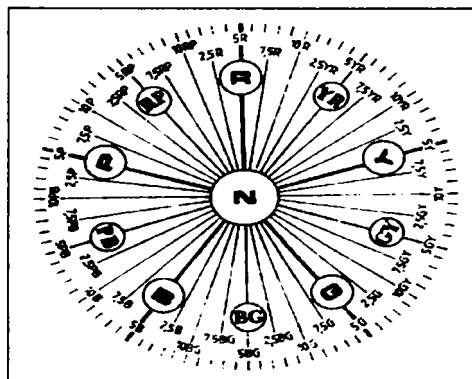


Figura 27. Reprezentarea schematică a sistemului de culori Munsell [14].

Alte exemple de notație [14]:

7,5Y 5/10- culoare galbenă situată la jumătatea distanței către verde-galben, cu reflectivitate medie (5) și saturație maximă (10).

5Y- galben mijlociu.

10Y- galben la limita verde-galben.

1.3.1.1.4. Sistemul CIE (Colorimetrie tricromatică)

Maxwell [37] a demonstrat că folosind trei surse de lumină cu nuanțe diferite se poate genera continuu o gamă tridimensională de culori prin amestecul acestora (în mod aditiv) în cantități corespunzătoare. Metoda poartă numele de colorimetrie tricromatică. Cele trei culori folosite în colorimetria tricromatică pentru generarea unei culori de probă, dată, se numesc culori primare, iar cantitatea dintr-o anumită culoare primară care se folosește definește coeficientul tricromatic corespunzător. Este de menționat că cele trei culori primare nu pot fi folosite pentru generarea tuturor valorilor de cromaticitate.

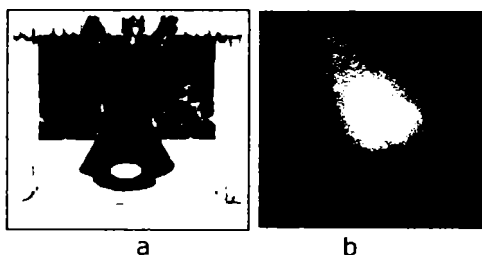


Figura 28. Mixaj aditiv a 3 culori (a) sau mai multor culori (b) primare [37,38].

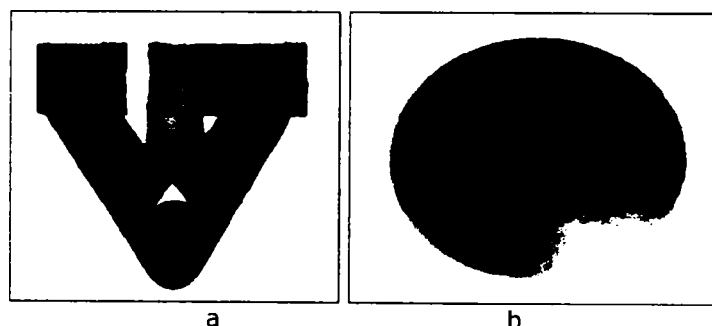


Figura 29. Mixaj substractiv a 3 culori (a) sau mai multor culori (b) primare [37,38].

Sistemul CIELAB

Deoarece un sistem de formulare exactă a culorilor trebuie să se bazeze pe factori psihologici, apar diferențe inevitabile atunci când diferiți observatori încearcă să reproducă culorile matamerice. Pentru standardizare, Comisia Internațională pentru Iluminat, **CIE (Commission Internationale de l'Eclairage)** a definit în anul 1931 un observator etalon, pe baza răspunsurilor date de un număr foarte mare de observatori. Acest observator etalon, împreună cu un set de culori primare imaginare, formează baza sistemului tricromatic CIE.

Valorile celor trei stimuli

Fiecare culoare aflată pe diagrama cromatică **CIE** poate fi considerată ca un amestec aditiv a celor trei culori primare (albastru, verde, roșu). Cantitatea din fiecare culoare primară se notează cu X, Y, Z [39].

Există două observatoare etalon în funcție de câmpul de vedere și anume:

- observator etalon cu câmp de vedere de 2° (1931)
- observator etalon cu câmp de vedere de 10° (1964)

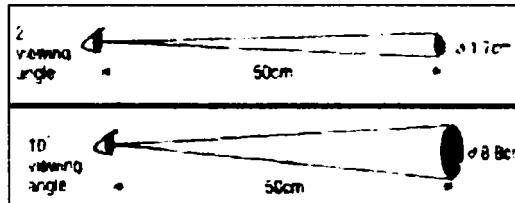


Figura 30. Câmpul de vedere de 2° , respectiv 10° [39].

Pentru fiecare tip de observator etalon s-au definit valorile celor trei stimuli, obținând astfel X_2, Y_2, Z_2 (1931) respectiv X_{10}, Y_{10}, Z_{10} (1964).

Spațiul cromatic CIELAB

CIE 1931

Coordonatele cromatice (x, y, z) , sunt definite de raportul dintre valoarea fiecărei stimul și suma celor trei stimuli [40]:

$$x = X/X+Y+Z \quad (2)$$

$$y = Y/X+Y+Z \quad (3)$$

$$z = Z/X+Y+Z \quad (4)$$

$$\text{iar, } x+y+z=1 \quad (5).$$

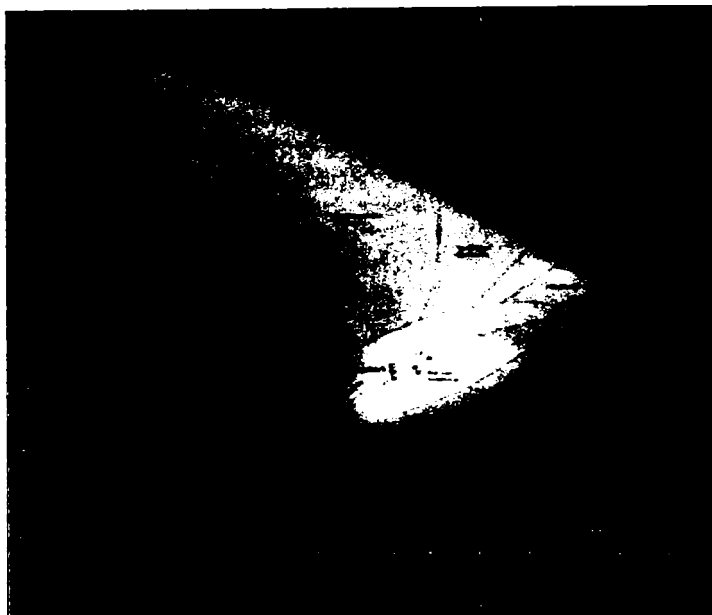


Figura 31. Diagrama cromatică CIE 1931 [41].

CIELAB 1976

Sistemul de culori **CIE L*a*b*** publicat în 1976 este rezultatul unei lungi cercetări pornit de la modelul de culori a lui **Munsell** și sistemul de culori CIE 1931 [36]. Practic, exceptând micile diferențe de notație, spațiul cromatic **CIELAB** este similar cu spațiul cromatic **Munsell**.

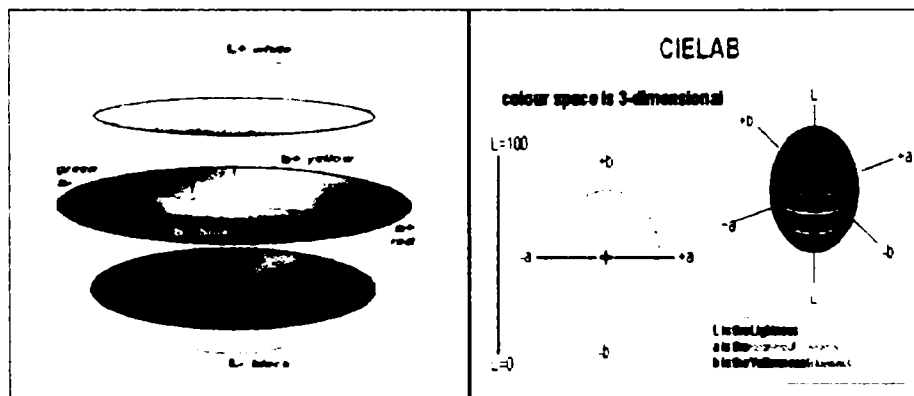


Figura 32. Reprezentarea tridimensională a spațiului cromatic CIELAB 1976 [36].

Valorile L^* , a^* , b^* definesc culoarea din orice punct al spațiului cromatic și pot fi calculate ținând cont de valorile celor trei stimuli, după următoarele relații [42]:

$$L^* = 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (6)$$

$$a^* = 500 [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad (7)$$

$$b^* = 200 [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad (8)$$

valabile pentru $X/X_n, Y/Y_n, Z/Z_n > 0,008856$, unde:

X, Y, Z - sunt valorile celor trei stimuli pentru probă

X_n, Y_n, Z_n -sunt valorile celor trei stimuli al iluminantului

Transformând axele a^* , b^* în coordonate polare, se obțin valorile pentru nuanță și saturație [43]:

$$h_{ab} = \tan^{-1} (b^*/a^*) \quad (9)$$

$$C_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (10)$$

Diagrama cromatică **CIELAB 1976** nu diferă mult față de diagrama din 1931, respectiv 1960, dar prezintă avantajul că distanța dintre două puncte este aproximativ proporțională cu diferența de culoare [44].

CIE $a^* b^*$

Reprezentarea bidimensională a culorilor

Sistemul cromatic CIELAB permite realizarea unor discuri de culori asemănătoare discurilor lui **Hering** sau **Chevreur** folosite foarte mult în practică, bazate pe planul de culori $a^* b^*$.

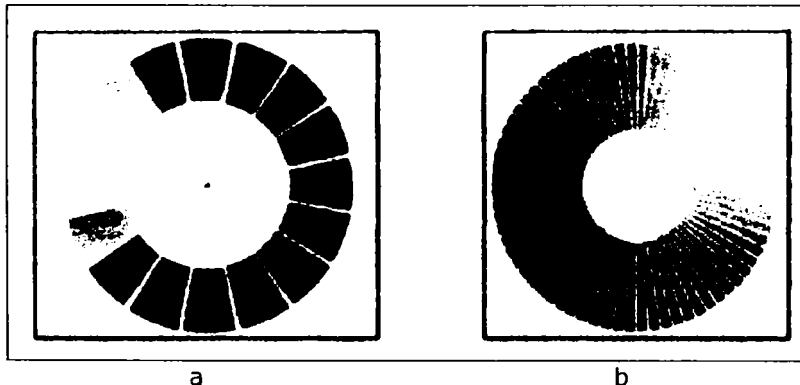


Figura 33. Discul de culori a lui Hering (a) și Chevreur (b) [45].

Pentru fiecare punct de pe axa luminozității există un plan $a^* b^*$ cu toate culorile posibile. Planul de referință este cel care separă culorile închise de cele deschise aflată exact la jumătatea axei $L_+ - L_-$ (Figura 34).

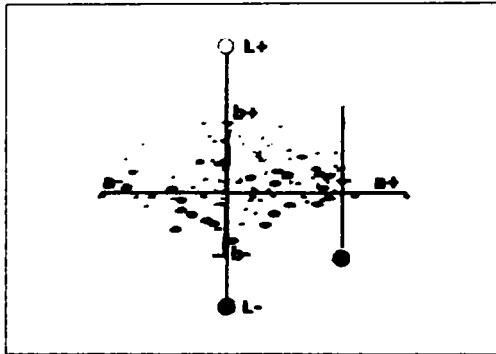


Figura 34. Planul de culori $a^* b^*$ aflată la mijlocul axei luminozității [36].

Cercurile mici de pe Figura 35 reprezintă poziția culorilor pure Hering (verde, roșu, galben, albastru) față de celelalte 37 nuanțe CIELAB. Se observă o ușoară divergență între culorile pure Hering respectiv CIELAB, datorată curbelor diferite de sensibilitate [36].

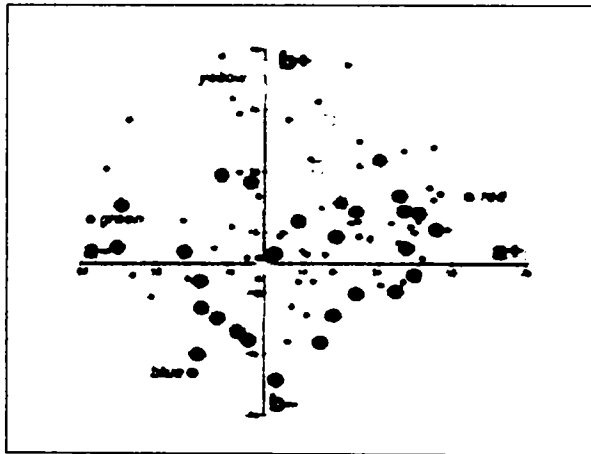


Figura 35. Culorile pure Hering comparativ cu alte 37 nuanțe CIELAB [36,46].

Datorită lipsei celei de a treia dimensiuni (luminozitatea) albul pur, respectiv negrul pur sunt plasate în mijlocul planului $a^* b^*$. Culorile și nuanțele se reprezintă în cercuri concentrice, iar poziția fiecăreia este definită de unghiul nuanțelor. Centrul cercului format se află la intersecția axelor $a^* b^*$ (Figura 36).

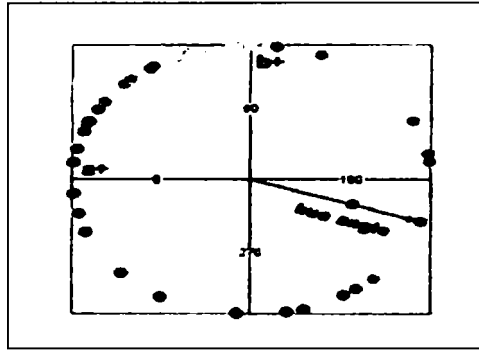


Figura 36. Cercul bidimensional de culori CIELAB [36].

CIELUV 1976

În 1976 CIE recomandă introducerea sistemului CIE L^* , u^* , v^* pentru diferite aplicații industriale, mai ales la fabricarea televizorilor color. Coordonatele rectangulare includ parametrii L^* (luminozitate metrică), u^* (grad roșu-verde) și v^* (grad galben-albastru), care se pot calcula matematic după următoarele formule [47]:

$$L^* = 116 (Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad (11)$$

$$u^* = 13 L^* (u - u_0) \quad (12)$$

$$v^* = 13 L^* (v - v_0) \quad (13)$$

valabile pentru $Y/Y_0 > 0,008856$, unde:

Y, u', v' - sunt coordonatele pentru probă

Y, u_0, v_0 - sunt coordonatele albului pur

Transformând axele u^* , v^* în coordonate polare, se obțin valorile pentru unghiul nuanței, saturație și cromaticitate metrică [47]:

$$h_{uv} = \tan^{-1} (v^* / u^*) \quad (14)$$

$$x_{uv} = 13 [(u - u_0)^2 + (v - v_0)^2]^{1/2} \quad (15)$$

$$C_{uv}^* = (u^{*2} - v^{*2})^{1/2} \quad (16)$$

1.3.1.1.5. Sistemul Ostwald

În acest sistem culorile sunt definite cu ajutorul a trei mărimi [48]:

- lungime de undă dominantă.
- luminozitate.
- puritate.

Colorile spectrale pure sunt amestecate cu alb sau negru în diferite proporții. Astfel se obțin nuanțele care formează spațiul cromatic **Ostwald** (Figura 37.a și b).

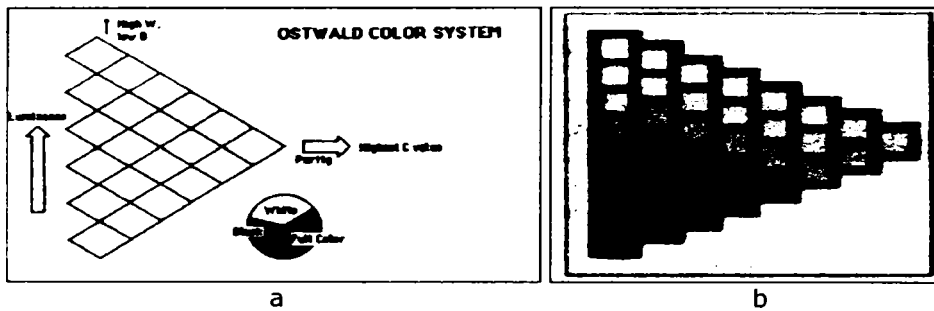


Figura 37. Spațiul cromatic Ostwald (a) [48]; pagină din atlasul de culori a lui Ostwald (b) [45].

Colorile Ostwald sunt descrise cu ajutorul valorilor C,W,B:

C-% din culoarea spectrală pură
W-% de alb adăugat
B-% de negru adăugat

De exemplu [48]:

(35,15,50) – înseamnă că la culoarea spectrală pură (35 %) s-a mai adăugat 15 % alb, respectiv 50 % negru. Aceste valori pot fi reprezentate cu ajutorul unui cerc compartimentat în funcție de procentul fiecărui component (Figura 37.a)

Pornind de la sistemul de culori Ostwald, s-a introdus sistemul **DIN 6164 (German Industrial Norm)**, folosit foarte mult în practică.

1.3.1.1.6. Sistemul HunterLab

Spațiul cromatic tridimensional **HunterLab** diferă doar geometric de spațiul cromatic **CIE**, respectând aceleași principii de definire a culorilor. Fiecare culoare din interiorul sistemului este caracterizată de valorile L,a,b, unde [49]:

L-luminozitate
a-gradul verde-roșu (-a,+a)
b-gradul albastru-galben (-b,+b)

iar,

$$L_H = 10(Y)^{1/2} \quad (17)$$

$$a_H = 17,5(1,02X - Y)/(Y)^{1/2} \quad (18)$$

$$b_H = 7,0(Y - 0,847Z)/(Y)^{1/2} \quad (19)$$

unde, X,Y,Z sunt valorile celor trei stimulii.

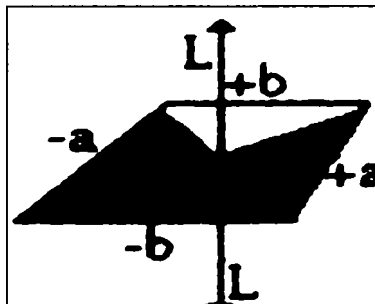


Figura 38. Spațiul cromatic HunterLab [49].

Valorile HunterLab se pot obține și prin transformarea valorilor CIELAB cu ajutorul unor coeficienți care sunt valabili pentru un anumit tip de iluminant [49].

1.3.1.1.7. Sistemul HSI

Culoarea este descrisă cu ajutorul nuanței (H), saturației (S) și intensității (I). Spațiul cromatic HSI se reprezintă în coordonate cilindrice, unde nuanța variază între 0° - 360° , raza cercului reprezintă saturația, iar intensitatea variază de-a lungul axei z între 0 (negru) și 1 (alb) [50].

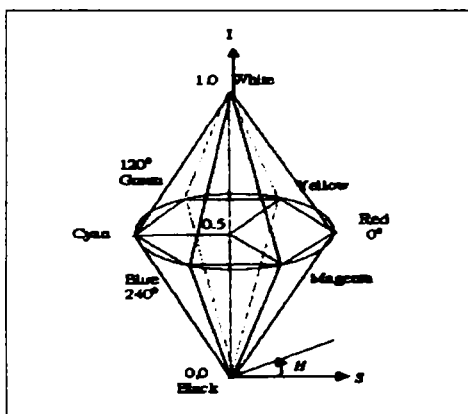


Figura 39. Spațiul cromatic HSI [50].

1.3.1.1.8. Sistemul Pantone

Este un sistem internațional pentru selecția, prezentarea, specificarea, comunicarea, reproducerea, controlul culorilor. Ghidul Pantone conține 1012 culori tipărite cu cerneală specială pe mai multe tipuri de hârtie specială. Se lucrează cu 14 culori de bază la care se mai adaugă patru culori de procesare [51, 52].

1.3.2. Metode de măsurare a formei și mărimii particulelor de pigment

1.3.2.1. Analiza granulometrică prin cernere

Este o metodă clasică de analiză granulometrică și constă în cernerea prin site de diferite mărimi ale ochiurilor a pulberii de pigment. Metoda se folosește mai rar la determinarea curbei granulometrice a pigmentilor din cauza următoarelor dezavantaje [53]:

- este foarte dificil de cernut pulberi sub 40 μ (cazul pigmentilor).
- aglomerările de pigment dau erori de determinare.
- este greu de apreciat timpul de cernere.

1.3.2.2. Analiza granulometrică prin metoda sedimentării

Această metodă este mult folosită în industria ceramică. Se aplică la pulberi fine cu granulația situată între 2-60 μ , se pretează foarte bine pentru determinarea granulației pigmentilor ceramici.

Principiul metodei este bazat pe legea lui **Stokes**, iar pentru determinare se pot folosi echipamente simple (pipeta **Andreasen**) sau sofisticate (centrifuge, aparate cu raze-X).

Când o particulă cu raza A cade printr-un lichid în condițiile curgerii laminare (la numere **Reynolds** mai mici decât 0,6 pentru particule sferice și mai mici decât 0,2 pentru particule de forma neregulată) mișcarea acesteia este descrisă de legea lui Stokes [53]:

$$A = [9\eta l_1 (\rho_p - \rho_l)^{-1} / 2 G t]^{1/2} \quad (20)$$

în care:

- A**-raza particulei
- η -vâscozitatea lichidului (g/cm.sec)
- l_1 -distanța de sedimentare la timpul t
- ρ_p, ρ_l -densitatea particulei, respectiv a lichidului (g/cm^3)
- G**-accelerația gravitațională (981 cm/sec^2)

Desigur, ecuația lui Stokes se modifică în prezența unui câmp gravitațional [32]:

$$A = [9\eta (\rho_p - \rho_l)^{-1} \ln (l_2/l_3) / 2\Omega^2 t]^{1/2} \quad (21)$$

unde:

- Ω -viteza de rotație unghiulară
- l_2 -distanța dintre particulă și axa de rotație în timpul t
- l_3 -raza de rotație a particulei la timpul zero

Majoritatea particulelor de pigment nu sunt sferice, ele se consideră echivalente cu particulele sferice care au aceeași viteză de sedimentare în același mediu, diametrele acestor sfere reprezentând diametrele echivalente ale particulelor. Erorile de determinare pot fi cauzate de [53]:

- modificarea vâscozității lichidului datorită unui gradient de temperatură.
- mișcarea Browniană a particulelor foarte fine (sub 2μ).
- existența unor particule mai mari decât 60μ care au sedimentare turbulentă pentru care legea lui Stokes nu este aplicabilă.
- gradul de aglomerare a pigmentului.

Timpul de determinare variază în funcție de tipul pigmentului și vâscozitatea lichidului, dar în general se situează între 25-60 minute [53].

1.3.2.3. Metoda Coulter-Counter

Este o tehnică aplicată prima dată în anii '50 de către **Counter**. Poate fi aplicată pentru o gamă largă de dimensiuni cuprinse între $0,4-400 \mu$. Se impune o dispersare avansată a particulelor de pigment într-un electrolit, în speță o soluție de 1 % NaCl. Agitarea cu ultrasunete este una din cele mai eficiente metode de dispersare, în prezența, atunci când este cazul, a agenților de suprafață [53].

Principiul de funcționare a metodei este extrem de simplu. Particulele de pigment sunt suspendate în electrolit care este absorbit printr-un mic orificiu de dimensiuni precise (Figura 40, 41). De o parte și de alta a orificiului sunt plasați doi electrozi de platină alimentați în curent continuu. În orificiu se va crea astfel un puternic câmp electric.

Când o particulă trece prin orificiu distorsionează câmpul electric producând o variație a tensiunii electrice. Mărimea acestei variații este proporțională cu volumul particulei dacă sunt îndeplinite următoarele condiții [53,54]:

- concentrația are o valoare scăzută astfel încât particulele apar dispersate una câte una în zona de detecție.
- particulele trec printr-o regiune de câmp omogen, astfel ele trec prin centru și nu sunt mai mari decât jumătate din diametrul orificiului.
- particulele au o rezistivitate electrică efectivă mare în comparație cu cea a electrolitului. Acest fapt se datorează, chiar și pentru particulele conductibile, potențialului superficial al particulei.

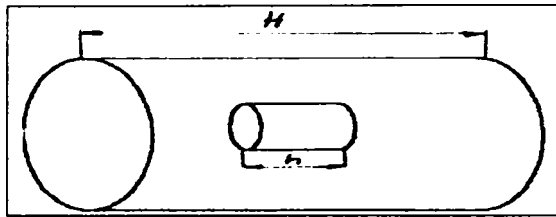


Figura 40. Particulă sub formă de cilindru paralelă cu axa orificiului [53].

Rezistența electrică a cilindrului de electrolit cu secțiunea S și grosimea L va fi:

$$R = \rho_1 L/S \quad (22) \text{ în care: } \rho_1 \text{-rezistivitatea electrolitului}$$

Dacă se consideră cazul simplificat când particula are forma unui cilindru (cu înălțimea h , secțiunea s și rezistivitatea ρ_2) cu generatoarele paralele cu axa orificiului, rezistența sa va fi [53]:

$$r_2 = \rho_2 h/s \quad (23)$$

Inelul de lichid de aceeași grosime care înconjoară cilindrul va avea rezistența:

$$r_1 = \rho_1 h/S-s \quad (24)$$

Rezistența totală a acestei fracțiuni este cea a rezistențelor r_1 și r_2 considerate legate în paralel.

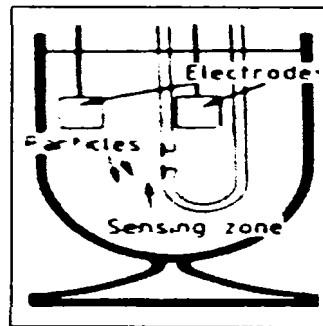


Figura 41. Schema de principiu a metodei Coulter-Counter [53].

În final, considerând s foarte mic și ρ_2 foarte mare, rezultă:

$$\Delta R = \rho_1 V_{\text{particulă}}/S^2 \quad (25)$$

Având în vedere că relația de mai sus este valabilă atunci când S este mult mai mic decât S_c , este necesar să se utilizeze un tub aspirator cu orificiul compatibil cu limitele dimensionale ale particulelor supuse analizei.

De obicei se impune ca dimensiunea particulelor să nu fie mai mare decât 30-40 % față de diametrul aperturii [32]. Trecerea unei serii de particule individuale are ca efect obținerea unei serii de impulsuri electronice cu distribuția intensităților proporțională cu distribuția volumelor particulelor sistemului. Impulsurile sunt selectate și grupate de un numărător electronic care este capabil să sesizeze până la 5000 particule pe secundă. Metoda Coulter-Counter prezintă unele dezavantaje [53]:

- pigmentul trebuie trecut în suspensie cu electrolitul.
- etaloanele pentru calibrarea aparaturii sunt foarte scumpe și există riscul să-și schimbe dimensiunile în funcție de electrolitul folosit.
- erorile de măsurare sunt mari la particulele mai mici decât 10μ .
- există riscul blocării particulelor în orificiu.

1.3.2.4. Analiză granulometrică prin difracție laser

Această metodă este cunoscută sub denumirea de **LALLS (Low Angle Laser Light Scattering)**. Se folosește în ceramică și în multe alte industrii pentru analiza granulometrică a diferitelor tipuri de materiale. Domeniul de aplicabilitate este foarte larg, practic se pot măsura particule de la $0,1-3000 \mu$. Primul aparat bazat pe acest principiu a fost construit la sfârșitul anilor '70.

Principiul metodei constă în faptul că unghiul de difracție a fasciculului laser este invers proporțional cu mărimea particulei. Cu cât particula este mai mică cu atât unghiul de difracție este mai mare [53].

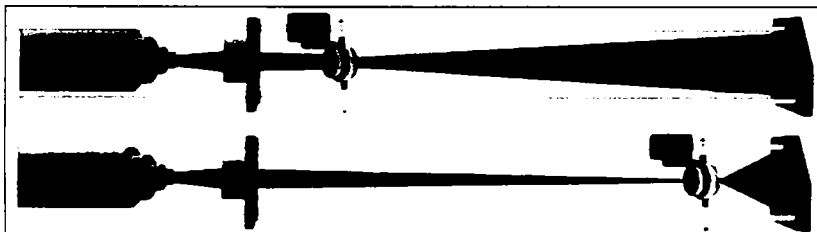


Figura 42. Unghiul de difracție în cazul unei particule mari (sus) și particule mici (jos) [55].

În cazul analizelor granulometrice cele mai bune rezultate a dat laserul gaz tip He-Ne ($\lambda=0,63 \mu$) datorită stabilității mari și constanței privind transmiterea datelor [55].

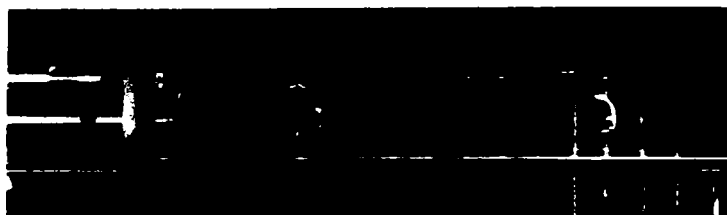


Figura 43. Laser gaz tip He-Ne ($\lambda=0,63 \mu$) [55].

Măsurarea propriu-zisă are loc la trecerea probei în fața fasciculului laser prin diferite metode. Probele uscate se pot pulveriza sau aspira, iar suspensiile se recirculă continuu în fața fasciculului. Pigmenții ceramici pot fii mășurați direct sau în suspensie. Timpul de măsurare este de ordinul secundelor sau minutelor în funcție de tipul de aparat utilizat.

Citirea și interpretarea rezultatelor se face în funcție de teoria lui **Fraunhofer** sau **Mie**. Aparatele mai vechi folosesc teoria lui Fraunhofer iar aparatele din ultimele generații folosesc teoria lui Mie.

Teoria lui Fraunhofer ține cont numai de difracția luminii, iar teoria lui Mie tratează difracția respectiv difuzia luminii. Când mărimea particulelor se aproprie de lungimea de undă a laserului folosit ($\lambda=0,63 \mu$) teoria lui Fraunhofer dă erori de măsurare, în schimb, teoria lui Mie dă rezultate constante pe tot domeniul de măsurare ($0,1-3000 \mu$) [53].

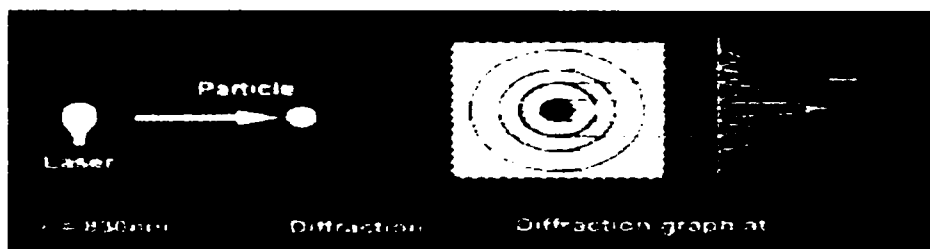


Figura 44. Teoria lui Fraunhofer [56].

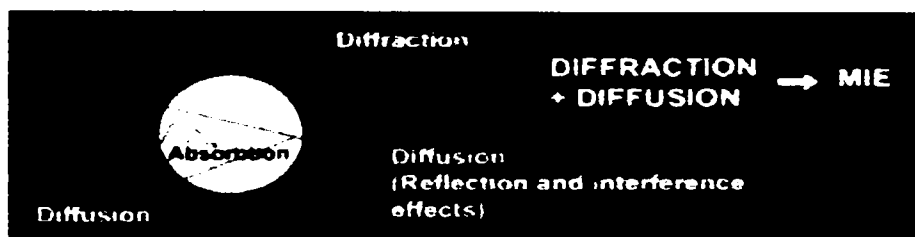


Figura 45. Teoria lui Mie [57].

Avantajele metodei [53]:

- probele sunt măsurate direct în timp foarte scurt.
- se pot măsura cu precizie foarte mare particule cu dimensiunile cuprinse între 0,1-3000 μ .
- analiza granulometrică se poate face direct pe pulberi.
- pregătirea probelor (pulberi 4-10 g, suspensii și emulsii 1-2 g) nu implică probleme deosebite.

1.3.3. Metode de măsurare a suprafeței specifice

1.3.3.1. Suprafața specifică din spectrul granulometric

Suprafața specifică a pigmentilor, în general al unei pulberi se poate obține prin calcul din rezultatele analizei granulometrice. Majoritatea aparatelor moderne care determină distribuția granulometrică pot determina indirect suprafața specifică. Pentru fiecare clasă granulometrică se evaluează câte un diametru mediu (dm_1, dm_2, \dots, dm_i), apoi se calculează aria specifică corespunzătoare cu relația (26) unde x este d_m . Cunoscând ponderea fiecărei fracțiuni, se obține prin însumare suprafața specifică a întregului sistem [53].

$$S_0 = k_s \cdot V / k_v \cdot x = k \cdot m / \rho x \quad (26)$$

În cazul analizei granulometrice prin cernere, curba integrală de cernere $R = f(x)$ se exprimă prin % de refuz cumulată (R %) pe sitele 1,2,..., i-1, i, cu dimensiunea ochiurilor $x_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_i$. Dacă se împarte curba masică $\Delta m_i / 100$ prin refuzul $\Delta R_i / 100$ corespunzător se poate evalua suprafața specifică S_i a fracțiunii respective cu dimensiunea medie x_{si} . Formula (27) în care s-au operat înlocuirile menționate subliniază corespondența dintre refuzurile de pe site și suprafața specifică a fracțiunii respective, astfel spus între curba granulometrică $R = f(x)$ și funcția de variație a suprafeței specifice $S = f(x)$ [53].

$$S_i = k \cdot \Delta R_i / x_{mi} \cdot 100p \quad (27)$$

Suprafața totală a sistemului polidispers S_t se obține prin însumarea suprafețelor tuturor fracțiunilor [53]:

$$S_t = k / 100p \sum_{R=0}^{R=100} \Delta R_i / x_{mi} \quad (28)$$

În funcție de forma particulelor, relația de calcul se poate corecta cu un factor f stabilit experimental, obținând $S_{t \text{ final}} = f \cdot S_t$ [53].

1.3.3.2. Suprafața specifică pe baza unor proprietăți superficiale a pigmentilor

1.3.3.2.1. Determinarea suprafeței specifice prin metoda adsorbției gazelor sau a vaporilor

Metoda bazată pe adsorbția gazelor (N_2 , Ar, Kr, Xe, O_2 , CO_2) sau a vaporilor (H_2O , C_6H_6 , CH_3OH) constă în măsurarea volumului (metoda volumetrică) respectiv a masei de gaz (metoda gravimetrică) adsorbit la diferite presiuni relative și trasarea experimentală a izotermelor de adsorbție [58]:

$$V = f(p/p_s)_T \quad (29) \text{ respectiv,}$$

$$a = f(p/p_s)_T \quad (30) \quad \text{unde :}$$

V, a -sunt cantitățile de gaz adsorbit la o presiune p și temperatură T

P_s -este presiunea de vapori la saturație a adsorbantului utilizat

Raportul p/p_s se numește presiune relativă.

Adsorbția în faza gazoasă poate fi de două feluri [53,58] :adsorbție fizică și adsorbție chimică.

Adsorbția fizică a gazelor de către pulberi, determinată de starea energetică a suprafeței de separare gaz-solid, crește la scăderea temperaturii iar căldura de adsorbție este similară ca ordin de mărime cu căldura de vaporizare din fază lichidă.

Chemosorbția, de pe altă parte poate crește cu creșterea temperaturii, ceea ce corespunde la o energie de activare chimică pozitivă. Căldurile de adsorbție sunt mai ridicate decât cele corespunzătoare adsorbției fizice, fiind apropiate valoric de cele ale reacțiilor chimice în general. De regulă, gazele chemosorbite sunt mult mai greu de îndepărtat de pe suprafețe decât gazele adsorbite fizic. Teoria **Langmuir** a adsorbției monomoleculare conduce la următoarea izotermă de adsorbție [58].

$$V = V_m \cdot B \cdot p / (1 + B \cdot p) \quad (31) \text{ respectiv,}$$

$$a = a_m \cdot B \cdot p / (1 + B \cdot p) \quad (32) \quad \text{unde:}$$

V_m, a_m -coeficienți de adsorbție. Se referă la cantitatea de adsorbant necesar pentru a forma pe suprafața adsorbantului un strat monomolecular complet și se exprimă în m^3/kg , respectiv kg/kg . Valorile V_m, a_m se evaluează din izoterma de adsorbție trasată experimental.

$$B = K \cdot e^{E_1/RT} / Z_m \cdot \theta_1 \quad (33) \quad \text{unde :}$$

E_1 - energia de activare a adsorbției moleculelor din stratul adsorbit, după un timp mediu θ_1 de contact cu suprafața adsorbantului.

Z_m - numărul de molecule adsorbite pe cm^2 de strat monomolecular complet, iar :

$$K = N / (2nMRT)^{1/2} \quad (34) \quad \text{unde :}$$

Suprafața specifică se poate calcula cu una din următoarele relații [58]:

$$S_0 = 10^{-17} \cdot a_m / M \cdot N \cdot A^M \quad (\text{m}^2/\text{kg}) \quad (35)$$

$$S_0 = 10^{-23} \cdot V_m / 22414 \cdot N \cdot A^M \quad (\text{m}^2/\text{kg}) \quad (36) \quad \text{unde :}$$

M-este masa moleculară a adsorbatului

N-numărul lui Avogadro

A^M-suprafața specifică moleculară (16,2 Å² pentru N₂)

Metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Se bazează pe determinarea volumului de gaz adsorbit la temperatura azotului lichid, în condiții de echilibru adsorbție-desorbție. Ecuația de bază, care leagă volumul total de volumul stratului monomolecular adsorbit, conform teoriei **BET**, este [58,59].

$$V = V_m \cdot c \cdot p / (p - p_0) + (c - 1) \cdot p / p_0 \quad (37) \quad \text{unde :}$$

v-volumul total de gaz adsorbit la presiunea de echilibru **p**

v_m-volumul unui strat monomolecular complet

p₀-presiunea de saturație a gazului la temperatura de măsurare

c-este o mărime calorică cu ajutorul căreia se poate calcula căldura de adsorbție a primului strat adsorbit

Suprafața specifică se obține ținând cont de relația (36).

Prin metoda BET suprafața unei pulberi este mai întâi degazată la o temperatură cuprinsă între 150-300 °C. Apoi la temperatura de fierbere a azotului lichid (77 K), N₂ aflat în stare gazoasă este adsorbit și izoterma de adsorbție este măsurată. Domeniul de măsurare a suprafeței specifice, în mod normal este cuprins între 3-300 m²/g.

Ecuația Hüttig

Se bazează pe teoria adsorbției multistrat și este valabilă pentru valori **p/p₀** între 0,7-0,8 [58] :

$$p/v (1 + p/p_0) = 1/v_m \cdot c + p/v_m \quad (38)$$

Ecuația Harkins și Jura

Se aplică numai la izotermele de tip I și II. $\log f = (B-A)/v$ (39)

unde: **A, B** – sunt constante

Suprafața specifică este dată de ecuația [53]: $S_0 = KA^{1/2}$ (40)

Valorile lui **A** se determină din izotermele evaluate experimental, iar **k** este o constantă a gazului la o temperatură dată.

1.3.3.2.2. Determinarea suprafeței specifice prin metoda adsorbției lichidelor

Moleculele lichidelor sunt fixate de suprafața unei pulberi sau prin forțe puternice, bazate pe legături chimice de valență, sau prin forțe relativ slabe de legături fizice sau de tensiuni superficiale. La o adsorbție fizică sau sub acțiunea tensiunii de interfață se formează o peliculă a cărei grosime depinde de concentrație. Dacă apare chemosorbția, se dezvoltă o peliculă monomoleculară de lichid, care nu poate fi îndepărtată prin micșorarea concentrației moleculelor în soluția de contact.

Această metodă se folosește mai rar în cazul pigmenților ceramici, dar se pretează foarte bine pentru pulberi coloidale [58].

1.3.3.2.3. Determinarea suprafeței specifice prin metoda permeabilității

Permeabilitatea pentru gaze sau lichide a pulberilor, o mărime importantă la reacții chimice în sisteme eterogene este legată direct de suprafața specifică prin relația [58]:

$$\Delta p = h \cdot \rho \cdot \eta \cdot v \cdot L \cdot s^2 (1-f^2) / g \cdot f^3 \quad (41) \text{ unde:}$$

p-pierderea de presiune la trecerea unui fluid printr-un strat pulverulent fix

h-factor de formă variind între 3-6

ρ -densitatea pulberii

η -vâscozitatea fluidului folosit

v-viteza liniară în conductă care conține stratul de pulbere

L-grosimea stratului cilindric de pulbere

s-suprafața specifică a pulberii

g-accelerația gravitațională

f-fracția de volum liber în strat

Fracția de volum liber este raportul dintre volumul golurilor dintre granule și volumul total al stratului pulverulent [58] :

$$f = 1 - 4n \cdot m / d^2 \cdot L \quad (42) \text{ unde:}$$

m-masa stratului pulverulent

d-diametrul stratului cilindric de pulbere

O altă relație privind viteza de curgere a unui fluid și suprafața specifică a fost dedusă de **Kozeny** (1927) pentru particulele sferice și aplicată prima dată de către **Carman** (1937), este [53] :

$$u = \varepsilon^3 \cdot g \cdot \Delta P / (1-\varepsilon)^2 \cdot k \eta \cdot L S_0^2 \rho^2 \quad (43) \text{ unde :}$$

u-viteza liniară a fluidului
ε-fracțiunea de pori
g-acceleația gravitațională
ΔP-diferența de presiune între cele două fețe ale materialului
η-vâscozitatea fluidului
L-grosimea materialului
ρ -densitatea pulberii
k-constanta adimensională

De obicei valoarea lui k se consideră 5,00, iar ϵ este calculat din volumul de pulbere, greutatea pulberii și densitatea materialului [53].

1.3.4. Metode de măsurare a densității și greutății specifice

1.3.4.1. Relația dintre densitate și greutate specifică

Densitatea este o proprietate a materiei și se exprimă prin masă raportată la unitate de volum (de obicei în g / cm^3). Densitatea pigmentilor este un factor care influențează puternic comportarea tehnologică a acestora. Cu cât densitatea unui pigment este mai mare cu atât sedimentează mai ușor într-o suspensie ceramică. Schimbări mici în compoziția pigmentului pot genera schimbări mari privind densitatea lui în funcție de oxidul introdus.

Greutatea specifică este densitatea materiei în raport cu densitatea unei substanțe de referință. În cazul în care substanța de referință este apa, densitatea unui material este numeric egală cu greutatea lui specifică. Există mai multe moduri de definire a greutății specifice, de exemplu în cazul unui pigment [60,61]:

$$G = m_a / m_a - m_w \quad (44) \text{ unde:}$$

G-greutate specifică
m_a-masa pigmentului în aer
m_w-masa pigmentului în apă

Ținând cont de descoperirea lui **Archimedes**, relația (44) se poate transcrie în felul următor [61]:

$$G = m_a / m_{wd} \quad (45) \text{ unde:}$$

G-greutate specifică
m_a-masa pigmentului în aer
m_{wd}-masa apei dislocuită de pigment

Deoarece 1 cm³ de apă echivalează cu 1 g, se obține forma finală a ecuației [61]:

$$G = m_a/V \quad (46) \text{ unde:}$$

G-greutate specifică (în g/cm³)
m_a-masa pigmentului în aer (g)
V-volumul pigmentului (cm³)

1.3.4.2. Densitatea prin metoda picnometrică

Este o metodă simplă de determinare a densității pigmentilor. Se bazează pe determinări gravimetrice efectuate pe o balanță analitică.

Există picnometre moderne, total automatizate utilizabile pentru pulberi de genul pigmentilor ceramici. Micromeritics AccuPyc 1330 este un picnometru electronic, funcționează pe principiul gazului dislocuit. Conține mai multe camere de lucru (1, 10, 100 cm³) care pot fi selectate în funcție de cantitatea de pigment. Înainte de măsurare, proba este degazată și uscată [62].

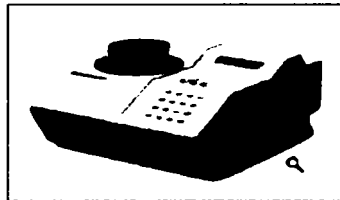


Figura 46. Micromeritics AccuPyc 1330 [62].

Temperatura de lucru este controlată, iar durata unei analize este de aprox. 2-3 minute. Aparatul se poate conecta la un calculator pentru prelucrarea datelor. Pe lângă măsurarea densității, aparatul se poate utiliza pentru determinarea procentului de material uscat dintr-o suspensie ceramică [62].

1.3.4.3. Densitatea cu volumometrul Le Chatelier-Candlot

Volumometrul **Le Chatelier-Candlot** (Figura 47) este un mijloc răspândit la determinarea densității pulberii de ciment dar se recomandă și în cazul pigmentilor ceramici. Aparatul fixat într-un stativ se introduce într-un vas cu apă curată, în așa fel încât întreaga parte gradată să fie cufundată în apă. La citirea nivelului lichidului din aparat, temperatura apei trebuie să corespundă temperaturii la care a fost etalonat aparatul. Aparatul se umple până la linia zero cu un lichid care să nu reacționeze cu pigmentul. Citirea se face după meniscul inferior.

Partea gradată deasupra liniei zero se șterge bine cu un tampon de hârtie de filtru. Se cântăresc 65 g de pigment cu precizie de 0,01 g. Se toarnă pigmentul cu o linguriță prin pâlnie în aparat, în porțiuni mici, fără ca lichidul să depășească diviziunea

limită a părții superioare gradate a aparatului. Pentru înlăturarea aerului inclus se scoate aparatul din vasul cu apă și timp de 10 minute se răsuțește în poziție înclinată, pe o pânză de cauciuc. După aceasta, aparatul se introduce din nou în vasul cu apă timp de minim 10 minute și se citește nivelul lichidului din aparat. Densitatea pigmentului se calculează cu ajutorul formulei [35]:

$$\rho = m/V \quad (47) \text{ unde:}$$

ρ = densitatea pigmentului, în g/cm^3

m = masa de pigment utilizat, în g

V = volumul lichidului dislocuit de pigment, în cm^3

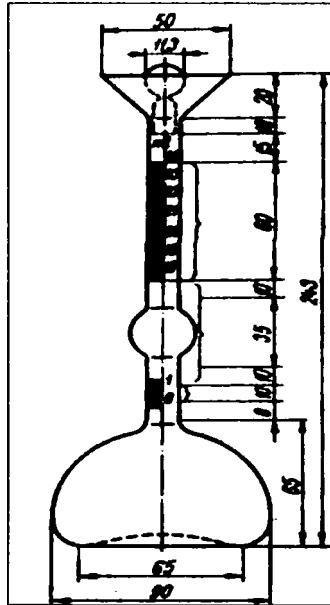


Figura 47. Volumometrul Le Chatelier-Candlot [35].

După aceasta, aparatul se introduce din nou în vasul cu apă timp de minim 10 minute și se citește nivelul lichidului din aparat. Densitatea pigmentului se calculează cu ajutorul formulei [35]:

$$\rho = m/V \quad (48) \text{ unde:}$$

ρ = densitatea pigmentului, în g/cm^3

m = masa de pigment utilizat, în g

V = volumul lichidului dislocuit de pigment, în cm^3

1.3.4.4. Greutatea specifică cu balanța Hanneman

Balanța **Hanneman** (Figura 48) este o balanță cu citire directă a greutatei specifice folosită mult la solide, mai ales la minerale. Se poate utiliza și în cazul pigmenților ceramici. Acoperă un domeniu larg de greutate specifice, între 0-22.

Balanța este extrem de simplu construită. Pe partea dreaptă a unui braț suspendat la mijloc se află sistemul de ajustare la zero care include un sistem de glisare pe braț pe care se pun greutatea, iar în partea stângă sunt suspendate două talere, unul pentru cântărirea probei în aer și unul pentru cântărirea probei în apă (Figura 49, 50).

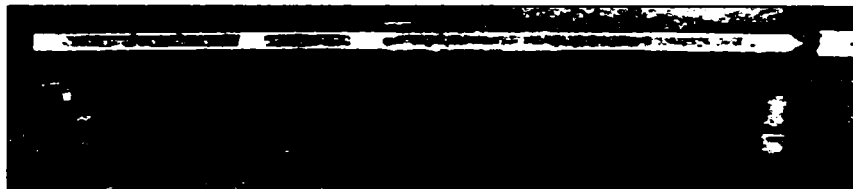


Figura 48. Balanța Hanneman [63].



Figura 49. Sistemul de ajustare la zero (a) și talere pentru cântărirea probei în aer și în apă (b) [63].

Pe partea dreaptă a brațului se află o scară gradată cu valorile greutateilor specifice de la 0 la 22.



Figura 50. Scară gradată pentru citirea directă a greutatei specifice [63].

Etapele cântării sunt următoarele [63]:

- se pune proba în talerul de sus.
- se aduce balanța la punctul zero prin intermediul greutateilor.
- se pune proba în talerul de jos.
- se reechilibrează balanța la zero.

- se citește direct greutatea specifică (poziția greutății de pe braț) de pe scara gradată.

Citirea directă a greutății specifice constituie un avantaj deoarece se elimină calculele și se reduce timpul de determinare [63]. Mineralab a introdus balanțe electronice funcționând pe principiul balanței Hanneman. Se cântărește proba în aer, respectiv în apă după care se calculează greutatea specifică prin intermediul formulei 46 .



Figura 72. Balanță Mineralab pentru determinarea greutății specifice [64].

1.3.4.5. Greutatea specifică cu hidrometru

Hidrometrul Mineralab este un hidrometru special pentru determinarea greutății specifice a solidelor. Aparatul constă dintr-un tub umplut cu apă în care plutește hidrometrul propriu-zis având în partea superioară un taler pentru cântărirea în aer, respectiv o cameră imersată pentru cântărirea în apă a probelor [65].

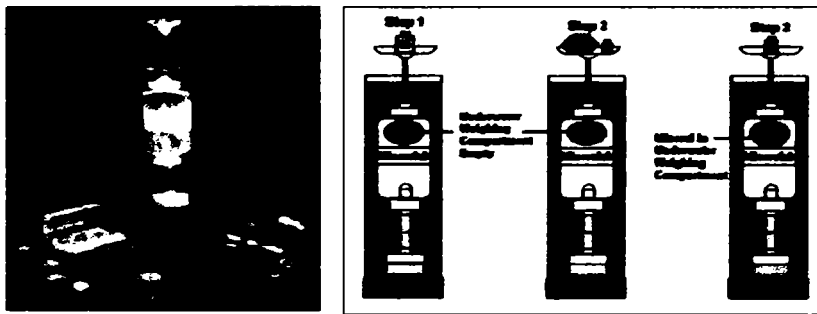


Figura 51. Hidrometru Mineralab și etapele determinării [65].

Etapele determinării sunt următoarele [65]:

- se etalonează aparatul față de o greutate de referință.
- se cântărește proba în aer.
- se cântărește proba în apă.
- se calculează greutatea specifică după formula (45).

Durata unei determinări este de max. 5 minute.

1.3.5. Analiza structurală

1.3.5.1. Analiza structurală bazată pe raze X

Se numește radiație X sau radiație Roentgen domeniul de unde electromagnetice cuprins între 100 Å și 0,1 Å. Această radiație a fost descoperită în anul 1895 de **V.K.Roentgen** și ia naștere atunci când electroni cu viteză suficient de mare se ciocnesc cu un material, transformându-și energia cinetică în energie de radiație. Spre deosebire de razele luminoase, radiația X trece prin corpuri opace și este invizibilă. Ea produce înnegrirea emulsiilor fotografice, fluorescență în câteva substanțe, ionizează gazele și este absorbită diferentiat de materiale, în funcție de densitate sau masă atomică. Deoarece lungimea de undă a radiației Roentgen este de același ordin de mărime ca distanțele dintre nodurile rețelelor cristaline, ea a găsit o aplicație deosebită la studiul structurii cristalelor [66].

1.3.5.1.1. Difracția radiației X într-o rețea cristalină

Pentru a obține un efect de difracție printr-o rețea tridimensională trebuie ca efectul de difracție a tuturor atomilor rețelei să se însumeze, adică undele difractate să interfereze pozitiv. Dacă diferența de drum între undele difractate de doi atomi învecinați este numai cu puțin diferită de o lungime de undă întreagă, această diferență se amplifică, ajungând după un număr oarecare de atomi la o completă întoarcere a fazei, deci la interferență negativă. De aceea, difracția radiației X prin cristale nu este un fenomen continuu, cum a-r fi în mediile izotrope (de exemplu, la gaze), ci unul discontinuu, care se produce numai în anumite direcții. Aceste direcții sunt determinate de distanțele dintre atomi, adică de mărimea celulei elementare (parametrii reticulari). Stabilirea direcțiilor undelor difractate de un cristal permite determinarea dimensiunilor fundamentale ale rețelei respective [66].

Ecuatiile lui Laue

Se consideră la început un șir reticular cu nodurile P_0, P_1, \dots , și translația a_0 , asupra căruia cade un fascicul de raze X paralele. În punctele P_0, P_1, \dots radiația va fi dispersată.

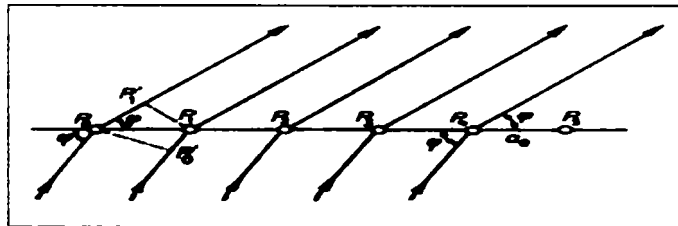


Figura 51. Difracția radiației X pe un șir reticular [66].

Dacă se consideră un fascicul de raze paralele difractate după un anumit unghi, atunci se poate calcula diferența de drum după difracție pentru două raze învecinate [66,67]:

$$P_0P_1' - P_0'P_1 = a_0 \cdot \cos\theta' - a_0 \cdot \cos\theta = a_0 (\cos\theta' - \cos\theta) \quad (49) \text{ unde:}$$

a_0 - este tranșlația

$\cos\theta$ - este unghiul radiației incidente

$\cos\theta'$ - este unghiul radiației difractate

Razele difractate vor interfera pozitiv, dacă această diferență de drum este egală cu un multiplu întreg a lungimii de undă.

$$a_0 (\cos\theta' - \cos\theta) = h \cdot \lambda \quad (50)$$

În cazul unei rețele tridimensionale pentru maxime de intensitate a radiației difractate trebuie să fie îndeplinite 3 ecuații analoge [66]:

$$a_0 (\cos\theta'a - \cos\theta a) = h \cdot \lambda \quad (51)$$

$$b_0 (\cos\theta'b - \cos\theta b) = k \cdot \lambda \quad (52)$$

$$c_0 (\cos\theta'c - \cos\theta c) = l \cdot \lambda \quad (53)$$

Aceste ecuații sunt denumite ecuații Laue, în care [66,67]:

θa , θb , θc - sunt unghiurile pe care le formează fasciculul incident

$\theta'a$, $\theta'b$, $\theta'c$ - sunt unghiurile corespunzătoare pentru radiația difractată

a_0 , b_0 , c_0 - sunt vectori reticulari

h, k, l - sunt cifre întregi

Concepția Wulff-Bragg

După **T.Wulff** și **W.L.Bragg**, difracția radiației X într-un cristal poate fi privită ca un fel de reflexie a radiației pe planele reticulare ale rețelei. Evident că nu are loc o reflexie adevărată, deoarece fenomenul este de natură internă și nu depinde de forma suprafeței cristalului [66,67].

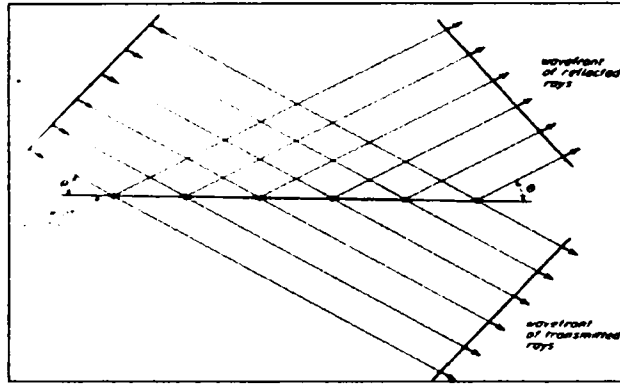


Figura 52. Reflexia razelor X pe un plan reticular [66].

Fie E_1 , E_2 și E_3 trei plane reticulare paralele care se succed la aceeași distanță d [66]:

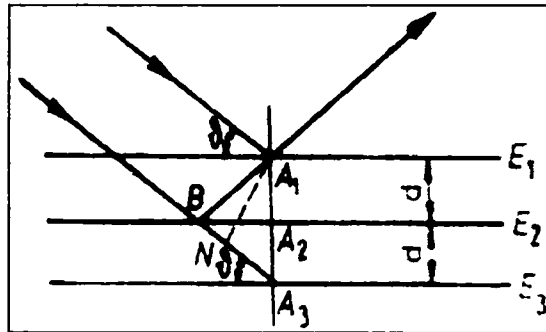


Figura 53. Difracția (reflexia) radiației X pe un șir de plane reticulare paralele [67].

Pe acest șir de plane reticulare cade un fascicul de radiații X paralele, cu unghiul de incidență φ . Diferența de drum a celor două raze va fi [66]:

$$NA_3 = A_1A_3 \cos(90^\circ - \varphi) = A_1A_3 \sin\varphi = 2d \cdot \sin\varphi \quad (54)$$

O interferență pozitivă, deci un maxim de intensitate, se va observa atunci când este îndeplinită condiția:

$$2d \cdot \sin\varphi = n \cdot \lambda \quad (55)$$

În această expresie (relația lui Bragg), n este un număr întreg.

1.3.5.1.2. Metoda cu pulberi cristaline

Metoda Debye-Scherrer

P.Debye și **P.Scherrer** (1916) și **J.Hull** (1917) au pus la punct o metodă radiocristalografică foarte practică, prin care domeniul cercetărilor cu radiații X a fost extins la toate substanțele cristalizate, inclusiv la cele policristaline, cu dimensiuni submicroscopice a granulelor.

Metoda se bazează pe iradierea cu radiație monocromatică a preparatelor aduse în stare de pulbere fină (10-20 μ) și fasonate sub formă de ac subțire [26]. Proba aciculară (confecționată cu ajutorul unui liant amorf) se fixează în centrul unei camere cilindrice și se centrează pe direcția axei acesteia. Pe pereții interiori ai camerei se așează un film fotografic cilindric.

Un fascicul subțire de radiații X este îndreptat printr-un colimator perpendicular pe axa probei, care se rotește pe un suport antrenat de un motorăș electric sincron [66,67].

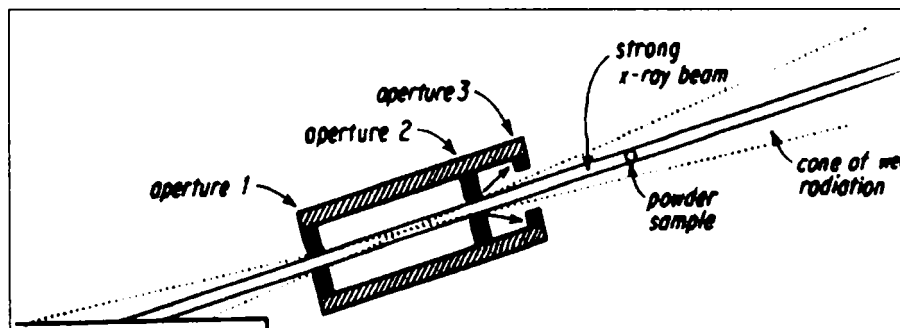


Figura 54. Colimator perpendicular pe axa probei [66].

Înainte de introducerea filmului în camera Debye-Scherrer aceasta se centrează în fața unei ferestre a tubului de radiații X, cu ajutorul unui mic ecran fluorescent fixat în peretele cilindric, diametral opus colimatorului de intrare a radiației. Diametrul interior al camerei se alege de obicei astfel încât 1 mm din circumferința filmului să corespundă la 1° sau 2° [66,67].

În proba pulverulentă există o infinitate de fragmente de cristale în toate pozițiile din spațiu, astfel încât diversele familii de plane reticulare paralele din care sunt alcătuite granulele vor putea prezenta toate pozițiile posibile față de radiația X incidentă. Într-o serie de granule cristaline, o anumită familie de plane reticulare (h,k,l) cu echidistanța d_{hkl} va face unghiul θ cu direcția razelor X incidente. Toate aceste plane reticulare sunt situate în spațiu pe o suprafață conică de deschidere 2θ , pe când radiația difractată în această poziție a planelor se așează pe o suprafață conică cu deschiderea 4θ , având ca axă, direcția primară a radiației X.

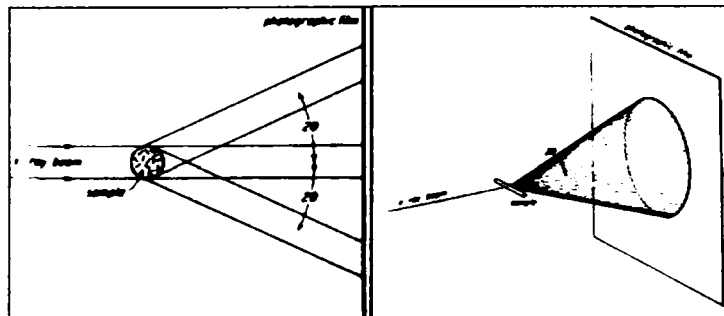


Figura 55. Radiația difractată pe o suprafață conică cu deschidere de 4θ [66].

Alte plane reticulare $h'k'l'$, cu echidistanța d' , vor reflecta radiația X după unghiul θ' , dând un con de difracție cu deschiderea de 4θ . Deci, razele difractate de toate familiile de plane reticulare 'reflectante' ale substanței cristaline, cu excepția acelor cu d prea mic, $d < \lambda/2$, vor constitui sisteme de conuri de difracție cu diverse deschideri 4θ care vor intersecta filmul cilindric după linii curbe, simetric așezate în raport cu direcția razei primare [66,67].

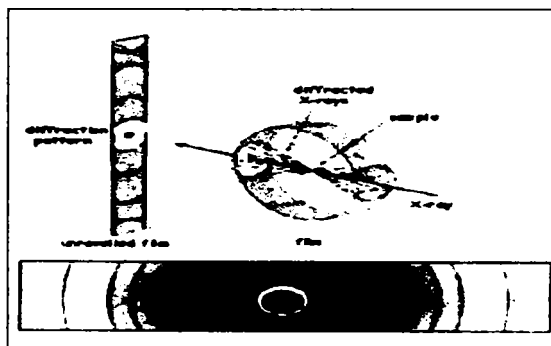


Figura 56. Film cilindric intersectat cu razele difractate [68].

În funcție de modul de așezare a filmului cilindric în camera Debye, distanța S între linii de difracție echivalente (simetrice), se calculează unghiul θ după cum urmează [66]:

- montaj **normal**

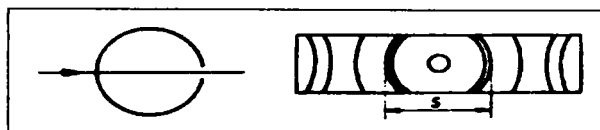


Figura 57. Schema montajului normal și spectrul filmului [31,66].

Dacă diametrul camerei este $D=114,6$ mm, $S=4\theta$, de unde $\theta = S/4$.

Dacă $D=57,3$ mm, $S=2\theta$, de unde $\theta=S/2$.

- montaj **Van Arkel**

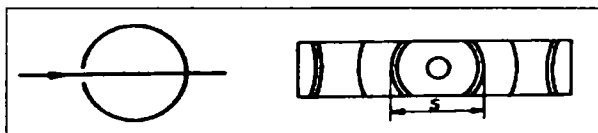


Figura 58. Schema montajului Van Arkel și aspectul filmului [31,66].

Cu ajutorul acestui montaj devine mai ușoară și mai precisă citirea reflexelor la unghiuri θ mari. Colimatorul de intrare a radiației trece prin orificiul central al filmului. Capetele filmului stau lângă ecranul de centrare. Dacă $D=114,6$ mm, $4\theta=2\pi-S$, $\theta=\pi/2-S/4$, iar dacă $D=57,3$ mm, $2\theta=\pi-S$, $\theta=\pi/2-S/2$.

- montajul **Straumanis**

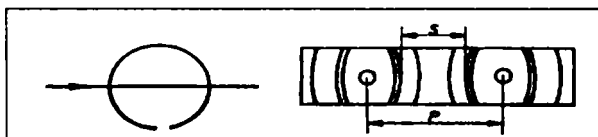


Figura 59. Schema montajului Straumanis și aspectul filmului [31,66].

Deoarece distanța centrelor celor 2 orificii corespunde unui unghi de 180° , unghiul θ se calculează cu relația [66]: $\theta = S \cdot 180/P$ (56)

Metoda Debye-Scherrer este afectată de unele erori, care provin din diverse surse. Astfel erorile pot fi cauzate de [66]:

- grosimea filmului.
- contractia filmului la dezvoltare.
- excentricitatea probei.

Metoda difractometrică (Bragg-Brentano)

Procedeu urmărește să realizeze printr-un montaj adecvat concentrarea într-un punct a radiațiilor difractate (focalizare). Astfel se ajunge la o ridicare însemnată a intensității liniilor și totodată liniile devin foarte bine conturate. Principiul focalizării se bazează pe următoarea lege geometrică [66]:

- dacă la un fascicul primar divergent de raze X, razele reflectate de diferitele puncte ale suprafeței unui preparat pulverulent plan se intersectează într-un punct, atunci punctul de intersecție, fanta de intrare a radiației și suprafața de reflexie se vor găsi pe circumferința aceluiași cerc.

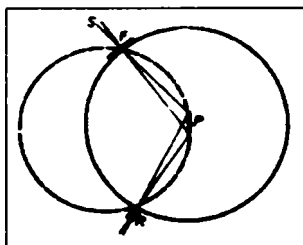


Figura 60. Principiul metodei Bragg-Brentano [66].
(S-sursă de radiație, P-probă, F-fanta de intrare, R-reflex concentrat)

În acest procedeu pulberea cristalină se aplică pe o placă plană fixată pe un suport rotativ. Radiația divergentă trece prin fanta F (cu ax longitudinal paralel cu axa de rotație a probei) și ajunge pe suprafața probei. Radiația difractată este înregistrată sau pe un film cilindric sau cu ajutorul unei camere de ionizare (contor **Geiger-Müller**), care se rotește pe un cerc în centrul căreia se găsește proba, cu viteza unghiulară dublă decât cea a probei.

Astfel condiția de focalizare este permanent îndeplinită, iar pentru unghiuri θ caracteristice se vor înregistra linii pe film sau pe hârtia unui aparat de înregistrare, legat de contorul Geiger-Müller [66].

Impulsurile contorului Geiger-Müller amplificate și înregistrate cu ajutorul unui dispozitiv electronic duc la obținerea unor curbe cu o serie de maxime ascuțite (picuri) care marchează unghiurile de difracție θ . Fiecărui vârf de maxim îi corespunde un unghi θ caracteristic, legat prin relația lui Bragg de o familie de plane reticulare cu echidistanța $d = n\lambda / 2 \cdot \sin\theta$. Radiația folosită este întotdeauna monocromatică și de obicei linia K_α (Cu, Fe, Cr, Mo, Ag, Ni) [66,69].

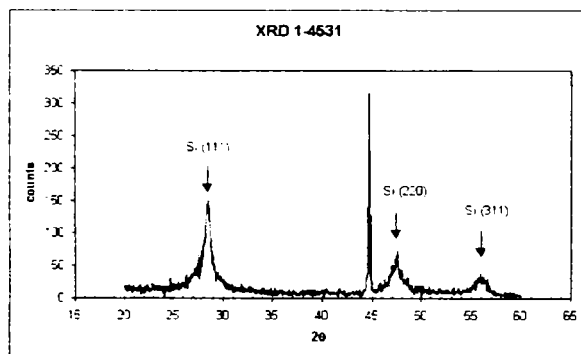


Figura 61. Spectru de difracție [33].

În funcție de condițiile de lucru pot apare diferite erori care au diferite cauze [66]:

- excentricitatea montajului.
- viteza prea mare de rotire a contorului.
- divergența fasciculului de radiație X.
- constanta de timp a aparatului de înregistrare.

Aceste erori se pot corecta cu ajutorul unui etalon extern sau intern.

- etalon extern: în locul probei se așează o plăcuță de aluminiu foarte pur, care dă două reflexe foarte puternice la unghiuri θ cunoscute.
- etalon intern: se adaugă la materialul probei o substanță cu spectru simplu și cunoscut (de ex: CaF_2).

În amândouă cazuri, în funcție de diferențele apărute se aplică corecțiile corespunzătoare. În comparație cu metoda Debye-Scherrer, metoda Bragg-Brentano permite o citire mai precisă a liniilor de difracție, un calcul exact al intensității liniilor și necesită un timp mai redus pentru obținerea unui spectru de difracție [66].

1.3.5.1.3. Surse de raze X

În Tabelul 13 sunt date intensitățile în unități arbitrare (intensității liniei $K_{\alpha 1}$ i se atribuie valoarea 100) a câtorva linii din spectrul K pentru elementele curent folosite ca anodi ai tuburilor de raze X, și valorile potențialului de excitare a păturii K, V_K , exprimate în keV [69].

Tabelul 13. Elemente curent folosite ca anodi ai tuburilor de raze X [69].

Element	Număr atomic	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1,3}$	$K_{\beta 2}$	$K_{\beta 5}$	V_K (keV)
Cr	24	100	51,5	17,9	-	0,66	5,989
Mn	25	100	54,9	22,4	-	0,34	6,537
Fe	26	100	50,0	16,7	-	0,26	7,111
Co	27	100	49,7	16,0	-	0,23	7,709
Ni	28	100	49,5	18,7	-	0,20	8,331
Cu	29	100	49,7	20,0	-	0,15	8,981
Mo	42	100	49,9	27,9	5,17	-	20,00
Ag	47	100	49,9	29,6	6,47	-	25,52

Din acest tabel rezultă că, alegând în mod convenabil condițiile experimentale, este de așteptat a se obține în urma interacției fasciculului produs de tub cu structura cristalină studiată, practic numai maximele de difracție determinate de componentele $K_{1\alpha}$, $K_{2\alpha}$ și $K_{1,3\beta}$ ale fasciculului incident. Distanța pe scara lungimilor de undă între liniile $K_{1\alpha}$ și $K_{2\alpha}$, pentru elementele ale căror numere atomice sunt cuprinse în domeniul

$13 < Z < 92$, variază între 2,44 u.X. și 4,55 u.X. (1 u.X. = $1,00202 \cdot 10^{-3}$ Å). În funcție de caracteristicile optice ale dispozitivelor experimentale folosite pentru analiza structurală, maximele de difracție datorate acestor două linii pot apare separate sau suprapuse [69].

1.3.5.1.4. Tubul Roentgen

Piesa principală a oricărui aparat de raze X este tubul Roentgen. Aceasta constă în principiu dintr-un tub de sticlă cu 2 electrozi interiori: anodul (+) și catodul (-). Electronii sunt emiși la catod de către un filament de wolfram încălzit la incandescență ($2000-2500^{\circ}$ K). Accelerarea electronilor se realizează cu ajutorul unei diferențe de potențial de 10-100 kV. Aerul din tub se evacuează până la un vid înaintat, cca. 10^{-6} mm col.Hg. Radiația X se produce în urma ciocnirii electronilor accelerați cu 'focarul' anodului, confecționat din Cu, Fe, Co, Ni, Cr, Mo, etc. Pentru evitarea supraîncălzirii (topirii) anodului, prin interiorul lui circulă un curent de apă de răcire. Curentul anodic al tubului atinge 10-100 mA. Filamentul de wolfram funcționează la cca. 30-40 A și 8-12 V [97].

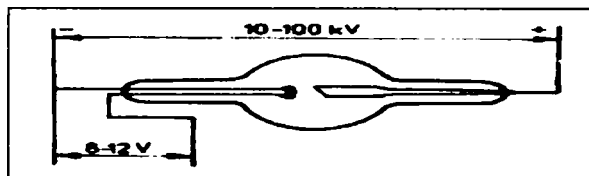


Figura 62. Schema de principiu a tubului Roentgen [67].

Părțile tubului prin care iese radiația (ferestrele) se confecționează din diferite sticle speciale, deoarece sticla obișnuită absoarbe în mare măsură radiațiile (sticlă Lindemann, beriliu, pyrex). La tuburile obișnuite, unghiul de ieșire a radiației față de normala la axa longitudinală a tubului este de 6° . În unele cazuri, acest unghi este de 3° sau 4° . Numărul ferestrelor variază între 1 și 4, după profilul focarului anodului. Debitul apei de răcire este între 3-10 l/min [67].

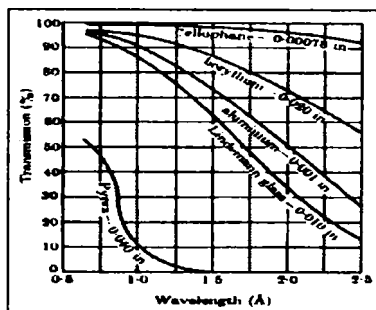


Figura 63. Caracteristicile de transmisie a diferitelor tipuri de materiale utilizate pentru ferestrele tuburilor de raze X [70].

Ca tipuri constructoare se deosebesc [66,70]:

- tuburi închise.
- tuburi deschise, legate de pompa de vid.

De asemenea se construiesc tuburi cu anod fix și tuburi cu anod rotativ (cu mai multe focare). La multe instalații tubul Roentgen are rol de redresor. Alte instalații folosesc redresoare cu semiconductori, mai rar cu lămpi. Anodul tubului este întotdeauna legat de pământ [67].

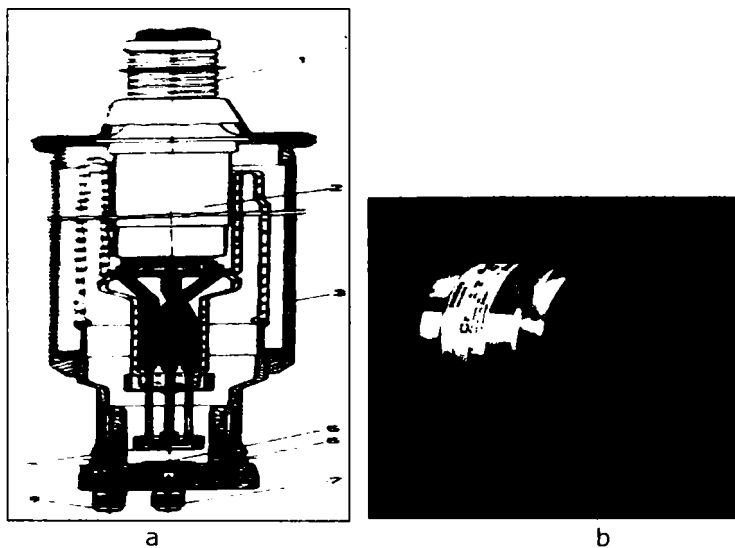


Figura 64. Secțiune printr-un tub Roentgen tradițional (a) și tub TTT modern din material ceramic (b) [66].
(1. Soclu 2. Cablu de tensiune înaltă 3. Manșon de protecție 4. Catod 5. Anod 6. Fereastră de beriliu 7. Intrarea apei 8. Ieșirea apei.)

Firma Philips a introdus (1985) tuburile TTT (**Target Transmission Tube**) de mare performanță utilizate foarte mult în tehnica razelor X. Aceste tuburi prezintă următoarele avantaje față de tuburile tradiționale [71]:

- sunt confecționate din material ceramic.
- tensiune mică de alimentare (200 W față de 1 kW).
- fluxul razelor X pe probă de 5 ori mai mare.
- radiație termică foarte mică.
- consum redus de apă de răcire.

1.3.5.2. Spectrofotometria

1.3.5.2.1. Clasificarea metodelor spectrale de investigație

Metodele spectrale de investigație se bazează pe studiul radiațiilor electromagnetice emise, absorbite sau reflectate de diferite sisteme de materiale. Diversitatea mare a sistemelor cercetate și a tehnicilor folosite face ca o încercare de clasificare unitară a metodelor spectrale să fie dificilă, dar ea se impune pentru a se putea adopta o terminologie neechivocă. Aceste metode se pot clasifica după domeniul explorat din spectrul radiațiilor electromagnetice, a caracterului spectrelor, modul lor de obținere și de înregistrare etc. Astfel se deosebesc în funcție de domeniul de frecvențe cercetat [66,67]:

- spectre de microunde
- spectre în infraroșu
- spectre în vizibil și ultraviolet
- spectre roentgen
- spectre de raze γ

După caracterul lor:

- continue
- discontinue
- de linii
- de benzi

După modul de obținere:

- spectre de emisie
- spectre de absorbție

După natura sistemului de material cercetat:

- spectre nucleare
- spectre atomice
- spectre moleculare
- spectre ale sistemelor condensate

Această clasificare poate fi completată cu o serie de tehnici experimentale care studiază spectrele în prezența unui câmp exterior (de obicei magnetic) cum ar fi spectrometria de rezonanță magnetică nucleară (RMN-în domeniul radioundelor) și spectrometria de rezonanță electronică de spin (RES-în domeniul microundelor) [66]. În domeniul pigmenților ceramici prezintă interes următoarele metode de investigație spectrală:

- spectrofotometria de absorbție în UV-VIS
- spectroscopia de raze X

1.3.5.2.2. Spectrofotometria de absorbție în UV-VIS

Spectrele de absorbție ale solidelor

Spectrele de absorbție în UV-VIS ale solidelor reprezintă tranziții electronice între două stări energetice ale rețelei luate ca un întreg și nu ca o sumă a tranzițiilor atomilor sau ionilor individuali. Benzile de absorbție sunt situate de obicei în ultraviolet, dar în unele cazuri se extind și în domeniul vizibil.

Ionii tranziționali (cu nivelul d parțial completat) precum și ionii de tranziție internă (lantanide și actinide cu nivelul f incomplet) prezintă stări de excitație în domeniul ultraviolet și vizibil al spectrului. Starea de excitație poate fi localizată pe ionul tranzițional sau vecinătatea acestuia. Din aceste motive contribuția acestor ioni la spectrul de absorbție a solidului poate fi discutată prin urmărirea influenței pe care o exercită simetria poliedrului de coordonare format de particulele învecinate ionului tranzițional asupra nivelelor energetice ale acestuia.

Sediul culorii compușilor cu ioni tranziționali rezidă în tranziția electronilor d între nivelele energetice diferite, apărute în urma scindării orbitalelor din starea fundamentală a ionilor liberi sub acțiunea câmpului electrostatic înconjurător. Numărul și poziția benzilor de absorbție depinde atât de configurația electronică (numărul electronilor d) din ionul cromogen, cât și de simetria și intensitatea câmpului electrostatic înconjurător. În acest sens, ionii tranziționali se pot împărți din punct de vedere spectroscopic în trei grupe, după starea electronică fundamentală [67]:

- ionii în stare spectroscopică S,

Mn²⁺, Fe³⁺ - sunt caracterizați prin benzi de absorbție foarte slabe

- ionii în stare spectroscopică D,

Ti⁴⁺, Mn³⁺, Fe²⁺, Cu²⁺-prezintă o bandă largă de absorbție

- ionii în stare spectroscopică F,

V³⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺-prezintă două sau mai multe benzi în domeniul vizibil, respectiv în domeniul ultraviolet și infraroșu apropiat.

Pentru fiecare din aceste trei categorii de ioni, o importanță deosebită o are numărul de ioni cu care se coordonează, deci simetria de coordonare.

Pentru N.C.=4 există două posibilități ideale:

- simetria tetraedrică și cea plan pătratică

Pentru N.C.=6

- corespunde simetria octaedrică

Poziția benzii de absorbție depinde de toți factorii care influențează sarcina electrică efectivă a particulelor care coordonează cationul, sarcină care determină intensitatea câmpului liganzilor.

Reflexia și transmisia luminii de către solide

Absorbția radiației electromagnetice care cade pe un corp oarecare este întotdeauna însoțită de fenomene de reflexie și refracție, adică [67]:

$$I_0 = I_t + I_a + I_r \quad (57)$$

Rapoartele parțiale pentru un flux unitar definesc caracteristicile optice ale corpului în raport cu cele ale fluxului (lungime de undă, compoziție spectrală, etc.)

$$1 = I_t / I_0 + I_a / I_0 + I_r / I_0 = T + A + R \quad (58)$$

unde: **T**-transmitanță, **A**-absorbnanță, **R**-reflectanță

Dintre aceste mărimi, sunt accesibile măsurătorilor directe doar T și R, valoarea absorbnanței exprimându-se în funcție de acestea. Expresia cunoscută sub denumirea de **Bouguer-Lambert-Beer** ($I = I_0 \cdot e^{-k \cdot d}$), redă micșorarea fluxului prin străbaterea grosimii d a mediului cercetat față de partea de flux ce a pătruns în mediu și nu față de fluxul incident.

Reflexia radiației la suprafața de separare a două medii este un fenomen complex care depinde, alături de caracteristicile fizico-chimice și structurale ale mediului reflectant și de natura suprafeței, grosimea eșantionului, etc. Gradul de prelucrare a suprafeței determină însăși legile care guvernează reflexia, deosebindu-se două situații limită [67]:

- reflexia de oglindire.
- reflexia difuză.

Reflexia de oglindire este descrisă de legea lui **Fresnel**. Dependența parametrilor R și T de lungimea de undă este determinată în acest caz de variația cu lungimea de undă (dispersia) a indicelui de refracție. Substanțele neabsorbante prezintă dispersia 'normală' a indicelui de refracție, adică n crește monoton cu creșterea frecvenței radiației incidente. Mediile absorbante prezintă o dispersie 'anormală' a indicelui de refracție, adică indicele de refracție prezintă o variație bruscă (un maxim și un minim) în regiunea de absorbție selectivă.

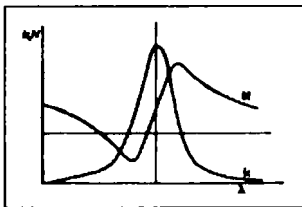


Figura 65. Dispersia anormală a indicelui de refracție în domeniul unui maxim de absorbție [66].

Pentru cazul când mediul reflectător nu este puternic absorbant (R mic în comparație cu N), variația lui R cu lungimea de undă este determinată de dispersia indicelui de refracție și în consecință nici spectrul de transmisie nu va coincide exact cu spectrul de absorbție [66].

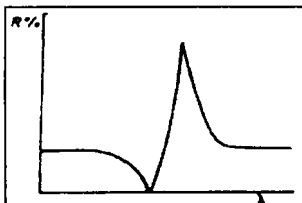


Figura 66. Spectrul de reflexie regulată în cazul dispersiei anormale a indicelui de refracție [66].

Pentru a explica reflexia difuză a luminii, **Zollner** consideră că radiația pătrunde în interiorul mediului, unde suferă numeroase reflexii pe particulele dispuse haotic înainte de a se reîntoarce la suprafață. Spre deosebire de această explicație, în care suprafața de separare nu joacă nici un rol, Bouguer consideră că reflexia difuză este o însumare a reflexiilor regulate pe numeroase fațete microscopice, ce alcătuiesc suprafața mată și care sunt înclinate statistic la toate unghiurile posibile în raport cu suprafața macroscopică a eșantionului. În prezent se admite că ambele fenomene au loc în mod simultan și deci radiația reflectată de o suprafață are o componentă regulată corespunzând reflexiei Fresnel și o componentă difuză determinată de remisia radiației pătrunse în interiorul mediului. În cazul reflexiei difuze, radiația reflectată este distribuită simetric în raport cu normala la suprafață și este nepolarizată indiferent de unghiul de incidență și de polarizarea radiației incidente [66].

Spectrofotometre

Indiferent de modul prin care se obțin, datele privind absorbția radiației electromagnetice de solide se reprezintă sub forma curbelor spectrale-singura modalitate de a pune în evidență toate caracteristicile spectrului de absorbție, ca: poziția și intensitatea maximelor și minimelor de absorbție, simetria și eventual structura fină a benzilor. Curbele spectrale se reprezintă în coordonate rectangulare, ce exprimă intensitatea absorbției (ordonată) în funcție de un parametru spectral (lungimea de undă și numărul de undă).

Ordonata se exprimă în diferite unități. Frecvent sunt folosite transmitanța T , absorbanța A , respectiv reflectanța R procentuală, accesibile din măsurători directe sau mărimi derivate prin calcul, ca extincția zecimală E , coeficientul de absorbție k , coeficientul molar de extincție ϵ , funcția de remisie $f(R)$, etc.

Schema de principiu a oricărui montaj spectrofotometric cuprinde sursa de radiații, suportul probei de studiat, monocromatorul, detectorul radiației transmise sau reflectate de probă și dispozitivul de înregistrare a rezultatelor măsurătorii.

În prezent se utilizează o gamă largă de spectrofotometre care diferă între ele prin modul de înregistrare a semnalului transmis de detector, prin modul de comparare a eșantionului studiat cu etalonul (cu un fascicul și cu fascicul dublu) precum și prin detaliile schemei optice.

La spectrofotometrele cu două fascicule, trasarea curbei se realizează prin comparație, adică unul din fascicule traversează o probă etalon de aceleași proprietăți fizice cu cea cercetată (grosime, calitatea suprafeței, indice de refracție). Semnalul înregistrat de aparat reprezintă diferența între transmitanța (respectiv absorbanța) probei cercetate și a etalonului.

Spectrofotometrele cu 1 fascicul folosesc metoda substituției. Prin această metodă proba cercetată și etalonul se introduc alternativ în calea fascicului luminos. La introducerea probei etalon sistemul de măsurare a semnalului dat de receptor se echilibrează pentru fiecare radiație monocromatică. În aceste condiții semnalul recepționat la introducerea probei de cercetat reprezintă tot diferența între transmisia celor două eșantioane.

Spectrofotometrele destinate exclusiv măsurătorilor de reflexie sunt relativ puțin răspândite. Majoritatea firmelor furnizează accesorii de reflexie, care permit determinări în lumina reflectată difuz sau prin oglindire [67].

1.3.5.2.3. Spectroscopia de raze X

Radiația X produce la trecerea printr-o substanță mai multe efecte. Unul din aceste efecte este fluorescența secundară care constă în emisia unui spectru caracteristic de raze X ca rezultat al excitării atomilor de către fotonii radiației X incidente. La ciocnirea unui foton X, de o anumită energie, cu un atom țintă, este expulzat un electron din păturile interioare ale solidului și energia fotonului absorbit se regăsește sub forma de energie de excitație a atomului ionizat și sub forma de energie cinetică a fotoelectronului expulzat. Când atomul ionizat revine în starea normală, prin ocuparea orbitalului vacant de un electron de pe paturile superioare, se emite o radiație X secundară, numită radiație de fluorescență. Spectrul radiației de fluorescență este un spectru de linii, caracteristic materialului iradiat.

Ionizarea unei paturi electronice interioare a unui atom nu este urmată în mod necesar de emisia unei radiații X caracteristice, fiind posibilă o 'tranziție fără emisia unei radiații'. În acest caz energia, eliberată de ocuparea orbitalului vacant de către un electron de pe orbital exterior, este folosită la expulzarea unui alt electron din atom (efect Auger), atomul devenind dublu ionizat. Deoarece electronii Auger sunt emiși cu anumite energii specifice, spectrul electronilor Auger este analog spectrului caracteristic de raze X și poate fi folosit la identificarea atomilor de pe suprafețe [53].

1.3.5.3. Microscopia

1.3.5.3.1. Microscopia optică

Noțiuni microscopice de bază

Rezoluția

Prima dată a fost descrisă de către **Lord Rayleigh** (1896), apoi studiată mai profund de către **Ernst Abbe**. Cu cât rezoluția unui microscop este mai mare cu atât se văd mai bine detaliile obiectului studiat. Este o mărime lineară care poate fi exprimată cu ecuația **Abbe** [72]:

$$R = \lambda \cdot 0,61 / N.A. \quad (59)$$

unde: λ = lungimea de undă a luminii cu care se studiază proba; **N.A.** = $n \cdot \sin \alpha$, este un parametru care descrie tipul lentilei. Valoarea lui depinde de dimensiunea, distanța de lucru și indicele de refracție a lentilei.

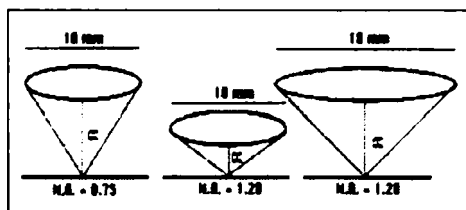


Figura 67. Valorile lui N.A. pentru diferite tipuri de lentile [72].

Focalizarea

Distanța sau modul de focalizare a probei depinde de tipul microscopului, tipul și caracteristicile lentilei, natura luminii etc.

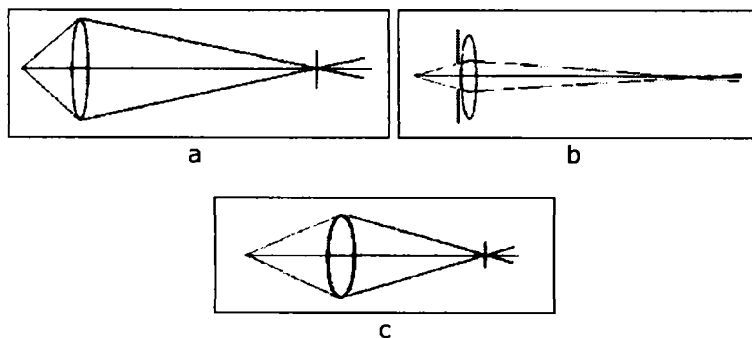


Figura 68. Diferite moduri de focalizare [73].

Cazul a, Lumina cade pe toată suprafața lentilei, iar focalizarea se face cu deschidere maximă.

Cazul b, Focalizarea se face cu deschidere mică, dar distanța față de probă rămâne constantă.

Cazul c, Dacă se pune o altă lentilă având alte caracteristici, se modifică distanța de focalizare.

Pentru obținerea unor imagini mai clare se recomandă utilizarea lentilelor mici (cu deschidere mică) cu distanță lungă de focalizare [73].

Contrastul

Se exprimă prin numărul nuanțelor de pe o imagine dată. În cazul în care imaginea conține două nuanțe, alb și negru, contrastul este maxim. Culoarea este considerată o formă a contrastului [74]. În metodele microscopice contrastul, la fel ca și rezoluția sunt factorii direcți care determină calitatea imaginii obiectului studiat.

Surse de iluminare

Cu cât puterea de mărire a unui microscop este mai mare cu atât lumina incidentă pe probă trebuie să fie mai puternică. Acest lucru se obține cu ajutorul unor surse de iluminare adecvate [75]. Iluminarea probei se poate realiza în două moduri:

- când lumina trece prin probă.
- când lumina se reflectă de pe probă.

Microscopul polarizant

Analiza microscopică cristalografică se execută cu ajutorul microscopului polarizant.

Acest aparat se deosebește de un microscop obișnuit, prin faptul că este prevăzut cu 2 nicoli, permițând examinarea probelor în lumină polarizată. Funcționarea sa este asemănătoare cu a microscopului obișnuit, cu singura deosebire că sistemul de nicoli permite obținerea unor fenomene de interferență caracteristice substanțelor anizotrope [76].

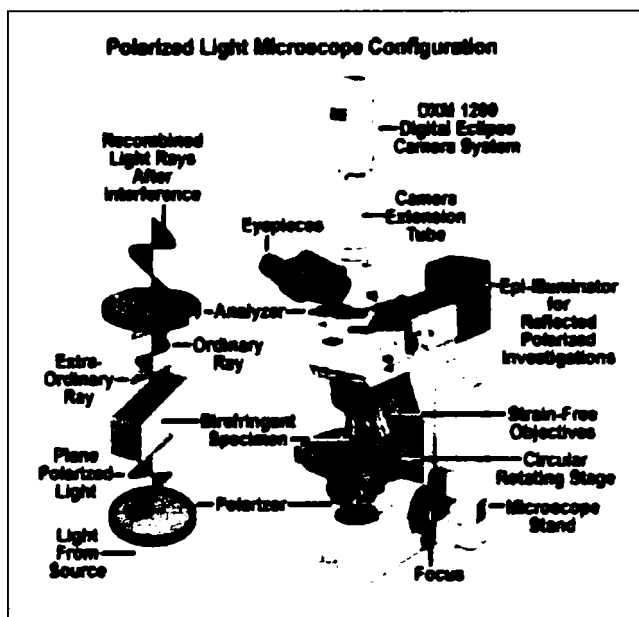


Figura 69. Microscopul polarizant [76].

Aparatul prezentat în figura de mai sus este alcătuit din următoarele părți, enumerate de jos în sus: sistem de focalizare, nicoul polarizor, măsuța microscopului, obiective, sursă iluminare, analizorul, oculare, cameră digitală.

Sistemul de focalizare constă dintr-un condensor mobil. De obicei se utilizează condensorul Abbe (fără corecția aberației optice) sau condensorul acromatic (cu corecția aberațiilor cromatice și sferice) [76].



Figura 70. Condensorul Abbe [76].

Fiecare microscop polarizant este prevăzut cu cel puțin trei obiective și două sau trei oculare, toate având putere de mărire diferită. Puterea de mărire a microscopului este egală cu produsul dintre puterea de mărire a obiectivului și a ocularului, variind obișnuit între 12-800 [66]. Rezoluția, respectiv contrastul microscopului este controlată de diafragma iris. Majoritatea lentilelor conțin această diafragmă de la fabricație [76].

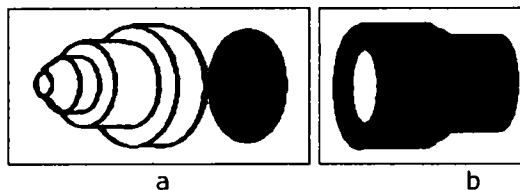


Figura 71. Diafragma iris (a) și ocularul (b) [76].

Polarizorul este situat sub probă iar analizorul se află peste obiectivele microscopului. Ocularele folosite în microscopia optică se împart în trei categorii [76]:

- ocular tip Huygenian, ocular de compensare, foto-ocular.

Cel mai utilizat ocular este cel **Huygenian**, având următoarele caracteristici [76]:

- putere de mărire medie.
- conține corector de dioptrii pentru persoanele care poartă ochelari.

Lentilele **Amici-Bertrand** permit examinarea planului focal al obiectivului, ajustarea precisă a diafragmei de iluminare, respectiv vizionarea figurilor de interferență [76].

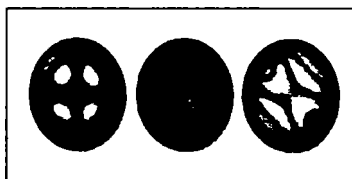


Figura 72. Figuri de interferență [76].

În vederea studiului microscopic, substanțele solide ce urmează să fie analizate se montează într-un preparat. În general prepararea constă în fixarea lor pe o lamă de sticlă (dimensiunile uzuale 30x45x1,25 mm) numită port obiect și înglobare într-un mediu de indice de refracție cunoscut. Preparatul astfel pregătit se acoperă cu o lamelă protectoare (grosime 0,1-0,2 mm). Mediul în care se înglobează obiectul analizei poate fi în funcție de natura acestuia [66]:

- un lichid cu indice de refracție ridicat.
- balsamul de Canada ($N=1,539$).
- o substanță polimerizabilă, care dă o sticlă de tipul plexiglas.

Ca obiect al analizei microscopice pot servi:

- grăunțe cristaline obținute prin sfărâmarea unui cristal, sau microcristale rezultate printr-o reacție (cazul pigmentilor ceramici).
- lamele cristaline obținute prin clivarea cristalelor.
- lamele cristaline obținute prin tăierea cristalelor.
- lamele cristaline obținute din asociații naturale sau artificiale de cristale.

1.3.5.3.2. Miroscopia electronică

Optica electronică

Câmpurile neomogene, cu simetrie de rotație, electrostatice sau magnetice, acționează asupra unor particule încărcate electric și de aceeași energie, care parcurg câmpul în direcția axei de rotație în mod asemănător ca o lentilă convergentă asupra unor raze luminoase. Aceasta înseamnă că un flux de electroni, care pornește divergent dintr-o sursă punctiformă, poate fi din nou focalizat punctiform dacă parcurge câmpul electric sau magnetic, adică se poate reproduce imaginea sursei. În tehnica microscopiei electronice asemenea câmpuri, respectiv elementul pentru producerea lor se numesc lentile magnetice sau electrostatice de electroni [66]

Lentila electrostatică

Este formată din trei electrozi cu o formă potrivită, în modul cel mai simplu din trei diafragme circulare precis centrate. Electrozii marginali sunt legați la pământ. Electroful din mijlocul lentilei are un potențial cu o valoare mai mică decât potențialul catodului de accelerare a particulelor de la sursa de electroni. Uneori electroful are același potențial ca și catodul (montaj unipolar). Electronii care intră în lentilă pe axa ei (Z) nu sunt deviați datorită faptului că forța acționează perpendicular pe suprafețele echipotențiale. Mișcarea lor este frânată doar până la mijlocul lentilei de unde ea este din nou accelerată până la viteza inițială de pătrundere în lentilă. Asupra electronilor (A) care nu pătrund în lentilă pe axa ei, acționează o forță care poate fi descompusă în două componente [66]:

- una de frânare (paralelă cu axa).
- una divergentă (perpendiculară pe axă).

Către interiorul lentilei (poziția B) dar înaintea electrofului din mijlocul său, apare un domeniu în care câmpul electric are însă o acțiune de frânare asupra electronului, unde a doua componentă a forței este îndreptată spre axa lentilei. Ținându-se cont că în domeniul electrofului din mijloc, în care viteza electronilor este mică, forța de acțiune a câmpului electric este mare, sistemul acționează în ansamblul lui ca o lentilă convergentă.

Sistemul acționează de asemenea și ca un filtru deoarece nu permite trecerea electronilor cu energii prea mici a căror viteze inițiale sunt insuficiente pentru străbaterea lentilei [67].

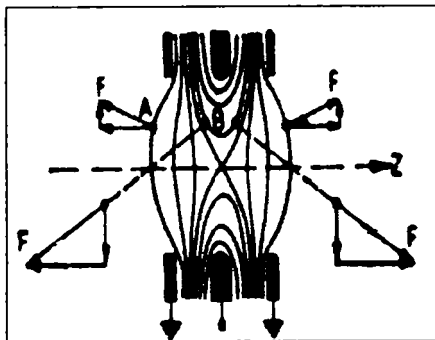


Figura 73. Secțiune printr-o lentilă electronică cu câmp electrostatic; (curbele reprezintă secțiuni prin suprafețe echipotențiale) [66].

Lentila magnetică

Lentilele magnetice sunt constituite din bobine parcurse de curenți (cu miez sau fără miez feromagnetic) sau din sisteme de magneți permanenți care produc câmpuri magnetice axial simetrice necesare pentru îndeplinirea funcționii electrono-optice. În figura 74 sunt redată schematic două lentile magnetice cu magneți permanenți. Pentru a centra și a întări câmpul magnetic, bobinele folosite în practică sunt închise într-o armătură de fier întreruptă într-un loc (așa cum se vede și în figură). O mărire a convergenței lentilei magnetice, și deci un efect de focalizare mai puternic se obține dacă armătura de fier este prevăzută cu piese polare [66].

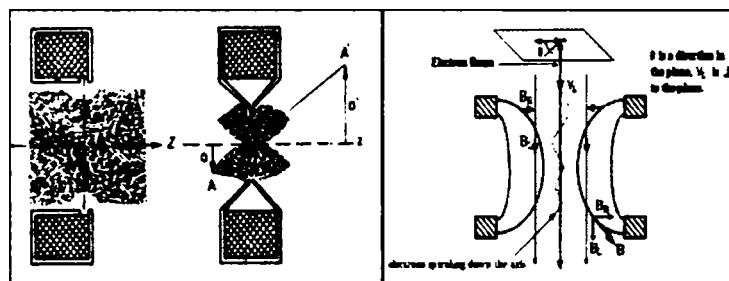


Figura 74. Lentilă electronică cu câmp magnetic [77].

Datorită forței care acționează în câmp magnetic, electronii cu aceeași energie care intră în lentilă în direcția axei, primesc o mișcare în formă de spirală (Figura 74). Puterea unei lentile magnetice depinde în mare măsură de următorii factori [66]:

- intensitatea axială a câmpului magnetic.
- tensiunea de accelerare a electronilor.
- masa și sarcina electronului.

Sursa de electroni

Toate microscopul electronice sunt prevăzute cu sursă de electroni care pot fi de diferite tipuri având diferite construcții. Una dintre cele mai utilizate surse de electroni este cea prezentată mai jos în figură [77].

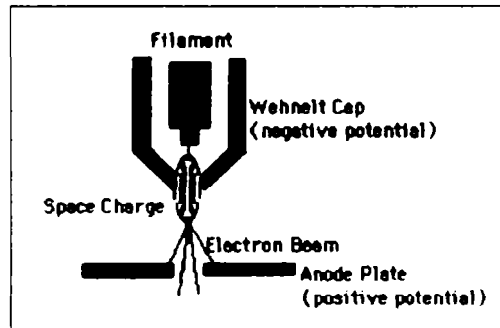


Figura 75. Sursă de electroni tip TEG [78,79].

Sursele de electroni din categoria **TEG (Thermionic Electron Gun)** funcționează în felul următor [78,79]:

- se aplică anodului un potențial electric pozitiv.
- se încălzește un filament (catodul) de wolfram în urma căruia se produc electroni.
- are loc accelerarea electronilor spre anod.
- se aplică un potențial negativ (~ 500 V) cilindrului de sus.
- are loc o încărcare spațială între filament și cilindru.
- electronii cei mai apropiați de anod sunt desprinși și se îndreaptă către acesta printr-un orificiu cu diametrul mic (< 1 mm).
- electronii ajunși la anod se folosesc pentru crearea imaginii.

Microscopia electronică de transmisie

Microscopul electronic de transmisie este un aparat asemănător microscopului obișnuit, cu deosebirea esențială că fasciculele razelor luminoase sunt înlocuite cu fascicule de electroni produse de un tub catodic, iar lentilele optice sunt înlocuite cu lentile magnetice sau electrostatice. În figura 76 este reprezentată schematic formarea imaginii în microscopul electronic cu lentile magnetice [80].

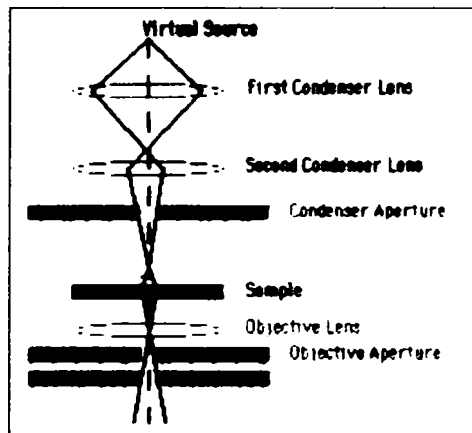


Figura 76. Formarea imaginii în microscopul electronic de transmisie [80].

Formarea imaginii are loc în felul următor [80]:

- electronii proveniți de la sursă trec prin condensor pentru realizarea unei intensități cât mai mari pe probă.
- o parte din electronii căzuți pe probă se transmite.
- electronii transmiși sunt focalizați de către obiectivul microscopului aflat sub probă, se formează imaginea mărită a obiectului.
- imaginea este din nou mărită cu ajutorul unor lentile intermediare și proiectată de lentila de proiecție pe un ecran fluorescent sau pe o placă fotografică.

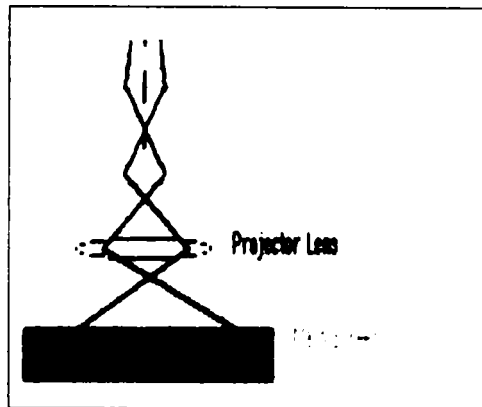


Figura 77. Proiecția imaginii pe un ecran fluorescent [80].

Contrastul imaginii care în microscopul optic apare prin absorbția selectivă a luminii, este realizat prin capacitatea diferitelor zone ale obiectului de a dispersa diferențiat electronii. Cu cât obiectul este mai gros și cu cât numărul atomic (Z) al elementelor dintr-o zonă este mai mare, în acest domeniu dispersia electronilor este mai accentuată [66,80].

Microscopia electronică de emisie

Reproducerea unei suprafețe cu ajutorul radiațiilor emise de ea este posibilă în două moduri [66]:

- întreaga suprafață este excitată pentru emiterea unor radiații cu care se realizează reproducerea obiectului.
- suprafața obiectului este măsurată cu un fascicul de electroni focalizat punctiform.

În cazul microscopului electronic de emisie obiectul este bombardat cu un fascicul de electroni, iar electronii emiși de suprafață se folosesc pentru reproducerea acesteia. În figura 78 sunt redată schematic sursele informaționale care rezultă din interacțiunea unui fascicul de electroni cu proba pe care acesta este proiectat [67,81].

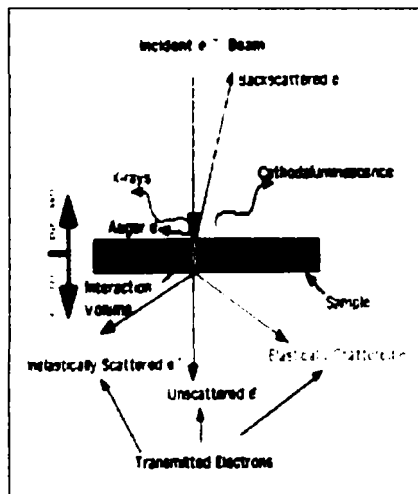


Figura 78. Surse de informații din interacțiunea unui fascicul de electroni cu o probă [67,81].

Razele electronice reflectate se deosebesc de cele secundare (emise) prin energia lor. În general se consideră electronii cu o energie până la 50 eV ca electroni secundari, iar cele cu o energie mai mare de 50 eV, până la valoarea energiei electronilor primari, ca electroni reflectați.

Luminescența catodică este folosită în primul rând pentru localizarea fasciculului de electroni primari în microsonda electronică, care valorifică razele roentgen caracteristice emise de fiecare punct de pe material. Electronii **Auger** prezintă energii în funcție de elementul din care sunt emiși și din această cauză se folosesc la obținerea informațiilor compoziționale a probei.

Pentru smulgerea electronilor de pe suprafața unui material trebuie efectuat un lucru mecanic care se măsoară în eV, și care depinde de [66,81]:

- materialul suprafeței.
- indicele de refracție a suprafețelor cristaline care formează suprafața de emisie a materialului.
- existența unor straturi foarte subțiri formate dintr-un alt material pe suprafața materialului emițător.

Pentru ca un electron să aibă posibilitatea de a părăsi corpul solid trebuie să i se pună la dispoziție o energie care ca valoare minimă trebuie să fie egală cu lucrul mecanic de smulgere [66].

Microscopul electronic cu fascicul deplasabil

Este un microscop foarte mult folosit în domeniul ceramic, inclusiv pentru studiul pigmenților termorezistenți (**Microscopia SEM-Scanning Electron Microscopy**). O reprezentare schematică a unui astfel de microscop este dată în figura 79 [82].

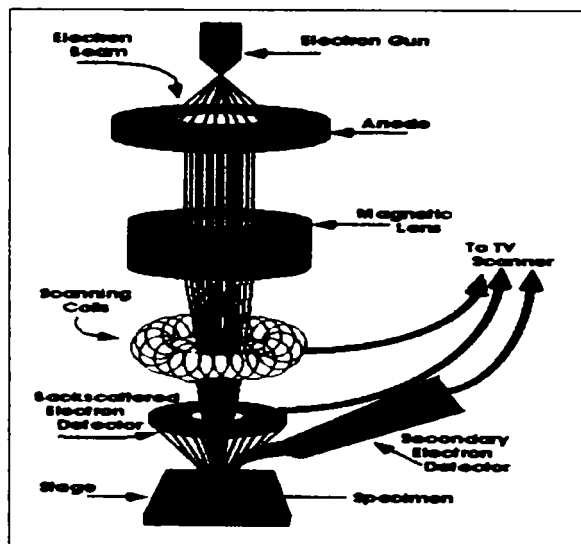


Figura 79. Principiul de funcționare a unui microscop electronic de emisie cu fascicul deplasabil [82].

- sursa TEG produce un fascicul fin de electroni cu un diametru de 100-200 Å.
- fasciculul focalizat scanează suprafața probei.
- proba emite electroni secundari și electroni reflectați.
- un detector colectează electronii secundari și un alt detector electronii reflectați și îl transformă într-un semnal electric care este trimis spre monitorul unui calculator în vederea producerii imaginii.

Se practică două moduri de focalizare a fasciculului de electroni [83]:

- la distanță mică față de probă (stânga).
- la distanță mai mare față de probă (dreapta).

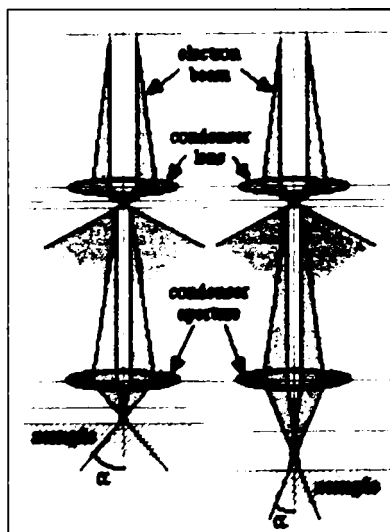


Figura 80. Focalizarea fasciculului de electroni [83].

Creșterea distanței de focalizare poate influența calitatea imaginii deoarece [83]:

- scade puterea de mărire.
- crește diametrul fasciculului.
- scade unghiul de divergență (α).
- scade rezoluția.

Detectorul de electroni utilizat în tehnica SEM practic are rolul de a transforma radiația emisă (electroni secundari și reflectați) în semnal electric. Majoritatea detectoarelor utilizate sunt de tipul E-T (**Everhart-Thornley**) [84]:

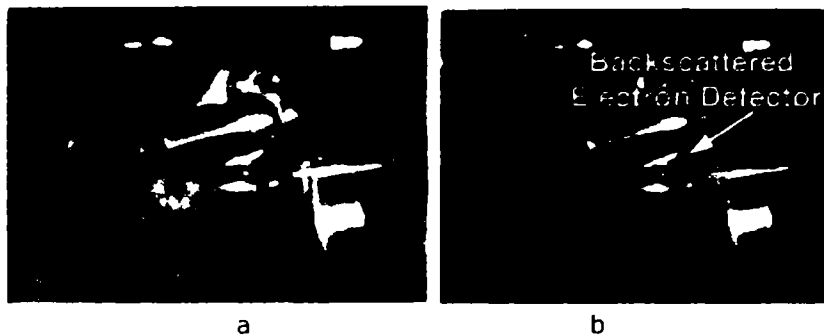


Figura 81. Detector de electroni [84], pentru electroni secundari (a) pentru electroni reflectați (b).

În urma ciocnirii electronilor cu materialul detectorului se emit fotoni care se trec printr-un fotomultiplicator. Semnalul luminos astfel obținut este transformat apoi în semnal electric care stă la baza obținerii imaginii [84]. Contrastul imaginii este realizat prin coeficientul de emisie a electronilor secundari sau de coeficientul electronic de reflexie a diferitelor faze care alcătuiesc suprafața. Faptul că coeficientul de emisie depinde de unghiul de incidență a fasciculului electronilor primari determină o reproducere plastică a suprafeței. Puterea de separare a unui microscop electronic cu fascicul deplasabil este limitată, în primul rând, de diametrul fasciculului de electroni primari, care prin posibilitățile optice electronice nu poate fi adus la orice valoare mică dorită.

În comparație cu alte microscopie electronice pentru cercetarea suprafețelor, acest tip de microscop prezintă unele avantaje importante [67]:

- mărirea poate fi reglată continuu de la o mărire de 20 la 50000 de ori.
- este posibilă obținerea unei imagini generale a suprafeței și o mărire mai mare a unor detalii.
- obiectivul este expus unei solicitări mai mici decât la alte metode electron-microscopice.

2. CONTRIBUȚII PRIVIND OBTINEREA UNOR NOI PIGMENȚI TERMOREZISTENȚI

2.1. INTRODUCERE

Temele de cercetare propuse mai jos au fost stabilite luând în considerare toate aspectele posibile din punctul de vedere a producătorului. Toate probele au fost făcute în cadrul firmei **CERASIL SA, ORADEA** în perioada **2003-2006** cu sprijinul conducerii în ideea de a obține pigmenți noi competitivi pe piață. Cele 8 teme de cercetare propuse includ următoarele:

Tabelul 14. Teme de cercetare propuse.

Nr.	DENUMIRE TEMĂ DE CERCETARE
1	Soluții de îmbunătățire a comportării pigmenților mov pe bază de casiterit față de agresivitatea topiturilor generatoare de glazuri
2	Încercări de stabilizare a pigmenților roz pe bază de sfen de staniu
3	Diversificarea paletii de pigmenți termorezistenți pe bază de granat
4	Pigmenți negrii pe bază de chromit de cupru și stabilirea condițiilor optime de utilizare a acestora la colorarea glazurilor boro-plumbice
5	Optimizarea condițiilor de sinteză a pigmenților cu structură de zircon
6	Noi pigmenți ceramici în sistemul SiO₂-Fe₂O₃ destinați colorării maselor ceramice
7	Noi pigmenți ceramici cu structură de willemit
8	Influența fritelor speciale asupra pigmenților pe bază de CdS_{1-x}Se_x

2.2. ASPECTE TEHNOLOGICE PRIVIND OBȚINEREA UNOR NOI PIGMENȚI TERMOREZISTENȚI

2.2.1. Materii prime de bază

La toate amestecurile de pigmenți s-au folosit materii prime de calitate superioară din țară sau din import. Tipul și proveniența materiilor prime folosite au fost păstrate constant de-a lungul tuturor probelor efectuate în scopul de a ajunge la rezultate cât mai concludente.

Mai jos se prezintă unele caracteristici tehnice a tuturor materiilor prime de bază (oxizi constituenți ai rețelelor cristaline studiate) care intervin în cadrul compozițiilor de pigmenți studiate în această teză.

Tabelul 15. Caracteristici tehnice a materiilor prime de bază care intervin în cadrul studiului asupra pigmenților pe bază de casiterit, sfen de staniu, uvarovit, cromit, zircon, willemit și sulfoseleniură de cadmiu [85-94].

Materie primă	Proveniență	Conținut minim în oxid (%)	Conținut maxim în Fe ₂ O ₃ (%)	Reziduu pe sita de 45 μ (max%)	Substanțe solubile în apă (max %)	Umiditate (max. %)
SnO ₂ MMQ 290	Colorobbia Italia	99,5	0,10	0,5	0,2	0,1
SiO ₂	Mindo Dorohoi	99,7	0,20	0,5	0,2	0,1
CaCO ₃	Băița	54,0	0,10	0,5	0,2	0,2
Cr ₂ O ₃	Hebei Chromate Chemical Co Ltd.	99,5	0,10	0,3	0,4	0,1
CuO	Norkem	94,0	0,30	0,4	0,4	0,1
ZrO ₂	Comercial Quimica Masso	98,7	0,10	0,1	0,1	0,1
Na ₂ O.(NH ₄) ₄ .V ₁₀ O ₃₈ .4H ₂ O	Epsilon București	68,0	0,15	coloidal	0,2	0,2
Pr ₆ O ₁₁	Treibacher	99,0	0,05	0,1	0,2	0,1
Fe ₂ O ₃ (DO)	Norkem	99,0	-	7,5	0,2	0,1
FeO(OH)	India	87,0	-	0,1	0,2	0,2
ZnO	Berg Banat	99,0	0,05	0,3	0,2	0,1
CdO	India	99,0	0,10	0,3	0,2	0,1
Se metalic	Treibacher	-	0,05	1,5	0,1	0,1
Sulf coloidal	Ucraina	-	-	coloidal	0,5	0,2

În cazul pigmenților din sistemul SiO₂-Fe₂O₃ s-a ales un silicagel peletizat poros (0,9 ml/gram volumul porilor) cu calități superioare având următoarele caracteristici fizico-chimice.

Tabelul 16. Caracteristicile tehnice a silicagelului folosit [95].

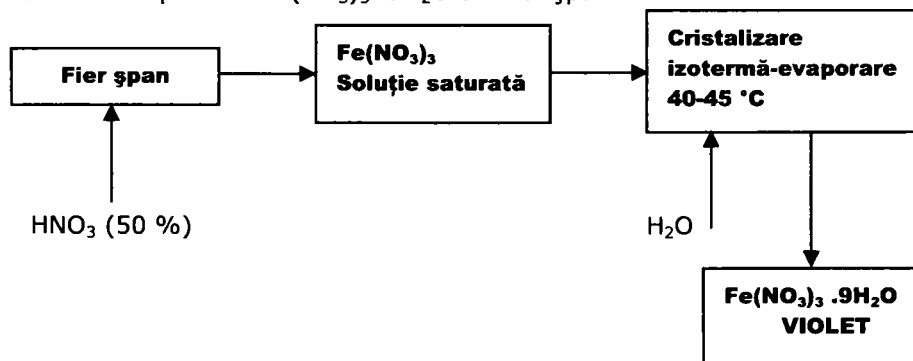
Materie primă	Proveniență	Conținut minim în SiO ₂ (%)	Dimensiunea maximă a particulelor (μ)	Capacitate de absorbție la 90 % umiditate relativă (%)	pH	Dimensiunea peletelor (mm)
Silicagel Tip B	International Silica Gel Co.Ltd.	98,0	5	70	6,5	2-5

Clorura ferică și sulfatul feros sunt materii prime destul de accesibile pe piață (Merck și Sidex Galați) dar celelalte săruri s-au preparat după metodele descrise mai jos.

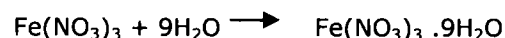
Prepararea azotatului de fier - Fe(NO₃)₃.6H₂O

Azotatul de fier s-a preparat din fier șpan respectând schema și reacțiile de mai jos.

Schema 2. Prepararea Fe(NO₃)₃ .9H₂O din fier șpan.



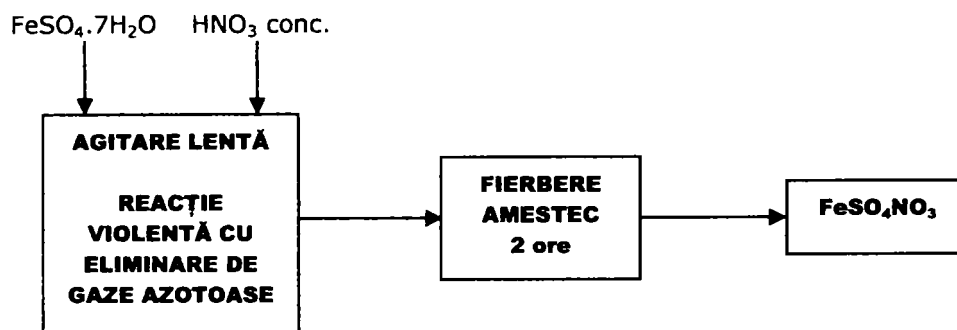
Reacțiile care intervin în procesul de mai sus sunt următoarele:



De menționat că la cristalizare este important controlul asupra temperaturii (40-45 °C) deoarece peste 50 °C există riscul dizolvării cristalohidratului [96].

Prepararea sulfonitratului de fier - FeSO₄NO₃

S-a pornit de la sulfat feros și acid azotic concentrat, amestecul sulfonitrat obținându-se prin fierbere timp de 2 ore [97].

Schema 3. Prepararea FeSO_4NO_3 .

2.2.2. Mineralizatori și alte materii prime

Săruri cu proveniența cunoscută (**Etibor, Chemson, Sinteza, Vega Intercont, Receta Trading, Brenntag, Rhodia Chemie N.V., TKI Hrasnik, Norkem, Cemtrade, Sinteza**) de diferită natură și caracter chimic au fost folosite pentru mineralizarea pigmenților studiați. Datorită unor rezultate promițătoare la obținerea unor frite speciale s-a urmărit inclusiv influența unor fosfați (tripolifosfat de sodiu, fosfat de diamoniu) asupra formării pigmenților.

Oxizii introduși pentru studiul asupra nuanței pigmenților provin de la firme cunoscute în domeniu după cum urmează: TiO_2 , H_2TiO_3 (**Titanium**), CeO_2 (**Meldform**), SrCO_3 , ThO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Nd_2O_3 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , ErO_3 , MoO_3 , WO_3 (**Treibacher**), CoO , Mn_3O_4 (**Norkem**), ZnSO_4 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**Merck**), Al_2O_3 (**Cemtrade**), MgO (**Brenntag**).

2.2.3. Modul de lucru

Toate probele de pigmenți au fost preparate conform unui mod de lucru prestabilit de care s-a ținut cont pe tot parcursul determinărilor.

Tablelul 17: Modul de lucru pentru sinteza pigmenților pe bază de casiterit, sfen de staniu, uvarovit, cromit de cupru, zircon, willemit și sulfoseleniură de cadmiu.

Operația	Observații
Dozarea	0,3 kg din fiecare pigment
Omogenizarea	uscată în moară cu bile timp de 30 min.

Mod de încărcare	amestecurile au fost încărcate manual în creuzete de faianță
Condiții de calcinare	Diferită pentru fiecare grupă de pigmenți
Prespălarea	2-3 spălări cu apă caldă înainte de măcinare
Condiții de măcinare	umedă în moară cu bile timp de 30 min.
Spălarea finală	în apă caldă până la un pH apropiat de pH-ul apei
Uscarea	în etuvă la 100°C -120 °C
Dezintegrarea	în mojar de porțelan, manual timp de 5 min.

Condiții de calcinare

Tabelul 18: Condiții de calcinare în funcție de tipul pigmentului.

TIP PIGMENT	CONDIȚII DE CALCINARE	TIP PIGMENT	CONDIȚII DE CALCINARE
Casiterit	1250 °C - 3 ore	Zircon (pigmenții) (albaștri și galbeni)	950 °C - 3 ore
Sfen de staniu	1250 °C - 3 ore	Zircon (pigmenții roz)	1000 °C - 3 ore
Uvarovit	1100 °C - 3 ore	Willemit	1100 °C - 4 ore
Cromit de cupru	800 °C - 3 ore	Cadmiu	650 °C - 2 ore

În cazul sistemului $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ modul de lucru diferă puțin față de cel prezentat mai sus datorită absorbției în silicagel a unor săruri de fier.

Tabelul 19: Mod de lucru privind sinteza pigmentilor roșcați în sistemul $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Operația	Observații
Dozarea	1,0 kg din fiecare pigment
Absorbția în silicagel	sub agitare continuă timp de 60 min.
Uscare amestec	în etuvă la 100°C -120 °C
Mod de încărcare	amestecurile au fost încărcate manual în căni din faianță de menaj
Condiții de calcinare	1000 °C-3 h palier cuptor electric de laborator
Prespălarea	2-3 spălări cu apă caldă înainte de măcinare
Condiții de măcinare	umedă în moară cu bile timp de 30 min.

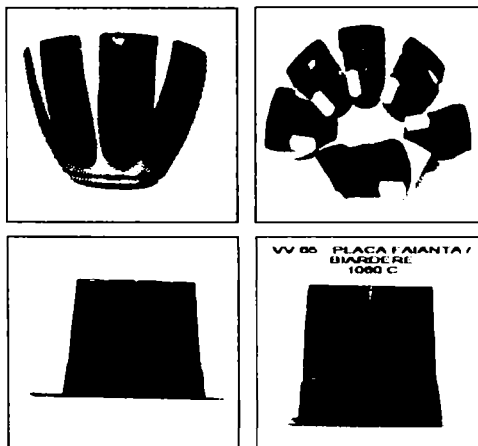
**Figura 82.** Cuptor electric de laborator încărcat cu probe de pigmenți (a-950 °C, b-1250 °).**Figura 83.** Moară de laborator folosită la măcinarea pigmentilor calcinați.

2.2.4. Modul de testare a pigmenților obținuți

Modul de testare s-a stabilit separat pentru fiecare grupă de pigmenți ținând cont de aria lor de utilizare. La majoritatea pigmenților testările s-au făcut la două temperaturi diferite în scopul de a obține rezultate cât mai concludente.

Tabelul 20. Mod de testare a pigmenților obținuți.

TIP PIGMENT	CONDIȚII DE TESTARE
Pigmenți mov pe bază de casiterit Pigmenți roz pe bază de sfen de staniu Pigmenți pe bază de zircon	1160 °C, 15 min. 8 % în glazură transparentă de faianță de menaj 1060 °C, 5 min. 8 % în glazură transparentă pentru plăci de faianță - biardere
Pigmenți verzi pe bază de uvarovit	1060 °C, 5 min. 8 % în glazură transparentă pentru plăci de faianță - biardere 950 °C, 30 min. 8 % în glazură transparentă pentru ceramică decorativă
Pigmenți negri pe bază de cromit de cupru Pigmenți pe bază de $CdS_{1-x}Se_x$	800 °C, 5 min. 4 % în email pe tablă de oțel
Pigmenți roșcați din sistemul $SiO_2-Fe_2O_3$	1250 °C, 60 min. 3 % în masă de porțelan fosfatic 980 °C, 30 min. 10 % în angobă pentru țigle
Pigmenți albaștri pe bază de willemit	980 °C, 30 min. 10 % în angobă pentru țigle

**Figura 84.** Modul de aplicare a glazurilor de testare.

În cazul pigmentilor negrii pe bază de cromit de cupru și pigmentilor de cadmiu s-a folosit frită FE 100 și rețeta de măcinare prezentată mai jos în tabel. Emailurile au fost aplicate manual pe plăcuțe din tablă de oțel acoperite cu email grund și arse la 800 °C, 5 min.

Tabelul 21. Frită de emailare FE 100 – compoziție.

Oxizi	FE 100 (g)
SiO ₂	56,16
B ₂ O ₃	14,45
Al ₂ O ₃	2,72
K ₂ O	3,31
Na ₂ O	7,37
CaF ₂	3,81
Criolit	4,00
Na ₂ SiF ₆	8,18
Total	100,00

Rețeta de măcinare folosită la toate probele de pigmenți a fost următoarea:

Tabelul 22. Rețetă de măcinare email.

Materii prime	Masa (g)
FE 100	100
Argilă MT 530	5
Pigment	4
Borax (5)	0,3
NaNO ₂	0,2
Apă	48

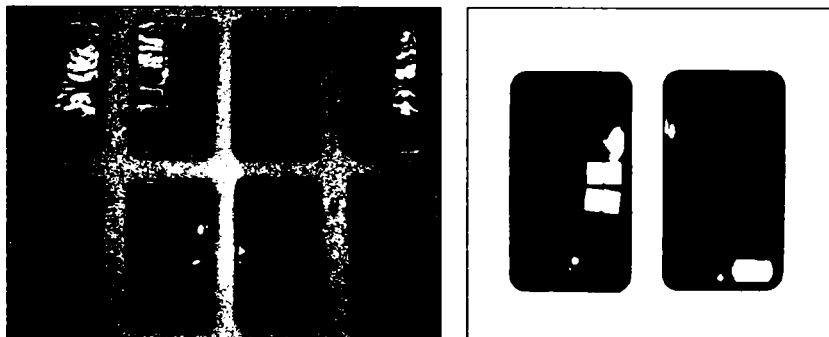


Figura 85. Modul de testare a pigmentilor negrii pe bază de cromit de cupru și CdS_{1-x}Se_x.

Masa de porțelan fosfatic respectiv angoba pentru țigle folosite la testarea pigmentilor roșcați din sistemul $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și a pigmentilor albaștri pe bază de willemite au fost obținute după următoarele rețete:

Tabelul 23. Rețeta de porțelan fosfatic pentru testarea pigmentilor din sistemul $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Materii prime	%
Făină oase (GLOBAL CERAMIC)	45
Nisip Bulgar	15
Feldspat KPQ-45 (KALTUN)	40
Total	100,0

Tabelul 24. Rețeta de angobă pentru testarea pigmentilor roșcați din sistemul $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și a pigmentilor albaștri pe bază de willemite.

Materii prime	%
Frită FCO 932 (CERASIL)	30
Făină silice	10
Feldspat S-UW 75 (KALTUN)	40
Argilă albă (CRICEROM)	20
Total	100,0

Barbotinele colorate de porțelan fosfatic au fost turnate sub formă de plăcuțe (100 x 80 X10 mm) iar suspensiile colorate de angobe au fost pulverizate pe țigle nearse (SICERAM-Sighișoara).

2.3. DETERMINĂRI FIZICO-CHIMICE ASUPRA PIGMENȚILOR OBȚINUȚI

2.3.1. Analiza apei de spălare

Unde era cazul s-a studiat în paralel conținutul de crom total și Ni^{2+} a apei de spălare pentru fiecare pigment în parte. În afara considerentelor de protecția mediului s-a stabilit o corelație compoziție pigment-crom sau Ni^{2+} cedat în scopul de

a alege varianta optimă din toate punctele de vedere. Măsurătorile s-au făcut pentru prima apă de spălare în cazul fiecărui pigment.

Modul de determinare a cromului total

Determinările s-au făcut cu truse **MERCK – Spectroquant**® (1.14758.0001, domeniul de lucru : 0,025-2,5 mg/l crom total) și fotolorimetru tip **FEK 56M** (seria: 8011018) respectând metoda de lucru descrisă. Conform legilor de protecția mediului în vigoare valoarea limită a cromului total ($Cr^{3+} + Cr^{6+}$) în apele evacuate în receptori naturali nu trebuie să depășească 1,00 mg/l. Peste această valoare apa de spălare a pigmentului trebuie epurată obligatoriu.

Modul de determinare a Ni^{2+}

Determinările s-au făcut cu truse **MERCK – Spectroquant**® (1.14554.0001, domeniul de lucru : 0,1-6,0 mg/l nichel) și fotolorimetru tip **FEK 56M** (seria: 8011018) respectând metoda de lucru descrisă. Conform legilor de protecția mediului în vigoare valoarea limită a concentrațiilor ionilor Ni^{2+} în apele evacuate în receptori naturali nu trebuie să depășească 0,5 mg/l. Peste această valoare apa de spălare trebuie epurată obligatoriu.

2.3.2. Analiză structurală prin difracție de raze X

Toate determinările au fost făcute pe un difractometru cu raze X tip **DRON 3M** dotat cu anod de cupru (radiație $Cu K\alpha$, $\lambda_{Cu} = 1,541 \text{ \AA}$, 40 Kv, 30 mA, 1°/min. [98,99]). Spectrele de difracție RX obținute sunt prezentate și comentate în cadrul fiecărei teme de cercetare.

2.3.3. Analiză granulometrică

Scopul acestei analize granulometrice a fost studiul puterii de acoperire a pigmentilor în funcție de finețea lor de măcinare. În acest scop s-au pregătit probe de pigmenți măcinați umed timp de 10, 30, 60 și 90 minute folosind o moară mică de laborator cu bile de alubit. Determinările s-au făcut cu un granulometru cu laser **Fritsch Analysette 22** [100]. Pigmenții luați în lucru au fost cei mov pe bază de casiterit și cei verzi pe bază uvarovit.

2.3.4. Determinări colorimetrice

În cazul pigmentilor ceramici determinările colorimetrice dau rezultate relative deoarece ei își dezvoltă diferit culoarea în funcție de condițiile tehnologice date. Culoarea fizică a unui pigment ceramic nu reflectă culoarea lui în diferite acoperiri sticloase (glazuri) sau mai puțin sticloase (angobe).

2.4. SOLUȚII DE ÎMBUNĂȚIRE A COMPORTĂRII PIGMENȚILOR MOV PE BAZĂ DE CASITERIT FAȚĂ DE AGRESIVITATEA TOPITURILOR GENERATOARE DE GLAZURI

2.4.1. Rezumat

Pigmenții mov pe bază de casiterit sunt folosiți mult în ceramică la colorarea glazurilor în intervalul de temperaturi 950-1250 °C. Stabilitatea lor în glazuri nu este foarte ridicată iar industrial se obțin la temperaturi mari, în general peste 1350 °C prin calcinarea unor amestecuri bine omogenizate de oxizi sau săruri de staniu și crom.

Studiul efectuat are ca scop stabilizarea pigmentului mov pe bază de casiterit concomitent cu reducerea temperaturii de obținere a acestuia. S-au căutat noi soluții de îmbunătățire a pigmentului printr-un studiu mai aprofundat asupra sistemului SnO₂ - Cr₂O₃. În același timp, s-au studiat condițiile în care acest pigment își dezvoltă cel mai bine culoarea.

2.4.2. Considerații generale

Chimiștii cunosc faptul că bioxidul de staniu (SnO₂) care de regulă industrial se obține din roca casiterit (figura 86) prin diferite metode de purificare este o materie primă valoroasă și are multiple utilizări în industria chimică. Domeniile cele mai cunoscute în care se utilizează sunt următoarele [101, 102]:

- electrozi pentru cuptoarele de topit sticle plumbice.
- senzori pentru gaze (hidrocarburi, CO, NH₃) datorită proprietăților sale semiconductoare.
- acoperiri de suprafață în film până la 100 nm.
- acoperiri metalice pentru piese electronice.
- cataliza reacțiilor petrochimice.
- sisteme de purificare a aerului în submarine.
- industria ceramică.
- industria pigmentilor anorganici sau ceramici.



Figura 86. Casiterit natural [7].

În industria ceramică, datorită solubilității reduse, SnO_2 se poate folosi ca opacizant pentru diferite tipuri de glazuri și la obținerea unor glazuri decorative deosebite. Totodată SnO_2 constituie materie primă importantă pentru câteva tipuri de pigmenți ceramici după cum urmează [6]:

- pigmenți galbeni cu structură de rutil-casiterit : $(\text{Sn},\text{V})\text{O}_2$
- pigmenți gri cu structură de rutil-casiterit : $(\text{Sn},\text{Sb})\text{O}_2$
- pigmenți mov cu structură de rutil-casiterit : $(\text{Sn},\text{Cr})\text{O}_2$
- pigmenți roz cu structură de sfen de staniu : $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
- pigmenți albaștri-cenușii pe bază de spinel : Co_2SnO_4

Este de remarcă faptul că, culoarea mov intens și roz-zmeuriu intens specific pigmentului pe bază de sfen de staniu nu se poate obține în nici un alt sistem oxidic cunoscut până în momentul de față.

Pigmenții mov de diferite nuanțe pe bază de casiterit cu cromofor crom sunt folosiți cu succes la colorarea produselor ceramice. Industrial, acești pigmenți se pot obține pornind de la amestecul de oxizi și săruri ca mineralizatori sau se pot obține pornind de la precursori prin metoda umedă [103].

În ambele cazuri sinteza pigmentului trebuie condusă astfel încât să se evite prezența ionului Cr^{6+} în apele de spălare cunoscând efectul nociv a acestuia asupra mediului înconjurător.

S-au făcut studii asupra mecanismului de colorare în acest pigment. Culoarea mov se datorează ionilor de crom incluși în rețeaua cristalină a casiteritei (SnO_2).

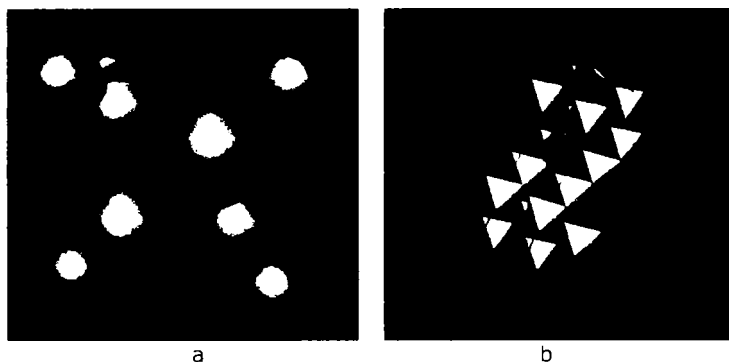


Figura 87. Rețeaua cristalină octaedrică a SnO_2 [105].

În literatura de specialitate, există lucrări care studiază cantitatea optimă de crom ca și cromofor pentru a obține cele mai frumoase nuanțe de mov fără să apară culoarea verde caracteristică oxidului verde de crom (Cr_2O_3). Măsurătorile făcute asupra acestui pigment (rezonanță electronică de spin, măsurători magnetice) confirmă faptul că ionul crom responsabil pentru culoarea mov este prezent cu cea mai mare probabilitate sub două forme de oxidare : Cr^{3+} , Cr^{6+} [103].

2.4.3. Determinări experimentale

2.4.3.1. Raportul molar SnO_2 : Cr_2O_3 inițial

Pe baza unor rezultate anterioare s-a ales pentru început raportul molar SnO_2 : Cr_2O_3 =1:0,05. Acest raport molar s-a menținut constant în timpul testării mineralizatorilor și influenței unor ioni cu diferite valențe asupra culorii pigmentului. Modificarea raportului de mai sus s-a produs numai în ultima parte a lucrării la obținerea nuanței finale de pigment mov.

2.4.3.2. Stabilirea adaosului optim de mineralizatori pentru raportul molar inițial SnO_2 : $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:0,05$

Raportul molar SnO_2 : $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:0,05$ înseamnă gravimetric aproximativ 95 % SnO_2 și 5 % Cr_2O_3 . În această etapă la 100 g pigment (95,2 g SnO_2 , 4,8 g Cr_2O_3) s-a dozat 10 g din fiecare mineralizator studiat. S-au obținut 26 de compoziții de pigment (cu 25 tipuri de mineralizatori și 1 probă martor fără mineralizare) notate cu M 1- M 26. Drept mineralizatori s-au utilizat diferite săruri sau alți compuși anorganici de bază (fluoruri, fluorosilicați și fluoroalumiinați, azotați, sulfatați, carbonați, compuși ai borului și a plumbului, etc) [104].

Tabelul 25: Săruri și alți compuși folosiți la mineralizarea pigmentului mov pe bază de casiterit.

Cod pigment	Mineralizator folosit
M 1	-
M 2	Borax (5)
M 3	H₃BO₃
M 4	NaF
M 5	KF
M 6	AlF₃
M 7	CaF₂
M 8	Na₂SiF₆
M 9	Criolit
M 10	NaNO₃
M 11	KNO₃
M 12	Na₂SO₃
M 13	Na₂SO₄
M 14	Na₂CO₃
M 15	K₂CO₃
M 16	Li₂CO₃
M 17	NaCl
M 18	KCl
M 19	CaCl₂
M 20	MgCl₂
M 21	NH₄Cl
M 22	NaAlO₂
M 23	BaCO₃
M 24	Na₅P₃O₁₀
M 25	PbO
M 26	Li₂O.H₂O

După calcinarea și testarea probelor M 1-M 26 conform modului de lucru prezentat s-au obținut următoarele rezultate:

- mineralizatorul cel mai potrivit pentru pigmentul mov pe bază de casiterit este Li₂CO₃, pigmentul obținut are culoare mov strălucitor, se macină ușor, este stabil în glazura de testare. Influența Li₂O.H₂O este vizibil mai bună decât a celorlalți mineralizatori studiați dar nu ajunge la nivelul carbonatului de litiu.

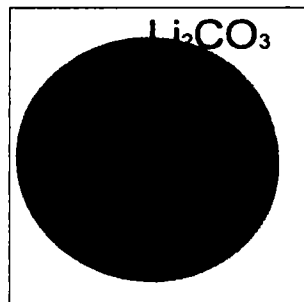


Figura 88 : Pigmentul mov M 16 mineralizat cu Li_2CO_3 .

- o serie de alți mineralizatori sunt inactivi, iar cei activi dau naștere la culori slabe sau închise și murdare, lipsite de interes.

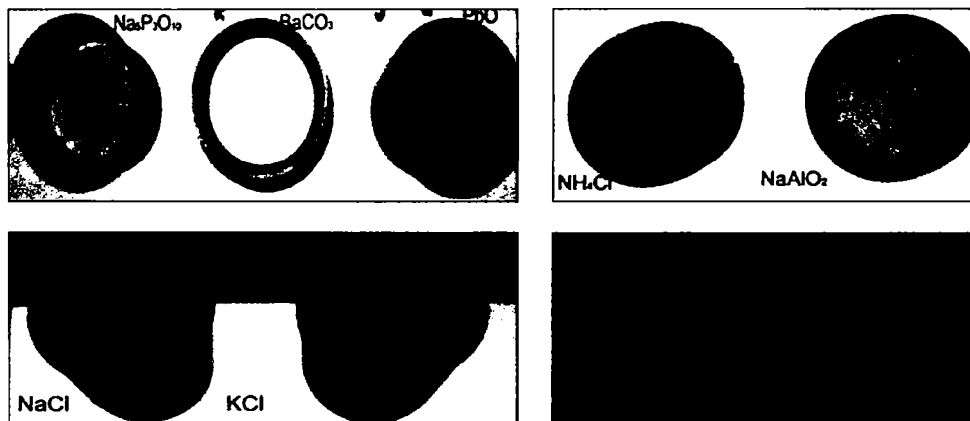


Figura 89 : Mineralizatori neadecvați pentru pigmentul mov pe bază de casiterit.

2.4.3.3. Influența unor ioni A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , D^{5+} , E^{6+} asupra culorii pigmentului

În această etapă s-au căutat ioni de valență diferită care introduși în compoziție să favorizeze intrarea cromoforului în structura cristalină a casiteritei urmată de intensificarea nuanței mov. Testările s-au făcut pentru cea mai reușită compoziție din prima serie de pigmenți M 16 (95,2 g SnO_2 , 4,8 g Cr_2O_3 mineralizat cu 10 g Li_2CO_3). Oxizi s-au săruri ai unor ioni bi, tri, tetra, penta și hexavalenți au fost încercați în diferite proporții în compoziția pigmentului mov M 16.

Tabelul 26: Probe de pigmenți mov cu ioni tetravalenți în compoziție (Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+}).

Cod pigment	Ion C^{4+} Introdus	Compusul prin care a fost introdus	Adaosul la pigment în detrimentul SnO_2 (%)
M 27	Si^{4+}	SiO_2	5
M 28	Si^{4+}	SiO_2	10
M 29	Ti^{4+}	TiO_2	5
M 30	Ti^{4+}	TiO_2	10
M 31	Zr^{4+}	ZrO_2	5
M 32	Zr^{4+}	ZrO_2	10
M 33	Ce^{4+}	CeO_2	5
M 34	Ce^{4+}	CeO_2	10

Analizând rezultatele din prima serie cu ioni tetravalenți M 27 – M 34 se desprind următoarele:

- pigmenții mov având Si^{4+} în compoziție au intensitate medie, sunt puternic sinterizați și contractați, se macină greu, stabilitatea lor în glazură este mult mai scăzută decât a pigmentului M 16. S-au făcut probe inclusiv cu Si^{4+} în proporții mai mici și la un adaos mai mic de mineralizator (M 48-M 50) în scopul de a observa și concluziona mai bine efectul ionului de siliciu asupra culorii pigmentului mov.
- pigmenții mov cu Ti^{4+} în compoziție sunt slab reacționați, neomogeni, închiși la culoare aproape de maroniu.
- pigmenții mov cu Zr^{4+} , Ce^{4+} sunt foarte reușiți fizic (intenși, strălucitori, se macină ușor) dar în glazura de testare sunt mai puțin intenși decât M 16. Apare un fenomen de opacizare în amândouă cazuri care diminuează intensitatea pigmentelor. Mai jos s-a studiat totuși influența acestor ioni (singuri și în combinație) la un adaos mai mic (probele M 35-M 46).

Observații privind seria M 35-M 46:

- toți pigmenții rezultați sunt intenși fizic, strălucitori și cu o structură moale care se macină foarte ușor.
- apa de spălare este incoloră.
- în glazura de testare se observă clar că intensitatea pigmentului crește cu scăderea adaosului de Zr^{4+} , Ce^{4+} sau $\text{Zr}^{4+} + \text{Ce}^{4+}$.
- cei mai intenși pigmenți s-au obținut la un adaos de 0,5-1,0 % (oxid) Zr^{4+} , Ce^{4+} sau $\text{Zr}^{4+} + \text{Ce}^{4+}$ dar în glazură sunt mai puțin intenși decât M 16.
- în toate cazurile se observă o slăbă opacizare a culorii mov care duce la diminuarea intensității și strălucirii pigmentului în glazură.

Tabelul 27: Probe de pigmenti mov cu ioni Zr^{4+} , Ce^{4+} , $Zr^{4+} + Ce^{4+}$, la o proporție mai scăzută (între 0,5-4,0 % adaos) în compoziția pigmentului mov.

Cod pigment	Ion C^{4+} introdus	Compusul prin care a fost introdus	Adaosul la pigment în detrimentul SnO_2 (%)
M 35	Zr^{4+}	ZrO_2	1
M 36	Zr^{4+}	ZrO_2	2
M 37	Zr^{4+}	ZrO_2	3
M 38	Zr^{4+}	ZrO_2	4
M 39	Ce^{4+}	CeO_2	1
M 40	Ce^{4+}	CeO_2	2
M 41	Ce^{4+}	CeO_2	3
M 42	Ce^{4+}	CeO_2	4
M 43	Ce^{4+}, Zr^{4+}	ZrO_2, CeO_2	0,5-0,5
M 44	Ce^{4+}, Zr^{4+}	ZrO_2, CeO_2	1,0-1,0
M 45	Ce^{4+}, Zr^{4+}	ZrO_2, CeO_2	1,5-1,5
M 46	Ce^{4+}, Zr^{4+}	ZrO_2, CeO_2	2,0-2,0

Mai jos se prezintă probele de pigment mov cu Si^{4+} în compoziție în proporții mai mici și la un adaos mai mic de mineralizator (M 48-M 50) în scopul de a observa mai bine influența ionului de siliciu asupra culorii pigmentului mov. S-a făcut pentru comparație o probă etalon (M 47) mineralizat cu 5 % Li_2CO_3 dar fără adaos de Si^{4+} în compoziție. Reducerea adaosului de mineralizator (de la 10 % la 5 % Li_2CO_3) s-a făcut cu scopul evitării pigmentilor tari după calcinare, cum s-a observat la precedentele probe cu SiO_2 .

Tabelul 28: Probe de pigmenti mov cu ioni de Si^{4+} în compoziție la un adaos mai mic de mineralizator (5 % Li_2CO_3).

Cod pigment	Ion C^{4+} introdus	Compusul prin care a fost introdus	Adaosul la pigment în detrimentul SnO_2 (%)	Li_2CO_3 (%)
M 47	-	-	-	5
M 48	Si^{4+}	SiO_2	3	5
M 49	Si^{4+}	SiO_2	5	5
M 50	Si^{4+}	SiO_2	10	5

Observații privind seria M 47-M 50:

- pigmentii rezultați au fost și în acest caz neomogeni, cu zone maronii, și în aceste condiții destul de tari, greu de măcinat, lipsiți de interes.
- proba martor M 47 fără adaos de Si^{4+} și cu 5 % Li_2CO_3 a dat rezultate mult mai bune decât celelalte probe din seria M 48-M 50.

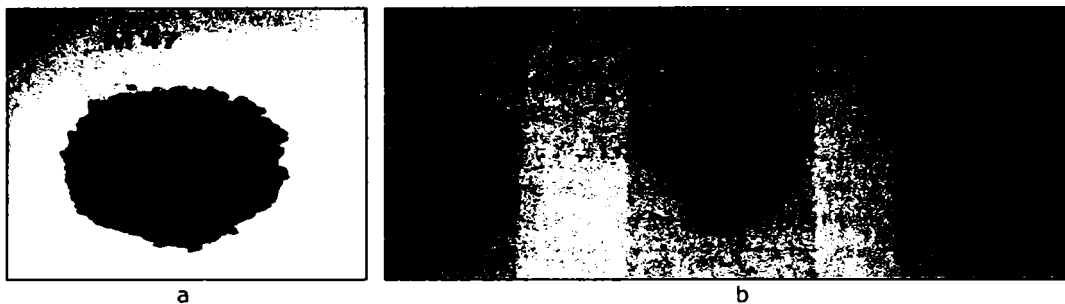


Figura 90. Proba M 47 fără conținut de SiO_2 (a) și probe cu un adaos de 3-10 % SiO_2 mineralizați cu 5 % Li_2CO_3 (b).

În continuare s-a studiat influența altor ioni de tipul A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , D^{6+} asupra culorii pigmentului având ca scop intensificarea nuanței mov și obținerea unui pigment mai reușit decât M 16. Pentru a putea face comparații cu seria cu Si^{4+} în compoziție, proporția de mineralizator s-a menținut constantă (5%).

Tabelul 29: Probe de pigmenți mov cu ioni de tipul A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , D^{6+} , altele decât cele studiate mai sus.

Cod pigment	Ion A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , D^{5+} , E^{6+} introdus	Compusul prin care a fost introdus	Adaosul la pigment în detrimentul SnO_2 (%)
M 51	Zn^{2+}	ZnO	3
M 52	Ca^{2+}	CaO	3
M 53	Mg^{2+}	MgO	3
M 54	Sr^{2+}	SrSO_4	3
M 55	Cu^{2+}	CuO	3
M 56	Co^{2+}	CoO	3
M 57	Sb^{3+}	Sb_2O_3	3
M 58	Pr^{3+} , Pr^{4+}	Pr_6O_{11}	3
M 59	Th^{4+}	ThO_2	3
M 60	V^{5+}	V_2O_5	3
M 61	Nb^{5+}	Nb_2O_5	3
M 62	Nd^{3+}	Nd_2O_3	3
M 63	Er^{3+}	Er_2O_3	3
M 64	Mo^{6+}	MoO_3	3

Observații privind seria M 51-M 64:

- majoritatea pigmentilor au ieșit slab, neomogeni, parțial formați, cu culori slabe de mov lipsiți de interes.
- proba cu Cu^{2+} (M 55) a ieșit foarte intens dar prezintă solubilitate ridicată în glazura de testare.
- pigmentul cel mai intens și reușit din toate punctele de vedere este cel cu adaos de Pr^{3+} , Pr^{4+} (M 58).
- pentru a depăși calitatea pigmentului M 16 (etalon) s-a studiat diferite proporții de Pr_6O_{11} (1-5 %, seria M 65-M 69, 3 % se cunoaște, M 58).

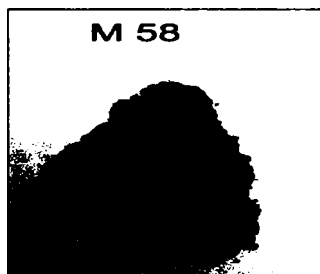


Figura 91. Proba M 58 cu 3 % Pr_6O_{11} în compoziție.

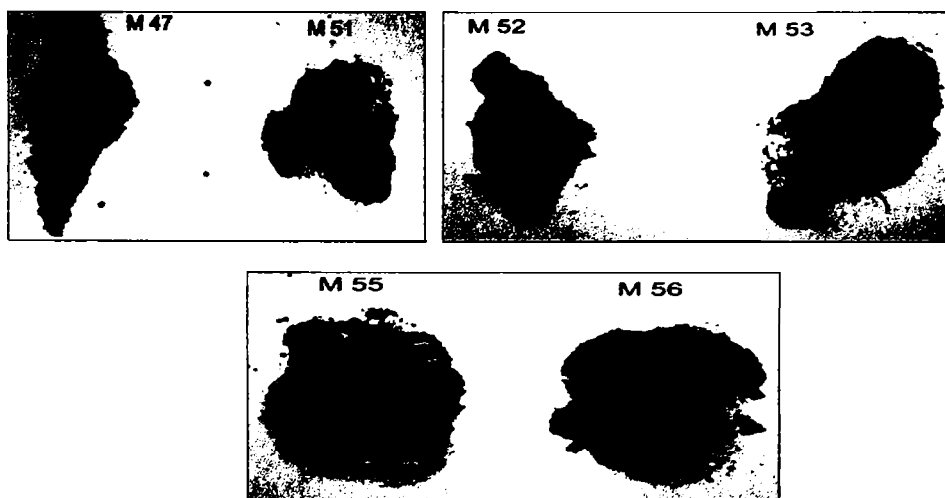
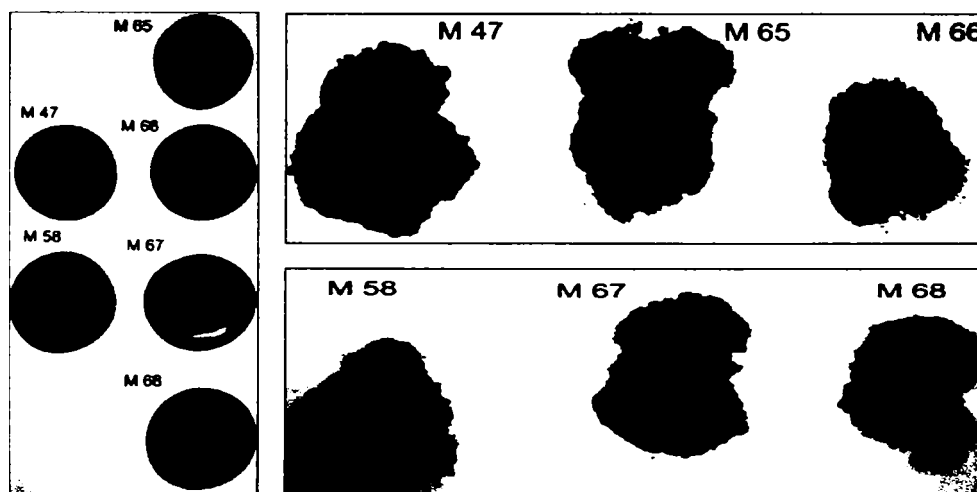


Figura 92. Probe de pigment mov cu Zn^{2+} (M 51), Ca^{2+} (M 52), Mg^{2+} (M 53), Cu^{2+} (M 55), Co^{2+} (M 56) în compoziție.

Tabelul 30: Probe pentru stabilirea adaosului optim de Pr_6O_{11} la pigmentul mov pe bază de casiterit.

Cod pigment	Ion B^{3+} , C^{4+} Introdus	Compusul prin care a fost introdus	Adaosul la pigment în detrimentul SnO_2 (%)
M 65	Pr^{3+} , Pr^{4+}	Pr_6O_{11}	1
M 66	Pr^{3+} , Pr^{4+}	Pr_6O_{11}	2
M 67	Pr^{3+} , Pr^{4+}	Pr_6O_{11}	4
M 68	Pr^{3+} , Pr^{4+}	Pr_6O_{11}	5
M 69	Pr^{3+} , Pr^{4+}	Pr_6O_{11}	6

- urmărind probele M 65-M 69 se observă diferențe minime de nuanțe între pigmenți dar în glazură proba M 65 cu 1 % Pr_6O_{11} a dat cele mai bune rezultate.
- nuanța pigmentului M 65 este clară în glazură cu putere mare de acoperire.

**Figura 93.** Probe de pigment mov cu diferite proporții de Pr_6O_{11} (1-5 %, M 65-M 68) comparativ cu M 47 (fără Pr_6O_{11}).

Observații privind seria M 27-M 69:

- dintre toți ionii de bi, tri, tetra, penta, hexavalenți studiați combinația Pr^{3+} , Pr^{4+} a dat cele mai bune rezultate introdus prin Pr_6O_{11} .
- proporția de Pr_6O_{11} introdusă în pigment nu trebuie să depășească 1 %, peste acest procent scade stabilitatea pigmentului în glazură concomitent cu scăderea intensității nuanței mov.

2.4.3.4. Stabilirea adaosului optim de cromofor și modul de introducere a lui în compoziția de pigment obținută (M 65)

Analizând probele M 1-M 69 se constată că proba M 65 prezintă cele mai bune proprietăți, atât fizic cât și în glazurile de testare. Influența pozitivă a ionilor Pr^{3+} , Pr^{4+} face ca acest pigment să depășească calitățile pigmentului M 16 (fără adaos de ioni, mineralizat cu 10 % Li_2CO_3).

În probele M 70 – M 92 se va studia procentul optim de Cr_2O_3 care trebuie adăugat la SnO_2 ca să rezulte cele mai frumoase nuanțe de mov. Adaosul de crom se va situa între 1-8 % în detrimentul SnO_2 , tocmai pentru a vedea exact ce și cum evoluează sistemul inclusiv la un exces de cromofor.

S-a lucrat cu 5 % Li_2CO_3 adăugat peste, iar pentru a verifica din nou influența pozitivă a ionilor Pr^{3+} , Pr^{4+} s-a făcut o serie martor fără adaos de Pr_6O_{11} (M 70-M76) și o serie cu adaos de 1 % Pr_6O_{11} (M 77-M 84).

Tabelul 31: Probe de pigment mov - stabilirea adaosului optim de cromofor.

Seria	Cod Pigment	Cr_2O_3 %	SnO_2 %	Li_2CO_3 %	Pr_6O_{11} %
Fără Pr_6O_{11}	M 70	1	99	5	-
	M 71	2	98	5	-
	M 72	3	97	5	-
	M 73	4	96	5	-
	M 47 (CUNOSCUȚ)	5	95	5	-
	M 74	6	94	5	-
	M 75	7	93	5	-
	M 76	8	92	5	-
Cu Pr_6O_{11}	M 77	1	99	5	1
	M 78	2	98	5	1
	M 79	3	97	5	1
	M 80	4	96	5	1
	M 81	5	95	5	1
	M 82	6	94	5	1
	M 83	7	93	5	1
	M 84	8	92	5	1

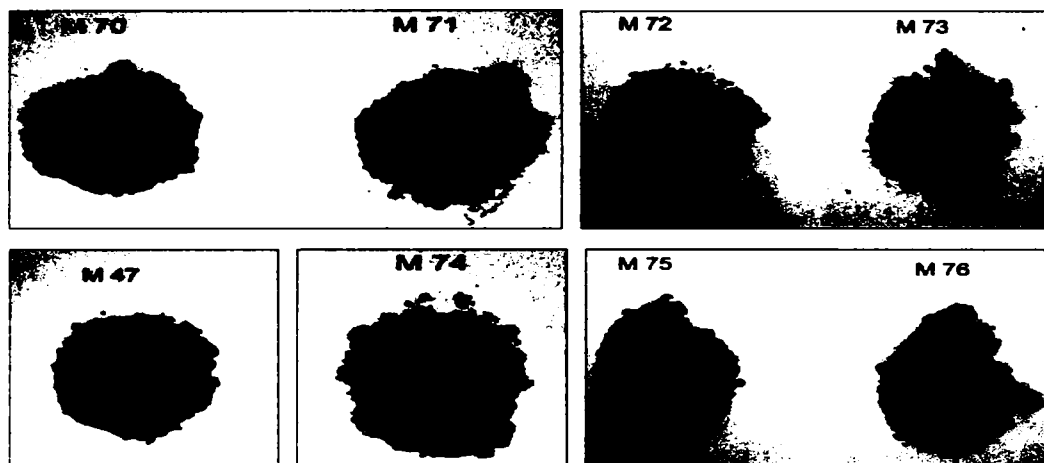


Figura 94. Probe de pigment mov din seria M 70-M 76 (M 47 probă martor).

Cele două serii de probe obținute astfel M 70-M 76 și M 77-M 84 prezintă aceleași proprietăți în stare fizică. Fiecare pigment se aseamănă foarte mult cu omologul lui din cealaltă serie. În glazură însă, seria cu Pr_6O_{11} este mai stabilă și mai intensă. Culorile cele mai frumoase de mov s-au obținut la 1-3 % adaos de Cr_2O_3 .

Sub 1 % Cr_2O_3 se obțin nuanțe foarte deschise de mov iar peste 5 % Cr_2O_3 pigmentul capătă nuanțe bordo nedorite în acest caz. Și de această dată este evidentă influența pozitivă a ionilor Pr^{3+} , Pr^{4+} . Este de remarcat calitatea pigmentul M 78 (2 % Cr_2O_3 , $\text{SnO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:0,02$) care este cel mai reușit pigment din seria M 1 - M 84.

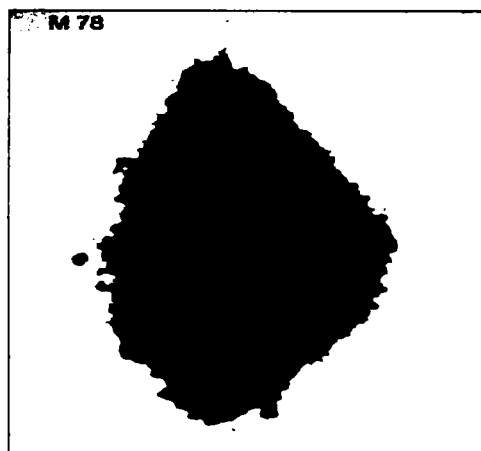


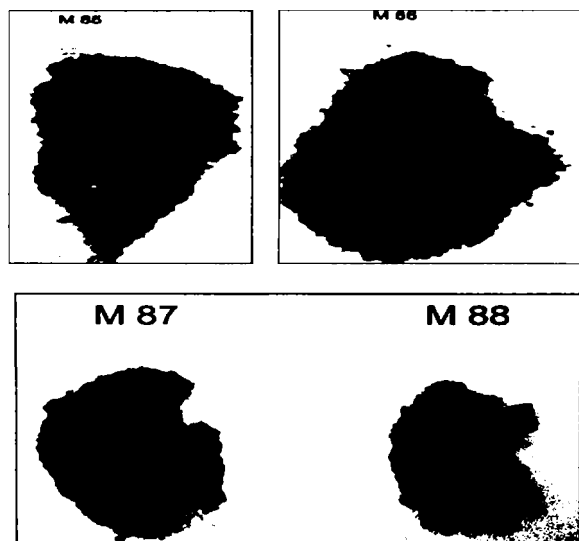
Figura 95. Pigmentul mov M 78.

Modul de introducere a Cr₂O₃

Pentru 2 % Cr₂O₃ (M 78) s-au încercat diferite săruri de crom pentru a stabili modul corect de introducere a cromoforului în structura casiteritei. Sigur, preferabil și logic este folosirea Cr₂O₃ ca și cromofor, accesibil și nu foarte scump, dar probele M 85-M 92 sau făcut pentru a verifica efectul sărurilor de crom asupra culorii pigmentului mov. În majoritatea cazurilor compoziția pigmentului se schimbă deoarece se introduc împreună cu săruri alți cationi, majoritatea nedoriți, ca : K⁺, Na⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ba²⁺.

Tabelul 32: Probe de pigment mov – modul de introducere a Cr₂O₃.

Cod Pigment	Cr ₂ O ₃ %	Compusul prin care s-a introdus Cr ₂ O ₃	SnO ₂ %	g compus corespunzător la 2 g Cr ₂ O ₃	Li ₂ CO ₃ %	Pr ₆ O ₁₁ %
M 85	2	Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	98	3,92	5	1
M 86	2	K ₂ Cr ₂ O ₇	98	3,87	5	1
M 87	2	K ₂ CrO ₄	98	5,12	5	1
M 88	2	PbCrO ₄	98	8,51	5	1
M 89	2	BaCrO ₄	98	6,67	5	1
M 90	2	ZnCrO ₄	98	4,77	5	1
M 91	2	CrO ₃	98	2,63	5	1
M 92	2	Cr(OH) ₃	98	2,71	5	1

**Figura 96.** Pigmenți mov cu diferite săruri de crom din seria M 85-M 92.

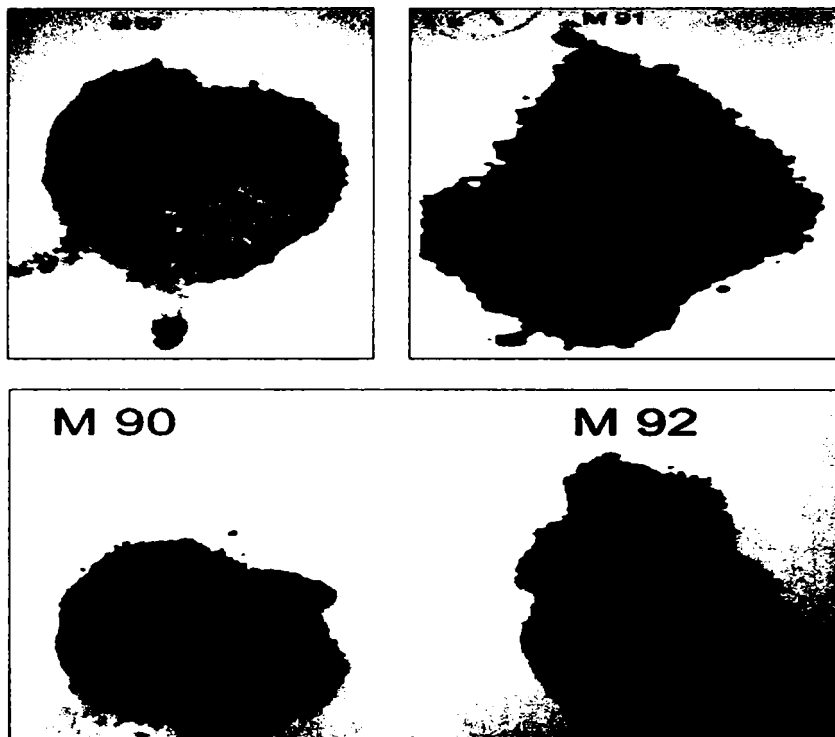


Figura 97. Pigmenți mov cu diferite săruri de crom din seria M 85-M 92.

După calcinare pigmenții M 86 ($K_2Cr_2O_7$), M 87 (K_2CrO_4), M 88 ($PbCrO_4$), M 89 ($BaCrO_4$), M 90 ($ZnCrO_4$) au ieșit neuniform, cu nuanțe deschise în afară de M 88 care are culoare mov-marونی.

Pigmenții M 85 ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$), M 91 (CrO_3) și M 92 ($Cr(OH)_3$) ca și M 78 dar în glazura de testare nuanța lor este mai deschisă (M 85, M 91) sau mai închisă și maronie (M 92) decât a pigmentului M 78.

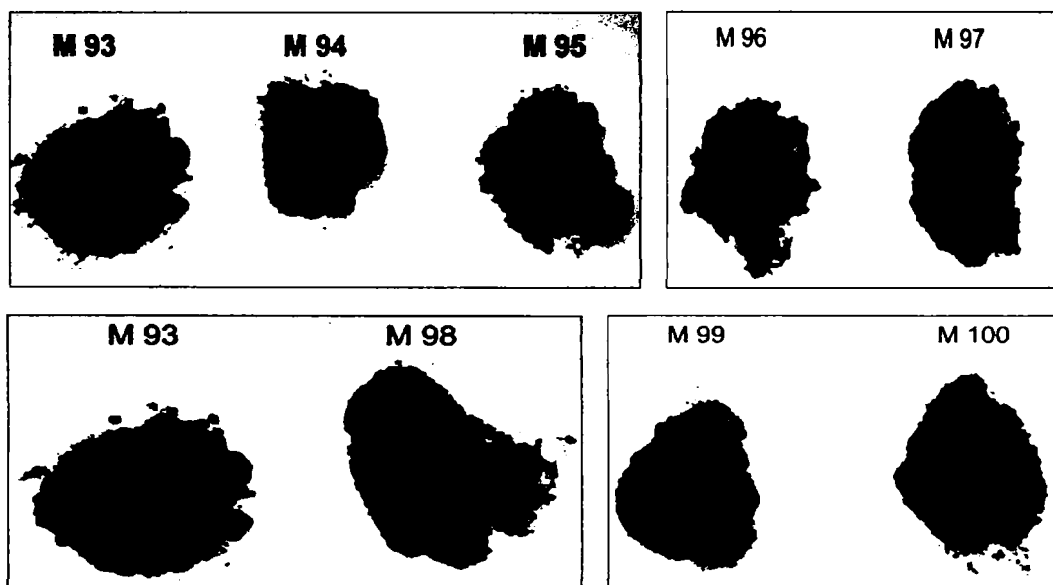
Nici unul dintre pigmenți din seria M 86-M 92 nu a dat rezultate mai bune decât M 78 (cu Cr_2O_3). Conform probelor de mai sus, se justifică utilizarea oxidului verde de crom ca și cromofor pentru pigmenții mov pe bază de casiterit.

2.4.3.5. Ajustarea adaosului de Li_2CO_3 pentru pigmentul M 78

Pentru compoziția M 78 s-au făcut probe în scopul de a ajusta adaosul de Li_2CO_3 la pigment și se a vedea influența acestuia asupra nuanței pigmentului. Pentru a cunoaște mai bine proporția în care Li_2CO_3 este cel mai activ față de pigment s-a studiat domeniul 0-14 % Li_2CO_3 .

Tabelul 33: Probe de pigment mov – ajustarea adaosului de Li_2CO_3 la compoziția finală de pigment.

Cod Pigment	Cr_2O_3 %	SnO_2 %	Li_2CO_3 %	Pr_6O_{11} %
M 93	2	98	0	1
M 94	2	98	2	1
M 95	2	98	4	1
M 78 (CUNOSCUȚ)	2	98	5	1
M 96	2	98	6	1
M 97	2	98	8	1
M 98	2	98	10	1
M 99	2	98	12	1
M 100	2	98	14	1

**Figura 98.** Probe de pigment mov cu diferite procente de Li_2CO_3 .

Se vede pe figură că pigmentii cei mai inteni sunt M 95 (4% Li_2CO_3), M 96 (6% Li_2CO_3), M 97 (8 % Li_2CO_3) iar M 78 (5 % Li_2CO_3) din seriile precedente. Totodată se vede că fără Li_2CO_3 pigmentul nu se formează, sub 4 % adaos pigmentul este parțial

format și neomogen iar peste 8 % pigmentul este mai intens dar neomogen având miezul de culoare maronie.

Analizând inclusiv probele de glazură, adaosul optim de Li_2CO_3 pentru compoziția stabilită este între 4-6 %. În mod cert pigmentul M 78 (5 % Li_2CO_3) este reușit din toate punctele de vedere.

2.4.3.6. Stabilirea rețetei finale de pigment mov pe bază de casiterit

Făcând analiza probelor M 1-M 100 din toate punctele de vedere (aspect fizic, apă de spălare, aspect în glazură) rezultă că pigmentul M 78 este cel mai reușit pigment mov dintre toți pigmenții studiați mai sus. După toate etapele propuse la începutul lucrării s-a ajuns la o rețetă de pigment care se calcinează bine la 1250°C fără vreo condiție specială de calcinare, nu se întărește, se macină ușor și se prezintă bine în glazură.

Tabelul 34. Rețeta finală de pigment mov pe bază de casiterit M 78.

Materii prime	M 78 (g)	M 78 (%)
SnO₂	98,0	92,5
Cr₂O₃	2,0	1,9
Li₂CO₃	5,0	4,7
Pr₆O₁₁	1,0	0,9
Total	106,00	100,00
CONDIȚII DE CALCINARE	1250 °C 3 h DESCOPERIT	

2.4.3.7. Pierderea la calcinare a pigmentului M 78

Pierderea la calcinare a pigmentului s-a calculat la fiecare 100°C în intervalul $300-1250^\circ\text{C}$ conform Tabelului 35, iar în paralel s-a făcut și o examinare vizuală a probelor în acest interval în scopul de a înțelege mai bine formarea pigmentului mov pe bază de casiterit. Examinând culoarea și pierderile la calcinare a probelor se observă că la formarea pigmentului se petrec 3 fenomene importante:

- între **500-600 °C**: are loc oxidarea $\text{Cr}^{3+} \longrightarrow \text{Cr}^{6+}$, fapt justificat de trecerea de la verde la galben a amestecului de materii prime.
- la **1000-1100 °C** : începe formarea pigmentului mov pe bază de casiterit.
- la **1250 °C**: are loc finalizarea procesului de formare a pigmentului mov pe bază de casiterit cu cromofor crom (Figura 99).

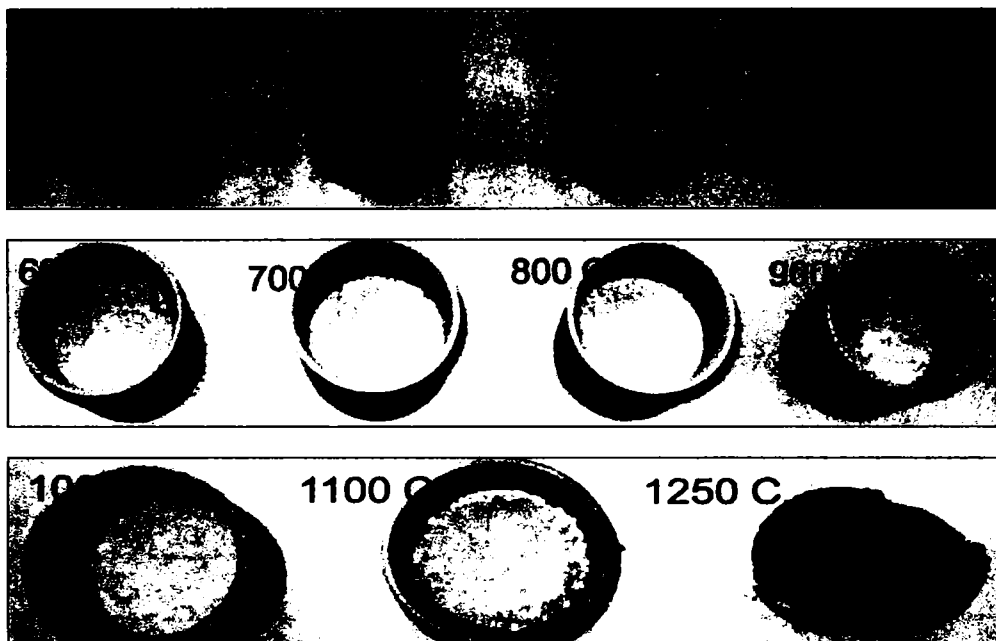


Figura 99. Aspectul pigmentului mov M 78 în intervalul de temperaturi 20-1250 °C.

Tabelul 35. Pierderea la calcinare a pigmentului mov M 78.

Temperatura (°C)	Palier (min.)	Pierdere la calcinare (%)	Culoare amestec	Observații
20	-	-	Verde	-
300	15	1,3	Verde	-
400	15	1,4	Verde	-
500	15	1,5	Verde	-
600	15	1,9	Gaibeen	-
700	15	2,6	Gaibeen	-
800	15	2,8	Gaibeen	-
900	15	2,8	Gaibeen	-
1000	15	2,9	Gaibeen cu mici părți mov	-
1100	15	3,0	Gaibeen cu multe părți mov	Cană glazurată în interior
1250	180	4,4	Mov frumos omogen	Cană glazurată în interior

2.4.3.8. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului mov M 78

Ținând cont de observațiile făcute la punctul precedent se propune următoarea diagramă de ardere pentru calcinarea pigmentului mov studiat.

Tabelul 36. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului mov M 78.

Temperatura (°C)	Palier (min)	Scop palier
100	-	-
200	-	-
300	-	-
400	-	-
500	-	-
550	60	Favorizarea oxidării $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$
600	-	-
700	-	-
800	-	-
900	-	-
1000	30	Inițierea formării cristalelor mov de casiterit
1100	-	-
1250	180	Definitivarea structurii cristaline bazată pe casiterit

2.4.3.9. Condiții de utilizare a pigmentului mov obținut

În continuare s-a studiat condițiile în care pigmentul mov obținut mai sus (M 78) își dezvoltă cel mai bine culoarea. Pentru studiul propus asupra pigmentului M 78 s-au topit 8 frite de diferite tipuri din punct de vedere compozițional:

- 3 frite boro-silicace cu conținut ridicat de ZnO (F 100, F 101, F 102) fără PbO și BaO.
- 1 frită boro-silicatică cu un conținut mai scăzut de ZnO și cu conținut de PbO și BaO (F 103).
- 1 frită silico-boro-plumbică cu conținut scăzut de ZnO (F 104).
- 1 frită cu conținut ridicat de PbO fără ZnO și BaO (F 105).
- 1 frită boro-silicatică fără PbO cu conținut ridicat de BaO (F 106).
- 1 frită boro-silicatică alcalină fără PbO, ZnO și BaO (F 107).

Fritele au fost topite la CERASIL FĂGĂRAȘ , în cantitatea de 100 kg fiecare.
S-a urmărit în special influența oxizilor PbO, ZnO și BaO asupra culorii pigmentului mov.

Tabelul 37. Frite de testare pentru pigmentul mov M 78.

Oxizi	F 100 (%)	F 101 (%)	F 102 (%)	F 103 (%)	F 104 (%)	F 105 (%)	F 106 (%)	F 107 (%)
SiO ₂	55,0	60,0	60,0	57,5	35,0	25,5	50,5	64,5
B ₂ O ₃	9,0	3,0	4,5	5,5	10,0	9,5	20,5	13,5
Al ₂ O ₃	7,0	7,0	6,5	4,5	4,5	3,0	9,0	6,0
Na ₂ O	2,5	1,5	5,5	1,5	4,0	1,0	9,0	12,0
K ₂ O	4,0	4,0	1,0	4,5	2,0	0,5	2,0	2,5
CaO	7,5	12,0	11,0	8,0	2,0	4,5	1,0	1,0
MgO	2,5	1,5	1,5	1,0	1,5	1,0	0,5	0,5
BaO	-	-	-	5,5	-	-	7,5	-
PbO	-	-	-	3,0	39,0	55,0	-	-
ZnO	12,5	11,0	10,0	9,0	2,0	-	-	-
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Testarea fritelor s-a făcut după rețeta de mai jos. Glazurile obținute au fost aplicate pe placă de faianță-biardere angobată și arse la 1060 °C, 5 min.

Tabelul 38. Rețeta de glazură cu fritele F 100 - F 107 pentru testarea pigmentului M 78.

Materii prime	(g)
Frită	94
Caolin KD 78	6
Pigment M 78	8
Total	108

Probele obținute au fost analizate vizual rezultând următoarele observații:

- în fritele cu mult ZnO și fără PbO și BaO rezultă o culoare mov slabă, deschisă , neuniformă lipsită de interes. Se observă multe puncte mov în glazuri, fapt care confirmă instabilitatea pigmentului M 78 în fritele amintite (F 100, F 101, F 102).
- în frita cu conținut redus de ZnO, PbO și BaO (F 103) rezultă o culoare intensă, uniformă cu putere mare de acoperire.
- în fritele F 104, F 105 pigmentul mov M 78 se dizolvă parțial la această temperatură, culoarea obținută este între mov și bordo cu un aspect nedorit.
- frita F 106 fără PbO dar conținând BaO generează o culoare slabă nedorită.

- în frita F 107 fără PbO, BaO și ZnO pigmentul mov M 78 nu-și dezvoltă culoarea deloc, glazura devenind albă opacizată fără nuanța mov.

2.4.3.10. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului mov M 78

2.4.3.10.1. Analiza apei de spălare

După centralizarea și analiza rezultatelor s-au constatat următoarele:

- probele din seria M 1- M 26 în afară de pigmenții cu compuși ai litiului și a borului (M 2, M 3, M 16, M 26) toți ceilalți pigmenți cedează crom la spălare peste concentrația admisă de lege.
- în cazul probelor M 27 – M 50 sunt de remarcat pigmenții cu Zr^{4+} și Ce^{4+} care nu cedează crom aproape deloc la spălare, în schimb cei cu Si^{4+} și Ti^{4+} cedează crom dar valorile concentrațiilor din apă se situează sub limita admisă.
dintre probele M 51- M 64 cedările de crom sunt destul de mari în afara probelor cu $Pr^{3+}Pr^{4+}$ depășind în majoritatea cazurilor concentrația limită admisă.
la probele M 65 - M 84 în general cedările de crom cresc cu creșterea adaosului de Pr_6O_{11} . Valorile critice încep de la un adaos de 4% Pr_6O_{11} . Pigmentul M 78 nu cedează crom aproape deloc la spălare (0,2 mg/l).
la probele cu săruri M 85 - M 92 în toate cazurile concentrația cromului din apele de spălare se situează peste limita admisă.
analizând probele M 93-M 100 se observă o creștere bruscă a concentrației cromului în apă la probele peste 10 % Li_2CO_3 (peste 1,5 mg/l crom total).

2.4.3.10.2. Analiza structurală prin difracție de raze X

Pigmentul analizat a fost M 78 considerat cel mai reușit din seria M1-M100. Conform fișei **JCPDS** (41-1445) [106] singura fază cristalină prezentă în pigment este casiteritul. Pe spectru sunt trecute în paranteză pentru fiecare maxim de difracție valorile 2θ - Intensitate, θ fiind unghiul de difracție.

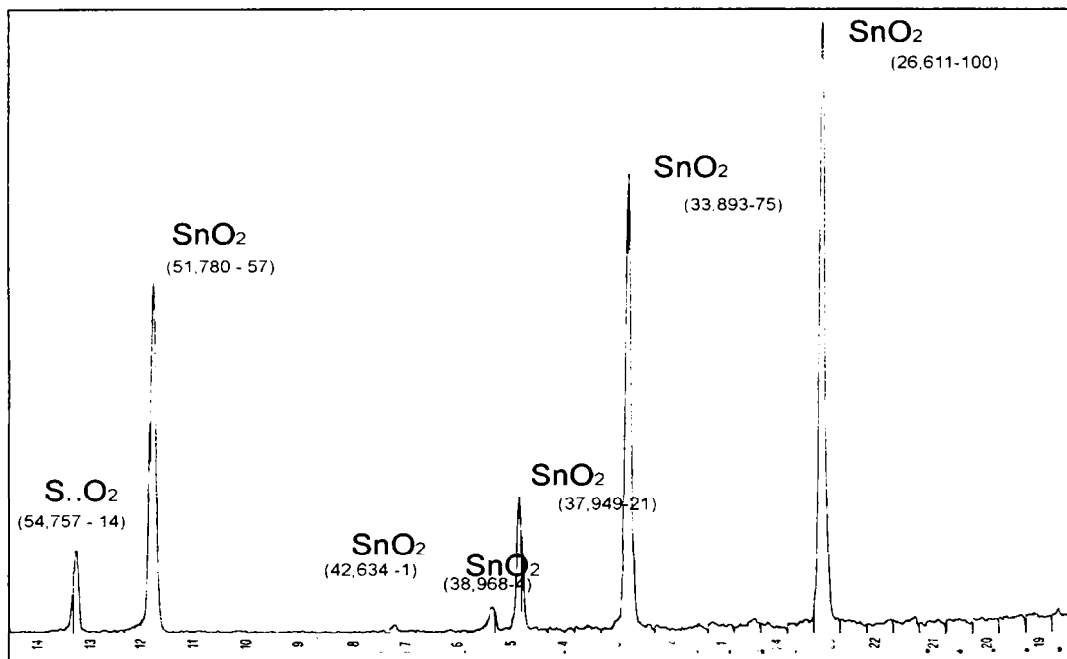


Figura 100. Spectrul de difracție RX a pigmentului mov pe bază de casiterit M 78.

2.4.3.10.3. Analiza granulometrică. Puterea de colorare în funcție de gradul de finețe

Curbele granulometrice obținute se pot vedea pe graficele din figurile 101-104. Pigmenții au fost testați în glazura de mai jos la 1060 °C, 5 minute (pe placă de faianță-biardere).

Tabelul 39. Rețeta de glazură cu frită F 103 pentru pigmenții măcinați la 10, 30, 60, 90 minute.

Materii prime	(g)
Frită F 103	94
Caolin KD 78	6
Pigment	8
Total	108

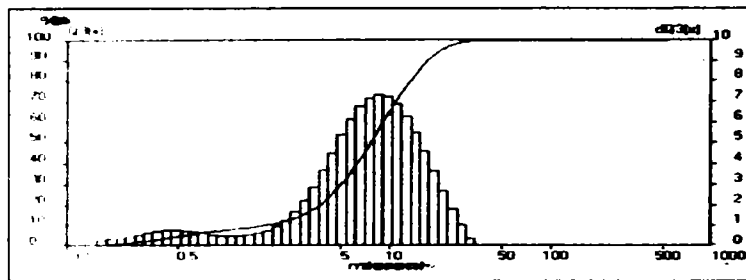


Figura 101. Curba granulometrică a pigmentului M 78 - măcinat 10 minute.

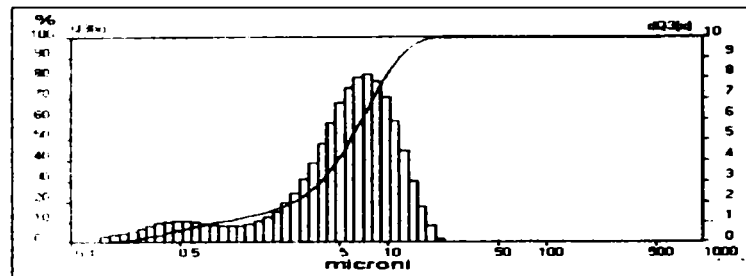


Figura 102. Curba granulometrică a pigmentului M 78 - măcinat 30 minute.

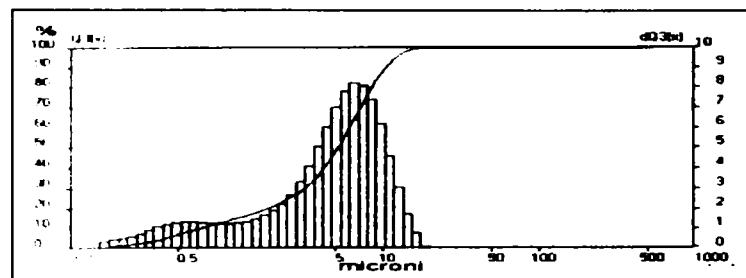


Figura 103. Curba granulometrică a pigmentului M 78 - măcinat 60 minute.

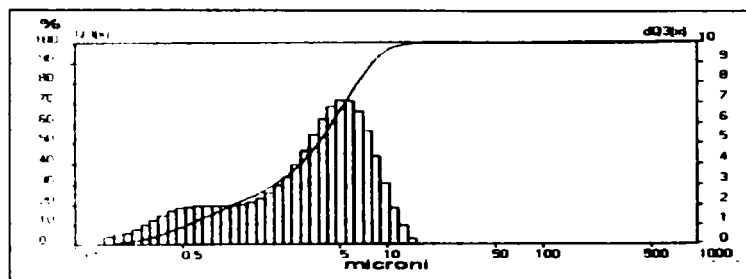


Figura 104. Curba granulometrică a pigmentului M 78 - măcinat 90 minute.

Din curbele de mai sus și datelor **Fritsch Analysette 22** rezultă următorul tabel.

Tabelul 40. Distribuția granulometrică a pigmentului M 78 măcinat la 10, 30, 60 și 90 minute.

Probă	M 78 Măcinat 10 min	M 78 Măcinat 30 min	M 78 Măcinat 60 min	M 78 Măcinat 90 min
Dimensiuni particule				
< 1 μm	7,65 %	10,56 %	13,31 %	19,16 %
< 5 μm	29,26 %	40,97 %	47,74 %	65,72 %
< 30 μm	99,63 %	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Conform așteptărilor cu cât pigmentul este măcinat mai mult cu atât este mai fin. Frația de sub 5 microni ajunge de la 29,26 % (M 78/10 minute) la 65,72 % (M 78/90 minute), aproape de valorile amintite în literatura de specialitate [107]. După testarea pigmentilor astfel obținuți în glazură se desprind următoarele observații:

- la proba măcinată 10 minute se observă o putere mai slabă de acoperire. În anumite locuri apar zone neomogene din punct de vedere a culorii. La probele măcinate 30, 60 respectiv 90 minute culorile obținute sunt omogene, intense și fără alte defecte. Nu există diferențe majore între cele 3 nuanțe și intensități dar față de proba măcinată 10 minute culorile sunt mult mai intense.

2.4.4. Concluzii privind pigmentii mov pe bază casiterit

Concluzii privind sinteza pigmentului mov:

- În urma unui mare număr de determinări experimentale (dintre care sunt prezentate rezultatele pentru 100 probe) s-a reușit precizarea condițiilor optime din punct de vedere compozițional și al parametrilor tehnologici, pentru obținerea unor pigmenti mov de calitate superioară.
- La alegerea compoziției probelor și a naturii proporției mineralizatorilor s-au avut permanent în vedere principiile raționale care stau la baza substituțiilor izomorfe în rețelele cristaline (pentru includerea cromoforului), iar pe de altă parte principiile de bază ale acțiunii mineralizatorilor. Chiar dacă în cazul mineralizatorilor de natură oxidică (așa cum este Li_2O) nu există regularități similare celor din cazul fluorurilor, trebuie subliniat că alegerea cationului Li^+ s-a făcut pornind de la ideea includerii lui în goluri ale rețelei cristaline ale casiteritului (SnO_2) și a favoriza în acest mod substituția $\text{Sn}^{4+} \rightarrow (\text{Cr}^{3+} + \text{Li}^+)$. Rezultatele experimentale obținute prin utilizarea Li_2CO_3 ca mineralizator, confirmă corectitudinea raționamentului de la care s-a pornit. Prezența acestui mineralizator în proporție de 4-6 % permite reducerea temperaturii de sinteză a acestor pigmenti de la 1350 °C la 1250 °C.

- Efectul pozitiv al adaosului Pr_6O_{11} este oarecum surprinzătoare la prima vedere, ținând cont de raza ionică relativ mare a cationului Pr^{4+} (0,92 Å). Nu trebuie uitat însă că în cazul mineralizatorilor oxidici mecanismul de acțiune se bazează pe formarea de soluții solide cu rețeaua cristalină gazdă (SnO_2), iar efectul mineralizator este cu atât mai pronunțat cu cât razele cationilor substituiți sunt mai diferite (cu condiția ca substituția să fie totuși posibilă), deformarea rețelei gazdă mai pronunțată și ca urmare o activare mai energetică. Un rol pozitiv al Pr_6O_{11} asupra culorii pigmentului mov se poate datora și faptului că Pr^{4+} este un cation cromofor slab. Tocmai datorită complexității fenomenelor care intervin la dezvoltarea culorii pigmenților mov, criteriul suprem al corectitudinii raționamentelor aplicate îl reprezintă rezultatul practic obținut.
- Explicarea culorii acestor pigmenți, în corelație cu natura cromoforului Cr^{3+} sau chiar Cr^{4+} a făcut obiectul unei lucrări anterioare [21], prezentat în cap. 1.2.1.1.4 (p.22-32). Cele mai frumoase nuanțe de mov se obțin pentru un raport molar $\text{SnO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:0,02$; în condițiile introducerii cromoforului sub formă de oxid.
- În literatură lipsesc astfel de date privind sinteza pigmenților mov cu structură de casiterit și abordarea sistematică a comportării lor în colorarea în glazuri și decor ceramic.

Concluzii privind utilizarea pigmentului mov:

- Pentru glazurile ceramice mov se recomandă fritele boro-silicace cu un conținut nu foarte ridicat de ZnO (8-9 %) și un conținut scăzut de BaO (4-6 %) și PbO (1-3 %).
- Puterea de acoperire a pigmenților mov în glazuri adecvate este maximă dacă se respectă o anumită granulație și anume: minim 40 % dintre particule sub 5 μm și 100 % sub 30 μm .
- Pigmenții mov își dezvoltă cel mai bine culoarea în glazurile transparente iar proporția recomandată este max. 8 % adăugată peste compoziția de bază a glazurii.

2.4.5. Domenii de utilizare a pigmenților mov pe bază de casiterit

Pigmenții mov pe bază de casiterit practic se pot utiliza la colorarea tuturor acoperirilor sticloase din industria ceramică. Totodată ei pot fi utilizați la obținerea coloranților ceramici sau a celor aplicați pe sticlă. Ei se pot folosi ca atare sau în combinație cu alți pigmenți. Cantități mai mari de pigmenți mov se consumă la următoarele grupe de produse:

- faianță de menaj
- produse din vitrus
- majolică

2.5. ÎNCERCĂRI DE STABILIZARE A CULORII UNOR PIGMENȚI ROZ PE BAZĂ DE SFEN DE STANIU

2.5.1. Rezumat

Pigmenții roz pe bază de sfen de staniu cu cromofor crom sunt destul de greu de obținut în condiții industriale necesitând temperaturi de sinteză de cca. 1350 °C. Și în aceste condiții, culoarea pigmentului roz este relativ instabilă în diverse glazuri ceramice.

Lucrarea de față este un studiu asupra sistemului $\text{SnO}_2\text{-CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ având ca scop scăderea temperaturii de calcinare a pigmentului la cca. 1250 °C și stabilizarea culorii roz în scopul de a rezista în diferite condiții industriale. În paralel s-a urmărit obținerea unor nuanțe noi de pigmenți roz în concordanță cu cerințele pieței.

2.5.2. Considerații generale

Conform **DCMA (Dry Color Manufacturer s Association)** există mai multe sisteme oxidice capabile să dezvolte culoarea roz. Acestea pot fi împărțite după cum urmează [6]:

- pigmenți roz cu structură de corindon , $\alpha (\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$
- pigmenți roz cu structură spinelică , $\text{ZnO} \cdot (\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$
- pigmenți roz cu structură de cordierit , $2 \text{MgO} \cdot 2(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$
- pigmenți roz cu structură de sfen de staniu, $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2 (\text{Cr}_2\text{O}_3)$

În această categorie intră și pigmenții pe bază de perowskit recent semnalati, $\text{AB}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (A=Y,Nd,Sm,Gd,Er,La, B=Al) [10,21].

Datorită culorii roz deosebite pe care o dezvoltă în diferite glazuri ceramice, chiar și la un preț de producție mai ridicat, cei mai utilizați pigmenți roz sunt cei pe bază de sfen de staniu. Ei se folosesc mult la colorarea glazurilor de faianță, majolică și vitrus sau la colorarea unor glazuri decorative aplicate pe diferite suporturi ceramice [108].

Denumirea de sfen de staniu se datorează înruderii cristalochimice cu mineralul cu denumirea de sfen: CaTiSiO_5 . Prin substituția cationilor Ti^{4+} cu Sn^{4+} se ajunge la formula CaSnSiO_5 corespunzătoare sfenului de staniu. Denumirea de malayait a mineralului natural cu aceeași formulă, CaSnSiO_5 , provine de la țara unde a fost descoperit în 1965, Malaysia. În rețeaua cristalină a malayaitului, octaedrii $[\text{SnO}_6]$ sunt legați între ei prin tetraedrii $[\text{SiO}_4]$ și poliedrii $[\text{CaO}_7]$. Indicele de refracție ridicat și rezistența oarecum bună față de agresivitatea chimică a topiturilor generatoare de glazuri și emailuri, fac ca malayaitul să poată fi utilizat cu succes ca rețea gazdă pentru obținerea pigmentilor termorezistenți. Dintre aceștia cel mai mare interes practic îl

prezintă pigmenții roz obținuți prin includerea cromului ca ion cromofor, în rețeaua cristalină a malayaitului [109].



Figura 105. Malayait natural [110].

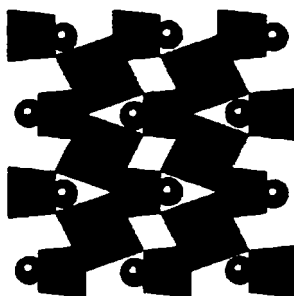


Figura 106. Modelul structurii cristaline a malayaitului [109].

În literatură părerile sunt împărțite privind formarea culorii roz în sistemul $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2 (\text{Cr}^{3+})$. Orgel a arătat că datorită diferenței între razele cationice ale Cr^{3+} (0,0755 Å) și Al^{3+} (0,067 Å) prin substituția Al^{3+} , în rubin, Cr^{3+} suferă o compresie iar culoarea compusului reflectă tocmai măsura acestei comprimări. În cazul substituției Sn^{4+} cu Cr^{3+} , este de asemenea evident că rețeaua va suferi o distorsiune, rezultă o structură cristalină cu defecte, iar culoarea roz-zmeuriu este atribuită cromoforului Cr^{3+} în coordinație octaedrică. Există însă autori care pe baza diferențelor dintre spectrele de reflexie difuză ale celor doi pigmenți (spinel-roz, sfen-roz) consideră ca probabilă prezența cromoforului sub formă de Cr^{4+} în structura sfenului de staniu [21,24].

Alți autori [27,29] spun că rolul hotărâtor în condiționarea culorii roz a compusului sfen de staniu ar putea fi atribuit fenomenului de diluție magnetică. Diluția magnetică poate fi definită ca o abatere a proprietăților magnetice ale unei substanțe de la valorile prevăzute teoretic și poate fi pusă pe seama interacțiunilor magnetice ale ionilor învecinați din rețea. Interacțiunile sunt condiționate la rândul lor, de distanțele interionice și de polarizabilitatea anionilor care separă cationii.

La ora actuală pigmenții roz pe bază de sfen se fabrică în cele mai multe cazuri după metoda calcinării unor amestecuri de oxizi sau săruri. S-au încercat și alte metode de obținere (prin precipitare, sol-gel) dar industrial s-a renunțat la ele din cauza costurilor ridicate. Materiile prime uzuale pentru obținerea acestor pigmenți sunt următoarele:

- SnO_2
- CaCO_3
- SiO_2
- Cromofor introdus prin oxid verde de crom sau alt compus al cromului.
- Diversi mineralizatori, în general săruri.

Rareori se mai folosește Ca(OH)_2 sau wollastonitul pentru introducerea CaO sau o parte din SiO_2 . Compușii de crom pentru introducerea cromoforului și mineralizatorii pot fi diferiți în funcție de rezultatele obținute în diferite condiții de calcinare. La alegerea corectă a materiilor prime trebuie ținut cont de prețul, puritatea, forma și de gradul de finețe a acestora. S-a observat experimental că mici cantități de Fe_2O_3 existent în materii prime intensifică nuanța pigmentului roz [111].

Capitolul de față urmărește stabilirea optimă a compoziției pigmentului roz pe bază de sfen de staniu concomitent cu reducerea temperaturii de calcinare de la 1350 °C la 1250 °C. Pigmenții obținuți pot fi folosiți în diferite ramuri ale industriei ceramice pentru colorarea diferitelor acoperiri sticloase [111,112].

2.5.3 Determinări experimentale

2.5.3.1. Raportul molar $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{SnO}_2$ inițial

S-au luat în studiu mai mulți mineralizatori cunoscuți pentru un raport molar inițial de $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{SnO}_2 = 1:1:1$ iar ca și cromofor s-a utilizat direct Cr_2O_3 (adaos 0,5 % (0,003 moli/100 g oxizi) peste compoziția de bază a pigmentului).

2.5.3.2. Stabilirea mineralizatorilor optimi

În această etapă s-a evitat utilizarea sărurilor de crom pentru a exclude influența altor cationi. La compoziția de bază a pigmentului (CaCO_3 -37,5 g, SnO_2 -56,5 g, SiO_2 -22,5 g) s-a adăugat 0,5 % Cr_2O_3 și 5 % din fiecare mineralizator studiat [113] conform tabelului de mai jos.

Tabelul 41. Săruri și alți compuși folosiți la mineralizarea pigmentului roz pe bază de sfen de staniu.

Cod pigment	Mineralizator folosit
R 1	-
R 2	Borax (5)
R 3	H_3BO_3
R 4	NaF
R 5	KF
R 6	PbO
R 7	Li_2CO_3
R 8	BaCO_3

În continuare s-au făcut probe unde s-au combinat mineralizatorii cu rezultatele cele mai bune din seria R 2 – R 8 adică de la probele R 2 (Borax (5)), R 3 (H_3BO_3), R 6 (PbO), R 7 (Li_2CO_3) și R 8 ($BaCO_3$). Proba R 1 este probă martor pentru comparații. Cele mai clare și intense nuanțe s-au obținut la probele mineralizate cu Li_2CO_3 și PbO. În dorința de a ajunge la rezultate cât mai bune s-au făcut combinații între mineralizatorii cu rezultatele cele mai bune astfel încât suma lor să nu depășească 5 % adăugați peste compoziția de bază a pigmentului.

Tablelul 42. Probe de pigmenți roz – stabilirea mineralizatorilor optimi.

Cod pigment	Mineralizator folosit	
R 9	Borax (5) - 3	PbO - 2
R 10	Borax (5) - 2	PbO - 3
R 11	Borax (5) - 3	H_3BO_3 - 2
R 12	Borax (5) - 3	Li_2CO_3 - 2
R 13	Borax (5) - 3	$BaCO_3$ - 2
R 14	PbO - 3	H_3BO_3 - 2
R 15	PbO - 3	Li_2CO_3 - 2
R 16	PbO - 3	$BaCO_3$ - 2

După examinarea vizuală a probelor cu pigmenții R 9-R 16 rezultă următoarele:

- atât la 1160 °C cât și la 1260 °C cele mai frumoase și intense nuanțe de roz s-au obținut cu pigmenții R 12 și R 15.
- făcând comparația între cei doi pigmenți reușiți R 12 și R 15 s-a ajuns la concluzia că R 15 este mai stabil în glazurile de testare.

Cercetările care urmează s-au făcut pentru compoziția R 15 chiar dacă acesta are în compoziție un conținut redus de PbO.

2.5.3.3. Stabilirea raportului molar $CaO:SiO_2:SnO_2$ potrivit

Modificările compoziționale s-au făcut în domeniul 0,8-1,2 molar pentru fiecare component de bază. Adaosul de Cr_2O_3 (0,5 %) și de mineralizatori (5 %) s-a ținut constant.

Tabelul 43. Probe de pigmenți roz - stabilirea raportului molar CaO:SiO₂:SnO₂ optim.

Cod Pigment	Raport molar CaO:SiO ₂ :SnO ₂ studiat		
	R 15 (CUNOSCUT)	1,0	1,0
R 17	1,0	1,0	0,8
R 18	1,0	1,0	0,9
R 19	1,0	1,0	1,1
R 20	1,0	1,0	1,2
R 21	1,0	0,9	1,0
R 22	1,0	1,1	1,0
R 23	0,9	1,0	1,0
R 24	1,1	1,0	1,0

Tabelul 44. Probe de pigmenți roz - stabilirea raportului molar CaO:SiO₂:SnO₂ optim (cantitativ).

Materii prime pentru 100 g pigment (g)	Stabilirea CaO:SiO ₂ :SnO ₂ potrivit Cr ₂ O ₃ 0,003 moli/100 g oxizi							
	R 17 1:1:0,8	R 18 1:1:0,9	R 19 1:1:1,1	R 20 1:1:1,2	R 21 1:0,9:1	R 22 1:1,1:1	R 23 0,9:1:1	R 24 1,1:1:1
SnO₂	51,0	53,9	58,8	60,9	57,8	55,3	57,7	55,3
CaCO₃	42,3	39,7	35,5	33,7	38,4	36,7	34,5	40,4
SiO₂	25,4	23,9	21,3	20,2	20,7	24,2	23,0	22,0
CROMOFOR								
Cr₂O₃	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MINERALIZATORI								
PbO	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Li₂CO₃	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Examinând probele de glazuri se observă următoarele:

- excesul SnO₂ cauzează nuanțe mov care influențează negativ calitatea pigmentului roz.

134 Contribuții privind obținerea unor noi pigmenți termorezistenți – 2.

- pigmenții cu exces de CaO dau culori neomogene asociate cu o slabă opalescență.
- excesul de SiO₂ nu se observă la culoare în mod special, pigmenții obținuți sunt practic identici cu R 15 (1:1:1).

Deoarece în seria R 17-R 24 nu s-au obținut pigmenți mai reușiți decât R 15 toate celelalte probe au fost făcute pe compoziția lui.

2.5.3.4. Stabilirea formei de introducere a cromoforului

Pentru compoziția R 15 s-au testat diferiți compuși al cromului în loc de Cr₂O₃ în scopul de a vedea influența lor asupra culorii pigmentului. Are loc de fapt o modificare a compoziției de bază a pigmentului datorită introducerii în sistem a unor cationi. Cantitățile de săruri respectiv de acid cromic au fost calculate pentru 0,5 % Cr₂O₃.

Tabelul 45. Probe de pigmenți roz – stabilirea formei de introducere a cromoforului.

Materii prime pentru 100 g pigment (g)	CaO:SiO ₂ :SnO ₂ = 1:1:1 Cr ₂ O ₃ 0,003 moli/100 g oxizi							
	R 25	R 26	R 27	R 28	R 29	R 30	R 31	R 32
SnO ₂	56,5	56,5	56,5	56,5	56,5	56,5	56,5	56,5
CaCO ₃	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
SiO ₂	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
CROMOFOR								
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,97	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	-	0,98	-	-	-	-	-	-
BaCrO ₄	-	-	1,67	-	-	-	-	-
PbCrO ₄	-	-	-	2,12	-	-	-	-
ZnCrO ₄	-	-	-	-	1,19	-	-	-
CrO ₃	-	-	-	-	-	0,66	-	-
Cr(OH) ₃	-	-	-	-	-	-	6,00	-
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·15 H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	1,67
MINERALIZATORI								
PbO	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Li ₂ CO ₃	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Tabelul 46. Stabilirea formei de introducere a cromoforului - observații.

COD PIGMENT	Forma de introducere a cromoforului	Observații privind nuanța obținută
R 15	Cr₂O₃	Roz intens, curat, putere mare de colorare
R 25	K₂Cr₂O₇	Roz intens, curat, putere mare de colorare
R 26	Na₂Cr₂O₇·2H₂O	Roz intens, curat, putere mare de colorare
R 27	BaCrO₄	Roz intens, curat, putere mare de colorare
R 28	PbCrO₄	Roz deschis, curat, putere mai slabă de colorare
R 29	ZnCrO₄	Roz deschis, curat, putere medie de colorare
R 30	CrO₃	Roz închis, curat, putere medie de colorare
R 31	Cr(OH)₃	Roz închis (maroniu), curat, putere mare de colorare
R 32	Cr₂(SO₄)₃·15 H₂O	Roz închis (maroniu), curat, putere slabă de colorare

2.5.3.5. Stabilirea nuanțelor finale de roz prin modificarea cantității de cromofor introdus

Pentru a obține nuanțe diferite de roz s-a variat cantitatea de crom introdusă în structură. S-a mers progresiv cu 0,002, 0,003, 0,004, 0,005 moli Cr₂O₃ introdus prin Cr₂O₃, K₂Cr₂O₇, ZnCrO₄ în scopul de a obține o gamă variată de culori roz.

Tabelul 47. Stabilirea nuanțelor de roz – probe cu Cr_2O_3 .

Materii prime pentru 100 g pigment (g)	CaO:SiO₂:SnO₂ = 1:1:1			
	R 33 Cr₂O₃ 0,002 moli	R 34 Cr₂O₃ 0,003 moli	R 35 Cr₂O₃ 0,004 moli	R 36 Cr₂O₃ 0,005 moli
SnO₂	56,5	56,5	56,5	56,5
CaCO₃	37,5	37,5	37,5	37,5
SiO₂	22,5	22,5	22,5	22,5
CROMOFOR				
Cr₂O₃	0,30	0,46	0,61	0,76
MINERALIZATORI				
PbO	3,0	3,0	3,0	3,0
Li₂CO₃	2,0	2,0	2,0	2,0

Tabelul 48. Stabilirea nuanțelor de roz – Cr_2O_3 prin $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

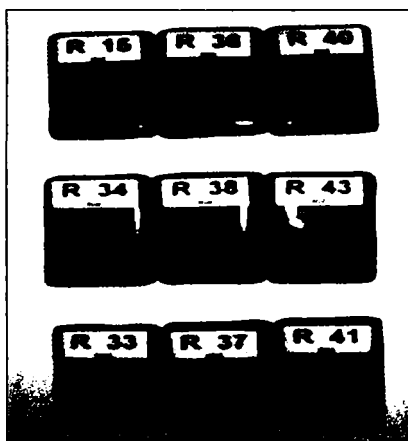
Materii prime pentru 100 g pigment (g)	CaO:SiO₂:SnO₂ = 1:1:1			
	R 37 Cr₂O₃ 0,002 moli	R 38 Cr₂O₃ 0,003 moli	R 39 Cr₂O₃ 0,004 moli	R 40 Cr₂O₃ 0,005 moli
SnO₂	56,5	56,5	56,5	56,5
CaCO₃	37,5	37,5	37,5	37,5
SiO₂	22,5	22,5	22,5	22,5
CROMOFOR				
K₂Cr₂O₇	0,58	0,89	1,18	1,47
MINERALIZATORI				
PbO	3,0	3,0	3,0	3,0
Li₂CO₃	2,0	2,0	2,0	2,0

Tabelul 49. Stabilirea nuanțelor de roz – Cr₂O₃ prin ZnCrO₄.

Materii prime pentru 100 g pigment (g)	CaO:SiO ₂ :SnO ₂ = 1:1:1			
	R 41 Cr ₂ O ₃ 0,002 moli	R 42 Cr ₂ O ₃ 0,003 moli	R 43 Cr ₂ O ₃ 0,004 moli	R 44 Cr ₂ O ₃ 0,005 moli
SnO ₂	56,5	56,5	56,5	56,5
CaCO ₃	37,5	37,5	37,5	37,5
SiO ₂	22,5	22,5	22,5	22,5
CROMOFOR				
ZnCrO ₄	0,72	1,10	1,46	1,81
MINERALIZATORI				
PbO	3,0	3,0	3,0	3,0
Li ₂ CO ₃	2,0	2,0	2,0	2,0

După examinarea rezultatelor obținute s-au ales nuanțe de roz pentru a crea cele trei categorii de pigmenți, după cum urmează:

- roz intens : R 15, R 36, R 40
- roz mediu : R 34, R 38, R 43
- roz deschis: R 33, R 37, R 41

**Figura 107.** Nuanțe de pigmenți roz în funcție de compusul prin care a fost introdus cromoforul.

2.5.3.6. Influența unor ioni A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} asupra culorii pigmentului

Ca și compoziție de bază s-a ales pigmentul R 15 în care 5 % din SnO_2 sau 5 % din CaO s-a înlocuit cu cationi având valențe diferite.

Tabelul 50. Probe de pigmenți roz – influența unor ioni asupra culorii roz (R 15).

Cod pigment	Ion A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} introdus	Compusul prin care a fost introdus	Adaosul la pigment în detrimentul SnO_2 (%)	Adaosul la pigment în detrimentul CaO (%)
R 45	Zr^{4+}	ZrO_2	5,0	-
R 46	Ce^{4+}	CeO_2	5,0	-
R 47	Ti^{4+}	TiO_2	5,0	-
R 48	Fe^{3+}	Fe_2O_3	5,0	-
R 49	Al^{3+}	Al_2O_3	5,0	-
R 50	Sb^{3+}	Sb_2O_3	5,0	-
R 51	Zn^{2+}	ZnO	-	5,0
R 52	Mg^{2+}	MgO	-	5,0

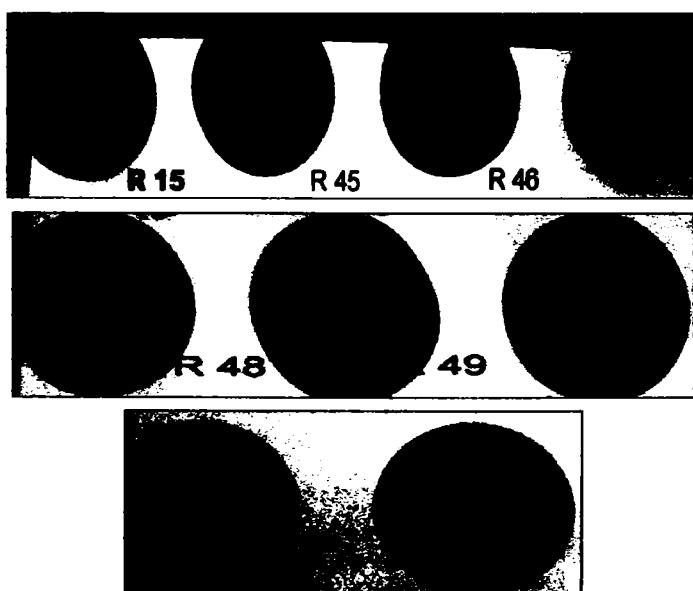


Figura 108. Probe de pigmenți roz – influența unor ioni asupra culorii roz.

Din punct de vedere a aspectului fizic se observă următoarele:

- pigmenții comparabili cu R 15 (probă martor) sunt R 45 (ZrO_2), R 46 (CeO_2) și R 47 (TiO_2).
- probele R 48 (Fe_2O_3) și R 49 (Al_2O_3) sunt foarte tari, practic lipsiți de interes
- culoarea probei R 50 (Sb_2O_3) este deschisă, nedorită.
- probele R 51 (ZnO) și R 52 (MgO) sunt aglomerati și sinterizați având culori nedorite.

În glazură au fost testați numai pigmenții R 45, R 46 și R 47 în comparație cu R 15. După examinarea rezultatelor obținute rezultă că nici unul dintre pigmenți nu ajunge la nivelul probei R 15 prezentând nuanțe mult mai deschise și putere slabă de colorare.

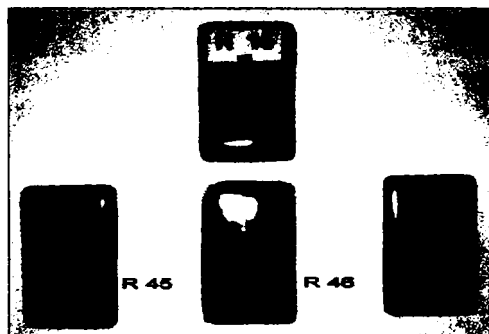


Figura 109. Probe de glazuri roz cu pigmenții R 45 (ZrO_2), R 46 (CeO_2) și R 47(TiO_2) comparativ cu proba R 15.

2.5.3.7. Pierderea la calcinare a pigmentului R 15

Pierderea la calcinare a pigmentului s-a calculat la fiecare 100 °C în intervalul 300-1250 °C conform Tabelului 51, iar în paralel s-a făcut și o examinare vizuală a probelor în acest interval în scopul de a înțelege mai bine formarea pigmentului roz pe bază de sfen de staniu. Examinând culoarea și pierderile la calcinare a probelor se observă că la formarea pigmentului se petrec patru fenomene importante:

- între **500-600 °C**: are loc oxidarea $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+}$, fapt justificat de trecerea de la verde la galben a amestecului de materii prime.
- între **600-700 °C**: are loc o schimbare a culorii amestecului din galben în maroniu, probabil din cauza formării primelor cristale roz de sfen de staniu.
- la **800-900 °C** : se intensifică formarea pigmentului roz.
- la **1250 °C**: are loc finalizarea procesului de formare a pigmentului roz pe bază de sfen de staniu (Figura 110).

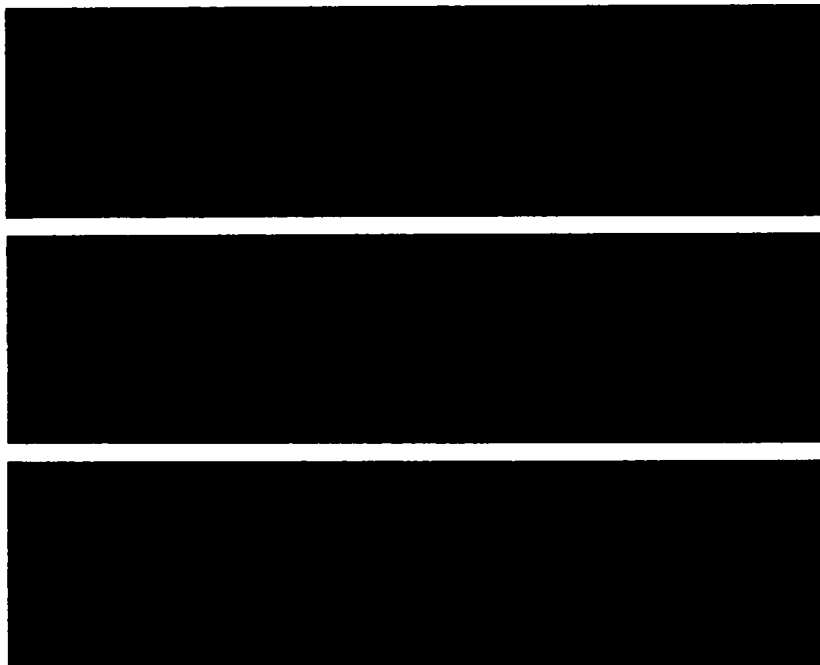


Figura 110. Aspectul pigmentului roz R 15 în intervalul de temperaturi 20-1250 °C.

Tabelul 51. Pierdere la calcinare a pigmentului roz R 15.

Temperatura (°C)	Palier (min)	Pierdere la calcinare (%)	Culoare amestec	Observații
20	-	-	Verde	-
300	15	1,0	Verde	-
400	15	1,3	Verde	-
500	15	1,3	Verde	-
600	15	2,0		-
700	15	2,6	Maroniu	-
800	15	2,8	Galben	-
900	15	2,8	Roz deschis	-
1000	15	3,2	Roz deschis	Cană glazurată în interior
1100	15	4,0	Roz mai închis	Cană glazurată în interior
1250	180	5,4	Roz foarte închis	Cană glazurată în interior

2.5.3.8. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului roz R 15

Ținând cont de observațiile făcute la punctul precedent se propune următoarea diagramă de ardere pentru calcinarea pigmentului roz studiat.

Tablelul 52. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului roz R 15.

Temperatura (°C)	Palier (min)	Scop palier
100	-	-
200	-	-
300	-	-
400	-	-
500	-	-
550	60	Favorizarea oxidării $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$
600	-	-
700	-	-
800	-	-
900	30	Inițierea formării cristalelor roz de sfen de staniu
1000	-	-
1100	-	-
1250	180	Definitivarea structurii cristaline bazată pe sfen de staniu

2.5.3.9. Condiții de utilizare a pigmentului roz obținut

Chiar dacă mai sus s-a obținut un pigment roz foarte intens cu putere mare de acoperire (R 15) s-a încercat totuși o stabilizare a lui în glazură. Pentru acesta s-a lucrat cu frită cu cele mai bune rezultate de la pigmenți mov (F 103). Pentru scăderea solubilității pigmentului s-au făcut glazuri cu adaos de calcar (Băița), wollastonit (Băița) și dolomită (Voșlobeni) conform rețetelor de mai jos.

Tabelul 53. Glazuri roz cu adaosuri de calcar, dolomită și wollastonit.

Materii prime (g)	G 1	G 2	G3	G 4	G 6	G 7	G 8
F 103	94	94	94	94	94	94	94
Caolin KD 78	6	6	6	6	6	6	6
Calcar	-	3	-	-	3	-	-
Dolomită	-	-	3	-	-	3	-
Wollastonit	-	-	-	3	-	-	3
R 15	8	8	8	8	8	8	8

Glazurile au fost aplicate pe plăci de faianță-biardere angobate și arse la 1060 °C, 5 min. Rezultatele obținute au fost clare și evidente:

- probele cu calcar în compoziție au ieșit la fel cu proba martor (G 1) dar cu înțepături multe și mici.
- probele cu dolomită sunt mai puțin intense decât proba martor.
- wollastonitul însă intensifică nuanța roz în amândouă cazurile (3 % și 6 %). La 6 % adaos culoarea trece spre un bordo foarte frumos.

2.5.3.10. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului roz R 15

2.5.3.10.1. Analiza apei de spălare

Centralizarea și analiza rezultatelor a dus la următoarele observații:

- din seria R 1- R 8 la toți pigmenții s-a constatat depășiri la crom în apa de spălare. La proba cu Li_2CO_3 (R 7) au fost cele mai mici depășiri (1,15 mg/l). la seria R 9-R 16 valorile cromului au fost în jurul valorii admise. în cazul pigmentilor R 17-R 24, excesul de CaO ridică concentrația cromului în apa de spălare (1,15-1,20 mg/l). la seria R 25-R 32 toți pigmenții cedează crom peste valoarea admisă. Cedările sunt mai mici la hidroxid de crom (R 31, 1,3 mg/l) și mari la bicromați (R 25, R 26, peste 2,5 mg/l). probele R 33-R 36 cedează crom sub limita admisă. la seria R 37-R 44 sunt cedări de crom peste 2 mg/l. la probele cu diferiți ioni în compoziție (R 44-R 52) cedările de crom sunt mari (peste 2,2 mg/l).

2.5.3.10.2. Analiza structurală prin difracție de raze X

Conform fișelor JCPDS (41-1445/25-0176) și [106,114] fazele cristaline prezente în pigment sunt malayaitul și casiteritul. Pe spectru sunt trecute în paranteză pentru fiecare maxim de difracție valorile 2θ - Intensitate, θ fiind unghiul de difracție. Analizând rezultatele de mai sus se justifică natura acestui pigment. Excesul de SnO_2 care nu ia parte la formarea sfenului în final se prezintă sub formă de casiterit.

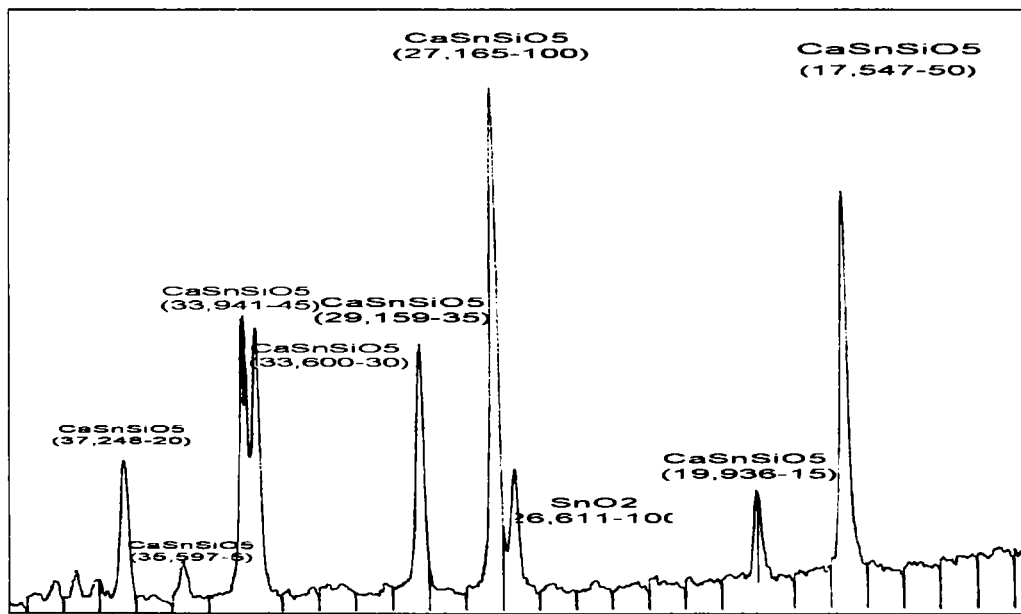


Figura 111. Spectrul de difracție RX a pigmentului roz R 15.

2.5.4. Concluzii privind pigmenții roz pe bază de sfen de staniu

Concluzii privind sinteza pigmentului roz:

Rezultatele obținute pe cele 52 compoziții de bază pentru pigmenți cu structură de malayait (sfen de staniu) și cele 8 glazuri studiate au permis stabilirea condițiilor optime pentru obținerea acestor pigmenți de culoare roz-vișinie, și anume:

- Pigmenții roz cu cele mai bune proprietăți de colorare se obțin pentru raportul molar $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{SnO}_2 = 1:1:1$.

- Cea mai bună combinație de mineralizatori dintre cele studiate pentru raportul de mai sus este 3,0 % PbO , 2,0 % Li₂CO₃. Rezultate apropiate se obțin cu 3,0 % borax (5), 2,0 % Li₂CO₃.
- Rezultatele cele mai bune se obțin când cromoforul se introduce prin: Cr₂O₃, K₂Cr₂O₇ și Na₂Cr₂O₇ - pentru nuanțe intense. Pentru nuanțele deschise clare se recomandă ZnCrO₄ sau PbCrO₄.
- Proporția de Cr₂O₃ (introdus prin diferite materii prime) recomandată pentru nuanțele intense de roz este cuprinsă între 0,003-0,005 moli/100 g oxizi, iar pentru nuanțele deschise între 0,002-0,003 moli.
- La această compoziție stabilită mai sus, pigmenții roz se calcinează bine la 1250°C, 3-5 ore palier. Se obține o reducere a temperaturii de calcinare de la 1350 °C la 1250 °C.
- Culoarea acestor pigmenți, corelată cu spectrul de reflexie difuză prezentată în figura 19, esențial diferit de cel al pigmenților roz cu structură spinelică (cromofor Cr³⁺ coordinat octaedric), susține acele păreri din literatură, conform cărora cromoforul este Cr⁴⁺ (din d²) coordinat octaedric, substituind cationii Sn⁴⁺.

Concluzii privind utilizarea pigmentului roz:

- La fel cu glazurile mov colorate cu pigmenți mov pe bază de casiterit, pentru glazurile ceramice roz se recomandă tot fritele boro-silicaticе cu un conținut nu foarte ridicat de ZnO (8-9 %) și un conținut scăzut de BaO (4-6 %) și PbO (1-3 %).
- Pigmenții roz își dezvoltă cel mai bine culoarea în glazurile transparente iar proporția recomandată este max. 8 % adăugată peste compoziția de bază a glazurii. Culoarea lor în glazurile opace este slabă.

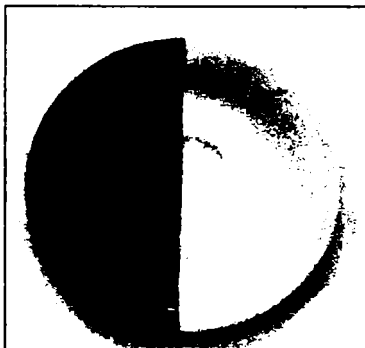


Figura 112. Pigmentul R 15 într-o glazură transparentă (stânga) și opacă (dreapta) de faianță de menaj (8 %).

- Culoarea roz în glazuri poate fi intensificată printr-un adaos de 3-6 % wollastonit care reduce de fapt solubilitatea pigmentului în glazura respectivă.

2.5.5. Domenii de utilizare a pigmenților roz pe bază de sfen de staniu

Pigmenții realizați experimental au fost utilizați pentru obținerea unor glazuri roz utilizate în diferite ramuri ale industriei ceramice (faianță de menaj, vitrus, majolică, produse decorative, etc.). Totodată acești pigmenți se pot utiliza pentru realizarea coloranților ceramici, coloranților pentru sticlă, dar nu sunt recomandați pentru colorarea emailurilor.

2.6. DIVERSIFICAREA PALETEI DE PIGMENȚI TERMOREZISTENȚI PE BAZĂ DE UVAROVIT

2.6.1. Rezumat

Se știe faptul că nuanțele de verde obținute cu pigmenți verzi pe bază de uvarovit sunt deosebite și nu se pot obține în nici unul dintre sistemele cunoscute de pigmenți ceramici. Acești pigmenți sunt cunoscuți sub denumirea de verde de Victoria.

Datorită faptului că ei sunt ceruți pe piață, în acest capitol am propus obținerea unor noi compoziții de pigmenți care să permită diversificarea nuanțelor de verde specifice acestui sistem.

2.6.2. Considerații generale

Granații sunt nesosilicați cu compoziție variabilă, grupați în două serii izomorfe [115]:

- **Piralspite** (granați aluminosi); Pirop - $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$; Almandin - $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$; Spessartin - $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$
- **Ugrandite** (granați calcici); Grossular - $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$; Andradit - $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$;
- Uvarovit** - $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$.

Culoarea granaților variază în funcție de compoziția chimică: pirop - roșu purpuriu, roz portocaliu, uneori negru sau incolor; almandin - roșu; spessartin - roșu închis, negru, uneori violet; grossular - galben auriu, brun roșcat, uneori incolor; andradit - verde închis, galben (topazolit), brun negru (melanit - Ti); uvarovit - verde smarald. În condiții hidrotermale ei pot suferi transformări – prin alterare trec în clorit, epidot, calcit, limonit. Granații calcici sunt mai alterabili decât cei aluminosi.

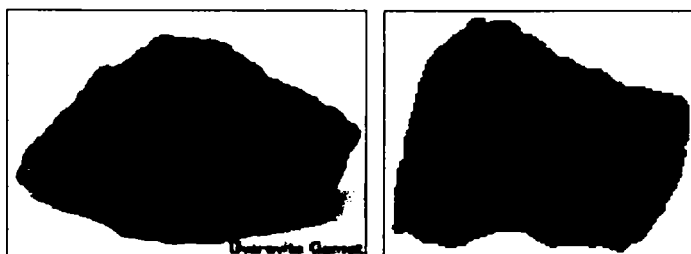


Figura 113. Uvarovit natural [116,117].

Habitusul granaților este întotdeauna izometric, dodecaedrii romboidali, uneori cu fețe striate. Din cauza instabilității lor, sunt minerale puțin frecvente în aluviuni și roci detritice. Se întâlnesc sub formă de granule rotunjite, granule corodate și fragmente de cristale. De obicei, îmbracă aspecte particulare pentru formațiunile în care se cunosc, fiind în acest fel minerale bune pentru corelație. Cel mai frecvent este almandinul. Conțin diverse tipuri de incluziuni și apar în asociații variate. Unele variante sunt folosite ca pietre semiprețioase [116,118].

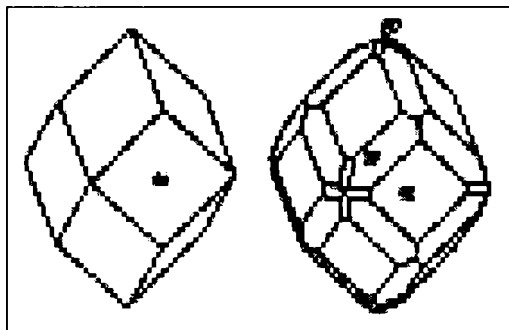


Figura 114. Cristalizare granați – sistem cubic, dodecaedrii romboidali [118].

Datorită culorii verzi deosebite și stabilității destul de ridicată în topituri generatoare de glazuri, uvarovitul este singurul granat acceptat ca rețea gazdă în industria pigmenților ceramici. El poate fi reprodus simplu prin calcinarea unui amestec mineralizat de SiO_2 , CaCO_3 și Cr_2O_3 . Nuanța acestui pigment depinde în primul rând de compoziție care poate fi modificată în funcție de cerințe.

2.6.3. Determinări experimentale

2.6.3.1. Raportul molar $\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ inițial

La început probele au fost făcute pentru un raport molar care de fapt respectă stoechiometria uvarovitului: $\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 3:1:3$. Testele de stabilire a mineralizatorilor s-au făcut pentru acest raport.

2.6.3.2. Stabilirea adaosului optim de mineralizatori pentru raportul molar inițial $\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 3:1:3$

Pentru 100 g de pigment conținând cei trei oxizi după raportul molar de mai sus s-a dozat 5 g mineralizator. CaO s-a introdus prin calcar. S-au obținut 24 de rețete dintre care prima (V 1) s-a considerat etalon, adică fără mineralizare. Drept mineralizatori s-au utilizat diferite săruri sau alți compuși anorganici de bază (fluoruri, fluorosilicați și fluoroaluminați, azotați, sulfatați, carbonați, compuși ai borului).

Tabelul 54: Săruri și alți compuși folosiți la mineralizarea pigmenților verzi pe bază de uvarovit.

Cod pigment	Mineralizator folosit
V 1	-
V 2	Borax (5)
V 3	H₃BO₃
V 4	NaF
V 5	KF
V 6	AlF₃
V 7	CaF₂
V 8	Na₂SiF₆
V 9	Criolit
V 10	NaNO₃
V 11	KNO₃
V 12	Na₂SO₃
V 13	Na₂SO₄
V 14	Na₂CO₃
V 15	K₂CO₃
V 16	Li₂CO₃
V 17	NaCl
V 18	KCl
V 19	CaCl₂
V 20	MgCl₂
V 21	NH₄Cl
V 22	NaAlO₂
V 23	BaCO₃
V 24	Na₅P₃O₁₀

Din prima serie de probe V 1 - V 24 cei mai reușiți pigmenți din toate punctele de vedere sunt cu mineralizatorii AlF₃(V 6), NaCl (V 17), CaCl₂ (V 19), NH₄Cl (V 21), BaCO₃ (V 23), Na₅P₃O₁₀ (V 24).

În următoarea serie de probe V 25 - V 39 s-au făcut combinații între mineralizatorii enumerați mai sus (fiecare cu fiecare, 8 (4+4) % adaos).

Tabelul 55: Probe de pigmenți verzi mineralizați cu combinația a două săruri.

Cod Pigment	Combinație de mineralizatori (Total 8 %)	
	4 %	4 %
V 25	NaCl	CaCl ₂
V 26	NaCl	NH ₄ Cl
V 27	NaCl	BaCO ₃
V 28	NaCl	Na ₅ P ₃ O ₁₀
V 29	NaCl	AlF ₃
V 30	CaCl ₂	NH ₄ Cl
V 31	CaCl ₂	BaCO ₃
V 32	CaCl ₂	Na ₅ P ₃ O ₁₀
V 33	CaCl ₂	AlF ₃
V 34	NH ₄ Cl	BaCO ₃
V 35	NH ₄ Cl	Na ₅ P ₃ O ₁₀
V 36	NH ₄ Cl	AlF ₃
V 37	BaCO ₃	Na ₅ P ₃ O ₁₀
V 38	BaCO ₃	AlF ₃
V 39	AlF ₃	Na ₅ P ₃ O ₁₀

Dintre pigmenții V 25-V 39 se remarcă V 29 (NaCl-4, AlF₃-4) și V 36 (NH₄Cl-4, AlF₃-4). Culoarea verzi obținute cu acești pigmenți sunt clare și intense în cele două glazuri de testare. Pe de altă parte pigmenții conținând Na₅P₃O₁₀ prezintă în toate cazurile nuanțe gălbui iar la pigmenții cu CaCl₂ se observă o diminuare substanțială a intensității. Pentru a ajunge la combinația optimă de mineralizatori s-au făcut probe în continuare (V 41-V 48) cu combinațiile NaCl-AlF₃, NH₄Cl-AlF₃.

Tabelul 56: Probe de pigmenți verzi mineralizați cu combinația NaCl-AlF₃, NH₄Cl-AlF₃ în diferite proporții.

Cod Pigment	Combinație de mineralizatori (%)	
	NaCl	AlF ₃
V 41	1	1
V 42	3	3
V 43	5	5
V 44	7	7
	NH ₄ Cl	AlF ₃
V 45	1	1
V 46	3	3
V 47	5	5
V 48	7	7

Pigmenții verzi din cele două serii sunt foarte reușiți fizic. După examinarea probelor în cele două glazuri de testare (1060 °C, 950 °C) s-a observat un comportament mai bun a pigmenților din seria V 45 - V 48. Cel mai reușit pigment din toate punctele de vedere este pigmentul V 46 (3 % NH₄Cl - 3 % AlF₃). Nuanța lui în glazurile de testare este intensă, clară și fără semne de descompunere.

La pigmenții cu mult mineralizator (10 %, 14 %) se observă o creștere a solubilității în glazuri concomitent cu scăderea puterii de colorare și apariția nuanței gălbui în toate cazurile. Pigmenții cu puțin mineralizator (2%) chiar dacă arată bine fizic se dizolvă parțial în glazura de faianță-biardere de 1060 °C. Nuanțele obținute sunt murdare lipsite de interes caracteristice oxidului verde de crom utilizat în aceste condiții. În continuare toate testele se vor face ținând cont de compoziția pigmentului V 46.

2.6.3.3. Stabilirea raportului molar CaO:Cr₂O₃: SiO₂ optim pentru compoziția V 46

Pentru pigmentul cu cele mai bune rezultate V 46 (NH₄Cl-3 %, AlF₃ -3 %) era necesară stabilirea corectă a raportului molar CaO:Cr₂O₃: SiO₂ pentru definitivarea finală a compoziției. La un adaos constant de mineralizatori conform rețetei V 46 s-a modificat numai raportul molar dintre cei trei componenți de bază, după cum urmează:

Tablelul 57: Probe de pigmenți verzi pentru stabilirea raportului molar CaO:Cr₂O₃: SiO₂ optim.

Cod Pigment	Raport molar CaO:Cr ₂ O ₃ : SiO ₂ studiat		
V 46 (CUNOSCUȚ)	3,0	1,0	3,0
V 49	2,9	1,0	3,0
V 50	3,1	1,0	3,0
V 51	3,0	0,9	3,0
V 52	3,0	1,1	3,0
V 53	3,0	1,0	2,9
V 54	3,0	1,0	3,1

Fiecare oxid din compoziția granatului a fost studiat în parte ținând restul compoziției constantă. Analizând din toate punctele de vedere pigmenții obținuți se disting următoarele observații:

- scăderea cu 0,1 molar a CaO față de raportul stoichiometric nu modifică nici nuanța nici stabilitatea pigmentului în glazuri. V 49 este identic cu V 46.
- creșterea proporției de CaO la 3,1 moli nu este indicată deoarece culoarea pigmentului obținut (V 50) nu este clară, se observă o slabă opalescență.
- V 51 este un pigment mai slab în glazuri decât V 46 sau V 49. Scăderea Cr₂O₃ cu 0,1 mol diminuează ușor nuanța pigmentului.

- V 52 este un pigment intens cu o culoare clară de verde și o putere mare de acoperire. Pentru obținerea nuanțelor intense de verde se recomandă exces de 0,1 moli Cr_2O_3 .
- scăderea (V 53) sau creșterea (V 54) proporției de SiO_2 nu modifică substanțial nuanța pigmentului. Nu se observă diferențe mari între pigmenții V 46, V 53, V 54.

2.6.3.4. Influența unor săruri de crom asupra culorii pigmentului V 52

O parte (5 %) din Cr_2O_3 total s-a înlocuit cu un compus al cromului ținând cont de conținutul de Cr_2O_3 . Chiar dacă s-a schimbat compoziția pigmentului V 52, s-a urmărit în paralel influența fiecărui compus al cromului asupra culorii pigmentului verde pe bază de granat. Rezultă probele V 55 -V 61, conform tabelului de mai jos:

Tabelul 58: Probe de pigmenți verzi – modul de introducere a Cr_2O_3 .

Cod Pigment	Compusul prin care s-a introdus Cr_2O_3	g compus corespunzător la 5 g Cr_2O_3
V 55	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	9,67
V 56	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9,80
V 57	BaCrO_4	16,70
V 58	PbCrO_4	21,28
V 59	ZnCrO_4	11,93
V 60	CrO_3	6,58
V 61	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	6,78

Probele au fost calcinate împreună cu V 52 (probă martor, cu Cr_2O_3) pentru a putea trage concluzii cât mai exacte referitoare la influența sărurilor de crom asupra culorii pigmentului.

După calcinare toți pigmenții au ieșit intensi comparabilă cu V 52. De remarcat însă este compoziția V 58 care fizic a depășit calitățile pigmentului V 52.

În glazurile de testare se remarcă tot pigmentul V 58 având cea mai clară și frumoasă nuanță de verde. Aproiați sunt inclusiv pigmenții V 60 (CrO_3) și V 61($\text{Cr}(\text{OH})_3$) care calitativ sunt aproape de nivelul pigmentului V 52 considerat etalon.

Fiindcă acidul cromic este foarte toxic și hidroxidul de crom este mai greu de procurat este indicată folosirea PbCrO_4 (V 58) în compoziția pigmentului verde pentru a înlocui o parte din Cr_2O_3 cu scopul de a îmbunătăți calitatea pigmentului.

2.6.3.5. Influența unor ioni A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} asupra culorii pigmentului V 58

Pentru compoziția cea mai reușită (V 58, $\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 3:1,1:3$, 5 % din Cr_2O_3 înlocuit cu PbCrO_4 , NH_4Cl -3%, AlF_3 -3 %), se va studia influența unor cationi de tipul A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} introduși prin oxizi sau săruri. Se obțin mai multe compoziții conform tabelului de mai jos.

Tabelul 59: Probe de pigmenți verzi – influența unor ioni de tipul A^{2+} , B^{4+} asupra culorii pigmentului.

Cod pigment	Ion A^{2+} , C^{4+} introdus	Compusul prin care a fost introdus	Adaosul la pigment în detrimentul SiO_2 (%)	Adaosul la pigment în detrimentul CaO (%)
V 62	Zr^{4+}	ZrO_2	5,0	-
V 63	Ti^{4+}	TiO_2	5,0	-
V 64	Ce^{4+}	CeO_2	5,0	-
V 65	Sn^{4+}	SnO_2	5,0	-
V 66	Mg^{2+}	MgO	-	5,0
V 67	Be^{2+}	BeO	-	5,0
V 68	Zn^{2+}	ZnO	-	5,0
V 69	Sr^{2+}	$SrSO_4$	-	5,0

Cei mai reușiți pigmenți s-au obținut cu SnO_2 (V 65) și BeO (V 67) în compoziție. Culoarea lor în glazuri este intensă și clară apropiată de culoarea ierbi (V 65) sau verde mai închis (V 67). De remarcat sunt cationii Zr^{4+} și Mg^{2+} .

Ceilalți cationi nu au influență pozitivă asupra culorii pigmentului. Pigmenții cu Ce^{4+} sunt ușor opacizați în glazuri. Cei cu Zn^{2+} , Sr^{2+} sunt deschiși la nuanță și puterea lor de acoperire este slabă.

În continuare s-au studiat cationii Sn^{4+} și Be^{2+} în paralel cu Zr^{4+} și Mg^{2+} . S-au încercat adaosuri mai mari în compoziție pentru a observa limitele până la care acești cationi influențează pozitiv culoarea și proprietățile pigmentului verde pe bază de uvarovit.

Tabelul 60: Probe de pigmenți verde cu diferite proporții de SnO_2 , BeO , ZrO_2 și MgO .

Cod pigment	Ion A^{2+} , C^{4+} introdus	Compusul prin care a fost introdus	Adaosul la pigment în detrimentul SiO_2 (%)	Adaosul la pigment în detrimentul CaO (%)
V 70	Sn^{4+}	SnO_2	10,0	-
V 71	Sn^{4+}	SnO_2	15,0	-
V 72	Zr^{4+}	ZrO_2	10,0	-
V 73	Zr^{4+}	ZrO_2	15,0	-
V 74	Be^{2+}	BeO	-	10,0
V 75	Be^{2+}	BeO	-	15,0
V 76	Mg^{2+}	MgO	-	10,0
V 77	Mg^{2+}	MgO	-	15,0

Prin probele M 70-M 77 se justifică din nou influența pozitivă a ionilor Sn^{4+} și Zr^{4+} . Prin comparație în glazură se observă că pigmenții cu Be^{2+} și Mg^{2+} sunt mai puțin intensi decât cei din seria M 70-M 73. Totodată peste un adaos de 10 % în compoziție

culorile se deschid și pigmenții nu mai sunt stabili în glazurile de testare. Datorită faptului că ionii tetravalenți (Sn^{4+} și Zr^{4+}) au influență mai bună asupra culorii pigmentului decât cei bivalenți (Be^{2+} și Mg^{2+}) în continuare s-a studiat combinația lor conform tabelului de mai jos.

Tabelul 61. Probe de pigmenți verde cu diferite proporții de SnO_2 și ZrO_2 .

Cod pigment	Ion C^{4+} introdus	Compusul prin care a fost introdus	Adaosul la pigment în detrimentul SiO_2 (%)
V 78	Sn^{4+}	SnO_2	0,25
	Zr^{4+}	ZrO_2	0,25
V 79	Sn^{4+}	SnO_2	0,5
	Zr^{4+}	ZrO_2	0,5
V 80	Sn^{4+}	SnO_2	1,0
	Zr^{4+}	ZrO_2	1,0
V 81	Sn^{4+}	SnO_2	1,5
	Zr^{4+}	ZrO_2	1,5
V 82	Sn^{4+}	SnO_2	2,0
	Zr^{4+}	ZrO_2	2,0
V 83	Sn^{4+}	SnO_2	2,5
	Zr^{4+}	ZrO_2	2,5
V 84	Sn^{4+}	SnO_2	3,0
	Zr^{4+}	ZrO_2	3,0
V 85	Sn^{4+}	SnO_2	4,0
	Zr^{4+}	ZrO_2	4,0
V 86	Sn^{4+}	SnO_2	5,0
	Zr^{4+}	ZrO_2	5,0

În cadrul aceeași serii de probe M 78-M 86 cu creșterea adaosului $\text{SnO}_2+\text{ZrO}_2$ culoarea pigmenților se deschide. Culorile verzi obținute în glazuri sunt mai închise decât culoarea pigmentului V 65 (verde iarbă). Deoarece este din cea ce mai evidentă influența pozitivă a SnO_2 asupra culorii pigmenților pe bază de granat în continuare s-a studiat adaosul optim în compoziție în detrimentul SiO_2 (1-9 %).

La examinarea probelor de glazuri verzi se observă că la scăderea proporției de SnO_2 pigmenții pierd din luminozitate și culorile se închid, inclusiv la temperatură mai mică (950 °C). Totodată peste 6 % SnO_2 apare o nuanță nedorită de galben care persistă în cele două glazuri de testare, iar la 9 % SnO_2 scade mult intensitatea culorii concomitent cu apariția unui grad destul de ridicat de opacizare a glazurii. Totodată se observă că domeniul în care SnO_2 influențează pozitiv pigmentul este îngust și se situează în intervalul 4,5 – 5,5 % (V 65).

Tabelul 62: Probe de pigmenți verzi pentru stabilirea adaosului optim de SnO₂ în pigmentul V 65.

Cod pigment	Ion C ⁴⁺ introdus	Compusul prin care a fost introdus	Adaosul la pigment în detrimentul SiO ₂ (%)
V 87	Sn ⁴⁺	SnO ₂	1,0
V 88	Sn ⁴⁺	SnO ₂	2,0
V 89	Sn ⁴⁺	SnO ₂	3,0
V 90	Sn ⁴⁺	SnO ₂	4,0
V 65 (CUNOSCUȚ)	Sn ⁴⁺	SnO ₂	5,0
V 91	Sn ⁴⁺	SnO ₂	6,0
V 92	Sn ⁴⁺	SnO ₂	7,0
V 93	Sn ⁴⁺	SnO ₂	8,0
V 94	Sn ⁴⁺	SnO ₂	9,0

Pentru diversificarea nuanțelor de verde este importantă testarea inclusiv a unor ioni trivalenți Sb³⁺ și Al³⁺ în compoziția pigmentului în detrimentul Cr₂O₃. În cazul Al³⁺ se urmărește o substituție izomorfă a Cr³⁺ cu obținerea unor anumite cantități de grossular (Ca₃Al₂(SiO₄)₃) – un posibil stabilizator a pigmentului verde pe bază de uvarovit (Ca₃Cr₂(SiO₄)₃).

Tabelul 63: Probe de pigmenți verzi cu Sb₂O₃ și Al₂O₃ în compoziție.

Cod pigment	Ion B ³⁺ introdus	Compusul prin care a fost introdus	Adaosul la pigment în detrimentul Cr ₂ O ₃ (%)
V 95	Sb ³⁺	Sb ₂ O ₃	2,0
V 96	Sb ³⁺	Sb ₂ O ₃	4,0
V 97	Sb ³⁺	Sb ₂ O ₃	6,0
V 98	Sb ³⁺	Sb ₂ O ₃	8,0
V 99	Sb ³⁺	Sb ₂ O ₃	10,0
V 100	Sb ³⁺	Sb ₂ O ₃	12,0
V 101	Al ³⁺	Al(OH) ₃	3,06 g (2,0 % Al ₂ O ₃)
V 102	Al ³⁺	Al(OH) ₃	6,12 g (4,0 % Al ₂ O ₃)
V 103	Al ³⁺	Al(OH) ₃	9,18 g (6,0 % Al ₂ O ₃)
V 104	Al ³⁺	Al(OH) ₃	12,25 g (8,0 % Al ₂ O ₃)
V 105	Al ³⁺	Al(OH) ₃	15,31 g (10,0 % Al ₂ O ₃)
V 106	Al ³⁺	Al(OH) ₃	18,38 g (12,0 % Al ₂ O ₃)

Examinarea probelor duce la următoarele rezultate:

- la un adaos de 2-4 % Sb_2O_3 are influență pozitivă asupra culorii pigmentului. În amândouă glazuri de testare s-au obținut nuanțe clare de verde-gălbui cu putere mare de acoperire. Peste 5 % adaos pigmentul nu se formează bine, este neomogen iar culoarea lui în glazuri este neclară.
- un adaos de 5 % Al_2O_3 nu schimbă substanțial calitățile pigmentului. Pigmenții obținuți sunt apropiați de V 65 (verde strălucitor, intens, putere mare de acoperire). În proporții mai mari (5-8 %) Al_2O_3 deschide nuanța pigmenților iar peste 8 % adaos pigmentul nu se formează bine.

2.6.3.6. Stabilirea nuanțelor finale de pigmenți verzi pe bază de uvarovit

În final s-a făcut o analiză atentă a probelor V 1-V 106 ținând cont de nuanțe, intensități și putere de acoperire. Pentru a obține rezultate cât mai corecte s-a urmărit în paralel comportarea pigmenților în cele două glazuri de testare (950, 1160 °C). În general calitatea unui pigment s-a păstrat constantă în cazul celor două temperaturi de testare. La temperatura mai mare (1160°) pigmenții pierd mult din intensitate față de omologii săi testați într-o glazură de temperatură mai joasă (950°).

După nuanțele de verzi obținute au fost mai mulți pigmenți reușiți dar prin aspectul lor în glazură s-au remarcat următoarele: V 65 (verde iarbă strălucitor), V 95 (verde slab gălbui) și V 96 (verde-gălbui).

Tabelul 64: Compoziții finale de pigmenți verzi pe bază de uvarovit – **V 65.**

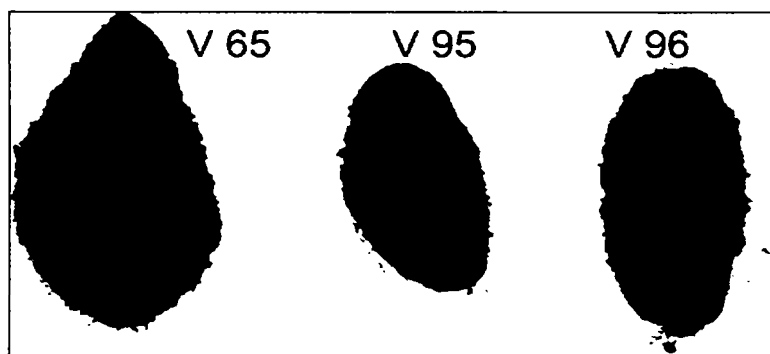
Materii prime	V 65 (g)	V 65 (%)
CaCO₃	58,2	39,5
Cr₂O₃	27,4	18,5
SiO₂	29,9	20,2
PbCrO₄	21,3	14,4
SnO₂	5,0	3,4
NH₄Cl	3,0	2,0
AlF₃	3,0	2,0
Total	147,8	100,00

Tabelul 65: Compoziții finale de pigmenți verzi pe bază de uvarovit - **V 95**.

Materii prime	V 95 (g)	V 95 (%)
CaCO ₃	58,2	39,5
Cr ₂ O ₃	27,4	18,5
SiO ₂	32,9	22,2
PbCrO ₄	21,3	14,4
Sb ₂ O ₃	2,0	1,4
NH ₄ Cl	3,0	2,0
AlF ₃	3,0	2,0
Total	147,8	100,0

Tabelul 66: Compoziții finale de pigmenți verzi pe bază de uvarovit - **V 96**.

Materii prime	V 96 (g)	V 96 (%)
CaCO ₃	58,2	39,5
Cr ₂ O ₃	27,4	18,5
SiO ₂	30,9	20,9
PbCrO ₄	21,3	14,4
Sb ₂ O ₃	4,0	2,7
NH ₄ Cl	3,0	2,0
AlF ₃	3,0	2,0
Total	147,8	100,0

**Figura 115.** Pigmenți verzi pe bază de granat - V 65, V 95 și V 96.

2.6.3.7. Pierderea la calcinare a pigmenților V 65, V 96

Datorită faptului că cei trei pigmenți aleși (V 65, V 95, V96) nu diferă foarte mult compozițional, pierderea de calcinare s-a făcut numai pentru pigmentul V 65 (SnO_2) și V 96 (mai mult Sb_2O_3).

Compozițiile au fost studiate în intervalul de temperaturi 20 -1100 °C, examinând aspectul probelor la fiecare 100 °C pentru a avea o imagine cât se poate de exactă despre fenomenele care au loc la calcinare.

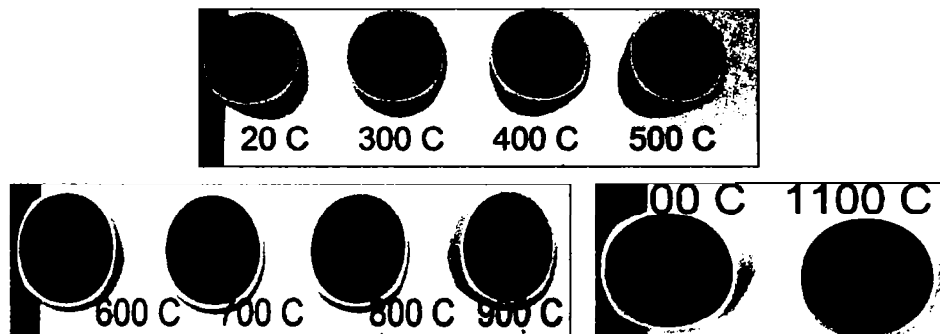


Figura 116. Pigmentul verde V 65 la diferite temperaturi.

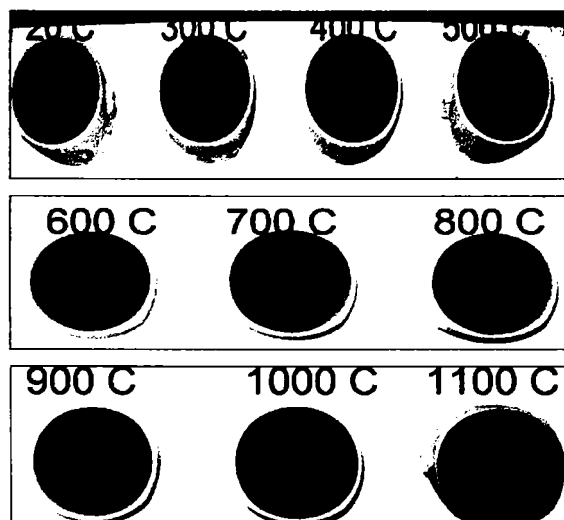


Figura 117. Pigmentul verde V 96 la diferite temperaturi.

Mai jos în tabel sunt prezentate pierderile la calcinare a celor doi pigmenți.

Tabelul 67. Pierderea la calcinare a pigmentului verde V 65.

Temperatura (°C)	Palier (min.)	Pierderea la calcinare (%)	Culoare amestec	Observații
20	-	-	Verde deschis Gălbui	-
300	15	1,4	Verde mai închis Fără nuanța gălbui	-
400	15	3,5	Verde mai închis Fără nuanța gălbui	-
500	15	5,2	Verde mai închis Fără nuanța gălbui	-
600	15	8,0	Verde gălbui	-
700	15	12,9	Verde gălbui	-
800	15	17,8	Verde gălbui	-
900	15	20,3	Verde mai închis	-
1000	15	21,9	Verde închis uniform	-
1100	240	24,7	Verde închis uniform	La cald
		22,0	Verde închis uniform	După răcire

Tabelul 68. Pierderea la calcinare a pigmentului verde V 96.

Temperatura (°C)	Palier (min.)	Pierderea la calcinare (%)	Culoare amestec	Observații
20	-	-	Verde deschis Gălbui	-
300	15	0,6	Verde deschis Gălbui	-
400	15	2,5	Verde mai închis Fără nuanța gălbui	-
500	15	4,1	Verde mai închis Fără nuanța gălbui	-
600	15	6,4	Verde gălbui	-
700	15	13,1	Verde gălbui	-
800	15	17,3	Verde gălbui	-
900	15	20,8	Verde mai închis	-
1000	15	↓ 23,3	Verde închis uniform	-
1100	240	24,7	Verde închis uniform	La cald
		24,1 ↑	Verde închis uniform	După răcire

Examinând culoarea și pierderile la calcinare a probelor se observă că atât la V 65 cât și la V 96 se petrec fenomene aproape similare la calcinare:

- între **20-500 °C**: are loc descompunerea mineralizatorilor (4-5 % pierdere din sistem) iar culoarea amestecului de materii prime se închide ușor spre verde închis
- între **500-800 °C** : culoarea amestecului se schimbă, din verde trece în verde-gălbui. Schimbarea culorii se datorează probabil trecerii $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+}$ sub acțiunea temperaturii și mineralizatorilor.
- la **900 °C**: amestecul se închide la culoare, pierderile la calcinare sunt mari (~ 20 %) fapt care confirmă plecarea CO_2 din sistem în urma descompunerii calcarului.
- între **900-1100 °C** amestecul trece în verde închis. Pierderile la calcinare la această temperatură sunt mari (~ 24 %), are loc definitivarea pigmentului verde pe bază de granat. În tabel se observă că după răcirea pigmentilor pierderile la calcinare au scăzut ușor cu 1-2 %. Cauza acestui fenomen interesant este probabil preluarea de către sistem a unei cantități de oxigen din aer în timpul răcirii.

2.6.3.8. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmenților V 65, V 95 și V 96

Având în vedere faptul că cei trei pigmenți studiați nu au compoziții foarte diferite se propune următoarea diagramă de ardere pentru calcinarea lor:

Tabelul 69. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmenților V 65, V 95, V96.

Temperatura (°C)	Palier (min)	Scop palier
100	-	-
200	-	-
300	-	-
400	-	-
500	-	-
600	-	-
700	-	-
800	-	-
900	30	Favorizarea descompunerii CaCO_3 Inițierea formării cristalelor de uvarovit
1000	-	-
1100	180	Definitivarea structurii cristaline bazată pe uvarovit

2.6.3.9. Condiții de utilizare a pigmenților verzi pe bază de uvarovit

S-a studiat condițiile în care pigmenții verzi pe bază de uvarovit obținuți mai sus (V 65, V 95, V 96) își dezvoltă cel mai bine culoarea. Pigmenții au fost testați în condițiile de la punctul 2.4.3.9. (pigmenți mov) folosind fritele F 100-F 107 (Tabelul 37):

- 3 frite boro-silicatică cu conținut ridicat de ZnO (F 100, F 101, F 102) fără PbO și BaO.
- 1 frită boro-silicatică cu un conținut mai scăzut de ZnO și cu conținut de PbO și BaO (F 103).
- 1 frită silico-boro-plumbică cu conținut scăzut de ZnO (F 104).
- 1 frită cu conținut ridicat de PbO fără ZnO și BaO (F 105).
- 1 frită boro-silicatică fără PbO cu conținut ridicat de BaO (F 106).
- 1 frită boro-silicatică alcalină fără PbO, ZnO și BaO (F 107).

Probele obținute au fost analizate vizual rezultând următoarele observații:

- în glazura cu frită F 100 pigmenții verzi se dizolvă rezultând culori maronii lipsite de interes.
- în cazul fritelor F 101, F 102 se obțin culori verzi dar cu un oarecare grad de opalescență.
- în frită F 103 se obțin culori clare și intense pentru toți 3 pigmenți studiați.
- în friturile F 104, F 105 pigmenți se dizolvă parțial dar rezultă culori verzi cu nuanțe gălbui în toate cazurile.
- în friturile F 106, F 107 se obțin culori verzi mai închise decât în cazul fritei F 103.

2.6.3.10. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului verde V 65

2.6.3.10.1. Analiza apei de spălare

După centralizarea și analiza rezultatelor s-au constatat următoarele:

- probele din seria V 1- V 26 în general cedează mult crom în apele de spălare. În afară de V 6, V 17, V 21, V 23 toți pigmenții cedează crom peste limita admisă.
- la probele cu mineralizatorii combinați V 25-V 39 se observă o scădere a concentrației de crom total în apele de spălare. La cei mai reușiți pigmenți din această serie V 29 și V 36 cedările de crom se situează între 1-1,2 mg/l. Concentrația de crom din apă la restul pigmenților s-a situat între valorile 1,5-2,5 mg/l.
- la seria V 40-V 48 cedările de crom sunt mici (~ 1 mg/l) exceptând probele V 41 și V 45 (1,5 mg/l).
- dintre probele cu raportul molar $\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ modificat (V 49-V 47) cel cu CaO mai mult (V 50) cedează crom peste 2,5 mg/l. La restul pigmenților concentrațiile de crom sunt apropiate sau chiar sub valoarea admisă.
- în cazul introducerii în sistem a unor săruri de crom se observă o colorare puternică a apei de spălare în galben la pigmenții cu bicromați și acid cromic (V 55, V56, V60). Probele cu cromăți de Zn, Pb și Ba cedează crom la nivelul valorii admise.
- în seria V 62-V 86 în afară de probele cu Sn^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} , Be^{2+} apele de spălare au fost colorate în galben intens
- la ajustarea proporției de SnO_2 adăugată la sistem (V 87-V 94) probele cu un adaos mai mare de 7 % SnO_2 cedează crom peste limitele admise.
- pigmenții din seria cu Sb^{3+} (V 95-V 100) cedează mai mult crom în apele de spălare decât seria cu Al^{3+} (V 101-V 106), dar valorile concentrațiilor este aproape de valorile admise.

În general cu cât pigmentul a ieșit mai frumos și s-a comportat mai bine în glazurile de testare cu atât a cedat mai puțin crom în apele de spălare.

2.6.3.10.2. Analiza structurală prin difracție de raze X

Conform fișei **JCPDS** (11-0696) [119] se justifică prezența uvarovitului ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$) în pigment fiind faza cristalină principală prezentă. Prezența cuarțului și a Cr_2O_3 liber este neglijabilă [120,121]. Pe spectru sunt trecute în paranteză pentru fiecare maxim de difracție valorile 2θ - Intensitate, θ fiind unghiul de difracție.

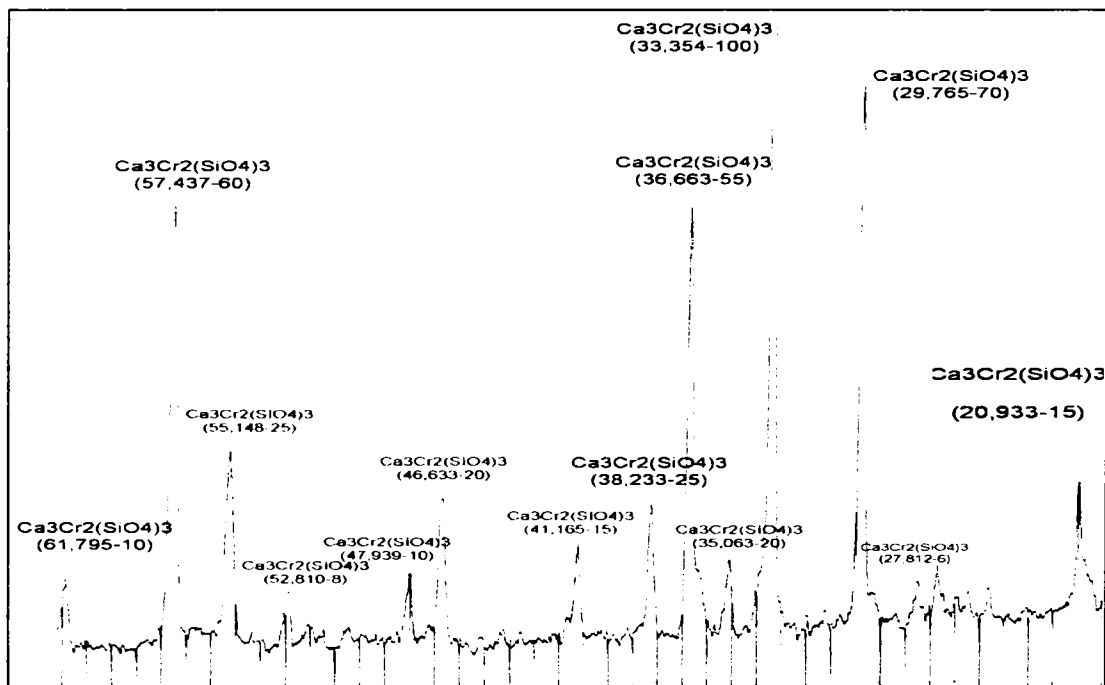


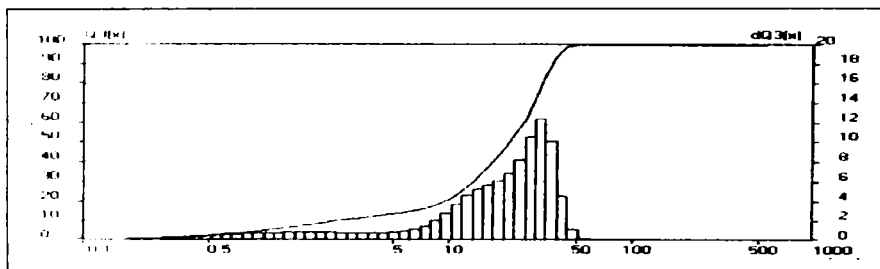
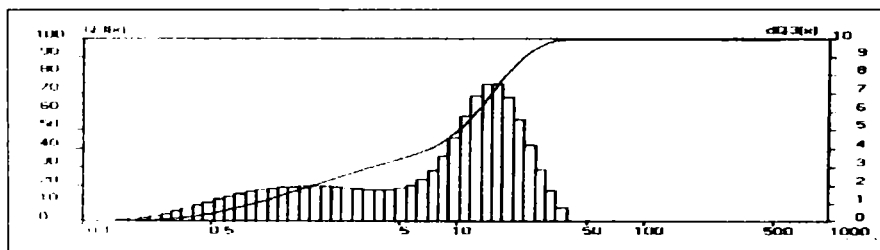
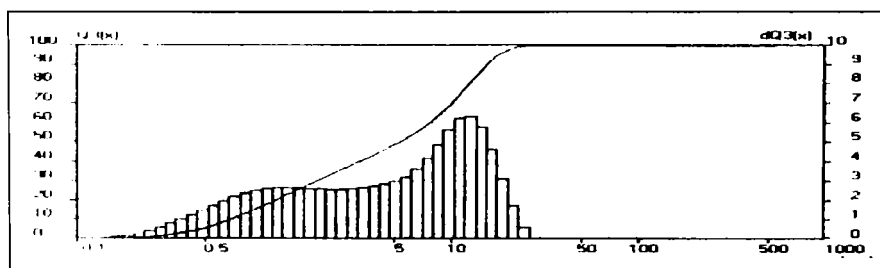
Figura 118. Spectrul de difracție RX a pigmentului verde pe bază de uvarovit V 65.

2.6.3.10.3. Analiza granulometrică. Puterea de colorare în funcție de gradul de finețe

Curbele granulometrice obținute se pot vedea pe graficele din figurile 119-121. Pigmenții au fost testați în glazura de mai jos la $1060\text{ }^\circ\text{C}$, 5 min. (pe placă de faianță-biardere).

Tabelul 70. Rețeta de glazură cu frită F 103 pentru pigmenții măcinați la 10, 30 și 60 minute.

Materii prime	(g)
Frită F 103	94
Caolin KD 78	6
Pigment	8
Total	108

**Figura 119.** Curba granulometrică a pigmentului V 65 - măcinat 10 minute.**Figura 120.** Curba granulometrică a pigmentului V 65 - măcinat 30 minute.**Figura 121.** Curba granulometrică a pigmentului V 65 - măcinat 60 minute.

Conform curbelor de mai sus și datelor **Fritsch Analysette 22** rezultă următorul tabel.

Tabelul 71. Distribuția granulometrică a pigmentului V 65 măcinat la 10, 30 și 60 minute.

Probă	V 65 Măcinat 10 min	V 65 Măcinat 30 min	V 65 Măcinat 60 min
Dimensiuni particule			
< 1 μm	4,69 %	11,93 %	16,66 %
< 5 μm	13,14 %	34,16 %	48,54 %
< 30 μm	71,69 %	95,50 %	100,00 %
< 50 μm	99,73 %	100,00 %	100,00 %
< 100 μm	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Conform așteptărilor cu cât pigmentul este măcinat mai mult cu atât este mai fin. Frația de sub 5 micrometri ajunge de la 13,14 % (V 65/10 minute) la 48,54 % (V 65/60 minute), aproape de valorile amintite în literatura de specialitate [107,122]. După testarea pigmentelor astfel obținuți în glazură se desprind următoarele observații:

- la proba măcinată 10 minute se observă o putere mai slabă de acoperire. În anumite locuri apar zone neomogene din punct de vedere a culorii.
- la probele măcinate 30 și 60 minute culorile obținute sunt omogene, intense și fără alte defecte. Nu există diferențe majore între culorile pigmentelor măcinate 30 respectiv 60 de minute dar față de proba măcinată 10 minute au proprietăți de colorare vizibil mai bune.

2.6.4. Concluzii privind pigmentii verzi pe bază de uvarovit

Concluzii privind sinteza pigmentilor verzi:

- În urma unui mare număr de determinări experimentale (106 compoziții prezente) în care s-a urmărit sistematic stabilirea compoziției chimice, a naturii și proporției adaosurilor mineralizatoare și a condițiilor de lucru optime, s-au conturat următoarele concluzii:
- AlF_3 este mineralizatorul potrivit pentru pigmentii verzi pe bază de uvarovit dar este necesară prezența clorurii de amoniu în sistem. Pentru temperatura de calcinare de 1100 °C, adaosul optim de mineralizatori este de 6 % (3 % AlF_3 , 3 % NH_4Cl) adăugată peste compoziția de bază a pigmentului.

- Pentru obținerea nuanțelor intense cu putere mare de acoperire se recomandă un exces de crom respectând raportul molar $\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 3:1,1:3$. Excesul de CaO diminuează proprietățile de colorare a acestor pigmenți.
- Înlocuirea a unei părți (max.5 %) din Cr_2O_3 necesar cu cantitatea adecvată PbCrO_4 duce la intensificarea culorii verzi.
- Introducerea în compoziție unor ioni tetravalenți (Sn^{4+} prin SnO_2) sau trivalenți (Sb^{3+} prin Sb_2O_3) permite diversificarea paletelor de pigmenți concomitent cu îmbunătățirea proprietăților de colorare a acestora.
- Culoare verde strălucitor se obține cu adaos de SnO_2 în proporție adecvată (5 %) și adăugată în detrimentul SiO_2 .
- Culoare verde-gălbui intens se obține cu adaos de Sb_2O_3 (2-4 %) în detrimentul Cr_2O_3 .
- Totodată un adaos de 5 % Al_2O_3 în detrimentul Cr_2O_3 nu schimbă substanțial calitățile pigmentului. Pigmenții obținuți sunt apropiați de V 65 (verde strălucitor, intens, putere mare de acoperire). În proporții mai mari (5-8 %) Al_2O_3 deschide nuanța pigmentilor iar peste 8 % adaos pigmentul nu se formează bine.
- Pigmenții obținuți se calcinează bine la 1100 °C – 3 ore , dar în producție acești parametri se pot modifica în funcție de tipul cuptorului și cantitatea calcinată.
- În privința adaosului optim de mineralizatori ($\text{AlF}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$), acesta se poate explica prin ușurința difuziei ionilor F^- , asociată cu înrudirea cationilor mineralizatorului Al^{3+} pot forma la rândul lor structura de granat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$) și în mod implicit soluția solidă $3\text{CaO}\cdot(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$. Efectul pozitiv al introducerii parțiale a Cr_2O_3 prin PbCrO_4 se poate explica prin acțiunea fondantă a PbO , cu formarea unei mici cantități de topitură în timpul tratamentului termic , care ușurează procesele de formare a produsului de reacție dorit (uvarovit) și dezvoltarea structurii cristaline a acestuia.

Concluzii privind utilizarea pigmentilor verzi:

- Pigmenții verzi obținuți își dezvoltă cel mai bine culoarea în glazurile bazate pe frite boro-silicatice cu un conținut nu foarte ridicat de ZnO (8-9 %) și un conținut scăzut de BaO (4-6 %) și PbO (1-3 %).
- Pigmenții verzi pe bază de granat prezintă solubilitate ridicată în glazurile plumbice.
- Puterea de acoperire a pigmentilor verzi în glazuri adecvate este maximă dacă se respectă o anumită granulație și anume: minim 30 % dintre particule sub 5 μm și 95 % sub 30 μm .
- Datorită naturii lor, acești pigmenți nu sunt recomandați pentru glazuri peste 1100 °C. Peste această temperatură solubilitatea lor în glazuri crește mult concomitent cu distrugerea culorii.

2.6.5. Domenii de utilizare a pigmenților verzi pe bază de uvarovit

Datorită culorii lor deosebite acești pigmenți sunt căutați pe piață și sunt folosiți mult în industria ceramică, a sticlei și emailului. Așadar ei sunt folosiți frecvent pentru:

- coloranți pentru sticlă.
- coloranți peste glazură.
- coloranți peste email.
- emailuri colorate.
- glazuri colorate pentru domeniul 950-1100 °C.
- angobe colorate pentru țigle și ceramica roșie.
- coloranți pentru decorarea plăcilor de faianță și gresie.

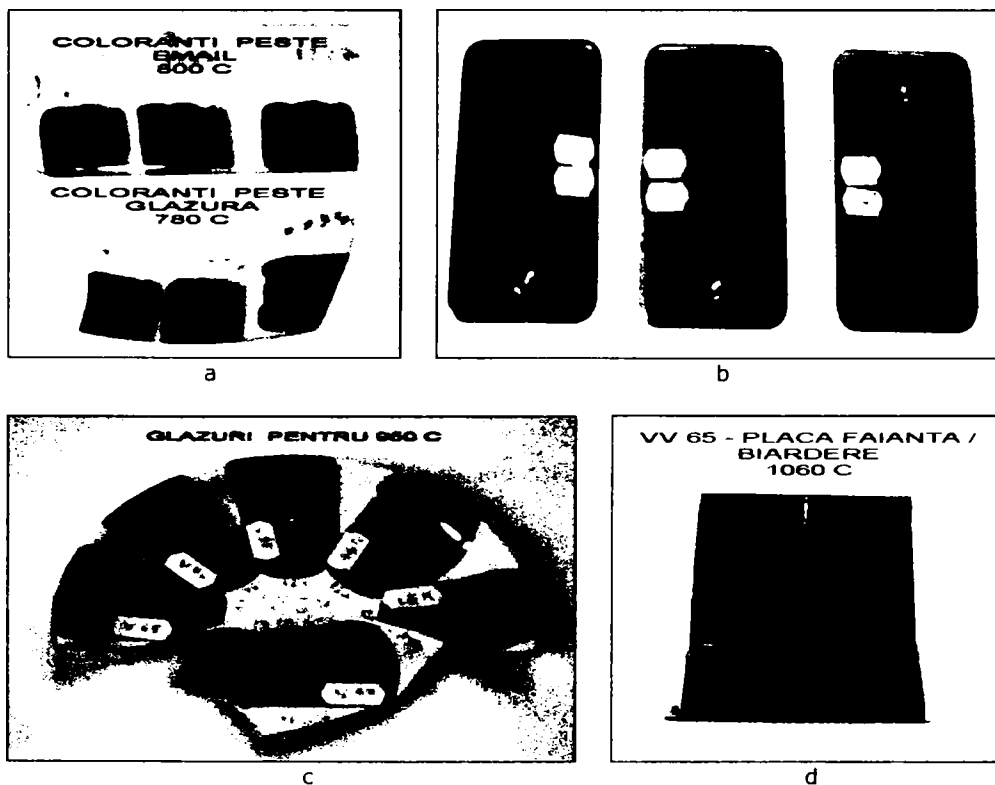


Figura 122. Câteva domenii de utilizare a pigmenților verzi pe bază de uvarovit;
 a - coloranți peste email și peste glazură; b - emailuri verzi pe tablă de oțel;
 c - glazuri verzi pentru ceramica decorativă; d - glazuri verzi pentru plăci de faianță – biardere.

2.7. PIGMENȚI NEGRII PE BAZĂ DE CROMIT DE CUPRU ȘI STABILIREA CONDIȚIILOR OPTIME DE UTILIZARE A ACESTORA LA COLORAREA GLAZURILOR BORO-PLUMBICE

2.7.1. Rezumat

Cromitul de cupru este utilizat cu mare succes la cataliza unor procese organice dar poate fi folosit ca și pigment la colorarea emailurilor aplicate pe diferite suporturi metalice. Solubilitatea cromitului în topituri de natură diferită este ridicată și din această cauză folosirea lui la temperaturi peste 850 °C prezintă dificultăți. Dizolvarea cromitului în glazuri generează culori nedorite lipsite de interes.

În capitolul de față s-a căutat obținerea unui pigment negru cu cele mai bune proprietăți de colorare în email care apoi să fie folosit în anumite condiții la colorarea glazurilor ceramice în intervalul de temperaturi 900-1050 °C. S-a urmărit obținerea unor glazuri negre colorate cu cromit de cupru și a unor glazuri cristalizate decorative mult folosite la produsele de ceramică roșie și teracotă.

2.7.2. Considerații generale

Industrial cromitul de cupru se obține de regulă prin precipitare pornind de la azotat de cupru, bicromat de potasiu și amoniac. Dacă la 900 ml apă încălzită la 80 °C se adaugă sub agitare 260 g azotat de cupru (II) trihidrat și 178 g bicromat de sodiu dihidrat și 225 ml soluție 28 % NH_4OH se obține un precipitat negru voluminos care se spală bine și se usucă la cca. 75-80 °C. Precipitatul amoniacal uscat se tratează termic la 350 °C rezultând cromitul de cupru sub formă de pulbere foarte fină neagră adecvată pentru cataliza reacțiilor organice (dehidrogenări, sinteza unor substanțe ca: hexameten glicol, ciclodecandiol, fenil propanol, etc.) [123].

Cromitul de cupru destinat colorării unor glazuri sau emailuri poate fi obținut prin calcinarea unui amestec mineralizat de CuO și Cr_2O_3 . Temperatura de calcinare se situează între 800-900 °C iar cromitul de cupru rezultat este comparabil cu cel obținut prin precipitare [124-126]. Această metodă este simplă, rapidă și mai puțin laborioasă.

Din punct de vedere structural cromitul de cupru este de tip spinel [6,127,128] și nu există în natură. Capitolul de față este de fapt o sinteză a pigmentilor negrii pe bază de cromit de cupru prin metoda calcinării în scopul de a obține formula optimă. În acest mod devine posibilă obținerea unor glazuri negre fără conținut de cobalt pentru intervalul de temperaturi 900-1050 °C. Fritele adecvate obținerii unor astfel de glazuri sunt cele ușor fuzibile cu conținut de P_2O_5 , B_2O_3 , oxizi alcalini și oxizi tranziționali, care prezintă interes și pentru proprietățile lor electrice [129].

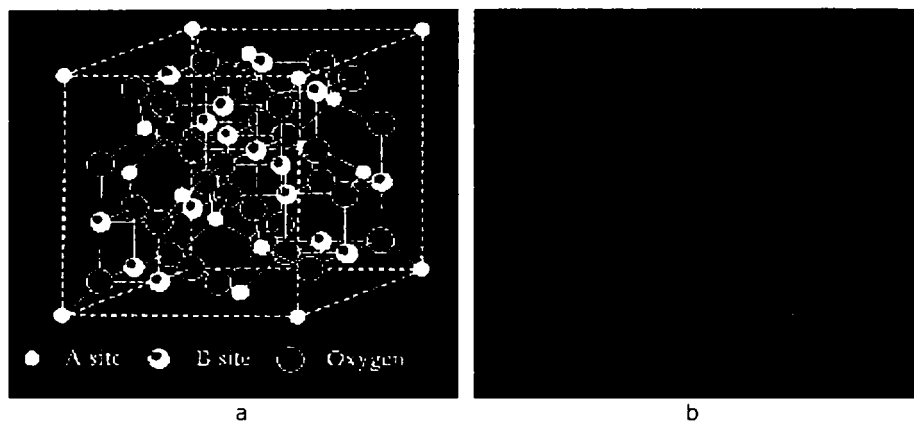


Figura 123. Modelul structurii cristaline a spinelului în general (a) și a cromitului de cupru (b) [126, 128].

2.7.3. Determinări experimentale

2.7.3.1. Raportul molar $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ inițial

Pe baza unor rezultate anterioare și ținând cont de stoechiometria spinelului care s-a propus să fie obținut s-a ales pentru început raportul molar $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:1$. Acest raport molar s-a menținut constant în timpul testării mineralizatorilor.

2.7.3.2. Stabilirea adaosului optim de mineralizatori pentru raportul molar inițial $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:1$

Gravimetric, raportul molar $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:1$ înseamnă aproximativ 34,4 % CuO și 65,6 % Cr_2O_3 . În această etapă la 100 g pigment (34,4 g CuO , 65,6 g Cr_2O_3) s-a dozat 6 g din fiecare mineralizator studiat înainte și selectat. Deoarece la temperatura de calcinare propusă (800 °C) mulți mineralizatori nu sunt activi încă s-a făcut o selecție a lor cu scopul de a reduce numărul de probe. Pentru selecție s-au calcinat ca atare mineralizatori (28 substanțe) din grupele:

- fluoruri
- fluorosilicați și fluoroaluminați
- azotați
- sulfatați
- carbonați
- compuși ai borului și a plumbului

Tabelul 72. Test comparativ – grad de descompunere mineralizatori la 800 °C.

Nr.	Substanță	Observații după tratament termic la 800 °C/1 h	Se va încerca pentru mineralizarea pigmentului negru
1	Borax (5)	Sticios, bine topit	Da
2	H₃BO₃	Sticios, bine topit	Da
3	NaF	Nedescompus	Nu
4	KF	Nedescompus	Nu
5	AlF₃	Nedescompus	Nu
6	CaF₂	Nedescompus	Nu
7	Na₂SiF₆	Sticios, parțial topit	Da
8	Criolit	Nedescompus	Nu
9	NaNO₂	Bine topit, culoare gri	Da
10	NaNO₃	Nedescompus	Nu
11	KNO₃	Nedescompus	Nu
12	Na₂SO₃	Bine topit, culoare gri	Da
13	Na₂SO₄	Nedescompus	Nu
14	KAl(SO₄)₂	Nedescompus	Nu
15	Na₂CO₃	Ușor topit	Da
16	K₂CO₃	Bine topit	Da
17	Li₂CO₃	Nedescompus	Nu
18	BaCO₃	Parțial topit	Da
19	NaCl	Parțial topit	Da
20	KCl	Nedescompus	Nu
21	CaCl₂	Nedescompus	Nu
22	MgCl₂	Nedescompus	Nu
23	MgO	Nedescompus	Nu
24	NH₄Cl	Evaporat	Nu
25	NaAlO₂	Nedescompus	Nu
26	Na₅P₃O₁₀	Bine topit	Da
27	(NH₄)₂HPO₄	Bine topit	Da
28	PbO	Stică	Da

Probele au fost analizate vizual în funcție de aspectul fizic. Pentru mineralizarea pigmentului negru s-au ales substanțe care la această temperatură se descompun bine sau se topesc și au aspect sticios. În continuare peste compoziția stoechiometrică a spinelului (34,4 g CuO, 65,6 g Cr₂O₃) s-a dozat 6 g din fiecare mineralizator ales. Așadar s-au dozat 13 probe conform tabelului de mai jos, N 1 fiind considerat etalon (fără mineralizare).

Tabelul 73. Săruri și alți compuși folosiți la mineralizarea pigmentului negru pe bază de cromit.

Cod pigment	Mineralizator folosit
N 1	-
N 2	Borax (5)
N 3	H ₃ BO ₃
N 4	NaCl
N 5	Na ₂ SiF ₆
N 6	NaNO ₂
N 7	Na ₂ SO ₃
N 8	Na ₂ CO ₃
N 9	Na ₅ P ₃ O ₁₀
N 10	(NH ₄) ₂ HPO ₄
N 11	PbO
N 12	BaCO ₃
N 13	K ₂ CO ₃

După vizualizarea plăcuțelor emailate rezultă 5 mineralizatori cu influență pozitivă asupra culorii pigmentului negru. În cazul celorlalți mineralizatori pigmenții au ieșit verzi la culoare.

Tabelul 74. Mineralizatori cu influență pozitivă asupra culorii pigmentului negru pe bază de cromit.

Mineralizator	Cod pigment
NaNO ₂	N 6
Na ₂ SO ₃	N 7
Na ₂ CO ₃	N 8
Na ₅ P ₃ O ₁₀	N 9
PbO	N 11

În probele N 14-N 18 s-a verificat influența mineralizatorilor aleși mai sus la 8 % adaos peste compoziția teoretică de spinel:

Tabelul 75. Probe de pigmenți negri cu 8 % mineralizator.

Cod pigment	Mineralizator folosit (8 %)
N 14	NaNO ₂
N 15	Na ₂ SO ₃
N 16	Na ₂ CO ₃
N 17	Na ₅ P ₃ O ₁₀
N 18	PbO

Pigmenții N 14 (NaNO_2), N 15 (Na_2SO_3) și N 18 (PbO) au ieșit cel mai bine fizic și la fel în email. Culoarele negre obținute au fost intense și clare fără alte nuanțe nedorite (verde sau gri).

În scopul de a ajunge la compoziția optimă s-au făcut combinații (max. 8 %) între cei trei mineralizatori cu cele mai bune rezultate (NaNO_2 , Na_2SO_3 , PbO). S-a urmărit în paralel influența lor în cele două moduri de calcinare (acoperit-descoperit).

Tabelul 76. Probe de pigmenți negri mineralizați cu combinația NaNO_2 - Na_2SO_3 - PbO .

Cod pigment	Mineralizator folosit (8 %)			Mod de calcinare
	NaNO_2 (g)	Na_2SO_3 (g)	PbO (g)	
N 19	2	6	-	Descoperit
N 20	4	4	-	
N 21	6	2	-	
N 22	2	6	-	Acoperit
N 23	4	4	-	
N 24	6	2	-	
N 25	-	6	2	Descoperit
N 26	-	4	4	
N 27	-	2	6	
N 28	-	6	2	Acoperit
N 29	-	4	4	
N 30	-	2	6	
N 31	2	-	6	Descoperit
N 32	4	-	4	
N 33	6	-	2	
N 34	2	-	6	Acoperit
N 35	4	-	4	
N 36	6	-	2	
N 37	3	3	2	Descoperit
N 38	2	3	3	
N 39	3	2	3	
N 40	3	3	2	Acoperit
N 41	2	3	3	
N 42	3	2	3	

După calcinare s-a constatat că variantele acoperite sunt parțial formate majoritatea dintre pigmenți având culoare verde. Variantele descoperite însă sunt reușiți fizic, diferențierile sau făcut numai după examinarea probelor în email. Două probe N 27 și N 38 au arătat mai bine decât restul probelor, culorile obținute în email au fost clare și intense fără alte nuanțe nedorite. Din punct de vedere compozițional s-a ales pigmentul N 38 având mai puțin plumb în compoziție (3% adaos peste compoziția teoretică de spinel).

2.7.3.3. Stabilirea raportului molar $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ optim pentru compoziția N 38

Pentru compoziția N 38 ($\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:1$ mineralizat cu amestecul NaNO_2 -2 %, Na_2SO_3 -3 %, PbO -3 %) s-a studiat modificarea ușoară a raportului molar $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ cu scopul de a cunoaște mai bine domeniul în care acest pigment iese cel mai bine din toate punctele de vedere.

Tabelul 77. Probe de pigmenți negri pentru stabilirea raportului molar $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ optim.

Cod Pigment	Raport molar $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ studiat	
	CuO	Cr_2O_3
N 43	1,05	1,00
N 44	1,10	1,00
N 38 (CUNOSCUȚ)	1,00	1,00
N 45	1,00	1,05
N 46	1,00	1,10

Probele din seria N 43-N 44 arată că excesul de cupru este benefic acestei compoziții. La mai mult cupru (N 44) pigmentul rezultat este reușit având calități mai bune decât N 38 (negru foarte intens fizic și în email). În schimb excesul de Cr_2O_3 , mai ales în proba N 46 (1,1 molar) dă naștere la nuanțe verzi în email chiar dacă pigmenții sunt negri intensi în stare fizică.

2.7.3.4. Stabilirea rețetei finale de pigment negru pe bază de cromit

După concluzionarea tuturor rezultatelor în email rezultă că pigmentul negru cu cele mai bune calități este N 44 având compoziția de mai jos:

Tabelul 78. Compoziția finală a pigmentului negru pe bază de cromit de cupru N 44.

Materii prime	N 44 $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3=1,1:1$ (g)	N 44 (%)
CuO	36,5	33,80
Cr_2O_3	63,5	58,80
NaNO_2	2	1,84
Na_2SO_3	3	2,78
PbO	3	2,78
Total	108,0	→ 100,0

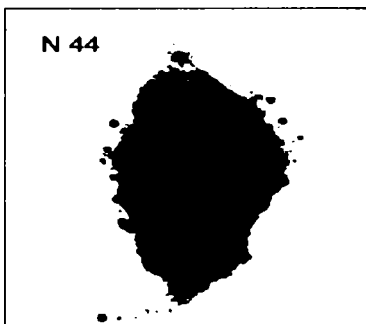


Figura 124. Pigmentul negru N 44.

2.7.3.5. Pierderea la calcinare a pigmentului N 44

Mai jos în tabel sunt prezentate pierderile la calcinare a pigmentului N 44 în intervalul 300-800 °C. În paralel s-a urmărit inclusiv culoarea amestecului de materii prime.

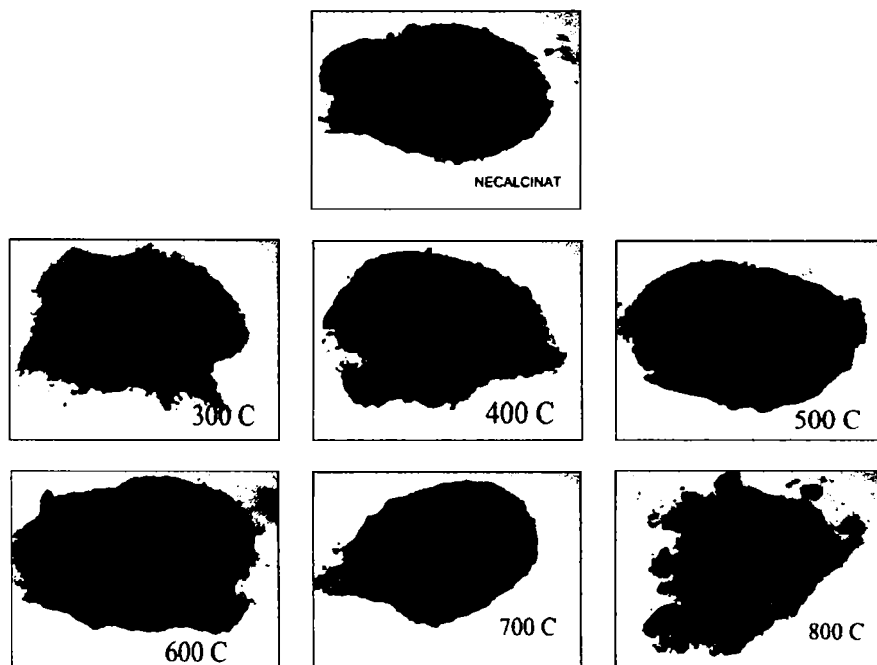


Figura 125. Pigmentul negru N 44 la diferite temperaturi.

Tabelul 79. Pierderea la calcinare a pigmentului negru N 44.

Temperatura (°C)	Palier (min.)	Pierderea la calcinare (%)	Culoare amestec
20	-	-	Verde închis
300	15	0,20	Verde închis
400	15	1,76	Verde închis
500	15	1,02	Verde închis
600	15	1,20	Verde închis
700	15	1,64	Verde închis
800	180	↓ 1,90	Negru intens

Examinând culoarea și pierderile la calcinare a probelor se observă următoarele:

- între **20-700 °C**: pierderile la calcinare sunt mici (1,64 % la 700 °C), culoarea amestecului este încă verde închis.
- la **800 °C**: are loc definitivarea pigmentului negru pe bază de spinel, amestecul își schimbă culoarea din verde închis în negru intens.

2.7.3.6. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului N 44

Conform rezultatelor de mai sus în cazul acestui pigment nu este necesară o calcinare în trepte. Temperatura de calcinare este indicat să fie 800 °C iar palierul minim 3 ore.

2.7.3.7. Condiții de utilizare a pigmenților negrii pe bază de cromit de cupru

Pigmentul N 44 este un pigment care se comportă foarte bine la colorarea emailurilor pe tablă de oțel. În glazuri însă se dizolvă generând culori nedorite lipsite de interes. Mai jos se prezintă câteva moduri în care cromitul de cupru poate colora glazurile ceramice pentru domeniul de temperaturi 950-1050 °C.

2.7.3.7.1. Glazuri negre colorate cu cromit de cupru

În scopul de a împiedica dizolvarea cromitului de cupru în glazurile obișnuite de teracotă sau ceramică roșie s-a mers pe tehnica suprasaturării lui în glazură până la un nivel bine stabilit la care încă nu metalizează. Astfel s-a obținut o glazură neagră intensă, bine acoperitoare, comparabilă cu orice glazură neagră obținută cu alți pigmenți ceramici (spinelii cu conținut de cobalt).

Pentru acest lucru o parte din cromit (4,7 %) a fost topită în masa fritei (F 300) care apoi cu un adaos de caolin și restul de cromit să formeze glazura neagră.

Tabelul 80. Frită specială pentru glazuri negre de ceramică roșie și teracotă colorate cu cromit de cupru.

Oxizi	F 300 (g)
SiO ₂	37,0
B ₂ O ₃	15,3
Al ₂ O ₃	2,5
CaO	1,5
PbO	31,5
ZnO	0,5
Na ₂ O	5,5
K ₂ O	1,5
CuO	1,7
Cr ₂ O ₃	3,0
Total	100,0

Având la bază frită F 300 s-au făcut 4 glazuri pentru a stabili optimul de cromit care trebuie să fie adăugată pentru a obține cea mai intensă culoare neagră.

Tabelul 81. Glazuri negre cu cromit de cupru - stabilirea adaosului optim de pigment N 44.

Materii prime	G 1 (g)	G 2 (g)	G 3 (g)	G 4 (g)
F 300	88	88	88	88
Caolin KD 78	12	12	12	12
Pigment negru N 44	3	7	11	15
Total	103	107	111	115

Probele au fost aplicate pe ciob de faianță de menaj (CESIRO, Sighișoara) și arse la 950 °C, 30 minute. După examinarea glazurilor s-au desprins următoarele:

- glazura **G 1** are culoare verde, slab maroniu, fapt care confirmă dizolvarea cromitului.
- glazura **G 2** are culoare verde închis, cu zone negre.
- glazura **G 3** este neagră dar anumite zone încă sunt verzi.
- glazura **G 4** este neagră cu o putere foarte bună de acoperire, fără alte defecte.

Compoziția G 4 este o soluție pentru glazuri negre fără cobalt pentru ceramica roșie și teracotă.



Figura 126. N 44 în glazurile G 4 (stânga) și G 1 (dreapta).

2.7.3.7.2. Glazuri metalizate cu conținut de cromit de cupru

La glazura G 4 s-a făcut un adaos de CuO (3-12 %) care a declanșat metalizarea glazurii.

Tabelul 82. Glazuri metalizate cu cromit de cupru.

Materii prime	G 5 (g)	G 6 (g)	G 7 (g)	G 8 (g)
F 300	88	88	88	88
Caolin KD 78	12	12	12	12
Pigment negru N44	15	15	15	15
CuO	3	6	9	12
Total	118	121	124	127

Desigur, efectul de metalizare crește proporțional cu creșterea adaosului de CuO. Se obțin glazuri gri, metalizate cu un luciu ridicat. Un adaos de 5 % ZnO la aceste glazuri deschide mult nuanța gri și intensifică efectul de metalizare.

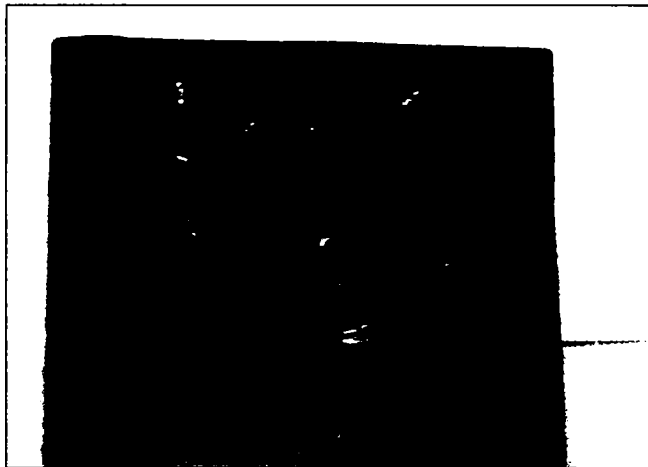


Figura 127. Glazură metalizată cu conținut de cromit de cupru (G 7) aplicată pe ciob de teracotă.

2.7.3.7.3. Glazuri cristalizate cu conținut de cromit de cupru

Utilizând glazura G 1 (3 % N 44) se pot obține o serie de glazuri decorative cristalizate pentru ceramica roșie folosind V_2O_5 ca agent de cristalizare bine cunoscut în domeniul sticlelor semiconductoare [124]. Dacă compoziția G 1 se consideră bază atunci se mai pot adăuga alți pigmenți ceramici în proporții diferite (max.8 %). Cristale mari și relativ uniforme se obțin cu 5 % V_2O_5 în compoziție.

Tabelul 83. Glazuri cristalizate cu conținut de cromit de cupru – compoziție de bază.

Materii prime	G 9 (g)
F 300	88
Caolin KD 78	12
Pigment negru N 44	3
Pigment ceramic	6
V_2O_5	5
Total	114

Lipsa cromitului din aceste glazuri scade efectul de cristalizare. Adaosul unor oxizi ca TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Sb_2O_3 diversifică paleta de glazuri.



Figura 128. Glazuri decorative cu conținut de cromit de cupru.



Figura 129. Aspectul cristalelor la un adaos de 5 % V_2O_5 la glazuri.

2.7.3.8. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului negru N 44

2.7.3.8.1. Analiza apei de spălare

După analiza rezultatelor s-a constatat că la nici un pigment studiat din seria de probe N 1-N 44 nu au fost depășiri de crom (crom total) în prima apă de spălare.

2.7.3.8.2. Analiza structurală prin difracție de raze X

Pigmentul analizat a fost N 44 considerat cel mai reușit din seria N1-N46. Conform fișei **JCPDS** (26-0509) [130] se confirmă prezența cromitului de cupru în compoziția finală de pigment. Pe spectru sunt trecute în paranteză pentru fiecare maxim de difracție valorile 2θ - Intensitate, θ fiind unghiul de difracție.

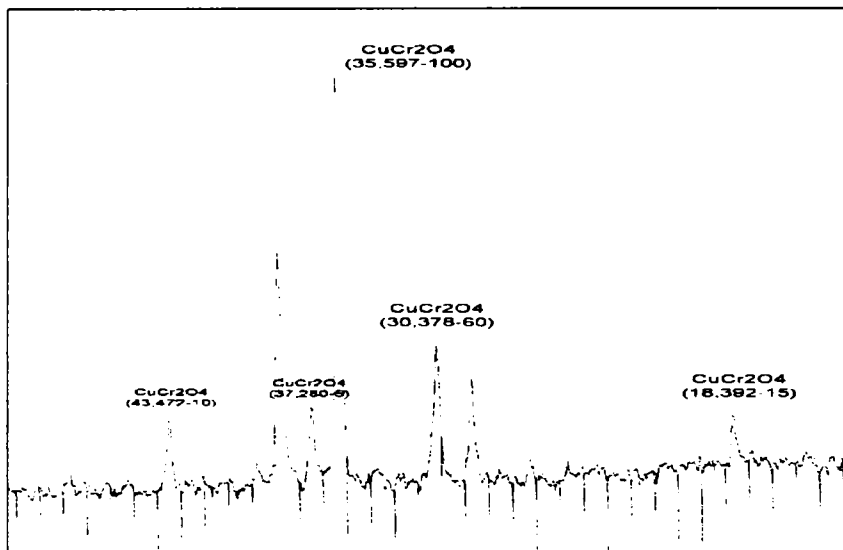


Figura 130. Spectrul de difracție RX a pigmentului negru pe bază de cromit de cupru N 44.

2.7.4. Concluzii privind pigmenții negrii pe bază de cromit de cupru

Concluzii privind sinteza pigmentului negru:

- Rezultatele obținute pe baza celor 46 probe arată posibilitatea obținerii unor pigmenți negrii pe bază de cromit de cupru ($\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$) prin metoda clasică bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de CuO și Cr_2O_3 , cu adaosul unui amestec de mineralizatori.
- Cele mai bune rezultate s-au obținut prin calcinarea probelor la $800\text{ }^\circ\text{C}$ cu un amestec de mineralizatori: 2% HNO_3 , 3% Na_2SO_4 și 3% PbO . Efectul foarte bun al acestui amestec de mineralizatori se explică prin formarea unei topituri eutectice la temperaturi foarte joase (imediat peste $300\text{ }^\circ\text{C}$), cât și printr-o atmosferă slab oxidantă în amestecul de reacție, care să evite reducerea CuO . Topitura formată în sistem facilitează contactul între reactanți și desfășurarea reacției de formare a fazei spinelice și mai ales favorizează ordonarea cristalină (creșterea cristalelor) și creșterea rezistenței față de agresivitatea glazurilor sau emailurilor care urmează a fi colorate.
- Efectul negativ al acoperirii creuzetelor în timpul tratamentului termic al probelor se explică prin îngreunarea procesului de îndepărtare a produșilor volatili – formați în special prin descompunerea mineralizatorilor.
- Pigmentul negru, cu structura spinelică, $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ are avantajul unui preț de cost sensibil mai redus decât pigmenții negrii clasici – cu conținut de CoO .

Concluzii privind utilizarea pigmentului negru:

- Pigmentul negru pe bază de cromit de cupru este destinat colorării emailurilor pe tablă de oțel dar stabilizat poate fi folosit la obținerea unor glazuri negre pentru ceramica roșie sau teracotă cu temperaturi de ardere cuprinse între 900-1050 °C. Dacă o mică parte din pigment (3-5 % din cantitate totală necesară) se include în compoziția fritei (F 300) iar ulterior se reglează compoziția glazurii (frită, caolin, pigment) în funcție de condițiile de ardere, se pot obține glazuri negre intense cu putere mare de acoperire. Aceste glazuri negre cu cromit de cupru pot înlocui fără probleme glazurile negre cu conținut de cobalt. Peste 1050 °C, cromitul de cupru se dizolvă indiferent de condițiile tehnologice.
- Creșterea peste 15 % a cromitului de cupru în glazuri concomitent cu un adaos de CuO (3-12 %) declanșează metalizarea glazurii. Se obțin efecte deosebite care pot fi reglate în funcție de cerințe.
- Pigmentul negru pe bază de cromit de cupru împreună cu alți pigmenți poate fi utilizat la obținerea unor glazuri cristalizate decorative cu conținut de V₂O₅ (5 %).

2.7.5. Domenii de utilizare a pigmentilor negrii pe bază de cromit de cupru

În afara faptului că cromitul de cupru este un catalizator în chimia organică el mai poate fi utilizat la:

- obținerea emailurilor negre pentru tablă de oțel, aluminiu sau pentru fontă.
- obținerea coloranților negri pentru sticlă și produse ceramice.
- obținerea unor glazuri negre folosite la glazurarea produselor de ceramică roșie sau teracotă.
- obținerea unor glazuri cristalizate deosebite pentru intervalul de temperaturi 900-1050 °C.

Totodată cromitul de cupru poate fi component important a glazurilor metalizate folosite frecvent în ceramica de artă.

2.8. OPTIMIZAREA CONDIȚIILOR DE SINTEZĂ A PIGMENȚILOR CU STRUCTURĂ DE ZIRCON

2.8.1. Rezumat

Datorită culorii lor deosebite pigmenții albaștri, galbeni și roz pe bază de zircon sunt utilizați mult la colorarea produselor ceramice. Chiar dacă acești pigmenți se obțin la temperaturi relativ mici de calcinare (900-1100 °C) ei prezintă stabilitate ridicată în majoritatea condițiilor de utilizare din industria ceramică. Folosirea lor în diferite tipuri de coloranți, glazuri, angobe, etc. prezintă un succes pentru că nu implică condiții speciale - mai mult, cei albaștri și galbeni se pot combina între ei rezultând culoarea verde la fel de stabilă în glazuri.

Capitolul de față este un studiu asupra sintezei pigmenților pe bază de zircon în scopul obținerii celor mai competitive compoziții care să satisfacă cerințele actuale ale pieței.

2.8.2. Considerații generale

Zirconul este un nesosilicat cu formula chimică $ZrSiO_4$. Se găsește frecvent în natură și în toate cazurile este asociat cu 1-4 % hafniu. Cristalizează în sistemul tetragonal (habitus bipiramidă prismatică) și în funcție de impurități culoarea lui diferă de la roșcat, maro, verde, negru până la galben-auriu. Zirconul alb seamănă fizic cu diamantul dar este mai rar în natură [131,132].

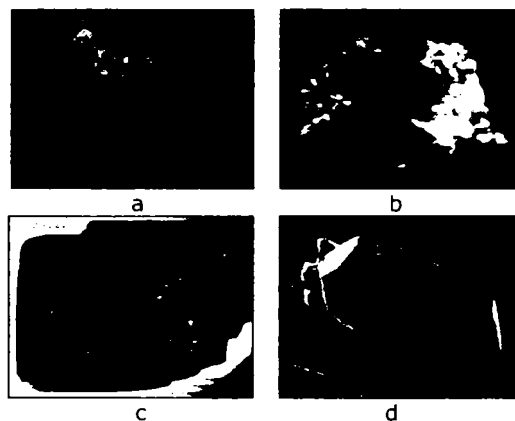


Figura 131. Zircon natural galben-auriu (a), maro asociat cu calcită (b), roșcat (c) și imaginea **SEM** a unui cristal de zircon (d) [133].

În structura zirconului grupările ionice $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sunt izolate fără nici un oxigen comun. În grupul ionic $[\text{SiO}_4]^{4-}$ atomii de oxigen sunt așezați în vârfurile unui tetraedru regulat iar siliciul ocupă centrul tetraedrului. Legătura dintre tetraedri $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se realizează prin intermediul cationilor Zr^{4+} .

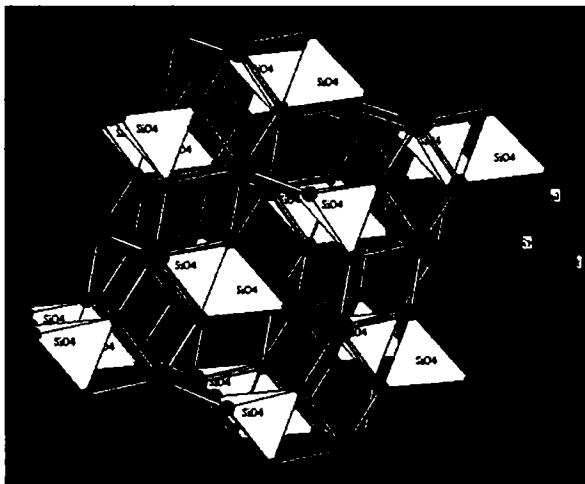


Figura 132. Modelul structural al zirconului [134].

Datorită rezistenței chimice față de agresivitatea topiturilor generatoare de glazuri, zirconul este ideal ca și rețea gazdă pentru obținerea unor pigmenți ceramici. Există 3 pigmenți de bază cu structură de zircon recunoscuți de **DCMA** [6] și cu importanță majoră în industria ceramică:

- pigmenți albaștri pe bază de zircon : **(Zr,V)SiO₄**
- pigmenți galbeni pe bază de zircon : **(Zr,Pr)SiO₄**
- pigmenți roz pe bază de zircon : **(Zr,Fe)SiO₄**

S-a încercat introducerea altor ioni (Nd, Ni, Cr, Co, Mn, etc.) în rețeaua zirconului în scopul de a crea alți pigmenți ceramici utilizabili în industrie dar fără rezultate notabile. Pigmenții albaștri pe bază de zircon se obțin prin substituția parțială a Zr^{4+} cu V^{4+} iar la pigmenții galbeni a Zr^{4+} se substituie parțial cu Pr^{4+} . Pigmenții albaștri au compoziția $\text{Zr}_{1-x}\text{V}^{4+}_x\text{SiO}_4$ iar cei galbeni $\text{Zr}_{1-x}\text{Pr}^{4+}_x\text{SiO}_4$. La pigmenții roz pe bază de zircon sunt mai multe puncte de vedere dar cea mai cunoscută este formarea culorii roz prin incluziunea cristalelor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în rețeaua silicatulului de zirconiu [135].

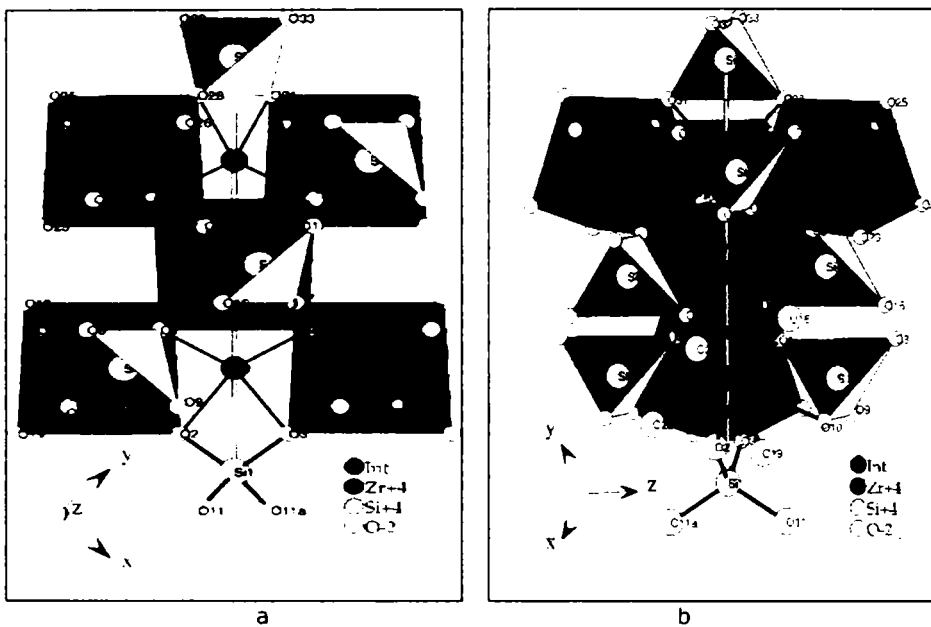


Figura 133. Modelul structural al pigmentului albastru pe bază de zircon după planul (001) (a) și (111) (b) [136].

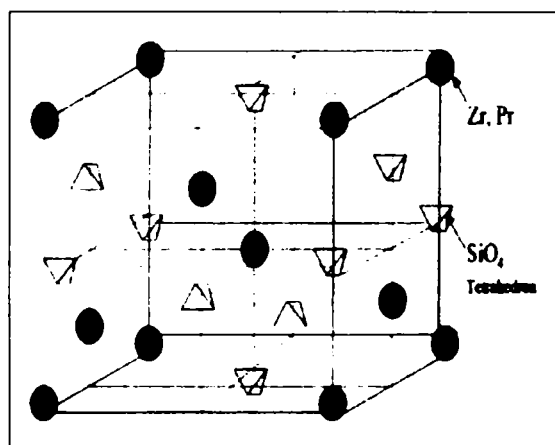


Figura 134. Modelul structural al pigmentului galben pe bază de zircon [137].

În continuare se prezintă datele experimentale și concluziile privind optimizarea compozițiilor de pigmenți albaştri, galbeni și roz pe bază de zircon.

2.8.3. PIGMENȚI ALBAȘTRI PE BAZĂ DE ZIRCON**2.8.3.1. Raportul molar $ZrO_2:SiO_2$ inițial**

Până la stabilirea raportului molar $ZrO_2:SiO_2$ optim s-a lucrat cu compoziția teoretică de zircon $ZrO_2:SiO_2=1:1$. Gravimetric acest raport molar înseamnă aproximativ 67 % ZrO_2 și 33 % SiO_2 . Cromoforul (V_2O_5 -10 %) și mineralizatorii (10 %) s-au adăugat peste compoziția teoretică de zircon.

2.8.3.2. Stabilirea adaosului optim de mineralizatori pentru raportul molar inițial $ZrO_2:SiO_2=1:1$

S-au obținut 27 de rețete de pigment (cu 26 tipuri de mineralizatori și 1 probă martor fără mineralizare) notate cu BZ 1-BZ 27. Drept mineralizatori (10 % peste compoziția teoretică de zircon) s-au utilizat diferite săruri sau alți compuși anorganici de bază: fluoruri, fluorosilicați și fluoroalumiinați, azotați, sulfatați, carbonați, compuși ai borului și a plumbului, fosfați.

Tabelul 84. Săruri și alți compuși folosiți la mineralizarea pigmentului albastru pe bază de zircon.

Cod pigment	Mineralizator folosit	Cod pigment	Mineralizator folosit
BZ 1	-	BZ 15	NaH_2PO_4
BZ 2	Borax (5)	BZ 16	KF
BZ 3	H_3BO_3	BZ 17	KCl
BZ 4	NaF	BZ 18	KNO_3
BZ 5	Criolit	BZ 19	K_2CO_3
BZ 6	Na_2SiF_6	BZ 20	Li_2CO_3
BZ 7	NaCl	BZ 21	LiOH
BZ 8	Na_2SO_3	BZ 22	$BaCO_3$
BZ 9	Na_2SO_4	BZ 23	PbO
BZ 10	$NaNO_2$	BZ 24	$Na_4P_2O_7$
BZ 11	$NaNO_3$	BZ 25	$(NH_4)_2HPO_4$
BZ 12	$Na_2S_2O_5$	BZ 26	CaH_2PO_4
BZ 13	$Na_5P_3O_{10}$	BZ 27	CaF_2
BZ 14	Na_2HPO_4		

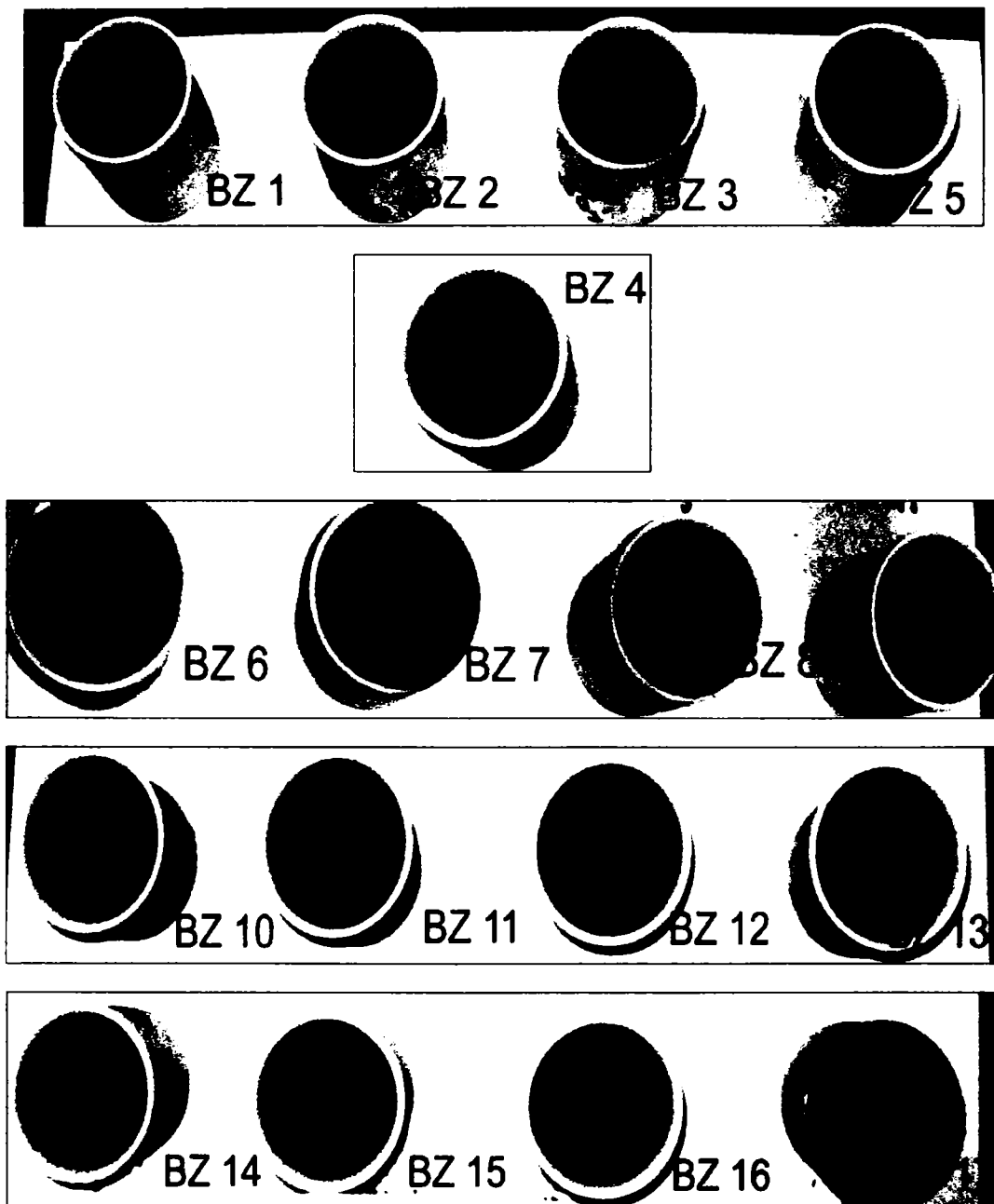


Figura 135. Probe de pigmenți albaștri – stabilirea optimă a mineralizatorilor (BZ 1-BZ 17).

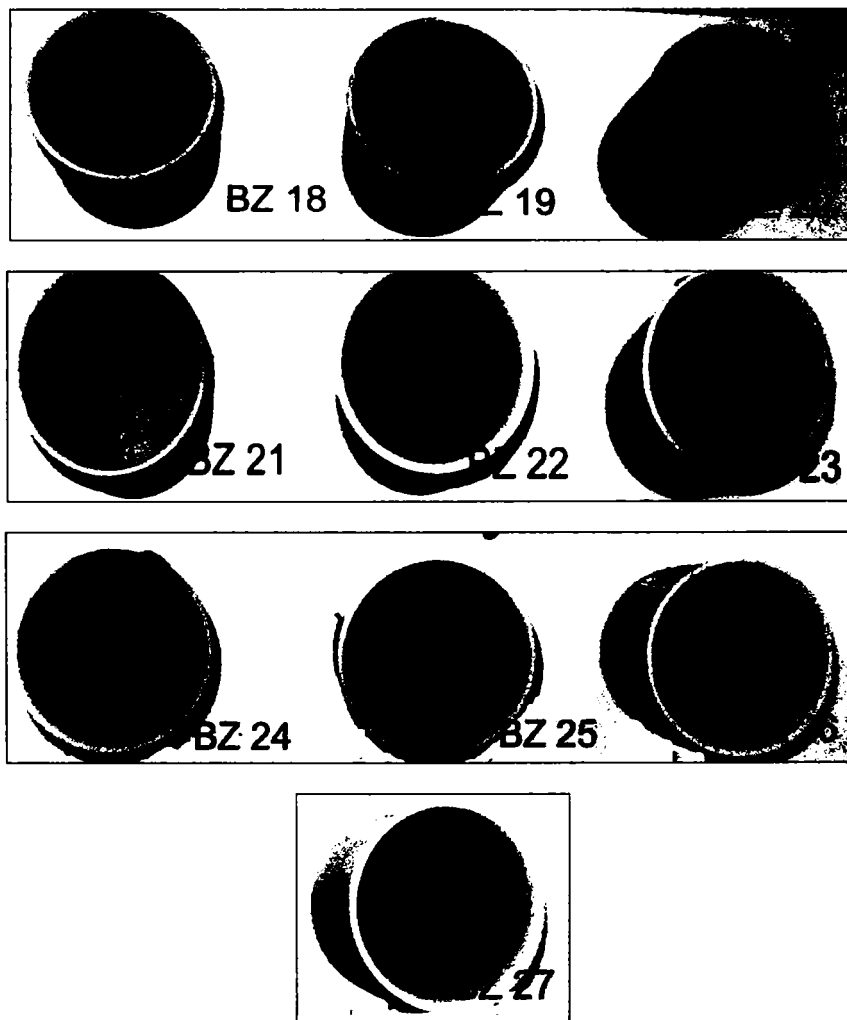


Figura 136. Probe de pigmenti albaștri – stabilirea optimă a mineralizatorilor (BZ 18-BZ 27).

Analizând pigmentii rezultați din toate punctele de vedere se desprind următoarele observații:

- cel mai reușit pigment atât fizic cât și în glazură este cel mineralizat cu NaF (BZ 4).
- aspect fizic apropiat au pigmentii mineralizați cu NaCl (BZ 7), NaNO_3 (BZ 11), KF (BZ 16) dar în glazură nuanța lor este mai puțin intensă decât a pigmentului BZ 4.

În afară de mineralizatorii menționați mai sus NaF, NaCl, NaNO₃ și KF, restul mineralizatorilor testați în seria de probe BZ 1-BZ 27 nu duc la formarea pigmentului albastru pe bază de zircon, așadar:

- culori foarte slabe de albastru se obțin cu: Criolit, Na₂SiF₆, KNO₃, K₂CO₃, Li₂CO₃ și LiOH.
- culori verzi se obțin cu: BaCO₃, (NH₄)₂HPO₄, CaH₂PO₄, CaF₂.
- culori maronii se obțin cu: Borax (5), H₃BO₃, NaNO₂, Na₂S₂O₅, Na₅P₃O₁₀, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄ și PbO.
- culori gri sau nedefinite se obțin cu: Na₂SO₃, Na₂SO₄ și Na₄P₄O₇.

În continuare se va lucra cu combinația NaCl, NaNO₃ și NaF. Se va testa în paralel influența Na₂O.(NH₄)₄.V₁₀O₃₈.4H₂O ca și cromofor (pentru 10 % V₂O₅). Pentru fiecare probă se va verifica efectul acoperit/descoperit pentru a stabili mai bine și corect condițiile de sinteză a acestui pigment. Rezultă seriile BZ 28-33 (V₂O₅) și BZ 34-39 (vanadat).

Tabelul 85. Probe de pigmenți albaștri cu V₂O₅, acoperit - descoperit.

Cod pigment	Mineralizator folosit			Mod de ardere
	NaF (g)	NaCl (g)	NaNO ₃ (g)	
BZ 28	2	2	2	Descoperit
BZ 29	3	3	3	
BZ 30	4	4	4	
BZ 31	2	2	2	Acoperit
BZ 32	3	3	3	
BZ 33	4	4	4	

Tabelul 86. Probe de pigmenți albaștri cu Na₂O.(NH₄)₄.V₁₀O₃₈.4H₂O, acoperit - descoperit

Cod pigment	Mineralizator folosit			Mod de ardere
	NaF (g)	NaCl (g)	NaNO ₃ (g)	
BZ 34	2	2	2	Descoperit
BZ 35	3	3	3	
BZ 36	4	4	4	
BZ 37	2	2	2	Acoperit
BZ 38	3	3	3	
BZ 39	4	4	4	

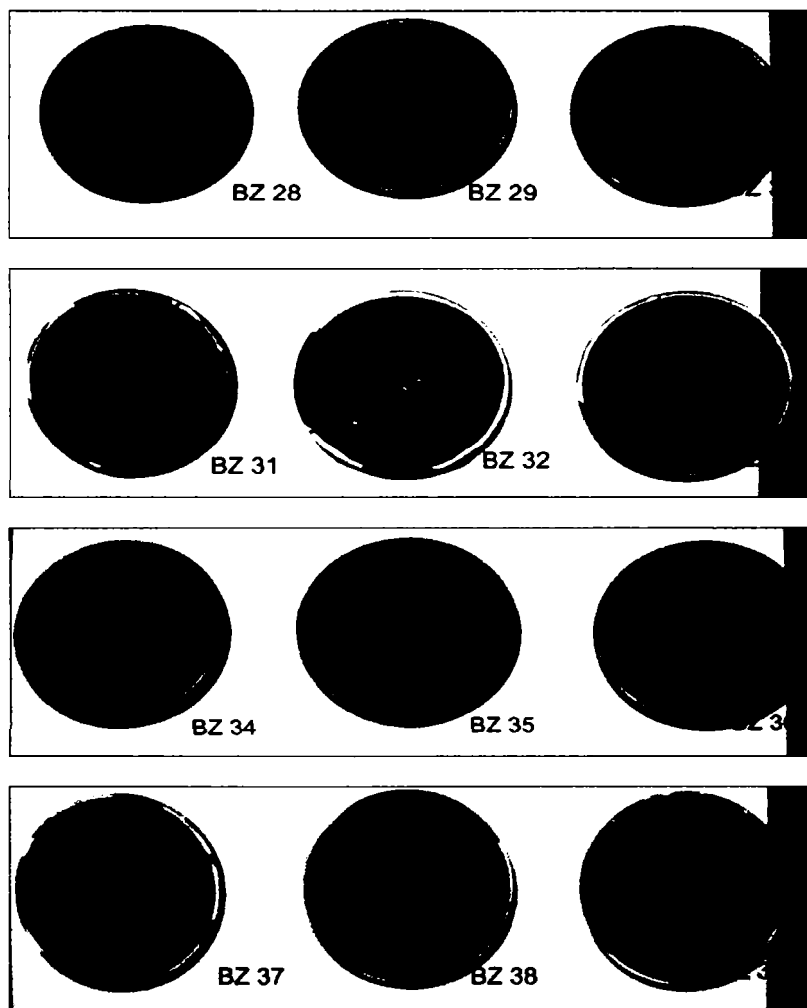


Figura 137. Probe de pigmenți albaștri – stabilirea optimă a mineralizatorilor (BZ 28-BZ 39).

Probele acoperite BZ 31-BZ 33 și BZ 37-BZ 39 în nici un caz nu ies bine. Rezultă culori maronii, verzui sau foarte slab albaștrui lipsite de interes. Dintre probele descoperite BZ 30 și BZ 36 au aspect fizic apropiat (albastru intens) iar în glazură BZ 36 este mai intens. În cazul ambelor serii descoperite combinația de mineralizatori NaCl (4), NaNO_3 (4), KF (4) a dat cele mai bune rezultate.

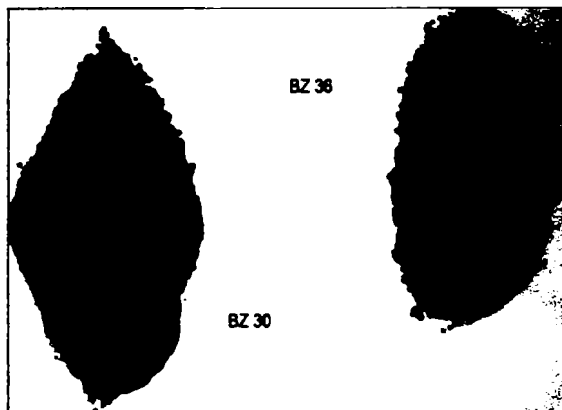


Figura 138. Probe de pigmenți albaștri - comparația BZ 30 - BZ 36.

În continuare s-a verificat influența creșterii mineralizatorilor la max. 7 % fiecare (NaCl, NaNO₃ și NaF) peste structura stabilită de pigment. În același timp s-a testat din nou influența modului de introducere a cromoforului asupra culorii pigmentului în scopul de alege varianta cea mai bună (vanadat sau oxid de vanadiu). Toate probele au fost arse descoperit ținând cont de rezultatele de mai sus. Compoziția de bază a pigmentului s-a ținut constantă.

Tabelul 87. Probe de pigmenți albaștri cu V₂O₅ și Na₂O.(NH₄)₄.V₁₀O₃₈.4H₂O - descoperit.

Cod pigment	Mineralizator folosit			Formă cromofor
	NaF (g)	NaCl (g)	NaNO ₃ (g)	
BZ 40	5	5	5	V ₂ O ₅ (10 % peste)
BZ 41	6	6	6	
BZ 42	7	7	7	
BZ 43	5	5	5	Na ₂ O.(NH ₄) ₄ .V ₁₀ O ₃₈ .4H ₂ O (15 % peste)
BZ 44	6	6	6	
BZ 45	7	7	7	

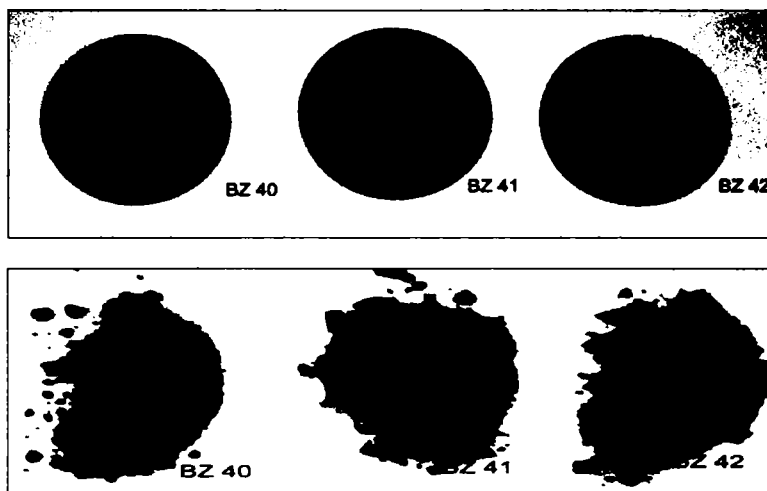


Figura 139. Probe de pigmenți albaștri – seria cu V_2O_5 (10 %) și proporție mai mare de mineralizatori (5-7 %).

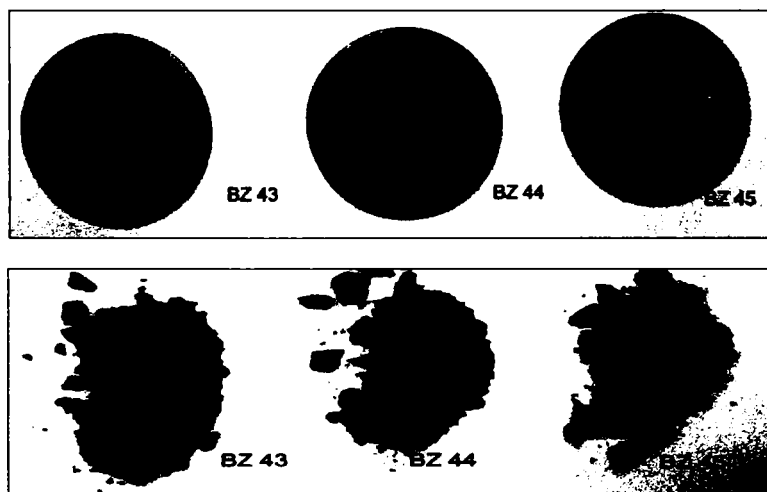


Figura 140. Probe de pigmenți albaștri – seria cu $Na_2O \cdot (NH_4)_4 \cdot V_{10}O_{38} \cdot 4H_2O$ (pentru 10 % V_2O_5) și proporție mai mare de mineralizatori (5-7 %).

Pigmenții rezultați nu depășesc calitativ nivelul pigmentului BZ 36. Creșterea proporției de mineralizatori peste (4-4-4) duce la scăderea puterii de acoperire și slăbirea nuanței de albastru. Și în acest caz, chiar dacă pigmenții sunt apropiați fizic, în glazură cei cu vanadat sunt mai intensi decât omologii săi cu pentaoxid de vanadiu. Se

justifică clar utilizarea $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{NH}_4)_4 \cdot \text{V}_{10}\text{O}_{38} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în loc de V_2O_5 pentru introducerea cromoforului (10%) în rețeaua zirconului.

2.8.3.3. Stabilirea raportului molar $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$ optim pentru compoziția BZ 36

Pentru compoziția BZ 36 în continuare se va stabili raportul molar optim între ZrO_2 și SiO_2 în scopul de a obține nuanță mai intensă de albastru. Rapoartele molare au fost modificate conform tabelului de mai jos. La ZrO_2 nu s-a lucrat cu mai mult de 1,2 molar din cauza considerentelor de preț.

Tabelul 88. Probe de pigmenți albaștri – stabilirea raportului molar $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$ optim pentru compoziția BZ 36.

Cod pigment	Mineralizator folosit			$\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{NH}_4)_4 \cdot \text{V}_{10}\text{O}_{38} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10 % V_2O_5)	Raport molar $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$
	NaF (g)	NaCl (g)	NaNO ₃ (g)		
BZ 46	4	4	4	15	1,2:1
BZ 47	4	4	4	15	1,1:1
BZ 36 (CUNOSCUȚ)	4	4	4	15	1:1
BZ 48	4	4	4	15	1:1,1
BZ 49	4	4	4	15	1:1,2
BZ 50	4	4	4	15	1:1,3
BZ 51	4	4	4	15	1:1,4
BZ 52	4	4	4	15	1:1,5

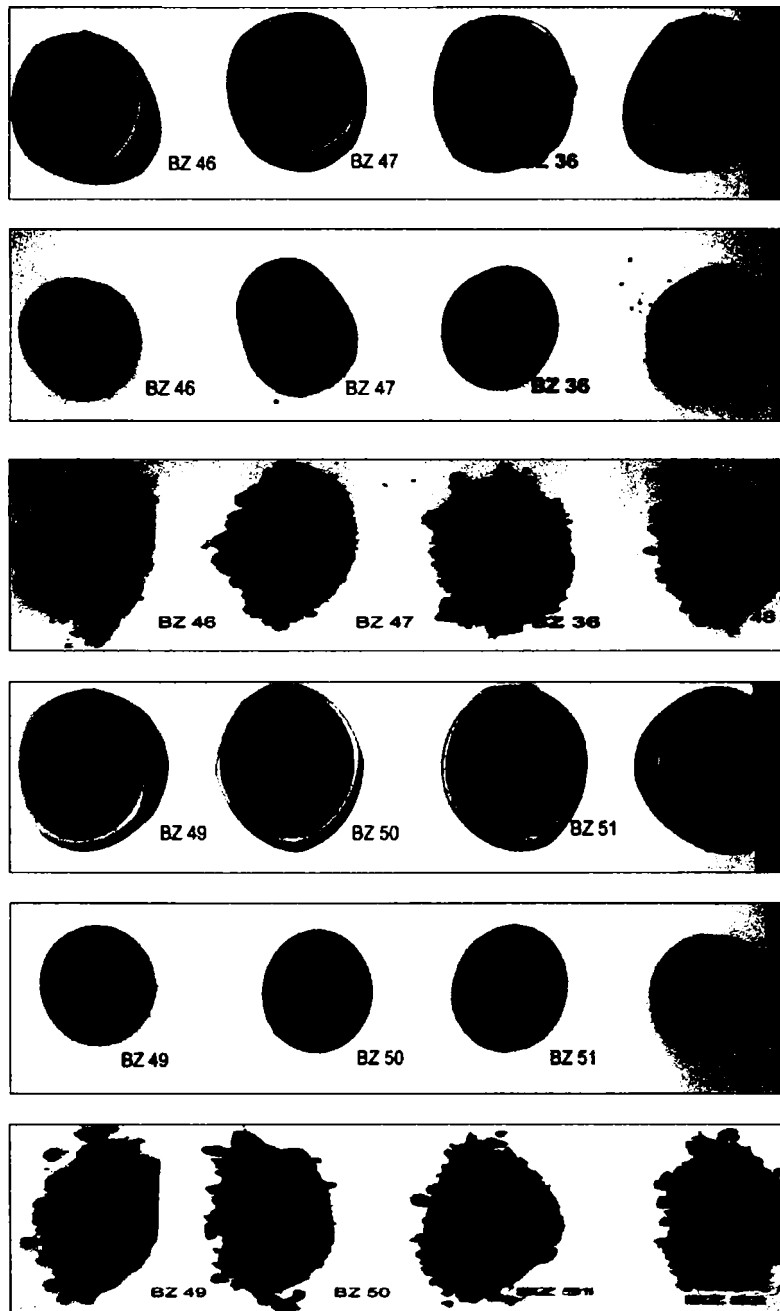


Figura 141. Probe de pigmenți albaștri-stabilirea raportului molar optim.

În glazura de testare BZ 46 a dat cele mai bune rezultate. Este un pigment intens cu o putere mare de acoperire. Totodată la creșterea proporției de zirconiu pigmentul se spală mai ușor și cu mai puține ape de spălare. Excesul de silice slăbește nuanța pigmentului în glazură, apa de spălare fiind puternic opalescentă.



Figura 142. BZ 46 – prima apă de spălare.

2.8.3.4. Influența unor ioni A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , E^{6+} asupra culorii pigmentului

Pentru structura BZ 46 se va studia influența unor ioni în compoziție (3 % adaos în oxid în detrimentul SiO_2/ZrO_2). Rezultă seria de probe BZ 53 – BZ 60.

Tabelul 89. Probe de pigmenți albaștri - influența unor ioni asupra culorii pigmentului.

Cod pigment	Mineralizator folosit			Forma de introducere cromofor $Na_2O \cdot (NH_4)_4 \cdot V_{10}O_{38} \cdot 4H_2O$ (10 % V_2O_5)	Raport molar $ZrO_2:SiO_2$ stabilit	Ion introdus	Compusul prin care a fost introdus (3 % oxid)
	NaF (g)	NaCl (g)	NaNO ₃ (g)				
BZ 53	4	4	4	15	1,2:1	Zn^{2+}	ZnSO ₄
BZ 54	4	4	4	15	1,2:1	Sr^{2+}	SrCO ₃
BZ 55	4	4	4	15	1,2:1	Mg^{2+}	MgO
BZ 56	4	4	4	15	1,2:1	Sb^{3+}	Sb ₂ O ₃
BZ 57	4	4	4	15	1,2:1	Ti^{4+}	H ₂ TiO ₃
BZ 58	4	4	4	15	1,2:1	Sn^{4+}	SnO ₂
BZ 59	4	4	4	15	1,2:1	Ce^{4+}	CeO ₂
BZ 60	4	4	4	15	1,2:1	Mo^{6+}	MoO ₃

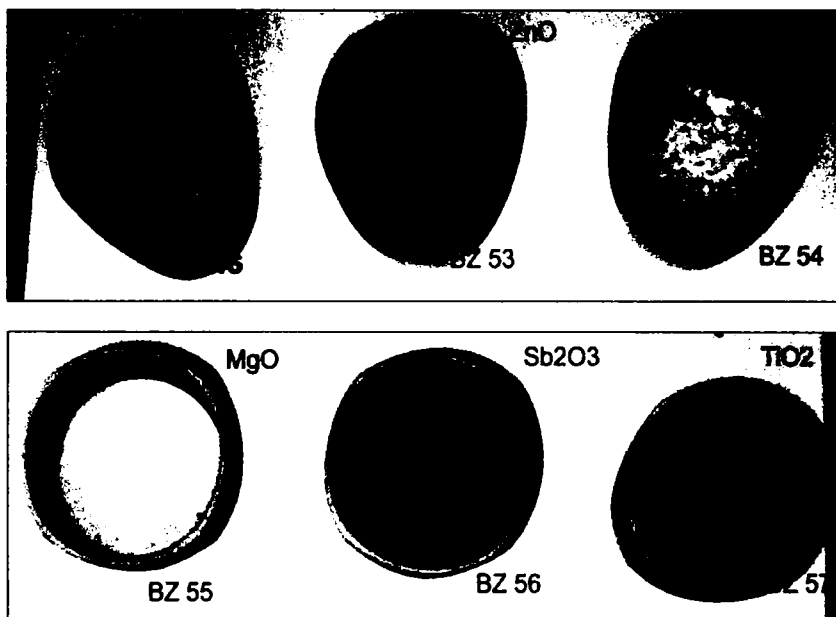


Figura 143. Probe de pigmenți albaștri – influența unor ioni asupra culorii pigmentului (BZ 53 – BZ 57, BZ 46 etalon).

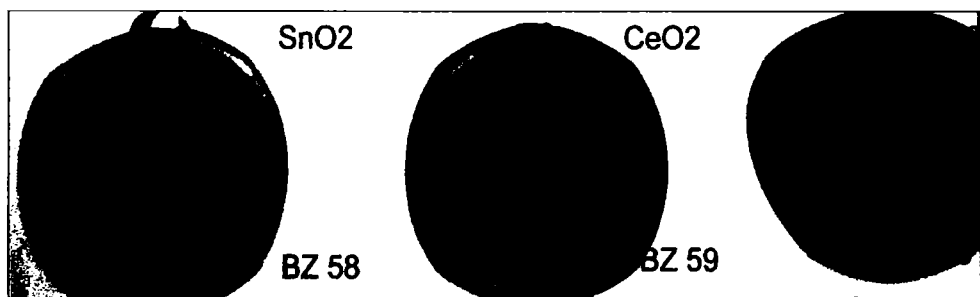


Figura 144. Probe de pigmenți albaștri – influența unor ioni asupra culorii pigmentului (BZ 58 – BZ 60).

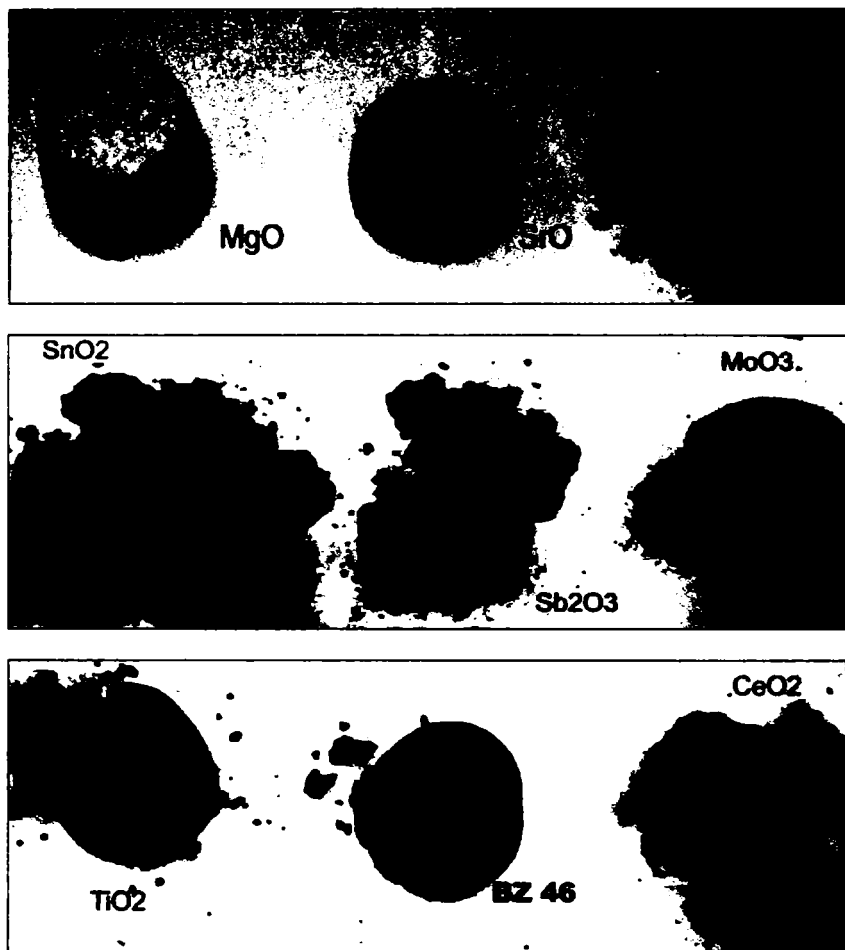


Figura 145. Probe de pigmenți albaștri – influența unor ioni asupra culorii pigmentului (comparații).

În glazură pigmentul BZ 58 (SnO_2) este mai intens decât etalonul fără adaos de ioni (BZ 46). Nu este de neglijat nici influența MoO_3 (BZ 60), ZnO (BZ 53) dar pigmenții sunt neuniformi și mai puțin intensi în glazură, iar apele de spălare sunt puternic colorate în portocaliu. Se vede și pe imagini că Sr^{2+} , Mg^{2+} blochează mecanismele de formare a pigmentului albastru pe bază de zircon.

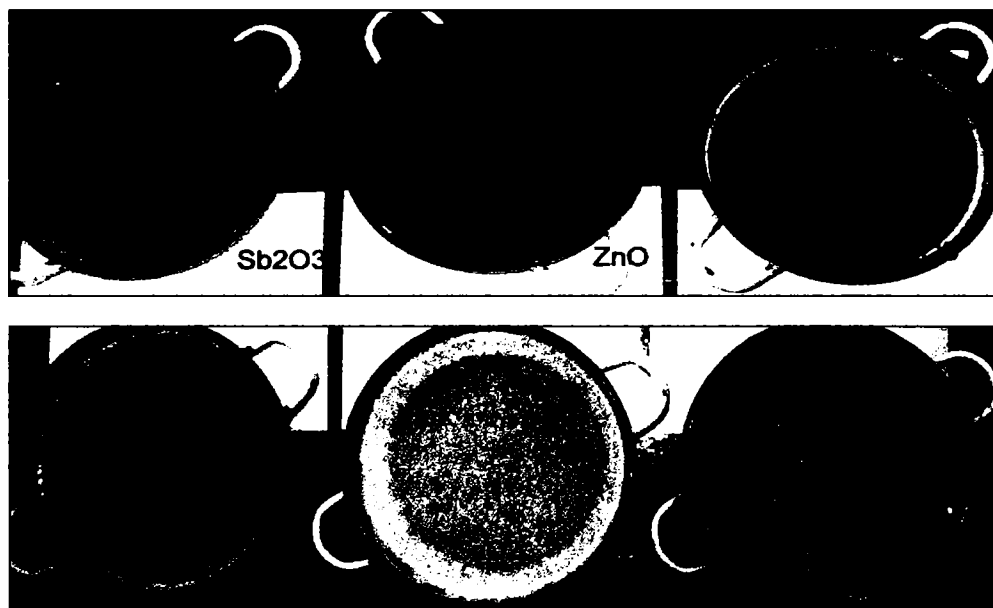


Figura 146. Influența unor ioni asupra culorii pigmentului - prima apă de spălare

În continuare s-a stabilit adaosul optim de SnO_2 la compoziția BZ 58, comparativ cu BZ 46 (fără adaos de ioni).

Tabelul 90. Probe de pigmenți albaștri – stabilirea adaosului optim de SnO_2 .

Cod pigment	Mineralizator folosit			Forma de introducere cromofor	Raport molar $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$ stabilit	SnO_2 introdus (%)
	NaF (g)	NaCl (g)	NaNO_3 (g)	$\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{NH}_4)_4 \cdot \text{V}_{10}\text{O}_{38} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10 % V_2O_5)		
BZ 61	4	4	4	15	1,2:1	1
BZ 58	4	4	4	15	1,2:1	3
BZ 62	4	4	4	15	1,2:1	5
BZ 63	4	4	4	15	1,2:1	7

Conform studiului de mai sus privind adaosul de SnO₂ rezultă următoarele:

- adaosul optim de SnO₂ se situează la max. 1 % (BZ 61).
- la 1 % SnO₂ (BZ 61) pigmentul este intens cu o putere mare de acoperire cu calități superioare față de toți pigmenții studiați în seria BZ 1-BZ 60.
- peste 1 % SnO₂ pigmenții ies mai verzui după calcinare (BZ 62, BZ 63) și cu nuanță mai slabă în glazura de testare.

2.8.3.5. Stabilirea adaosului optim de cromofor pentru compoziția de pigment obținută

Pentru compoziția BZ 61 (1 % SnO₂) s-a mărit proporția de cromofor (la max.30 % V₂O₅ introdus prin vanadat) pentru a vedea limitele compoziționale până în care se formează pigmentul. Au rezultat următoarele probe:

Tabelul 91. Probe de pigmenți albaștri – stabilirea adaosului optim de cromofor în compoziția BZ 61.

Cod pigment	Mineralizator folosit			Forma de introducere cromofor	Raport molar ZrO ₂ :SiO ₂ stabilit	SnO ₂ introdus (%)
	NaF (g)	NaCl (g)	NaNO ₃ (g)	Na ₂ O.(NH ₄) ₄ .V ₁₀ O ₃₈ .4H ₂ O (15-30 %)		
BZ 61	4	4	4	15	1,2:1	1
BZ 64	4	4	4	20	1,2:1	1
BZ 65	4	4	4	25	1,2:1	1
BZ 66	4	4	4	30	1,2:1	1

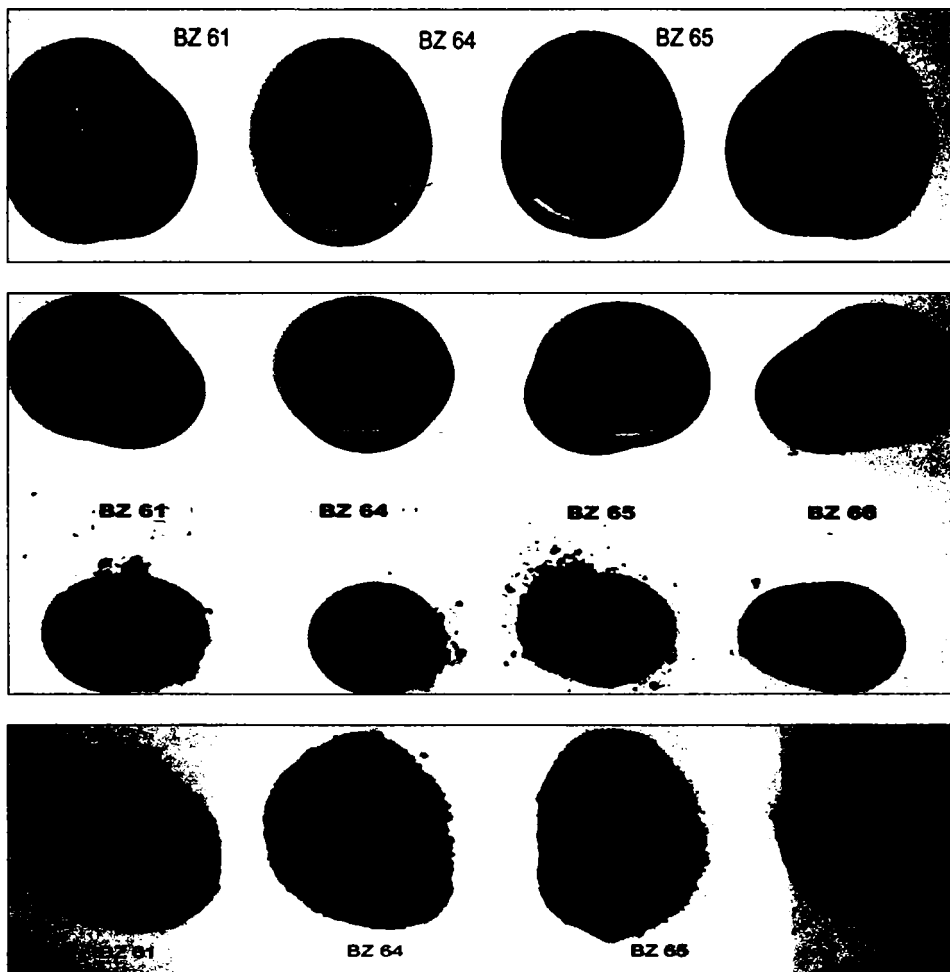


Figura 147. Probe de pigmenți albaștri – stabilirea adaosului optim de cromofor.

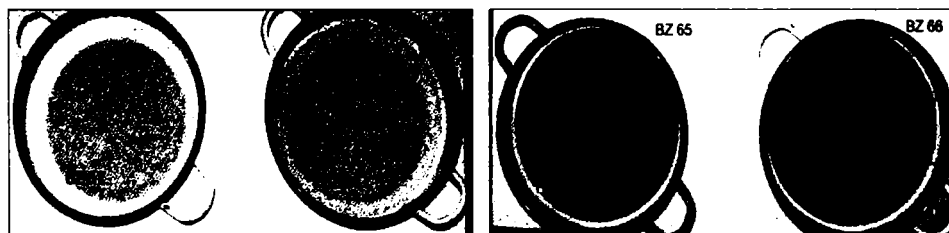


Figura 148. Stabilirea adaosului optim de cromofor - prima apă de spălare.

Probele în glazură arată că BZ 64 este cel mai reușit pigment din toate punctele de vedere. Este superior calitativ față de toți pigmenții studiați din seria BZ 1- BZ 66.



Figura 149. Probe de pigmenți albaștri – pigmentul BZ 64.

2.8.3.6. Stabilirea compoziției finale de pigment albastru după analiza tuturor rezultatelor obținute

Făcând analiza probelor BZ 1-BZ 66 din toate punctele de vedere (aspect fizic, apă de spălare, aspect în glazură) rezultă că pigmentul BZ 64 este cel mai reușit pigment albastru dintre toți pigmenții studiați mai sus. Compoziția pigmentului BZ 64 și condițiile de calcinare sunt prezentate în tabelul de mai jos:

Tabelul 92. Compoziția finală de pigment albastru pe bază de zircon BZ 64.

Materii prime	BZ 64 (g)	BZ 64 (%)	CONDIȚII DE CALCINARE
ZrO ₂	70,6	53,5	950 °C 3 h DESCOPERIT
SiO ₂	28,4	21,5	
Na ₂ O·(NH ₄) ₄ ·V ₁₀ O ₃₈ ·4H ₂ O	20	15,1	
SnO ₂	1,0	0,9	
NaF	4	3	
NaCl	4	3	
NaNO ₃	4	3	
Total	132,0	→ 100,0	

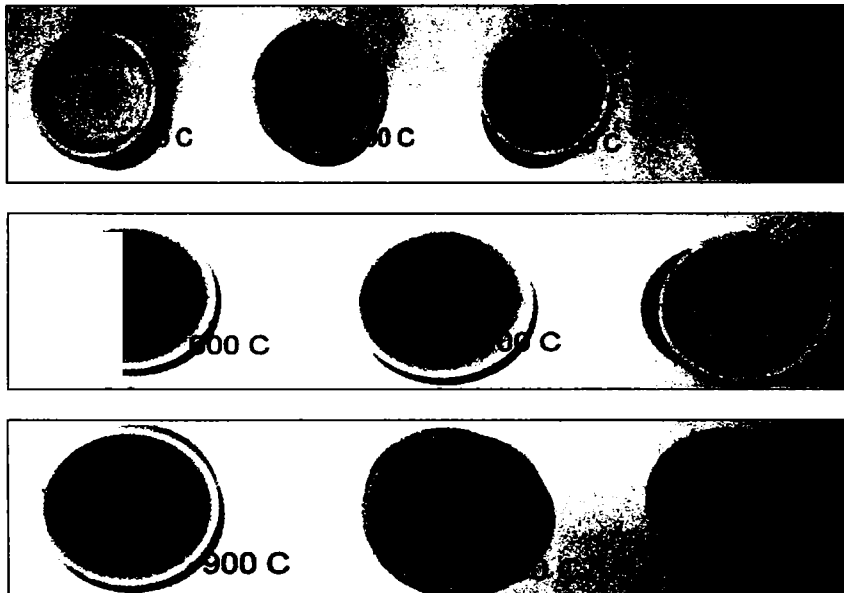
2.8.3.7. Pierderea la calcinare a pigmentului BZ 64

În paralel cu determinarea pierderii la calcinare s-au studiat inclusiv etapele ce se petrec la formarea pigmentului albastru pe bază de zircon. Scopul acestui studiu a fost stabilirea unei diagrame de calcinare care să favorizeze formarea acestui pigment.

Tabelul 93. Pierderea la calcinare a pigmentului albastru **BZ 64**.

Temperatura (°C)	Palier (min.)	Pierderea la calcinare (%)	Culoare amestec
20	-	-	
300	15	2,76	
400	15	4,46	Bej închis
500	15	5,43	Maroniu
600	15	6,07	Maroniu
700	15	6,38	Bej închis
800	15	6,64	
900	15	6,90	Bleu intens
950	180	7,15	Bleu intens
1000	↓ 180	7,20	Bleu intens

Se observă și pe poze că formarea pigmentului implică mai multe etape intermediare. Culoarea albastră apare la aproximativ 900 °C.

**Figura 150.** Probe de pigmenți albaștri – BZ 64 în intervalul 20 -1000 °C.

În cazul acestui pigment (BZ 64) s-a urmărit influența fiecărui mineralizator (12 % adaos fiecare) în parte pentru a înțelege mai bine formarea pigmentului. Comparația s-a făcut în paralel cu compoziția pigmentului BZ 64 (rândul de sus) în intervalul de temperaturi 20 -1000 °C.

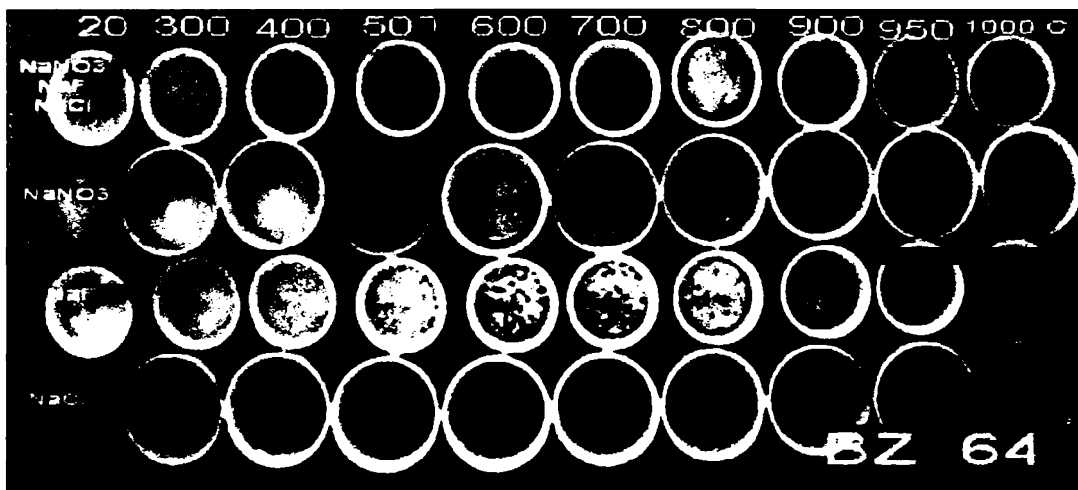


Figura 151. Studiu separat asupra mineralizatorilor pentru compoziția BZ 64 în intervalul 20 -1000 °C.

Concluzionând rezultatele obținute rezultă următoarele:

- acțiunea NaNO_3 asupra formării pigmentului este benefică. Culoarea albastru intens se formează numai în intervalul 950 -1000 °C, la 900 °C pigmentul are încă culoare albastru-verzui.
- sub acțiunea NaF pigmentul se formează bine între 900 -1000 °C. În timpul calcinării apar insulițe maronii pe suprafața amestecului care dispar complet la 950 °C.
- în cazul NaCl se obține un pigment verzui de slabă intensitate. Chiar dacă se întâmplă astfel prezența unei cantități bine stabilite de NaCl este necesară. Se justifică rolul NaCl în ceea ce privește atmosfera de ardere - în sensul forțării V^{4+} de a intra în rețeaua zirconului.

2.8.3.8. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului BZ 64

Analizând pierderile la calcinare și aspectul probelor în intervalul 20 -1000 °C se propune următoarea diagramă de ardere.

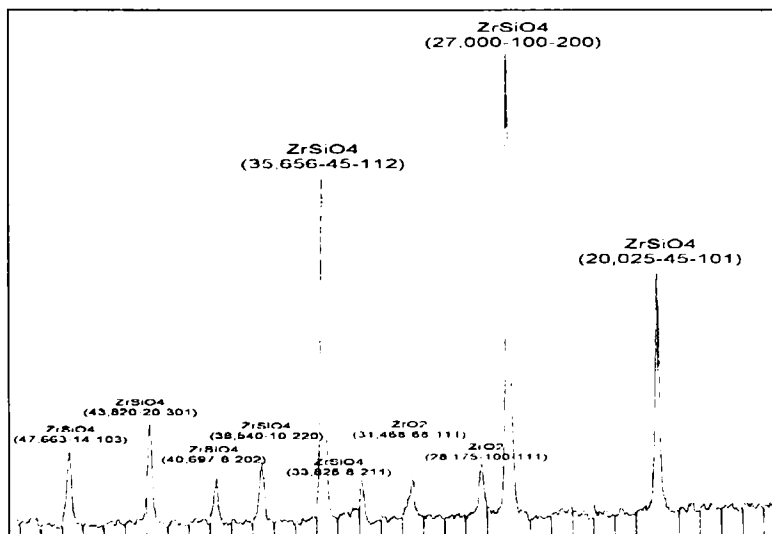
Tabelul 94. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului BZ 64.

Temperatura (°C)	Palier (min.)	Scop palier
100	-	-
200	-	-
300	-	-
400	30	Eliminarea compuşilor volatili din sistem
500	-	-
600	-	-
700	-	-
800	30	Inițierea formării structurii de zircon
900	-	-
950	180	Definitivarea structurii de zircon

2.8.3.9. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului albastru BZ 64

2.8.3.9.1. Analiza structurală prin difracție de raze X

Conform fișei **JCPDS** (06-0266) [138] este evidentă prezența zirconului ($ZrSiO_4$) în compoziția finală de pigment. Se constată un exces de ZrO_2 [139] care era de așteptat la un raport molar de $ZrO_2:SiO_2 = 1,2:1$ stabilit pentru compoziția de bază a pigmentului. Pe spectru sunt trecute în paranteză pentru fiecare maxim de difracție valorile 2θ - Intensitate-plan hkl, θ fiind unghiul de difracție.

**Figura 152.** Spectrul de difracție RX a pigmentului albastru pe bază de zircon BZ 64.

2.8.3.10. Concluzii privind pigmenții albaștri pe bază de zircon

Concluzii privind sinteza pigmenților albaștri pe bază de zircon

Rezultatele obținute în urma unui mare număr de determinări (dintre care sunt prezentate 66 compoziții) au condus la stabilirea compoziției optime pentru obținerea pigmentului albastru cu structură de zircon și mai ales la stabilirea unei asociații de mineralizatori care să favorizeze la maxim substituția $Zr^{4+} \rightarrow V^{4+}$ și să asigure dezvoltarea unei culori albastru-intens. Sintetic, aceste rezultate arată că:

- Cea mai bună combinație de mineralizatori pentru pigmentul studiat s-a dovedit să fie NaF (4%), NaCl (4%) , NaNO₃ (4 %).
- Cei 3 mineralizatori de mai sus au cea mai bună acțiune asupra formării pigmentului dacă se respectă raportul molar $ZrO_2:SiO_2 = 1,2:1$.
- V₂O₅ are rol de cromofor și este indicat să se introducă (10 %) în sistem prin Na₂O.(NH₄)₄.V₁₀O₃₈.4H₂O. În acest caz se obțin pigmenți mai intensi și mai stabili în glazuri.
- Un adaos de max. 1 % SnO₂ la compoziția pigmentului îmbunătățește calitățile acestuia. Crește vizibil puterea de acoperire concomitent cu intensificarea culorii în glazură.
- Pentru o compoziție adecvată (BZ 64) pigmentul se formează bine la 950 °C/3 ore palier, este omogen și este stabil în glazuri. Condițiile de ardere pot diferi în funcție de tipul și construcția cuptorului și de cantitatea de pigment calcinată.
- Acest pigment trebuie calcinat descoperit, dar rolul NaCl în compoziție este majoră asigurând o atmosferă care favorizează substituția Zr^{4+} cu V^{4+} în structura zirconului.

Deși pigmenții albaștri cu structură de zircon sunt intens studiați, rezultatele obținute în cadrul tezei aduc noutăți în privința naturii și proporției mineralizatorilor, care se regăsesc în calitatea pigmenților obținuți.

2.8.3.11. Domenii de utilizare a pigmenților albaștri pe bază de zircon

Acești pigmenți practic nu au restricții, ei se pot utiliza în toate ramurile industriei ceramice pentru colorare. Ei pot colora coloranți de toate tipurile, glazuri, angobe și chiar mase ceramice dacă se dorește. În general sunt stabili, se pot utiliza în toate tipurile de glazuri (transparent, opac, mat). În glazurile plumbice cu peste 50 % PbO nu se dizolvă iar intensitatea lor se poate măria cu un adaos de 1-2 % ZrO₂ la glazură. Ei se pot combina bine cu pigmenții galbeni pe bază de zircon sau cu alți pigmenți ceramici. Totuși pigmenții albaștri pe bază de zircon sunt folosiți mai frecvent la următoarele produse ceramice :

- obiecte sanitare pentru glazuri pastel.
- produse din faianță de menaj.
- la decorarea plăcilor de faianță și gresie.
- la produse din vitrus.

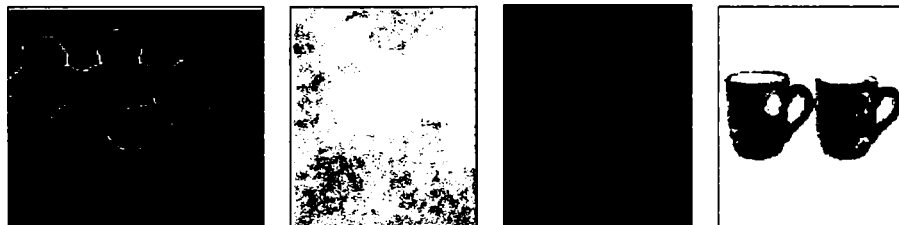


Figura 153. Produse ceramice colorate cu pigmenti albaștri pe bază de zircon singuri sau în combinație cu alți pigmenti [140,141].

2.8.4. PIGMENȚI GALBENI PE BAZĂ DE ZIRCON

2.8.4.1. Raportul molar $ZrO_2:SiO_2$ inițial

Până la stabilirea raportului molar $ZrO_2:SiO_2$ optim s-a lucrat cu compoziția teoretică de zircon $ZrO_2:SiO_2=1:1$. Gravimetric acest raport molar înseamnă aproximativ 67 % ZrO_2 și 33 % SiO_2 . Cromoforul (Pr_6O_{11} -7 %) și mineralizatorii (5 %) s-au adăugat peste compoziția teoretică de zircon. Adaosul de 7 % cromofor s-a stabilit pe baza unor rezultate anterioare.

2.8.4.2. Stabilirea adaosului optim de mineralizatori pentru raportul molar inițial $ZrO_2:SiO_2=1:1$

S-au obținut 27 de rețete de pigment (cu 26 tipuri de mineralizatori și 1 probă martor fără mineralizare) notate cu GZ 1-GZ 27. Drept mineralizatori s-au utilizat diferite săruri sau alți compuși anorganici de bază: fluoruri, fluorosilicați și fluoroalumiinați, azotați, sulfați, carbonați, compuși ai borului și a plumbului, fosfați. Așadar 5 % mineralizator și 7 % Pr_6O_{11} a fost adăugat peste compoziția teoretică de zircon.

Tabelul 95. Săruri și alți compuși folosiți la mineralizarea pigmentului galben pe bază de zircon.

Cod Pigment	Mineralizator folosit	Cod pigment	Mineralizator folosit
GZ 1	-	GZ 15	NaH_2PO_4
GZ 2	Borax (5)	GZ 16	KF
GZ 3	H_3BO_3	GZ 17	KCl
GZ 4	NaF	GZ 18	KNO_3
GZ 5	Criolit	GZ 19	K_2CO_3
GZ 6	Na_2SiF_6	GZ 20	Li_2CO_3
GZ 7	NaCl	GZ 21	LiOH
GZ 8	Na_2SO_3	GZ 22	$BaCO_3$
GZ 9	Na_2SO_4	GZ 23	PbO
GZ 10	$NaNO_2$	GZ 24	$Na_4P_2O_7$
GZ 11	$NaNO_3$	GZ 25	$(NH_4)_2HPO_4$
GZ 12	$Na_2S_2O_5$	GZ 26	CaH_2PO_4
GZ 13	$Na_5P_3O_{10}$	GZ 27	$CaCl_2$
GZ 14	Na_2HPO_4		

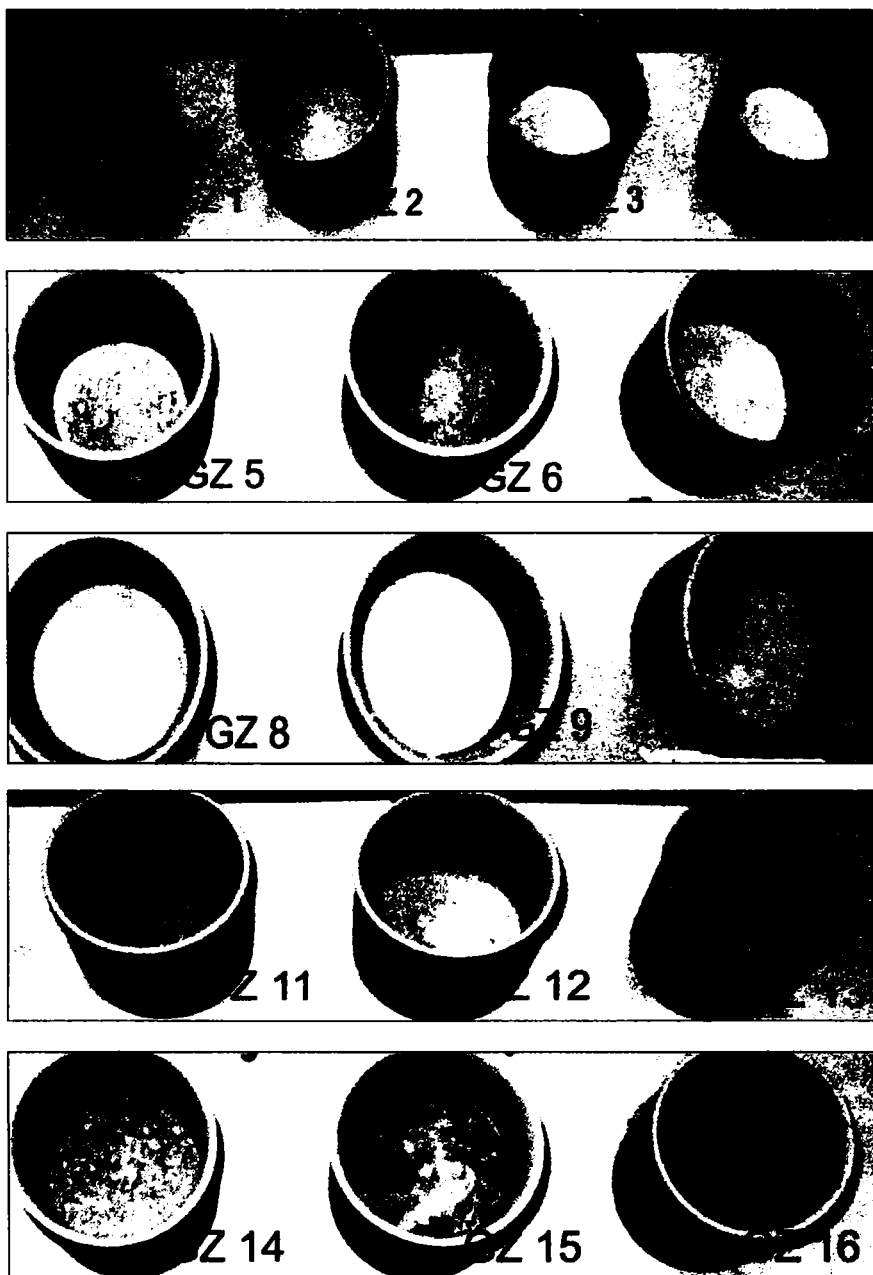


Figura 154. Probe de pigmenți galbeni – stabilirea optimă a mineralizatorilor (GZ 1-GZ 16).

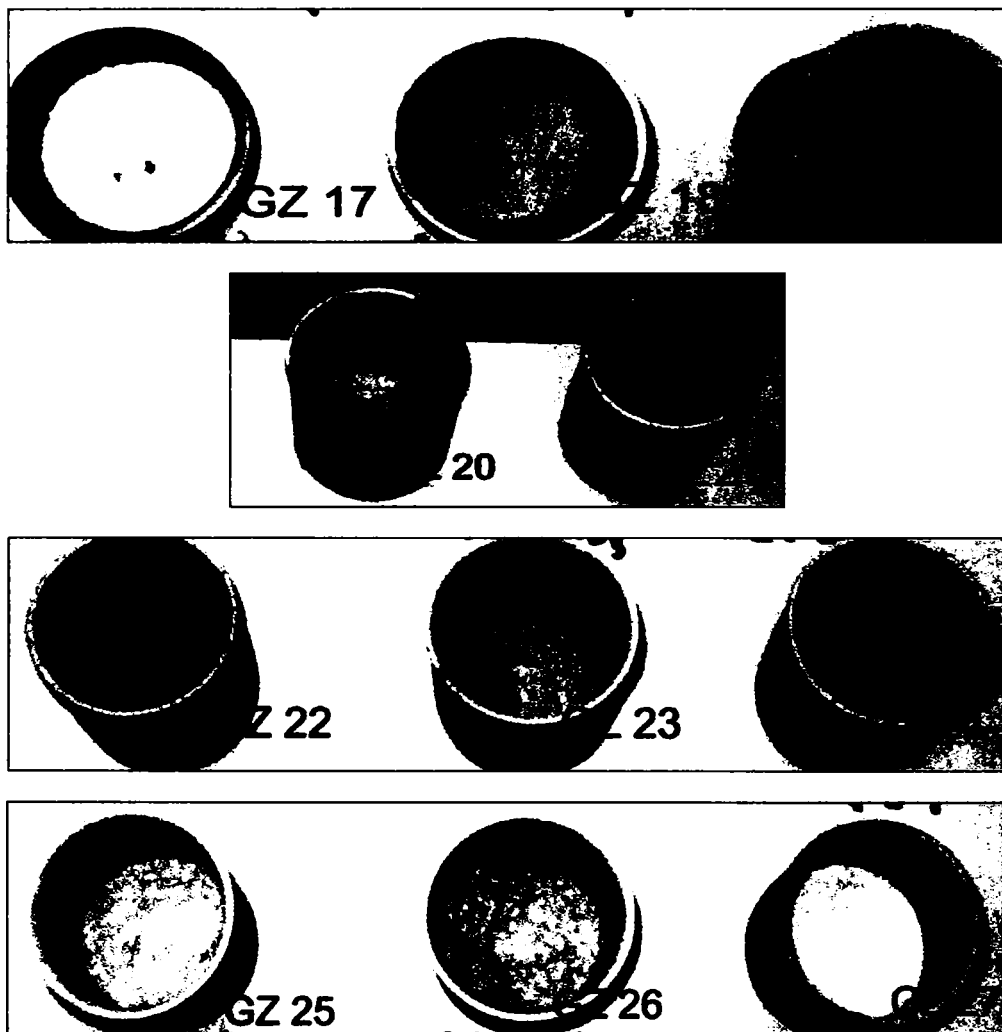


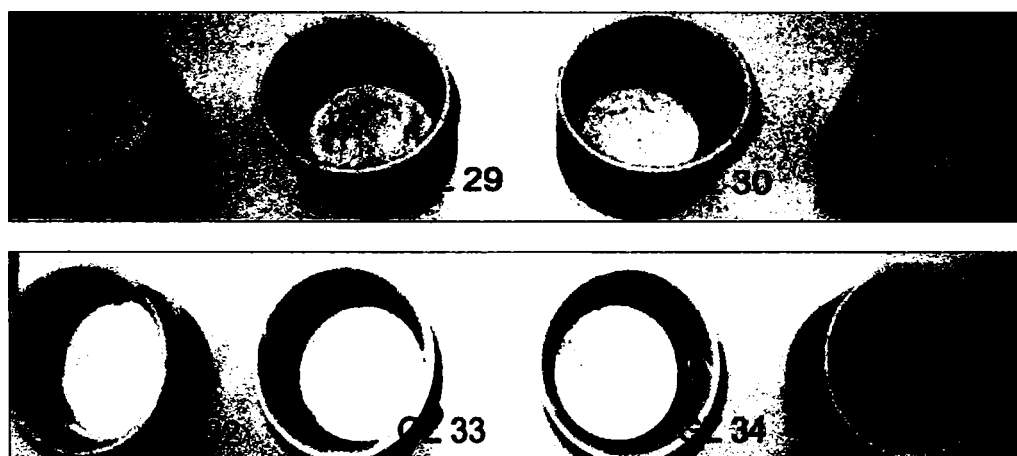
Figura 155. Probe de pigmenți galbeni – stabilirea optimă a mineralizatorilor (GZ 17-GZ 27).

După cum se vede și pe imagini este evidentă acțiunea pozitivă a criolitului (GZ 5), fluorosilicatului de sodiu (GZ 6) și a compușilor cu litiu (GZ 20, GZ 21). În glazura de testare însă pigmenții GZ 20 și GZ 21 nu sunt intensi și au putere mai slabă de acoperire. În schimb GZ 5 și GZ 6 sunt foarte reușiți din toate punctele de vedere.

În probele GZ 28-GZ 35 s-au încercat diferite proporții de criolit și fluorosilicat (2-8 %) rezultând compozițiile de mai jos. Raportul molar inițial dintre componente ($ZrO_2:SiO_2=1:1$) și adaosul de cromofor (Pr_6O_{11} -7 %) s-a ținut constant.

Tabelul 96. Probe de pigmenti galbeni – stabilirea adaosului optim de Criolit și Na_2SiF_6 .

Cod pigment	Mineralizator folosit	
	Criolit (g)	Na_2SiF_6 (g)
GZ 28	2	-
GZ 29	4	-
GZ 30	6	-
GZ 31	8	-
GZ 32	-	2
GZ 33	-	4
GZ 34	-	6
GZ 35	-	8

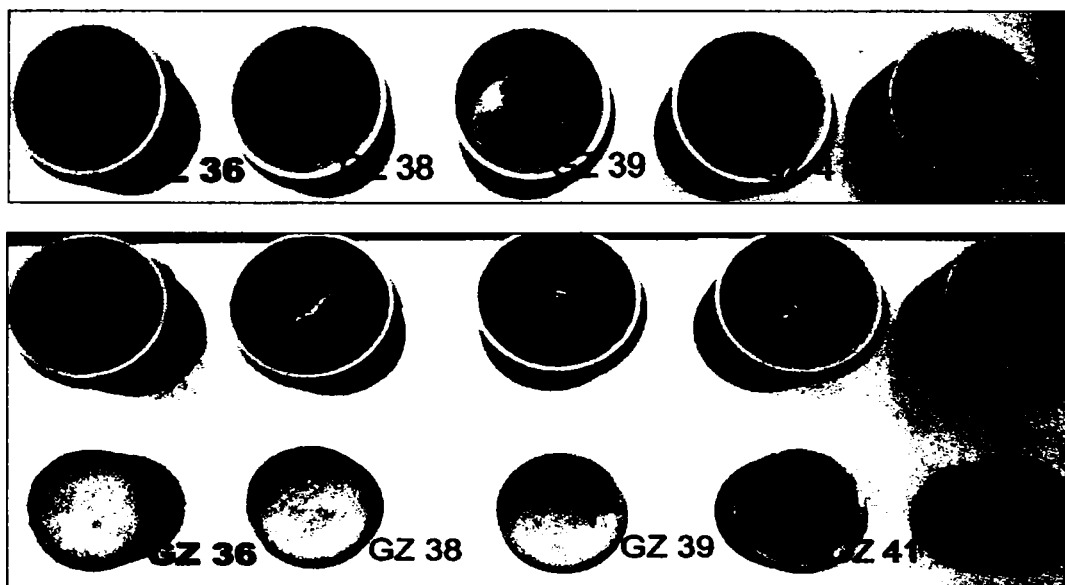
**Figura 156.** Probe de pigmenti galbeni mineralizați cu criolit (GZ 28-31) și fluorosilicat de sodiu (GZ 32-35).

Se vede și pe imagine că pigmentii prezintă crustă albă pe suprafață (în afară de GZ 35) specifică pigmentilor galbeni pe bază de zircon. După îndepărtarea crustei, procesarea și testarea pigmentilor după modul de lucru prezentat rezultă 2 pigmenti destul intensi în glazură (GZ 29-GZ 33) dar inferioare calitativ față de cele inițiale (GZ 5-GZ 6).

Desigur pentru a stabili clar optimul de mineralizatori pentru pigmentii galbeni pe bază de zircon s-au făcut probe cu combinația criolit-fluorosilicat (max.8 %). Pentru a reduce la minim volatilizarea Pr_6O_{11} și formarea crustei albe pe suprafață, probele ce urmează se vor acoperi cu plăci ceramice în timpul calcinării.

Tabelul 97. Probe de pigmenți galbeni – stabilirea adaosului optim de Criolit și Na_2SiF_6 .

Cod pigment	Mineralizator folosit	
	Criolit (g)	Na_2SiF_6 (g)
GZ 36	1	4
GZ 37	2	3
GZ 38	3	2
GZ 39	4	1
GZ 40	1	1
GZ 41	2	2
GZ 42	3	3
GZ 43	4	4

**Figura 157.** Probe de pigmenți galbeni – stabilirea raportului adaosului optim de Criolit și Na_2SiF_6 .

În afară de GZ 37 și GZ 42 unde s-au constatat neomogenități, restul pigmenților sunt intensi în glazura de testare. Ca și compoziție de bază pentru probele ce urmează s-a ales pigmentul GZ 41 datorită unei puteri mari de colorare și nuanței slab portocalie dorită mai mult pe piață.

De reținut este faptul că pigmentul GZ 43 este galben-verzui în glazură cu putere mai slabă de acoperire.

2.8.4.3. Stabilirea raportului molar $ZrO_2:SiO_2$ optim pentru compoziția GZ 41

Pornind de la GZ 41 se va stabili raportul molar optim de $ZrO_2:SiO_2$, ținând restul compoziției constantă. Din considerente de preț se evită excesele mari de zirconiu.

Tabelul 98. Probe de pigmenți galbeni – stabilirea raportului molar $ZrO_2:SiO_2$ optim pentru compoziția GZ 41.

Cod pigment	Mineralizator folosit		CROMOFOR Pr_6O_{11} (g)	Raport molar $ZrO_2:SiO_2$
	Criolit (g)	Na_2SiF_6 (g)		
GZ 44	2	2	7	1,2:1
GZ 45	2	2	7	1,1:1
GZ 41 (CUNSOCUT)	2	2	7	1:1
GZ 46	2	2	7	1:1,1
GZ 47	2	2	7	1:1,2
GZ 48	2	2	7	1:1,3
GZ 49	2	2	7	1:1,4
GZ 50	2	2	7	1:1,5

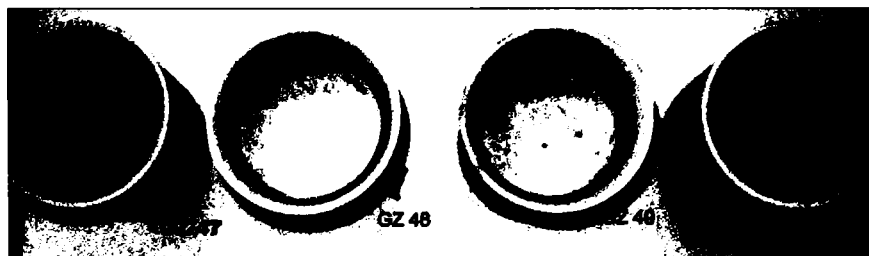
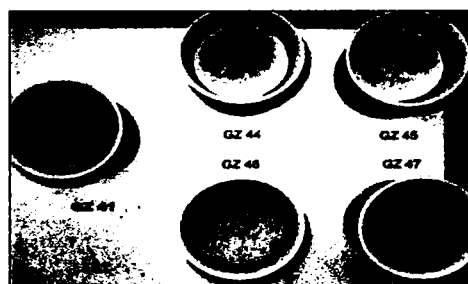


Figura 158. Probe de pigmenți galbeni – stabilirea raportului molar $ZrO_2:SiO_2$ optim.

După concluzionarea probelor se desprind următoarele observații:

- au rezultat doi pigmenți reușiți din punct de vedere tehnic: GZ 45 (mic exces ZrO_2), GZ 50 (exces mare de SiO_2).
- GZ 45 prezintă o ușoară crustă după calcinare, în schimb GZ 50 este uniform și intens în toată masa.
- în general se constată că excesul de ZrO_2 generează culoare galbenă cu tentă portocalie, iar excesul de silice generează culoare galbenă cu tentă lămâi sau slab portocalie (GZ 50).
- luând în considerare toate aspectele (piață, preț, materii prime, etc) probele care urmează se vor face pe structura GZ 50.

2.8.4.4. Influența unor ioni A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , E^{6+} asupra culorii pigmentului GZ 50

Adaosul de oxid este 0,5 % peste compoziția de pigment GZ 50. Sărurile s-au adăugat în funcție de conținutul de oxid.

Tabelul 99. Probe de pigmenți galbeni – influența unor ioni asupra culorii pigmentului.

Cod pigment	Mineralizator folosit		Cromofor Pr_6O_{11} (g)	Raport molar $ZrO_2:SiO_2$ stabilizat	Ion introdus	Compusul prin care a fost introdus (0,5 % oxid)
	Criolit (g)	Na_2SiF_6 (g)				
GZ 51	2	2	7	1:1,5	Zn^{2+}	$ZnSO_4$
GZ 52	2	2	7	1:1,5	Sr^{2+}	$SrCO_3$
GZ 53	2	2	7	1:1,5	Cu^{2+}	CuO
GZ 54	2	2	7	1:1,5	Ni^{2+}	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
GZ 55	2	2	7	1:1,5	$Mn^{2,3+}$	Mn_3O_4
GZ 56	2	2	7	1:1,5	Fe^{3+}	$FeO(OH)$
GZ 57	2	2	7	1:1,5	Cr^{3+}	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$
GZ 58	2	2	7	1:1,5	Sb^{3+}	Sb_2O_3
GZ 59	2	2	7	1:1,5	Bi^{3+}	Bi_2O_3
GZ 60	2	2	7	1:1,5	Sn^{4+}	SnO_2
GZ 61	2	2	7	1:1,5	Ti^{4+}	H_2TiO_3
GZ 62	2	2	7	1:1,5	Ce^{4+}	CeO_2
GZ 63	2	2	7	1:1,5	Mo^{6+}	MoO_3
GZ 64	2	2	7	1:1,5	W^{3+}	WO_3
GZ 65	2	2	7	1:1,5	S	Sulf coloidal

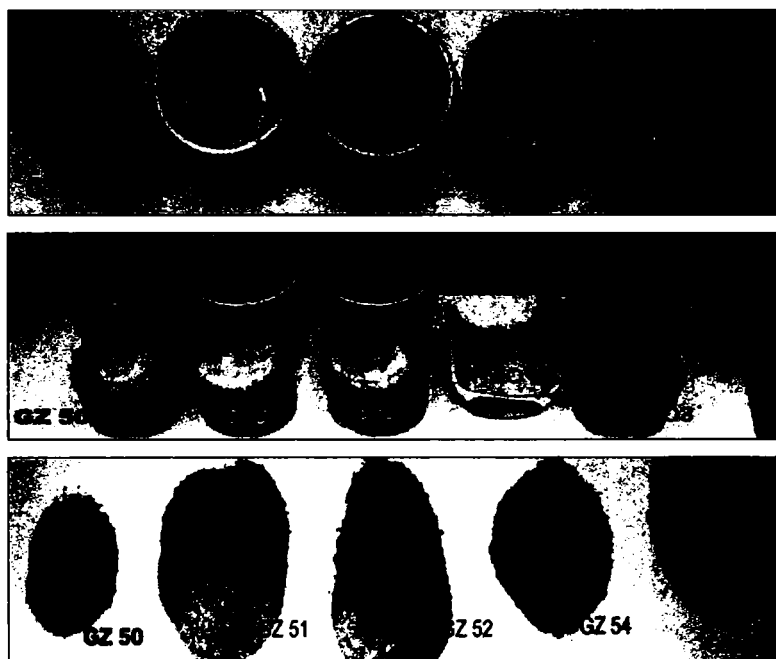


Figura 159. Influența unor ioni asupra culorii pigmentului – seria de probe cu ZnO, SrO, NiO și Fe_2O_3 în compoziție.

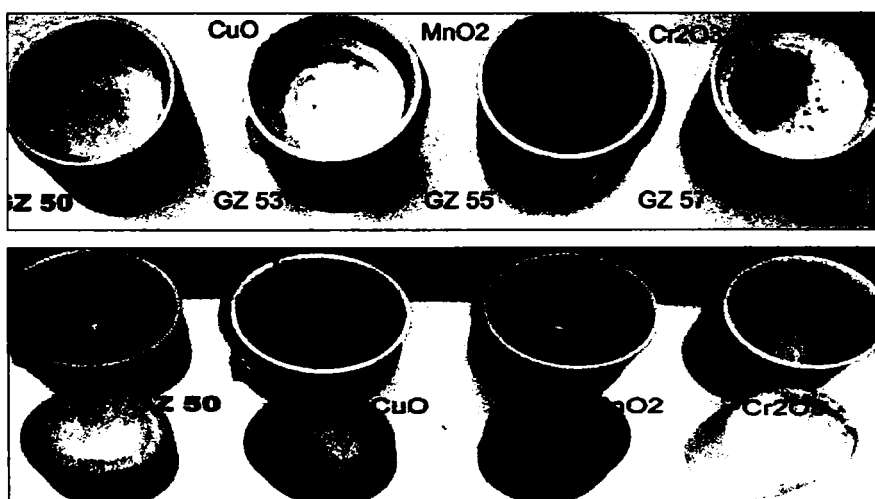


Figura 160. Influența unor ioni asupra culorii pigmentului – seria de probe cu CuO, MnO_2 și Cr_2O_3 în compoziție.

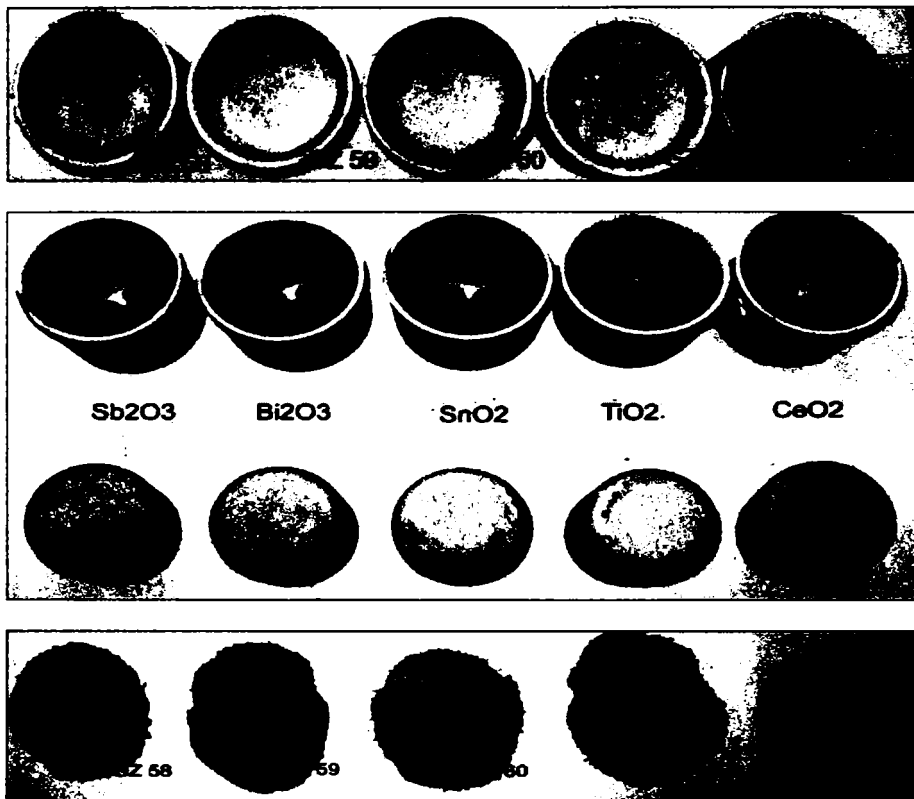


Figura 161. Influența unor ioni asupra culorii pigmentului - seria de probe cu Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 și CeO_2 în compoziție.

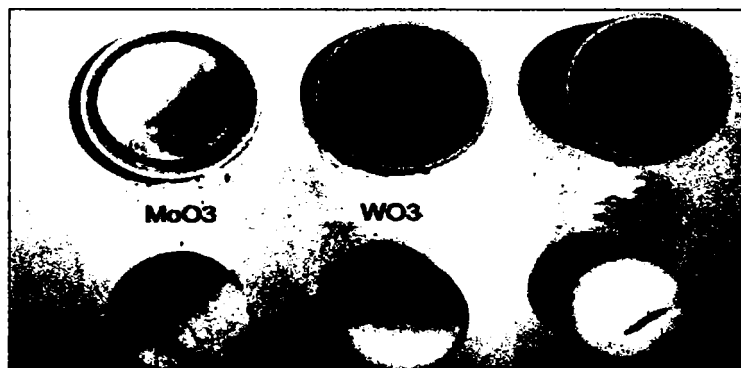


Figura 162. Influența unor ioni asupra culorii pigmentului - seria de probe cu MoO_3 , WO_3 și S în compoziție.

Din punct de vedere fizic s-au obținut 4 pigmenti cu tentă portocalie (nuața dorită mai mult pe piață) GZ 52 (SrCO_3), GZ 56 ($\text{FeO}(\text{OH})$), GZ 60 (SnO_2), GZ 62 (CeO_2). În glazură însă nuața portocalie persistă numai la GZ 56 ($\text{FeO}(\text{OH})$), la ceilalți pigmenti nuața se transformă în galben-lămâi. La câțiva ioni testați s-a observat o influență negativă asupra culorii sau formării pigmentului galben, așadar:

- pigmentul cu CuO (GZ 53) este verzui și se dizolvă în glazură.
- Mn_3O_4 (GZ 55) generează culoare maro.
- cromul (GZ 57), molibdenul (GZ 63) și sulful (GZ 65) blochează mecanismul de formare a pigmentului.
- pigmentul cu WO_3 este galben-portocaliu dar la uscare formează crustă și se dizolvă în glazură (GZ 64).

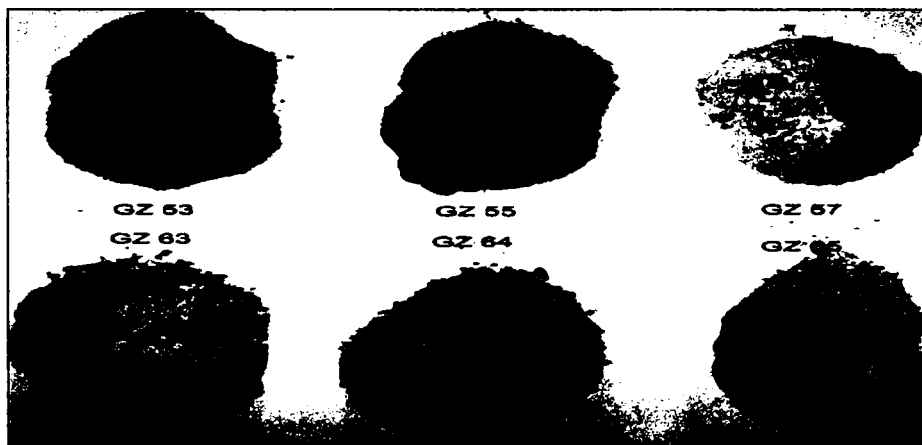


Figura 163. Influența unor ioni asupra culorii pigmentului – pigmenti neomogeni și parțial formați.

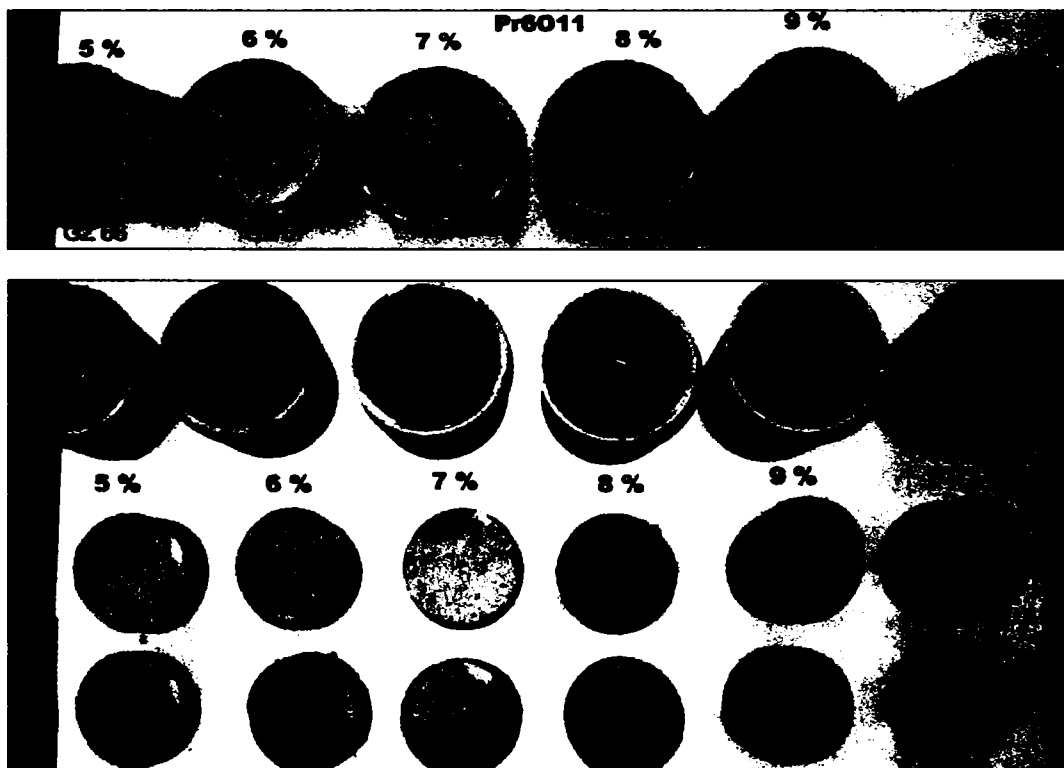
În continuare s-a testat adaosul optim de Pr_6O_{11} considerând de bază compoziția GZ 56, cea mai reușită din seria GZ 1-GZ 65.

2.8.4.5. Stabilirea adaosului optim de Pr_6O_{11} în compoziția GZ 56

În afară de 7 % Pr_6O_{11} (GZ 56), s-a testat 5,6,8,9,10 % Pr_6O_{11} în compoziție pentru a vedea mai bine modul în care se modifică nuața pigmentului.

Tabelul 100. Probe de pigmenți galbeni - stabilirea adaosului optim de Pr_6O_{11} .

Cod pigment	Mineralizator folosit		Cromofor Pr_6O_{11} (g)	Raport molar $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$ stabilit	Ion introdus	Compusul prin care a fost introdus (0,5 % oxid)
	Criolit (g)	Na_2SiF_6 (g)				
GZ 66	2	2	5	1:1,5	Fe^{3+}	$\text{FeO}(\text{OH})$
GZ 67	2	2	6	1:1,5	Fe^{3+}	$\text{FeO}(\text{OH})$
GZ 56	2	2	7	1:1,5	Fe^{3+}	$\text{FeO}(\text{OH})$
GZ 68	2	2	8	1:1,5	Fe^{3+}	$\text{FeO}(\text{OH})$
GZ 69	2	2	9	1:1,5	Fe^{3+}	$\text{FeO}(\text{OH})$
GZ 70	2	2	10	1:1,5	Fe^{3+}	$\text{FeO}(\text{OH})$

**Figura 164.** Probe de pigmenți galbeni - stabilirea adaosului optim de Pr_6O_{11} .

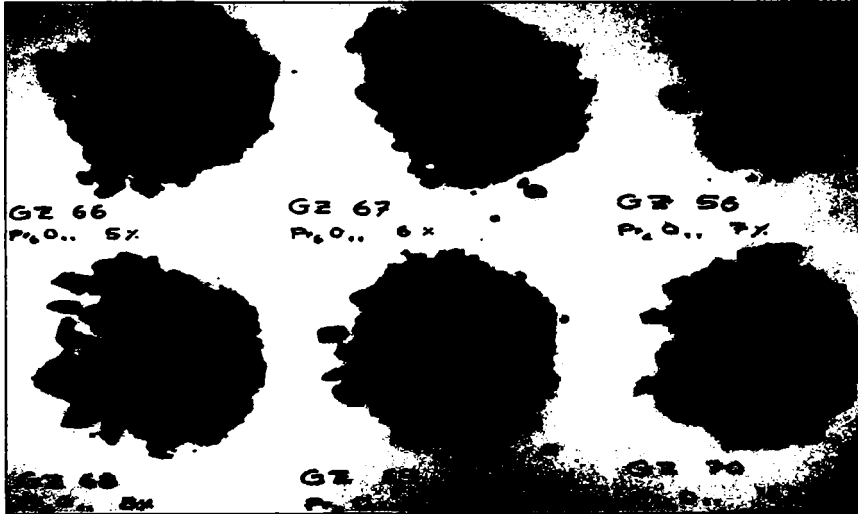


Figura 165. Probe de pigmenți galbeni – stabilirea adaosului optim de Pr_6O_{11} .

După examinarea probelor de mai sus se desprind următoarele:

- în general creșterea adaosului de Pr_6O_{11} generează nuanțe portocalii.
- optimul este la 7-8 % Pr_6O_{11} dar trebuie avut în vedere inclusiv prețul pigmentului.
- GZ 56, GZ 68, GZ 69, GZ 70 sunt pigmenți reușiți, GZ 70 având nuanța cea mai portocalie în glazură.

2.8.4.6. Stabilirea compoziției finale de pigment galben după analiza tuturor rezultatelor obținute

Luând în considerare toate rezultatele din seria GZ 1 - GZ 70 s-a ales 3 compoziții de pigment galben fiecare reprezentând o altă nuanță, așadar :

- pentru nuanțele galben deschis: **GZ 50**
- pentru galben mijlociu: **GZ 56**
- pentru galben cu nuanță portocalie: **GZ 70**

Tabelul 101. Compoziții finale de pigmenți galbeni pe bază de zircon.

Materii prime pentru 100 g pigment	PIGMENTI GALBENI PE BAZĂ DE ZIRCON			CONDIȚII DE CALCINARE
	GZ 50 GALBEN LĂMÂI (g)	GZ 56 GALBEN MIJLOCIU (g)	GZ 70 GALBEN PORTOCALIU (g)	
ZrO ₂	57,8	57,8	57,8	950 °C 3 h ACOPERIT
SiO ₂	42,2	42,2	42,2	
Pr ₆ O ₁₁	7,0	7,0	10,0	
FeO(OH)	-	0,56	0,56	
Criolit	2	2	2	
Na ₂ SiF ₆	2	2	2	
TOTAL	111,0	111,56	114,56	

Tabelul 102. Compoziții finale de pigmenți galbeni pe bază de zircon calculate în procente.

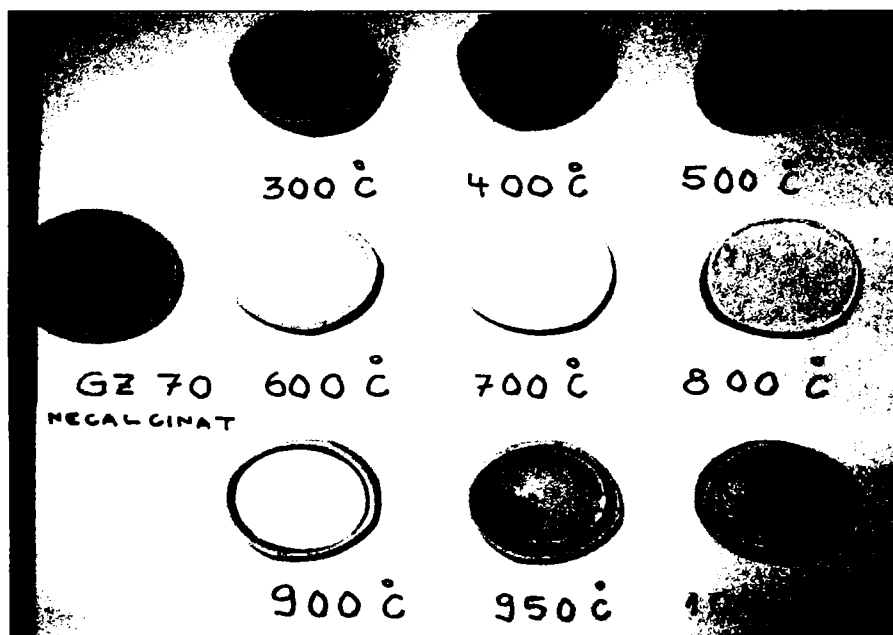
Materii prime pentru 100 g pigment	PIGMENTI GALBENI PE BAZĂ DE ZIRCON			CONDIȚII DE CALCINARE
	GZ 50 GALBEN LĂMÂI (%)	GZ 56 GALBEN MIJLOCIU (%)	GZ 70 GALBEN PORTOCALIU (%)	
ZrO ₂	52,0	51,8	50,5	950 °C 3 h ACOPERIT
SiO ₂	38,1	37,8	36,9	
Pr ₆ O ₁₁	6,3	6,3	8,7	
FeO(OH)	-	0,50	0,50	
Criolit	1,8	1,8	1,7	
Na ₂ SiF ₆	1,8	1,8	1,7	
TOTAL	100,0	100,0	100,0	

2.8.4.7. Pierderea la calcinare a pigmentului GZ 70

Datorită faptului că nu sunt diferențe compoziționale foarte mari între cei trei pigmenți aleși, pierderea la calcinare s-a făcut numai pentru GZ 70 considerat cel mai reușit pigment. Pigmentul a fost studiat în intervalul 20-1000 °C iar valorile obținute și observațiile sunt trecute mai jos în tabel.

Tabelul 103. Pierderea la calcinare a pigmentului galben GZ 70.

Temperatura (°C)	Palier (min.)	Pierdere la calcinare (%)	Culoare amestec	Observații
20	-	-	Gri	-
300	15	-	Gri cu puncte	-
400	15	0,15	Gri cu puncte	-
500	15	0,15	Gri cu puncte	-
600	15	0,30		-
700	15	0,60		-
800	15	0,84		-
900	15	1,00		-
950	180	1,50	Galben intens uniform portocaliu	Cană glazurată în interior
1000	180	1,70	Galben intens uniform portocaliu	Cană glazurată în interior

**Figura 166.** Probe de pigmenti galbeni - GZ 70 în intervalul 20 -1000 °C.

2.8.4.8. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului GZ 70

Tabelul 104. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului GZ 70.

Temperatura (°C)	Palier (min.)	Scop palier
100	-	-
200	-	-
300	-	-
400	-	-
500	30	Favorizarea unor transformări legate de Pr_6O_{11}
600	-	-
700	-	-
800	-	-
900	30	Inițierea formării structurii de zircon
950	180	Definitivarea structurii de zircon



Figura 167. GZ 70 calcinat industrial în cadrul Cerasil SA / Oradea.

2.8.4.9. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului galben GZ 70**2.8.4.9.1. Analiza structurală prin difracție de raze X**

Pigmentul analizat a fost GZ 70 considerat un pigment reușit din seria GZ 1- GZ 70. Conform fișei **JCPDS** (06-0266) [138] este evidentă prezența zirconului ($ZrSiO_4$) în compoziția finală de pigment. Chiar dacă în cazul GZ 70 s-a lucrat cu un exces de SiO_2 se constată prezența unor cantități mici de ZrO_2 [139] liber în compoziția finală de pigment. Pe spectru sunt trecute în paranteză pentru fiecare maxim de difracție valorile 2θ - Intensitate-plan hkl, θ fiind unghiul de difracție.

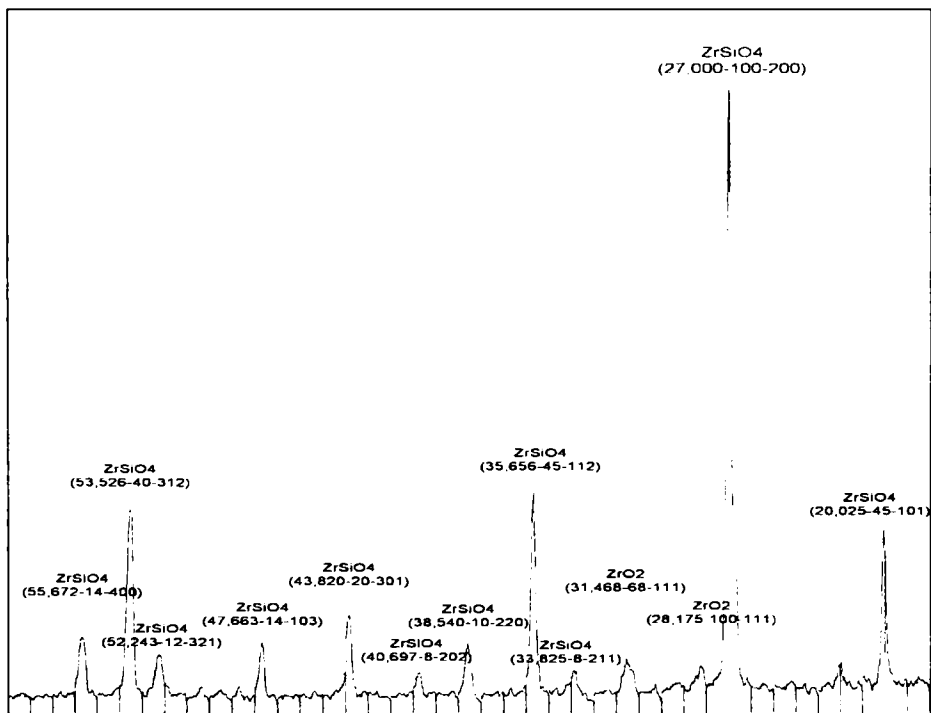


Figura 168. Spectrul de difracție RX a pigmentului galben pe bază de zircon GZ 70.

2.8.4.10. Concluzii privind pigmenții galbeni pe bază de zircon

Concluzii privind sinteza pigmenților galbeni pe bază de zircon

- Conform probelor efectuate cea mai bună combinație de mineralizatori pentru pigmentul studiat este criolitul (5%) în combinație cu Na_2SiF_6 (5%) adăugați peste compoziția de bază a pigmentului. Efectul foarte bun al acestui amestec de mineralizatori se poate explica prin formarea unei topituri sub 900 °C și nu în ultimul rând prin mobilitatea ridicată a SiF_4 – bazată pe volatilitatea acesteia.
- Cei 2 mineralizatori de mai sus au acțiunea cea mai bună asupra formării pigmentului dacă se respectă raportul molar $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2 = 1:1,5$.
- Pr_6O_{11} are rol de cromofor și se poate adăuga la compoziție între 6-9 % în funcție de nuanța de galben dorită.
- Un adaos de max. 0,5-0,6 % $\text{FeO}(\text{OH})$ la compoziția pigmentului îmbunătățește calitățile acestuia. În acest caz se obțin pigmenți galbeni cu nuanță portocalie căutați pe piață. Pentru obținerea nuanței de galben-lămâi nu este necesară prezența Fe^{3+} în compoziție iar adaosul de Pr_6O_{11} la pigment trebuie să fie sub 7%.
- Pentru o compoziție adecvată (GZ 50, GZ 56 și GZ 70) pigmentul se formează bine la 950 °C/3 ore palier, este omogen și este stabil în glazuri. Din cauza volatilității mari a Pr_6O_{11} probele trebuie acoperite cu plăci ceramice în timpul calcinării. Condițiile de ardere pot diferi în funcție de tipul și construcția cuptorului și de cantitatea de pigment calcinată.

2.8.4.11. Domenii de utilizare a pigmenților galbeni pe bază de zircon

Acești pigmenți practic nu au restricții, ei se pot utiliza în toate ramurile industriei ceramice pentru colorare. Ei pot colora coloranți de toate tipurile, glazuri, angobe și chiar mase ceramice dacă se dorește. În general sunt stabili, se pot utiliza în toate tipurile de glazuri (transparent, opac, mat). În glazurile plumbice cu peste 50 % PbO nu se dizolvă iar intensitatea lor se poate măria cu un adaos de 1-2 % ZrO_2 la glazură. Ei se pot combina bine cu pigmenții albaștri pe bază de zircon sau cu alți pigmenți ceramici. Ei se folosesc mult la colorarea următoarelor produse ceramice :

- faianță de menaj
- plăci de faianță și gresie
- vitrus
- majolică , etc.

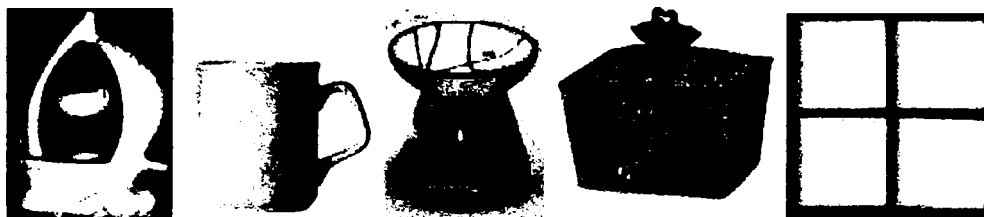


Figura 169. Produse ceramice colorate cu pigmenti galbeni pe bază de zircon singuri sau în combinație cu alți pigmenti [142,143,144, 145, 146].

2.8.5. PIGMENȚI ROZ PE BAZĂ DE ZIRCON

2.8.5.1. Raportul molar $ZrO_2:SiO_2$ inițial

Până la stabilirea raportului molar $ZrO_2:SiO_2$ optim s-a lucrat cu compoziția teoretică de zircon $ZrO_2:SiO_2=1:1$. Gravimetric acest raport molar înseamnă 67 % ZrO_2 și 33 % SiO_2 . Cromoforul (Fe_2O_3 -10 %, prin $FeO(OH)$) și mineralizatorii (10 %) s-au adăugat peste compoziția teoretică de zircon.

2.8.5.2. Stabilirea adaosului optim de mineralizatori pentru raportul molar inițial $ZrO_2:SiO_2=1:1$

S-au obținut 29 de rețete de pigment (cu 28 tipuri de mineralizatori și 1 probă martor fără mineralizare) notate cu RZ 1- RZ 29. Drept mineralizatori s-au utilizat diferite săruri sau alți compuși anorganici de bază: fluoruri, fluorosilicați și fluoroaluminați, azotați, sulfați, carbonați, compuși ai borului și ai plumbului, fosfați.

Tabelul 105. Săruri și alți compuși folosiți la mineralizarea pigmentului roz pe bază de zircon.

Cod pigment	Mineralizator folosit	Cod pigment	Mineralizator folosit
RZ 1	-	RZ 16	KF
RZ 2	Borax (5)	RZ 17	KCl
RZ 3	H_3BO_3	RZ 18	KNO_3
RZ 4	CaF_2	RZ 19	K_2CO_3
RZ 5	Criolit	RZ 20	Li_2CO_3
RZ 6	Na_2SiF_6	RZ 21	LiOH
RZ 7	NaCl	RZ 22	$BaCO_3$
RZ 8	Na_2SO_3	RZ 23	PbO
RZ 9	Na_2SO_4	RZ 24	$Na_4P_2O_7$
RZ 10	$NaNO_2$	RZ 25	$(NH_4)_2HPO_4$
RZ 11	$NaNO_3$	RZ 26	CaH_2PO_4
RZ 12	$Na_2S_2O_5$	RZ 27	$CaCl_2$
RZ 13	$Na_5P_3O_{10}$	RZ 28	AlF_3
RZ 14	Na_2HPO_4	RZ 29	$NaAlO_2$
RZ 15	NaH_2PO_4		

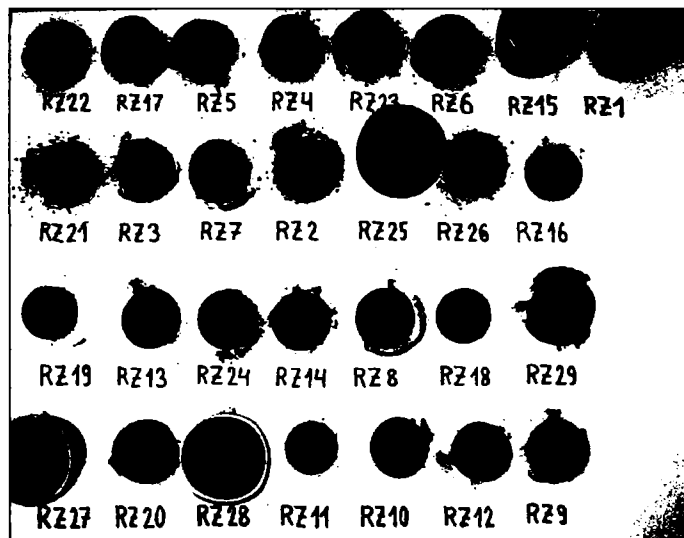


Figura 170. Probe de pigmenti roz – stabilirea optimă a mineralizatorilor RZ 1-RZ 29 (pigmenți așezați în funcție de culoare și nuanță).

Conform probelor RZ 1- RZ 29 rezultă că numai trei mineralizatori sunt activi din cele testate față de structura zircon cu cromofor fier: Criolit (RZ 5), Na_2SiF_6 (RZ 6) și AlF_3 (RZ 28).

Nuanțele roz sunt generate de criolit și fluorosilicat iar pentru nuanțele roz-maroniu se recomandă AlF_3 . Restul mineralizatorilor testați nu sunt activi, pigmentii se dizolvă în glazură. Interesant este cazul probelor RZ 1 și RZ 15 care sunt foarte reușiți din punct de vedere fizic (roz intens) dar se dizolvă în glazură. Puterea de acoperire a pigmentilor reușiți nu este mare, se recomandă creșterea cromoforului de la 10 % la 15 % în oxid (Fe_2O_3 prin $\text{FeO}(\text{OH})$). În continuare s-au făcut combinații cu mineralizatorii activi adăugați peste compoziția teoretică de zircon.

Tabelul 106. Probe de pigmenti roz – stabilirea raportului molar $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$ optim.

Cod pigment	Mineralizator folosit		
	Criolit (g)	Na_2SiF_6 (g)	AlF_3 (g)
RZ 30	10	-	-
RZ 31	-	10	-
RZ 32	-	-	10
RZ 33	5	5	-
RZ 34	5	-	5
RZ 35	-	5	5

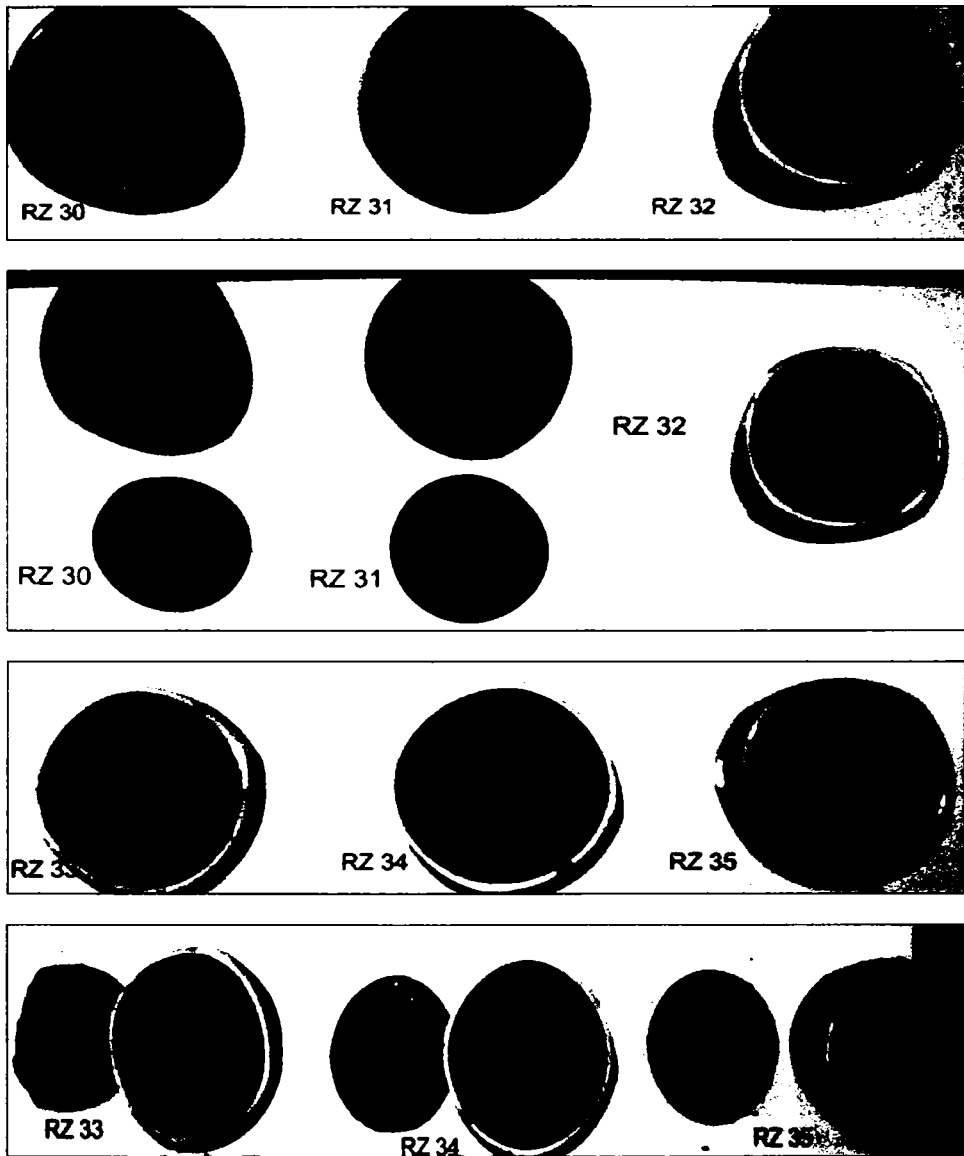


Figura 171. Probe de pigmenți roz – stabilirea optimă a mineralizatorilor RZ 30-RZ 35.

După concluzionarea probelor în glazură rezultă următoarele observații:

- pentru nuanțele roz-roșcat (R 35) se poate folosi combinația de mineralizatori $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-AlF}_3$ (5-5).
- pentru nuanțele de roz pur (R 33) se pot folosi mineralizatorii $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-Criolit}$ (5-5) a căror combinație dă rezultate mai bune decât fiecare individual.
- cu AlF_3 singur se obțin nuanțe din gama roz-marونیu.

2.8.5.3. Influența unor ioni A^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , E^{6+} asupra culorii pigmentului

Pentru structura RZ 33 se vor testa diferiți ioni introduși prin oxizi sau săruri în compoziție în scopul de a studia influența lor asupra culorii pigmentului. În scopul de a observa bine fenomenele care intervin se va lucra cu un adaos de 3 % oxid în detrimentul $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ (1,5-1,5 %). Combinația de mineralizatori $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-Criolit}$ (5-5 %) și adaosul de cromofor (15 % Fe_2O_3 prin FeO(OH)) se va ține constant pentru a nu influența rezultatele.

Tabelul 107. Influența unor ioni asupra culorii pigmentului roz pe bază de zircon.

Cod pigment	Mineralizator folosit		Cromofor FeO(OH) (g)	Raport molar $\text{ZrO}_2\text{:SiO}_2$	Ion introdus	Forma prin care a fost introdus (3,0 % oxid)
	Criolit (g)	Na_2SiF_6 (g)				
RZ 36	5	5	16,7	1:1	Zn^{2+}	ZnSO_4
RZ 37	5	5	16,7	1:1	Mn^{2+}	MnCO_3
RZ 38	5	5	16,7	1:1	Ni^{2+}	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
RZ 39	5	5	16,7	1:1	Cr^{3+}	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
RZ 40	5	5	16,7	1:1	Sb^{3+}	Sb_2O_3
RZ 41	5	5	16,7	1:1	Sn^{4+}	SnO_2
RZ 42	5	5	16,7	1:1	Ti^{4+}	H_2TiO_3
RZ 43	5	5	16,7	1:1	Mo^{6+}	MoO_3

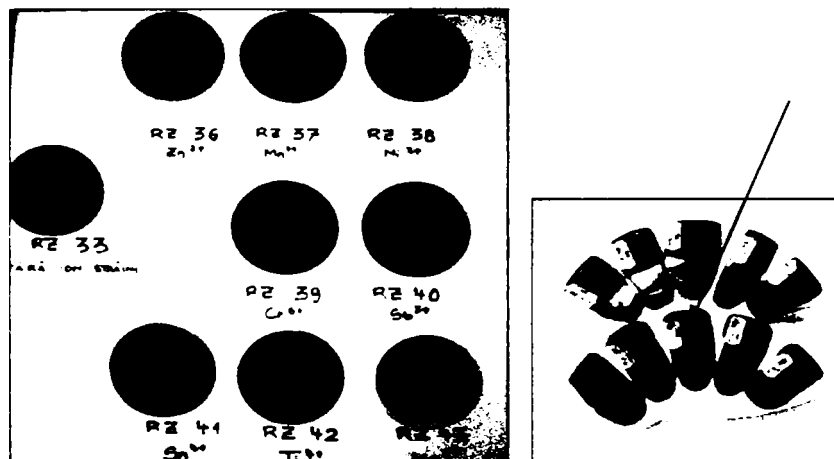


Figura 172. Influența unor ioni asupra culorii pigmentului roz pe bază de zircon RZ 36-RZ 43 în comparație cu RZ 33 (fără adaos de ioni).

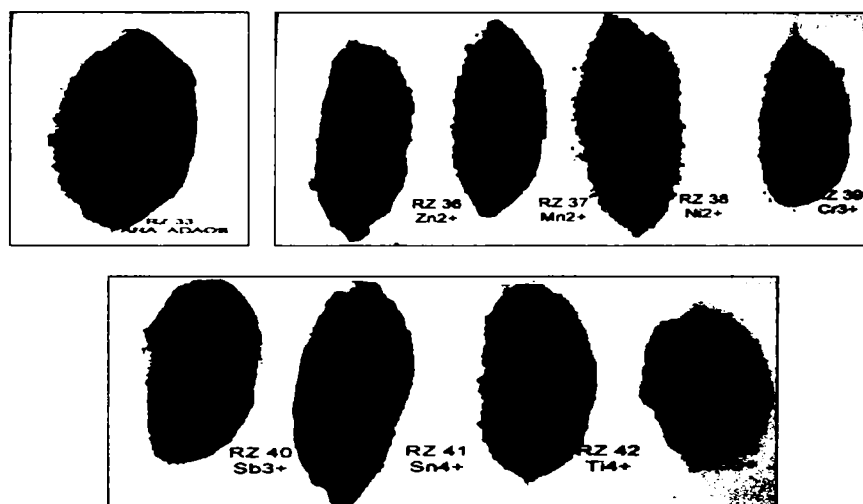


Figura 173. Influența unor ioni asupra culorii pigmentului roz pe bază de zircon RZ 36-RZ 43 în comparație cu RZ 33 (fără adaos de ioni) – probe mojarate.

Atât fizic cât și în glazura de testare se observă efectul pozitiv al Zn^{2+} (introdus prin 3 % $ZnSO_4$). Însă Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Mo^{6+} , distrug nuanța caracteristică a pigmentilor din acest sistem. Pigmenții cu Sb^{3+} și Sn^{4+} chiar dacă arată bine fizic prezintă solubilitate ridicată în glazură.

2.8.5.4. Stabilirea adaosului optim de cromofor și modul de introducere a lui în compoziția RZ 36

Concomitent cu stabilirea compusului chimic prin care se va introduce fierul în sistem (FeO(OH) sau $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) se va stabili inclusiv adaosul optim de ZnO (0,5-2 %) introdus prin ZnSO_4 . Aceste probe se fac pentru cel mai reușit pigment din seriile precedente, adică RZ 36.

Tabelul 108. Stabilirea adaosului optim de ZnO concomitent cu modul de introducere a cromoforului în sistem.

Cod pigment	Mineralizator folosit		Cromofor		Raport molar $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$	Ion introdus	Adaos % ZnO (prin) (ZnSO_4)
	Criolit (g)	Na_2SiF_6 (g)	FeO(OH) (g)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)			
RZ 36 (CUNOSCUȚ)	5	5	16,7	-	1:1	Zn^{2+}	3,0
RZ 44	5	5	16,7	-	1:1	Zn^{2+}	0,5
RZ 45	5	5	16,7	-	1:1	Zn^{2+}	1,0 ↓
RZ 46	5	5	16,7	-	1:1	Zn^{2+}	2,0 ↓
RZ 47	5	5	-	52,3	1:1	Zn^{2+}	0,5
RZ 48	5	5	-	52,3	1:1	Zn^{2+}	1,0 ↓
RZ 49	5	5	-	52,3	1:1	Zn^{2+}	2,0 ↓

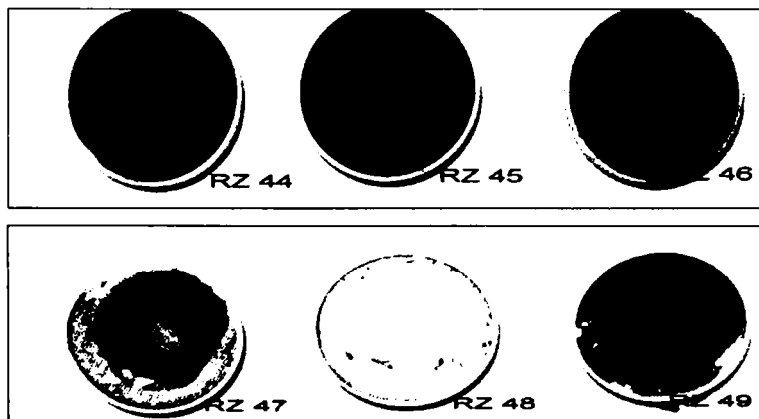


Figura 174. Stabilirea adaosului optim de ZnO concomitent cu modul de introducere a cromoforului în sistem.

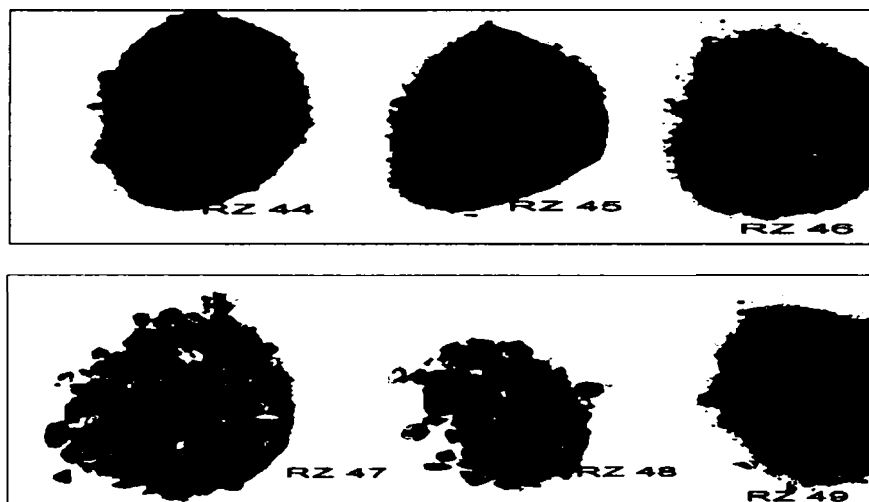


Figura 175. Stabilirea adaosului optim de ZnO concomitent cu modul de introducere a cromoforului în sistem – probe mojarate.

Se vede pe imagine că probele cu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (RZ 47, RZ 48 și RZ 49) sunt neomogene având culori nedefinite. Însă probele cu $\text{FeO}(\text{OH})$ (RZ 44, RZ 45 și RZ 46) chiar dacă au la suprafață o crustă în interior sunt formați bine și sunt foarte omogeni. Evident influența ZnO se poate studia numai la pigmenții cu $\text{FeO}(\text{OH})$. Aici se observă în glazură că nici unul dintre pigmenți nu depășește calitatea lui RZ 36 (3% ZnO prin ZnSO_4). Practic sub 3 % efectul zincului este minim.

2.8.5.5. Influența unor frite speciale asupra culorii pigmentului RZ 36

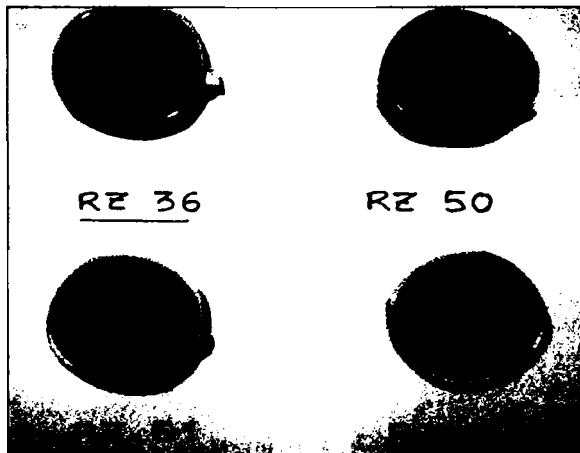
În scopul intensificării culorii roz s-a încercat un adaos de 2,4 și 6 % din frita F 400 special topită pentru acest scop. Frita conține fier (4 % Fe_2O_3) și zinc (2 % ZnO) iar adaosul la pigment s-a făcut peste compoziția lui RZ 36.

Tabelul 109. Frită specială F 400 cu conținut de Fe₂O₃.

Oxizi	F 400 (g)
SiO ₂	37,2
B ₂ O ₃	14,2
Al ₂ O ₃	2,4
CaO	1,8
PbO	31,4
ZnO	2,0
Na ₂ O	5,3
K ₂ O	1,7
Fe ₂ O ₃	4,0
Total	100,0

Tabelul 110. Pigmenți roz cu frită F 400 în compoziție (RZ 36 fără frită).

Cod pigment	Mineralizator folosit		Cromofor	Raport molar	Frită specială F 400 (g)	Adaos ZnO (%) (prin ZnSO ₄)
	Criolit (g)	Na ₂ SiF ₆ (g)	FeO(OH) (g)	ZrO ₂ :SiO ₂		
RZ 36	5	5	16,7	1:1	-	3
RZ 50	5	5	16,7	1:1	2	3
RZ 51	5	5	16,7	1:1	4	3
RZ 52	5	5	16,7	1:1	6	3

**Figura 176.** Pigmenți roz după calcinare cu frită F 400 în compoziție (RZ 36 fără frită).

Rezultatele sunt sub așteptări. Din punct de vedere fizic pigmenții sunt identici dar în glazură însă intensitatea lor scade proporțional cu creșterea fritei F 400 în compoziție.

2.8.5.6. Stabilirea raportului molar $ZrO_2:SiO_2$ optim pentru compoziția RZ 36

Pornind de la RZ 36 se va stabili raportul molar optim de $ZrO_2:SiO_2$, ținând restul compoziției constantă. Din considerente de preț se evită excesele mari de zirconiu.

Tabelul 111. Probe de pigmenți roz – stabilirea raportului molar $ZrO_2:SiO_2$ optim pentru compoziția RZ 36.

Cod pigment	Mineralizator folosit		FeO(OH) (15 % Fe_2O_3) (g)	Raport molar $ZrO_2:SiO_2$
	Criolit (g)	Na_2SiF_6 (g)		
RZ 53	5	5	16,7	1,2:1
RZ 54	5	5	16,7	1,1:1
RZ 36	5	5	16,7	1:1
RZ 55	5	5	16,7	1:1,1
RZ 56	5	5	16,7	1:1,2
RZ 57	5	5	16,7	1:1,3
RZ 58	5	5	16,7	1:1,4
RZ 59	5	5	16,7	1:1,5

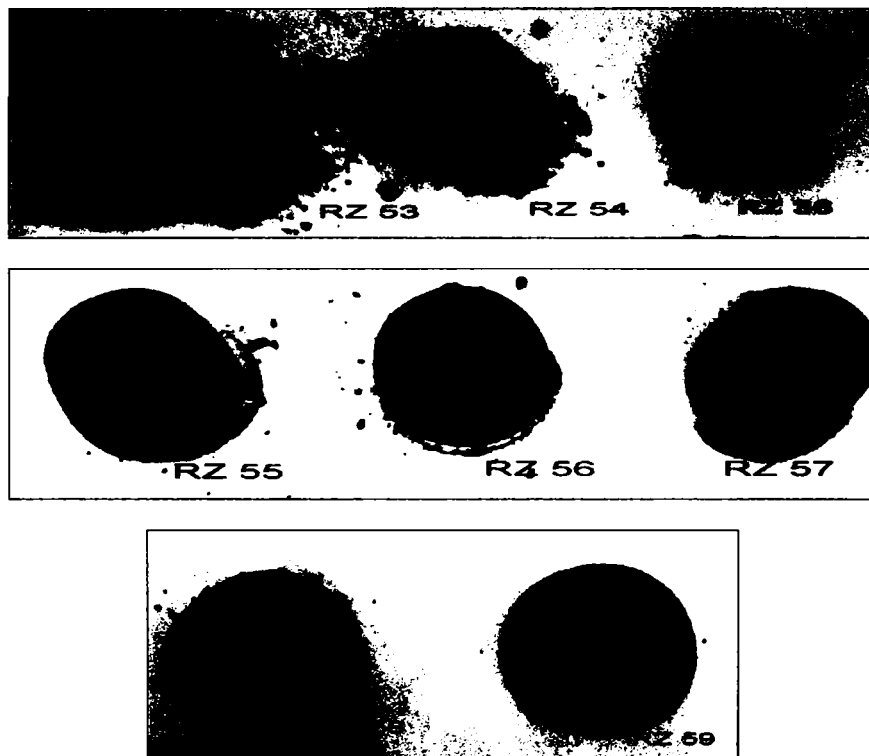


Figura 177. Probe de pigmenti roz – stabilirea raportului molar $ZrO_2:SiO_2$ optim.

Examinarea atentă a probelor duce la următoarele observații:

- creșterea proporției de SiO_2 generează pigmenti intenși fizic dar mai slabi în glazură.
- RZ 58, RZ 59 sunt cei mai frumoși pigmenti fizic dar cei mai slabi în glazură.
- creșterea proporției de ZrO_2 nu intensifică nuanța roz în glazură.
- RZ 54 este un pigment frumos cu ceva mai intens decât RZ 53 dar nu depășește calitățile pigmentului RZ 36 (1:1).

2.8.5.7. Stabilirea compoziției finale de pigment roz după analiza tuturor rezultatelor obținute

Pigmentul RZ 36 prezintă o nuanță roz clară în glazura de testare. Este un pigment care se comportă bine atât la sinteză cât și în glazuri până la 1160 °C. Nici o altă rețetă derivată din RZ 36 nu a depășit calitatea acestuia.

Tabelul 112. Compoziția pigmentului RZ 36 .

Materii prime pentru 100 g pigment	RZ 36 (g)	RZ 36 (%)
ZrO ₂	67	50,5
SiO ₂	33	24,8
FeO(OH)	16,7	12,6
ZnSO ₄	6	4,5
Criolit	5	3,8
Na ₂ SiF ₆	5	3,8
TOTAL	132,7	100,0
CONDIȚII DE CALCINARE	1000 °C 3 h DESCOPERIT	

2.8.5.8. Pierderea la calcinare a pigmentului RZ 36

Pigmentul roz RZ 36 a fost studiat în intervalul 20-1000 °C iar valorile obținute și observațiile sunt trecute mai jos în tabel.

Tabelul 113. Pierderea la calcinare a pigmentului roz RZ 36.

Temperatura (°C)	Palier (min.)	Pierderea la calcinare (%)	Culoare amestec	Observații
20	-	-	Galben bej	-
300	15	2,0	Galben bej	-
400	15	2,8	Maro-roșcat deschis	-
500	15	3,5	Maro-roșcat deschis	-
600	15	4,2	Maro-roșcat deschis	-
700	15	5,0	Maro-roșcat închis	-
800	15	5,1	Maro-roșcat închis	-
900	15	5,1	Maro-roșcat închis	-
950	30	5,4	Maro-roșcat mai închis	-
1000	180	5,7	Maro-roșcat mai închis	-

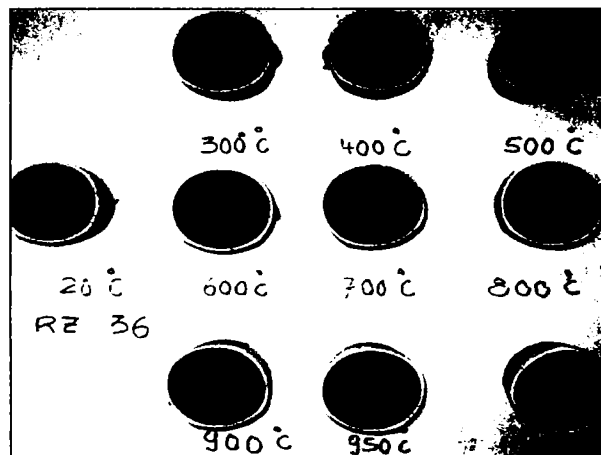


Figura 178. Probe de pigmenți roz – RZ 36 în intervalul 20 -1000 °C.

Interesant este culoarea deosebit de frumoasă roșie a amestecului de materii prime în intervalul 400-800 °C. Este evidentă eliminarea apei din $\text{FeO}(\text{OH})$ galben - cu formare de Fe_2O_3 roșu-cărămiziu aprins. Între 900 -1000 °C amestecul se închide la culoare și practic are loc definitivarea pigmentului roz pe bază de zircon.

2.8.5.9. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului RZ 36

Tabelul 114. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului RZ 36.

Temperatura (°C)	Palier (min.)	Scop palier
100	-	-
200	-	-
300	60	Favorizarea descompunerii $\text{FeO}(\text{OH})$ cu formare de Fe_2O_3
400	-	-
500	-	-
600	-	-
700	-	-
800	60	Favorizarea descompunerii ZnSO_4 sub acțiunea mineralizatorilor
900	-	-
1000	180	Finalizarea structurii de zircon

2.8.5.10. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului roz RZ 36

2.8.5.10.1. Analiza structurală prin difracție de raze X

Pigmentul analizat a fost RZ 36 considerat un pigment reușit din seria RZ 1-RZ 59. Conform fișei JCPDS (06-0266) [138] este justificată prezența ca fază cristalină principală a zirconului ($ZrSiO_4$) în compoziția finală de pigment. Totodată cantități mici de ZrO_2 [139] și Fe_2O_3 sub formă de hematit [147] mai sunt prezente în compoziție. Pe spectru sunt trecute în paranteză pentru fiecare maxim de difracție valorile 2θ - Intensitate-plan hkl, θ fiind unghiul de difracție.

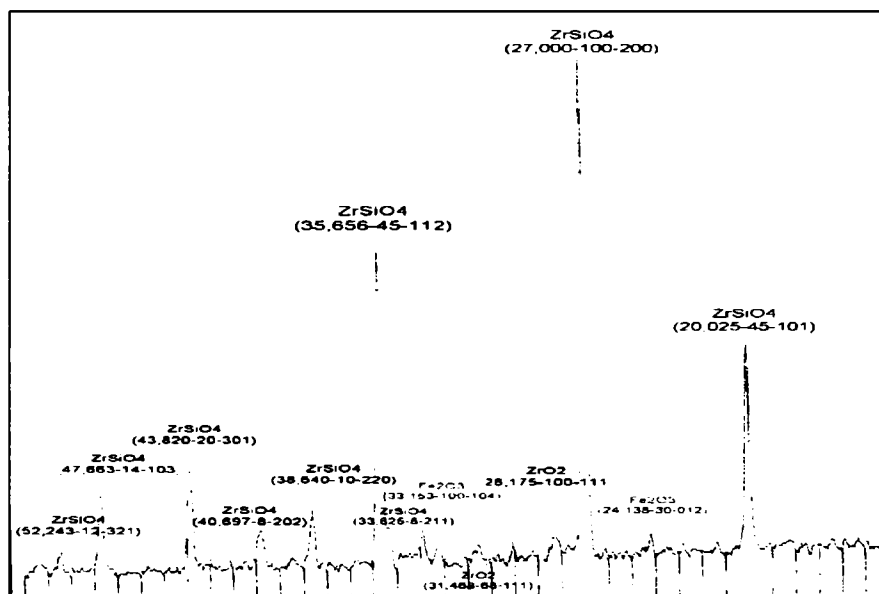


Figura 179. Spectrul de difracție RX a pigmentului roz pe bază de zircon RZ 36.

2.8.5.11. Concluzii privind pigmenții roz pe bază de zircon

Concluzii privind sinteza pigmenților roz pe bază de zircon

- Conform rezultatelor de mai sus cea mai bună combinație de mineralizatori pentru pigmentul roz studiat este Criolitul (5%) în combinație cu Na_2SiF_6 (5%) adăugați peste compoziția de bază a pigmentului. Pentru nuanțele de roz-

roșcat (R 35) se poate folosi combinația de mineralizatori $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-AlF}_3$ (5-5 %) iar cu AlF_3 (10 %) singur se obțin nuanțe din gama roz-maroniu.

- Cei 2 mineralizatori (Criolitul și Na_2SiF_6) de mai sus au acțiune cea mai bună asupra formării pigmentului dacă se respectă raportul molar $\text{ZrO}_2\text{:SiO}_2 = 1\text{:}1$.
- Fe_2O_3 are rol de cromofor și se poate adăuga la compoziție între 10-15 % în funcție de nuanța de roz dorită. El se introduce prin FeO(OH) deoarece cu $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ s-au obținut rezultate sub așteptări pentru compoziția studiată.
- Un adaos de 3,0 % ZnO introdus în compoziție prin ZnSO_4 crește intensitatea și stabilitatea pigmentului. Se obține o nuanță clară de roz specific acestui sistem cu stabilitate foarte bună în glazuri.
- Pigmentul roz obținut (RZ 36) se formează bine la 1000 °C/3 ore palier (decoperit), este omogen și stabil în glazuri. Condițiile de ardere pot diferi în funcție de tipul și construcția cuptorului și de cantitatea de pigment calcinată.

2.8.5.12. Domenii de utilizare a pigmentilor roz pe bază de zircon

Pigmenții roz pe bază de zircon se pot utiliza în toate ramurile industriei ceramice pentru colorare. Ei pot colora coloranți de toate tipurile, glazuri, angobe și chiar mase ceramice dacă se dorește. În general sunt stabili, se pot utiliza în toate tipurile de glazuri (transparent, opac, mat).

În glazurile plumbice cu peste 50 % PbO nu se dizolvă iar intensitatea lor se poate mării cu un adaos de 1-2 % ZrO_2 la glazură. Totuși ei se folosesc mai mult la colorarea următoarelor tipuri de produse ceramice:

- obiecte sanitare
- faianță de menaj
- plăci de faianță și gresie
- vitrus

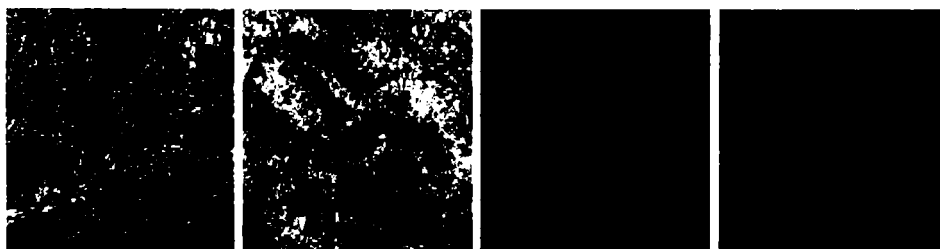


Figura 180. Plăci ceramice colorate cu pigmenți roz pe bază de zircon singuri sau în combinație cu alți pigmenți [148,149,150].

2.9. NOI PIGMENȚI CERAMICI ÎN SISTEMUL $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ DESTINAȚI COLORĂRII MASELOR CERAMICE

2.9.1. Rezumat

La prima vedere sistemul $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pare lipsit de interes pentru industria pigmenților ceramici. Însă cercetările arată că în acest sistem se pot obține în anumite condiții pigmenți maro-roșcați stabili la temperaturi până la 1250 °C. Acești pigmenți sunt destinați colorării diferitelor tipuri de mase ceramice dar cu foarte mare succes la plăcile de gresie porțelanată. Totodată ei se pot folosi la colorarea angobelor decorative pentru țigle sau produse de ceramică roșie.

Lucrarea urmărește obținerea unor pigmenți bazați pe sistemul $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu proprietăți de pigmentare superioară față de renumitul pigment natural **Gres de Thiviers** bazat pe același sistem oxidic folosit mult la colorarea maselor ceramice și în unele cazuri la colorarea glazurilor ceramice.

2.9.2. Considerații generale

Singurul loc de exploatare a pigmentului ceramic natural cu denumirea de Gres de Thiviers se găsește în sud-vestul Franței. Până în ziua de astăzi nu s-au descoperit alte depozite din acest minereu în alte locuri geografice de pe glob. Compoziția oxidică a pigmentului natural Gres de Thiviers este relativ constantă situându-se între următoarele limite [151,152]:

Tabelul 115. Compoziția oxidică a pigmentului natural Gres de Thiviers

Oxizi	%
SiO_2	84-90
Fe_2O_3	9-13

Aproape în toate cazurile minereul este însoțit de impurități ca Al_2O_3 (max.1 %) , Na_2O (max.0,3 %), K_2O (max.0,3), CaO (max.0,5%), MgO (max.0,3 %), TiO_2 (max.0,1%). Pierderea de calcinare la 1000 °C se situează între 1-2 % [152].

Analizele mineralogice făcute asupra pigmentului confirmă prezența cuarțului (~80 %) iar Fe_2O_3 se află sub formă de goethit (~9 %). Sunt prezente inclusiv fazele amorfe de [$\text{SiO}_2\text{+Fe}_2\text{O}_3$ sau FeO(OH)] (~11 %) care sunt de fapt precursori pentru fazele cristaline din pigment. La ridicarea temperaturii goethitul (culoare galbenă) se transformă în hematit (culoare roșcată) care devine protejată de particulele fine și inerte de cuarț și astfel pigmentul păstrează culoarea roșcată în timpul utilizării la colorarea diferitelor mase ceramice (2-12 % adaos) sau în unele cazuri la decorarea glazurilor ceramice (plăci de faianță) [153].

Capitolul de față practic urmărește o reproducere a pigmentului natural Gres de Thiviers cu condiția ca pigmentul obținut să fie superior calitativ sau cel puțin la fel cu calitățile cunoscute a pigmentului natural.

Pigmentul roșcat obținut prin calcinarea amestecului fizic de făină de silice și oxid roșu de fier (max.15 %) la 1000-1100 °C este unul slab fără putere mare de colorare mult mai slab calitativ decât pigmentul natural. În scopul de a obține rezultate notabile, s-a propus utilizarea silicagelului ca și precursor pentru SiO_2 și sărurilor solubile de fier pentru introducerea în sistem a proporției necesare de Fe_2O_3 . În acest mod se ajunge la un contact intim între reactanți favorizând pozitiv formarea pigmentului roșcat pe bază de $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

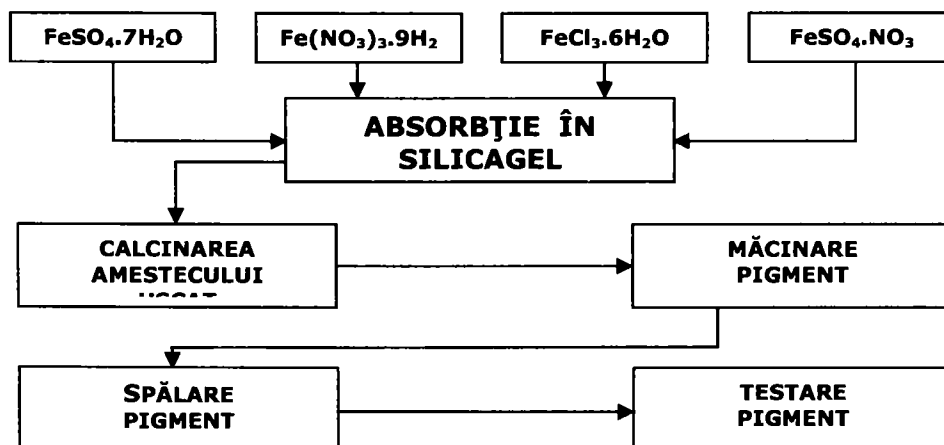
2.9.3. Determinări experimentale

2.9.3.1. Principiul de lucru

Se face adsorbția pe silicagel a unor săruri de fier. Pentru comparație și în scopul de a stabili varianta optimă de lucru se va lucra în paralel cu 4 săruri de fier pentru introducerea Fe_2O_3 în sistem:

1. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -sulfat feros
2. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -azotat de fier
3. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -clorură ferică
4. $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}_3$ – sulfat-nitrat de fier

Schema 4. Schemă de principiu pentru obținerea pigmentului roșcat în sistemul $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



2.9.3.2. Compoziții studiate

Deoarece în această lucrare se încearcă de fapt reproducerea la un nivel calitativ superior a pigmentului natural Gres de Thiviers, compozițiile luate în lucru se situează în jurul compoziției oxidice a pigmentului natural. Cele trei compoziții studiate sunt următoarele :

Tabelul 116. Compoziții studiate în sistemul $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Oxizi	MM 1 (%)	MM 2 (%)	MM 3 (%)
SiO_2	91	88	85
Fe_2O_3	9	12	15
Total	100,0	100,0	100,0

Pentru fiecare compoziție s-a calculat necesarul de materii prime pentru 100 g de pigment.

Tabelul 117. Materii prime pentru compoziția MM 1.

Materii prime pentru 100 g pigment	MM 1A (g)	MM 1B (g)	MM 1C (g)	MM 1D (g)
Silicagel	91	91	91	91
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	31,36	-	-	-
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-	45,45	-	-
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	30,51	-
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}_3$	-	-	-	24,06
Total	122,36	136,45	121,51	115,06

Tabelul 118. Materii prime pentru compoziția MM 2.

Materii prime pentru 100 g pigment	MM 2A (g)	MM 2B (g)	MM 2C (g)	MM 2D (g)
Silicagel	88	88	88	88
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	41,81	-	-	-
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-	60,61	-	-
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	40,68	-
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}_3$	-	-	-	32,09
Total	129,81	148,61	128,68	120,09

Tabelul 119. Materii prime pentru compoziția MM 3.

Materii prime pentru 100 g pigment	MM 3A (g)	MM 3B (g)	MM 3C (g)	MM 3D (g)
Silicagel	85	85	85	85
FeSO₄.7H₂O	52,26	-	-	-
Fe(NO₃)₃.9H₂O	-	75,76	-	-
FeCl₃.6H₂O	-	-	50,85	-
FeSO₄.NO₃	-	-	-	40,11
Total	137,26	160,76	135,85	125,11

Cantitățile au fost ajustate pentru 1 kg de pigment. S-a lucrat cu soluții mai diluate (20%) pentru a favoriza absorbția în silicagel. Probele astfel pregătite au fost finalizate conform modului de lucru prezentat.

2.9.4. Rezultate și discuții

Pigmenții obținuți în grupele MM 1, MM 2 și MM 3 prezintă nuanțe diferite de roșcat în funcție de compoziție și sarea de fier absorbită în silicagel. Analizând fizic toate probele obținute inclusiv plăcuțele de porțelan fosfatic (3 % pigment) și țiglele angobate (10 % pigment) se desprind următoarele observații prezentate în continuare sub formă de tabelată:

Tabelul 120. Observații privind pigmenții obținuți.

Cod pigment	Compoziție (%SiO ₂ - %Fe ₂ O ₃)	Sare fier absorbit în silicagel	Culoare în stare fizică
MM 1A	91 - 9	FeSO ₄ .7H ₂ O	Maro-roșcat deschis
MM 2A	88 - 12	FeSO ₄ .7H ₂ O	Maro-roșcat mediu
MM 3A	85 - 15	FeSO ₄ .7H ₂ O	Maro-roșcat închis
MM 1B	91 - 9	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Maro-roșcat deschis
MM 2B	88 - 12	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Maro-roșcat mediu
MM 3B	85 - 15	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Maro-roșcat închis
MM 1C	91 - 9	FeCl ₃ .6H ₂ O	Maro-roșcat deschis
MM 2C	88 - 12	FeCl ₃ .6H ₂ O	Maro-roșcat mediu
MM 3C	85 - 15	FeCl ₃ .6H ₂ O	Maro-roșcat închis
MM 1D	91 - 9	FeSO ₄ .NO ₃	Maro-roșcat deschis
MM 2D	88 - 12	FeSO ₄ .NO ₃	Maro-roșcat mediu
MM 3D	85 - 15	FeSO ₄ .NO ₃	Maro-roșcat închis

Analizând tabelul se vede că odată cu creșterea proporției de Fe_2O_3 în compoziție nuanța pigmentului se închide de la maro-roșcat deschis spre un roșcat închis aproape de culoarea oxidului roșu de fier. Cele mai frumoase nuanțe de roșcat se obțin pentru raportul 88:12. Influența sărurilor de fier este evidentă în cadrul aceluiași raport $\text{SiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$. În toate cazurile sunt de remarcat pigmenții cu $\text{FeSO}_4\cdot\text{NO}_3$. Influența $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ este aproximativ identică dar mai salbă decât în primul caz și în final la $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se observă o ușoară diminuare a calității pigmenților.

Vizualizând toate probele de porțelan fosfatic și de angobe pentru țigle se observă o calitate remarcabilă la pigmentului MM 2D (88 : 12, cu $\text{FeSO}_4\cdot\text{NO}_3$). MM 2D este un pigment reușit cu o nuanță clară de maro-roșcat și cu o comportare foarte bună în probele de porțelan fosfatic și angobe colorate. Pigmenții cu clorură ferică prezintă instabilitate în angobe indiferent de raportul $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Țiglele obținute cu acești pigmenți (MM 1C, MM 2C, MM 3C) sunt neuniforme la culoare.

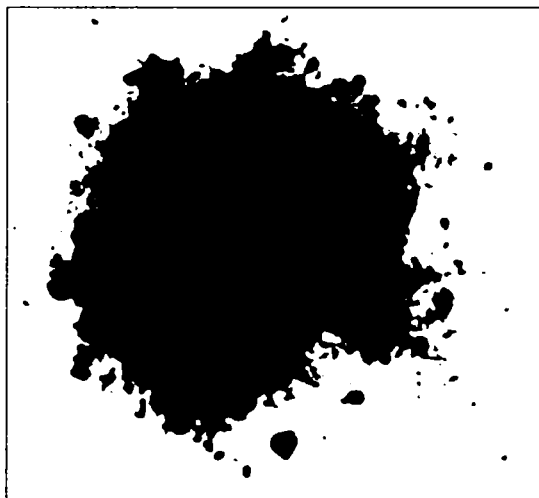


Figura 121. Aspectul fizic a pigmentului pigmentul MM 2D.

2.9.5. Analiza structurală prin difracție de raze X

Pigmentul analizat a fost MM 2D considerat un pigment reușit din seria MM 1-MM 3 (A-D). Conform spectrului de difracție RX și a fișelor **JCPDS** [121,147, 154] fazele cristaline în pigmentul calcinat sunt hematitul, cuarțul și cristobalitul. Pe spectru sunt trecute în paranteză pentru fiecare maxim de difracție valorile 2θ - Intensitate-plan hkl, θ fiind unghiul de difracție.

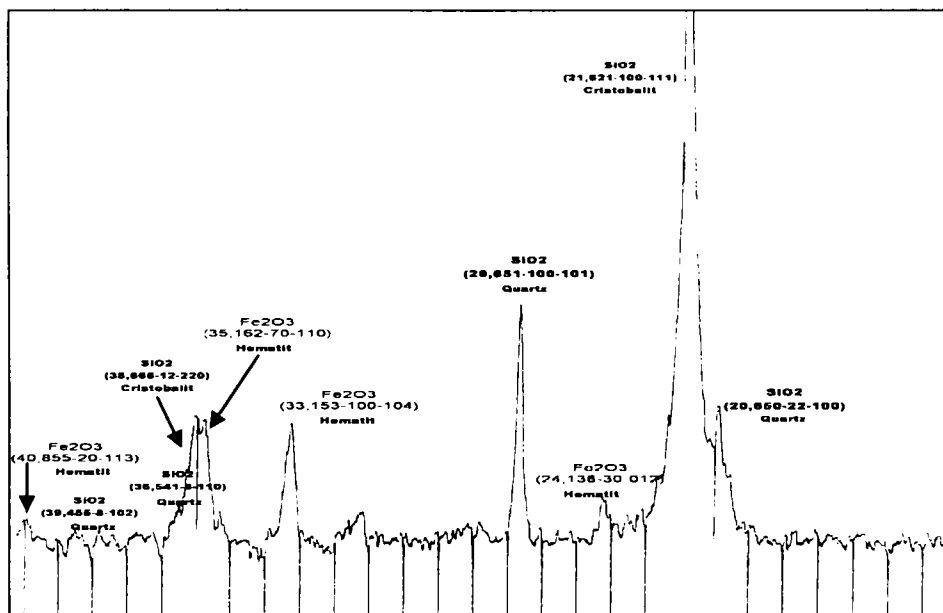


Figura 182. Spectrul de difracție RX a pigmentului MM 2D.

2.9.6. Concluzii privind pigmenții roșcați în sistemul $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Chiar dacă la prima vedere obținerea pigmenților maro-roșcați în sistemul $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pare un lucru simplu, în realitate lucrurile nu stau de loc așa dacă ținem cont de nevoia ca acești pigmenți să aibă o bună rezistență în masele ceramice utilizate și o culoare intensă și mai ales constantă. Având în vedere că purtătorul de culoare în acești pigmenți este $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se înțelege că prima condiție este obținerea acestuia într-o formă fin dispersată pe suportul de silice, iar a doua condiție este ca acest suport să asigure o protecție suficient de bună a purtătorului de culoare – fără să diminueze puterea de colorare a acestuia.

Metoda adsorbției unor săruri de fier în silicagel este potrivită pentru reproducerea pigmentului natural Gres de Thiviers. Examinând probele și analizând rezultatele se desprind câteva concluzii clare:

- Absorbția soluției de $\text{FeSO}_4\cdot\text{NO}_3$ în silicagel a dat cele mai bune rezultate.
- Faptul că sarea dublă de fier, sulfat-nitrat, conduce la cele mai bune rezultate se poate explica prin faptul că atmosfera oxidantă la descompunerea acesteia, se întinde pe un interval de temperatură mai larg decât la descompunerea sulfatului feros sau al azotatului feric. Nu se poate neglija însă și formarea unei structuri cristaline a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ caracterizată printr-o serie de „defecte ereditare” specifice pentru sarea dublă de fier și cu efect pozitiv asupra culorii.

- Cel mai roșcat pigment a fost obținut pentru compoziția 88 % SiO_2 și 12 % Fe_2O_3 .
- Văzând spectrul de difracție RX a pigmentului MM 2D rezultă practic mecanismul formării culorii la acești pigmenți. Cu cea mai mare probabilitate culoarea lor este asigurată de cristalele de hematit protejate de cristalele fine de cuarț și cristobalit.

2.9.7. Domenii de utilizare a pigmenților roșcați din sistemul $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Ei pot colora practic orice masă ceramică dar sunt utilizați în special la colorarea în masă a gresiei porțelanată (2-4 %). Se mai pot folosi la colorarea porțelanului fosfatic (1-3 %, fără ca aceasta să piardă transluciditatea) sau a angobelor pentru țigle (6-10 %) sau alte produse din lut. Se evită adaosurile mari pentru a evita eutectice nedorite care să influențeze negativ calitatea produselor. Ei se mai folosesc mult în coloranți la colorarea plăcilor de faianță și gresie.

2.10. NOI PIGMENȚI CERAMICI CU STRUCTURĂ DE WILLEMITE

2.10.1. Rezumat

În anumite condiții în structura cristalină a willemitei pot avea loc substituții rezultând compuși cristalini colorați. Este știut faptul că substituția parțială a Zn^{2+} cu Ni^{2+} poate duce la culoare albastră specifică acestui sistem. Chiar dacă willemitul nu este folosit pentru rețea gazdă în chimia pigmenților deoarece se dizolvă ușor în glazuri acest studiu prezintă totuși interes. Pigmenții obținuți pot colora diferite tipuri de angobe sau unele mase ceramice în a căror compoziții cantitatea de fază sticloasă este mai redusă sau chiar inexistentă.

2.10.2. Considerații generale

Willemitul este un nesosilicat și are formula chimică Zn_2SiO_4 . Se găsește în natură și este o sursă importantă de zinc. El a fost descoperit și studiat în același timp la Franklin, New Jersey [155] și în Belgia unde a fost regăsit în cantități mai mici. Numele lui a fost dat de către un grup de cercetători belgieni după regele William I al Belgiei.

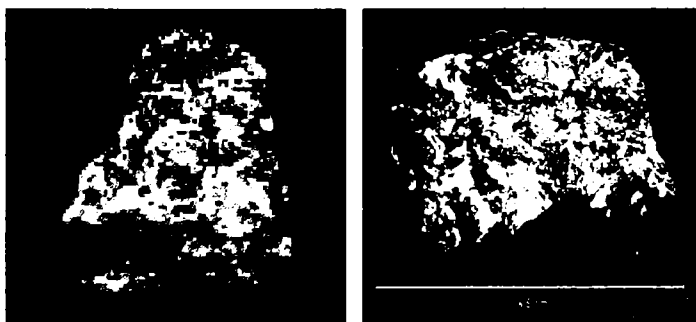


Figura 183. Willemite natural [156].

Cristalizează în sistemul trigonal sub forma unor cristale scurte prismatice cu terminații romboedrice. Willemitul este cunoscut ca un minereu fluorescent iar unele variante prezintă fosforescență [155,156].

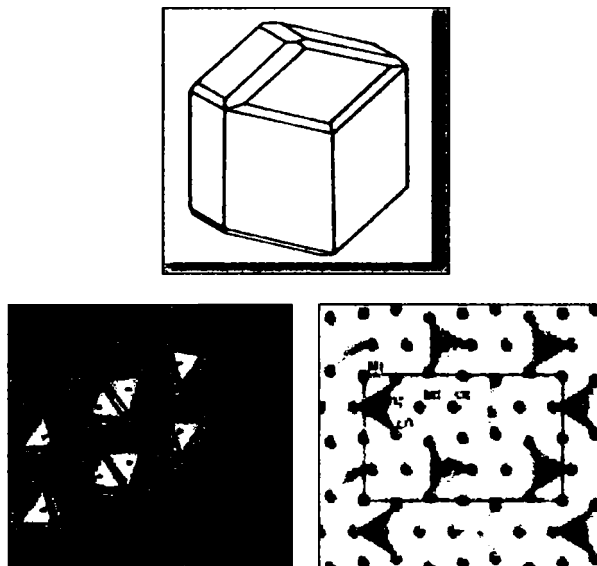


Figura 184. Habitusul și modelul structural a willemitului [157,158].

Capitolul de față este o încercare de a folosi rețeaua cristalină a willemitului ca rețea gazdă pentru pigmenți ceramici. Se vor căuta soluții pentru ca acesta să accepte cromoforul (nichel) și să formeze un cristal colorat utilizabil în ceramică.

2.10.3. Determinări experimentale

2.10.3.1. Raportul molar ZnO: SiO₂ inițial

Compoziția teoretică de willemit ($ZnO:SiO_2=2:1$) a fost baza pentru majoritatea compozițiilor studiate. Gravimetric acest raport molar înseamnă aproximativ 73 % ZnO și 27 % SiO₂.

2.10.3.2. Stabilirea adaosului optim de mineralizatori pentru raportul molar inițial ZnO: SiO₂ = 2:1

În această etapă la 100 g pigment (73,0 g ZnO, 27,0 g SiO₂) s-a dozat 5 g din fiecare mineralizator studiat. S-a lucrat cu 10 % cromofor (NiO) peste compoziția teoretică de willemit. S-au obținut 24 de rețete de pigment (cu 23 tipuri de mineralizatori și 1 probă martor fără mineralizare) notate cu A 1- A 24. Drept mineralizatori s-au utilizat diferite săruri sau alți compuși anorganici de bază: fluoruri, fluorosilicați și fluoroaluminați, azotați, sulfatați, carbonați compuși ai borului și a plumbului, fosfați.

Tabelul 121. Săruri și alți compuși folosiți la mineralizarea pigmentului albastru pe bază de willemit.

Cod pigment	Mineralizator folosit (5 %)	Cod pigment	Mineralizator folosit (5 %)
A 1	-	A 13	Na ₂ SO ₄
A 2	Borax (5)	A 14	Na ₂ CO ₃
A 3	H ₃ BO ₃	A 15	K ₂ CO ₃
A 4	NaF	A 16	Li ₂ CO ₃
A 5	KF	A 17	NaCl
A 6	AlF ₃	A 18	KCl
A 7	CaF ₂	A 19	CaCl ₂
A 8	Na ₂ SiF ₆	A 20	MgCl ₂
A 9	Criolit	A 21	NH ₄ Cl
A 10	NaNO ₃	A 22	NaAlO ₂
A 11	KNO ₃	A 23	BaCO ₃
A 12	Na ₂ SO ₃	A 24	Na ₅ P ₃ O ₁₀

După calcinarea și testarea probelor A 1-A 26 conform modului de lucru de mai sus s-au obținut următoarele rezultate:

- probele A 3 (H₃BO₃), A 7 (CaF₂), A 9 (Criolit), A 10 (NaNO₃), A 16 (Li₂CO₃) și A 17 (NaCl) au dat cele mai bune rezultate. Culoarea obținută a fost uniformă și albăstre în angobă. A 7, A 16 și A 30 au dat culori albastre de intensitate medie în angobă dar s-au dizolvat total în glazură rezultând culori nedefinite.
- în afară de probele amintite mai sus toate celelalte compoziții studiate au dat culori nedefinite (gri) iar pigmenții au fost parțial formați.
- se observă o volatilizare destul de intensă a cromoforului și din această cauză probele se vor acoperi cu plăci ceramice.

Cu scopul de a intensifica nuanța pigmentului , în compozițiile A 25-A 30 s-a lucrat cu cei 6 mineralizatori aleși la o proporție de 10 % în compoziție.

Tabelul 122. Probe de pigmenți albaștri pe bază de willemit cu un adaos de 10 % mineralizator.

Cod pigment	Mineralizator folosit (10 %)
A 25	H ₃ BO ₃
A 26	CaF ₂
A 27	Criolit
A 28	NaNO ₃
A 29	Li ₂ CO ₃
A 30	NaCl

Probele arată clar că variantele acoperite cu NaCl (A 30) și Li_2CO_3 (A 29) sunt mai intense decât celelalte iar evident diferențele se văd bine în angoba de testare. În glazura de testare toți pigmenții se dizolvă rezultând culori nedefinite nedorite.

În continuare la compozițiile A 31-A 38 s-a studiat diferite proporții din adaosul $\text{NaCl-Li}_2\text{CO}_3$ pentru a stabili domeniul în care pigmentul este cel mai intens la culoare și este stabil în angoba de testare. Au rezultat următoarele probe prezentate mai jos în tabel.

Tabelul 123. Probe de pigmenți albaștri pe bază de willemit mineralizați cu diferite proporții de combinația $\text{NaCl-Li}_2\text{CO}_3$.

Cod pigment	Mineralizator folosit (Cromofor NiO -10 %)	
	NaCl (g)	Li_2CO_3 (g)
A 31	1	1
A 32	2	2
A 33	3	3
A 34	4	4
A 35	5	5
A 36	7,5	7,5
A 37	10	10
A 38	12,5	12,5

În afară de A 31, A 32 și A 33 care sunt parțial formați și au culoare gri toți pigmenții sunt albaștri. Probele A 35 și A 36 sunt cele mai intense cu mențiunea că pigmenții sunt mai tari decât cei din seria A 31-A 34. Pigmenții A 37 și A 38 sunt foarte tari, chiar sticloși greu de măcinat iar intensitatea și puterea lor de acoperire în angobă este slabă. Și în acest caz toți pigmenții se dizolvă în glazură.

2.10.3.3. Influența sărurilor de nichel asupra culorii pigmentului

Compoziția A 36 este cea mai intensă în angobă. Așadar în continuare se va optimiza compoziția lui. O parte din cromofor (5 %) sau toată cantitatea de cromofor (10 %) se va înlocui cu săruri de nichel pentru a vedea influența acestora asupra culorii albastre. Pentru a evita obținerea unor pigmenți tari greu prelucrabili următoarele probe se vor calcina la 1050 °C la 4 ore palier, acoperite pentru a reduce volatilizarea cromoforului.

S-a lucrat cu două săruri de nichel mai accesibili $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ care au înlocuit total (10 %) sau parțial (5 %) oxidul de nichel din compoziție, cantitățile adecvate au fost calculate după conținutul de NiO a sărurilor.

Tabelul 124. Probe de pigmenți albaștri pe bază de willemite cu săruri de nichel în compoziția A 36.

Cod pigment	Compoziție pigment						
	ZnO (g)	SiO ₂ (g)	NiO (g)	NiCl ₂ ·6H ₂ O (g)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (g)	NaCl (g)	Li ₂ CO ₃ (g)
A 39	73	27	5	15,9	-	7,5	7,5
A 40	73	27	10	31,8	-	7,5	7,5
A 41	73	27	5	-	19,5	7,5	7,5
A 42	73	27	10	-	38,9	7,5	7,5

La 1050 °C pigmenții sunt mai puțin sinterizați. Trebuie menționat că și în acest caz are loc o volatilizare a cromoforului care se poate observa vizual pe pereții cănilor sau pe capacele ceramice care au fost folosite pentru acoperirea probelor.

Dintre probele de mai sus A 41 prezintă cele mai bune proprietăți atât în stare fizică cât și în angobă.

Mai jos se încearcă o reducere a volatilității cromoforului pentru a stopa pierderea lui din sistem. Pentru acest lucru s-au folosit 6 frite speciale cu conținut de nichel care se vor introduce în cantități mici în compoziția A 41 (cu Ni(NO₃)₂·6H₂O).

2.10.3.4. Influența unor frite speciale asupra culorii pigmentului

Cele 5 frite ușor fuzibile fac parte din sistemul SiO₂-PbO, SiO₂-PbO-B₂O₃ și SiO₂-B₂O₃ peste care s-a adăugat NiO. Creșterea B₂O₃ în compoziție s-a făcut progresiv cu scăderea PbO. Compozițiile sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Tabelul 125. Frite speciale ușor fuzibile pentru optimizarea compoziției pigmentului A 41.

Oxizi	F 500 (g)	F 501 (g)	F 502 (g)	F 503 (g)	F 504 (g)
SiO₂	30	30	30	30	30
B₂O₃	-	20	40	60	70
PbO	70	50	30	10	-
NiO	5	5	5	5	5
Total	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0

Fritele s-au topit bine la 1050 °C la 5 kg fiecare pe un cuptor rotativ pilot de la fabrica de frite CERASIL, FĂGĂRAȘ.

Prin adăugarea a 3 % frită măcinată peste compoziția pigmentului A 41 rezultă seria de probe A 43-A 47 după cum urmează.

Tabelul 126. Probe de pigmenți albaștri pe bază de willemit cu frite speciale în compoziție.

Cod pigment	Compoziție pigment						
	ZnO (g)	SiO ₂ (g)	NiO (g)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (g)	NaCl (g)	Li ₂ CO ₃ (g)	Frită adăugată (3 % peste)
A 43	73	27	5	19,5	7,5	7,5	F 500
A 44	73	27	5	19,5	7,5	7,5	F 501
A 45	73	27	5	19,5	7,5	7,5	F 502
A 46	73	27	5	19,5	7,5	7,5	F 503
A 47	73	27	5	19,5	7,5	7,5	F 504

După examinarea rezultatelor atât fizic cât și în angobă se remarcă proba A 46 (F 503). Se observă o creștere a intensității pigmentului în sensul creșterii proporției de B₂O₃ în frită dar în cazul fritelor din sistemele binare (A 43-F 500, A 47-F 504) rezultă culori mai puțin intense. Pigmenții obținuți sunt ușor mai tari decât cele fără frite dar totodată se observă o volatilizare mult mai redusă a cromoforului.

2.10.3.5. Stabilirea compoziției finale de pigment albastru după analiza tuturor rezultatelor obținute

După examinarea tuturor probelor rezultă faptul că pigmentul A 41 și A 46 sunt reușiți din toate punctele de vedere. Diferența de nuanță în angobă între cei doi pigmenți nu este mare iar în glazură se dizolvă amândouă. Dacă se ține cont și de problema volatilizării atunci A 46 se poate considera compoziție finală a acestei lucrări. Culoarea albastră obținută în angobă nu este foarte intensă și nu se compară cu culorile de cobalt, dar este o culoare plăcută care mai diferă în funcție de compoziția angobei și de culoarea ciobului peste care se aplică.

Tabelul 127. Compoziția finală de pigment albastru pe bază de willemite A 46.

Materii prime	A 46 (g)	A 46 (%)	CONDIȚII DE CALCINARE
ZnO	73,0	51,2	1050°C 4 h ACOPERIT
SiO ₂	27,0	18,9	
NiO	5,0	3,5	
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	19,5	13,7	
F 503	3,0	2,1	
NaCl	7,5	5,3	
Li ₂ CO ₃	7,5	5,3	
Total	142,5	100,0	

2.10.3.6. Pierderea la calcinare a pigmentului A 46

Conform determinărilor, la 1050 °C, 4 ore palier pigmentul A 46 pierde 9,7 % din compoziție. Pierderile se situează peste cele teoretice (5,7 %) diferențele sunt cauzate în cea mai mare parte de volatilizări (NaCl, NiO).

2.10.3.7. Diagramă de ardere propusă pentru calcinarea pigmentului albastru A 46

Ținând cont de toate aspectele studiate se propune următoarea diagramă de ardere pentru calcinarea pigmentului albastru obținut:

Tabelul 128. Diagramă de ardere pentru calcinarea pigmentului albastru A 46.

Temperatura (°C)	Palier (min.)	Scop palier
100	-	-
200	-	-
300	-	-
400	-	-
500	-	-
600	-	-
700	-	-
800	30	Favorizarea eliminării gazelor rezultate în urma descompunerii mineralizatorilor
900	-	-
1000	-	-
1050	240	Definitivarea structurii cristaline bazată pe willemite

2.10.3.8. Determinări fizico-chimice asupra pigmentului albastru A 46

2.10.3.8.1. Analiza apei de spălare

După centralizarea și analiza rezultatelor s-au constatat următoarele:

- dintre probele A 1-A 24, la pigmenții mai intensi A 3, A 7, A 9, A 10, A 16 și A 17 cedările de nichel în apa de spălare au fost foarte mici 0,1-0,3 mg/l. La ceilalți pigmenți (nereușiți) cedările au crescut peste 0,8 mg/l.
- la probele A 25-A 30 cedările de nichel sunt la fel de mici , max. 0,3 mg/l
- din seria A 31-A 38, pigmenții cu mult mineralizator (A 37, A 38) cedează nichel peste 5 mg/l.
- la probele cu săruri dar fără frită (A 39-A 42) cedările de nichel au crescut mult depășind 2,0 mg/l.
- la probele cu frite (A 43-A 48) cedările au scăzut mult, probabil datorită prezenței fazei sticloase în compoziție (între 0,3-0,7 mg/l).
- la pigmentul A 46 s-a măsurat 0,7 mg/l nichel , ușor peste valoarea admisă.

2.10.3.8.2. Analiza structurală prin difracție de raze X

Pigmentul analizat a fost A 46 considerat un pigment reușit din seria A 1-A 47. Conform spectrului de difracție RX și a fișelor **JCPDS** [121,154,159] faza cristalină principală prezentă în pigment este willemitul. Pe spectru sunt trecute în paranteză pentru fiecare maxim de difracție valorile 2θ - Intensitate-plan hkl, θ fiind unghiul de difracție.

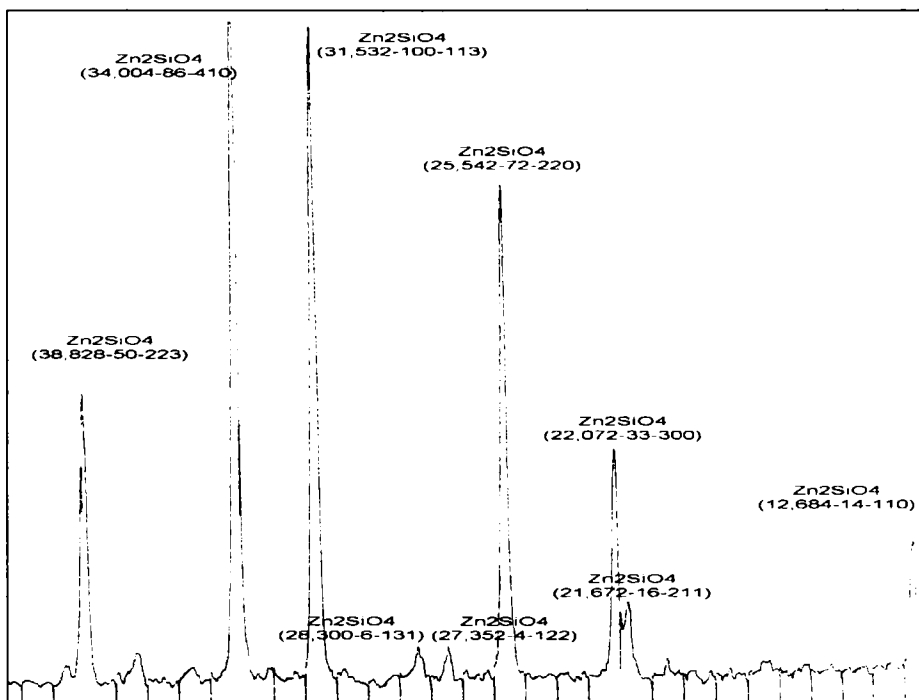


Figura 185. Spectrul de difracție RX a pigmentului A 46.

2.10.4. Concluzii privind pigmenții albaștri pe bază de willemite

Concluzii privind sinteza pigmenților albaștri pe bază de willemite

- Acest studiu confirmă faptul că willemitul poate fi rețea gazdă pentru pigmenți ceramici albaștri. Nichelul adăugat joacă rol de cromofor dar culorile obținute nu ajung la nivelul pigmenților cu conținut de cobalt. Pigmenții albaștri pe bază de willemite se dizolvă în glazuri dar se pot folosi fără probleme la colorarea angobelor sau a maselor ceramice unde cantitatea fazei sticloase este mai redusă sau inexistentă.
- Conform rezultatelor de mai sus cea mai bună combinație de mineralizatori pentru pigmentul albastru studiat este NaCl (7,5 %) în combinație cu Li_2CO_3 (7,5%) adăugați peste compoziția de bază a pigmentului.
- 10 % NiO adăugat la compoziția teoretică de willemite ($\text{ZnO}:\text{SiO}_2=2:1$) prin $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ este suficient pentru obținerea pigmentului albastru.

- Un adaos de 3,0 % din frită specială F 503 ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-NiO}$) reduce volatilizarea nichelului la calcinare și crește stabilitatea pigmentului la utilizare.
- Pigmentul albastru obținut (A 46) se formează bine la 1050 °C/4 ore palier (acoperit), este omogen și stabil în angobe. Condițiile de ardere pot diferi în funcție de tipul și construcția cuptorului și de cantitatea de pigment calcinată.

2.10.5. Domenii de utilizare a pigmenților albaștri pe bază de willemit

Cum s-a amintit și mai sus acești pigmenți se dizolvă în glazuri indiferent de temperatura de ardere a acestora. Însă, sunt adecvați pentru colorarea angobelor ceramice pentru țigle sau alte produse din lut. Se pot utiliza cu succes la colorarea maselor ceramice în domeniul ceramicii decorative.



Figura 186. Diferite tipuri de țigle albastre angobate [160,161,162].

2.11. INFLUENȚA UNOR FRITE SPECIALE ASUPRA COMPORTĂRII PIGMENȚILOR PE BAZĂ DE $CdS_{1-x}Se_x$

2.11.1. Rezumat

Cu toate calitățile lor de pigmentare deosebite, pigmentii pe bază de sulfoseleniură de cadmiu prezintă un inconvenient major și anume rezistența slabă față de agresivitatea chimică a topiturilor la temperaturi peste 800 °C. Pentru diminuarea acestui inconvenient s-au căutat diverse soluții ; dintre acestea se distinge încapsularea $CdS_{1-x}Se_x$ într-o carcasă de $ZrSiO_4$ care să o protejeze față de agresivitatea chimică a topiturilor generatoare de glazuri. Totodată se reduce sensibil efectul toxic al ionilor Cd^{2+} prin reducerea solubilității sulfoseleniurii de cadmiu. Pe această cale s-au obținut pigmenti pe bază de sulfoseleniură de cadmiu încapsulată în $ZrSiO_4$ care prezintă o bună comportare în glazuri ceramice până la 1200 °C.

În cadrul prezentei lucrări s-a urmărit găsirea unei noi soluții pentru îmbunătățirea comportării pigmentilor pe bază de $CdS_{1-x}Se_x$ destinați decorării produselor ceramice și obținerii emailurilor colorate. În acest scop s-a studiat efectul unor frite speciale, adăugate la pigmentii anterior obținuți, urmată de calcinarea amestecurilor la temperaturi între 600-700 °C. Totodată s-a propus obținerea unor glazuri ceramice roșii cu temperaturi de ardere cuprinse între 900-950 °C colorate cu pigmenti stabilizați.

2.11.2. Considerații generale

Dintre pigmentii termorezistenți de culoare roșie, cei pe bază de sulfoseleniură de cadmiu continuă să se bucure de un interes major. Acești pigmenti se disting printr-o paletă largă de nuanțe de la roșu până la portocaliu sau chiar galben și printr-o putere de colorare și strălucire care depășesc performanțele coloristice a multor alți pigmenti. Aceste calități justifică interesul producătorilor și al utilizatorilor, chiar dacă acești pigmenti prezintă și unele dezavantaje.

Obținerea industrială a acestor pigmenti are loc după două metode, și anume [7]:

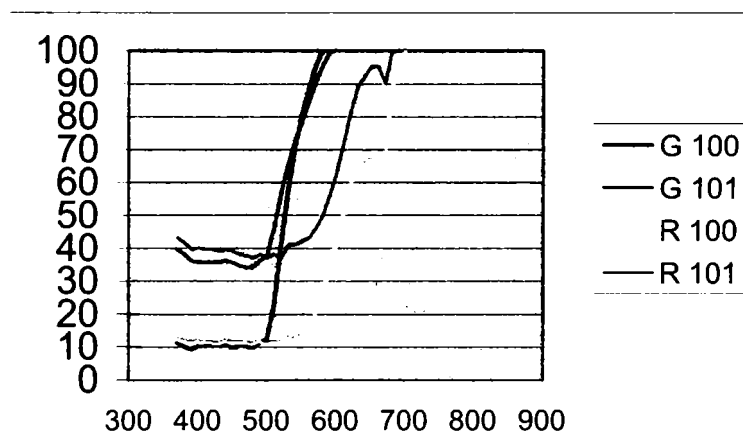
- metoda calcinării unor amestecuri de oxizi sau săruri.
- metoda coprecipitării.

Prima metodă este mai frecvent folosită și constă în calcinarea unui amestec fizic de materii prime (oxizi sau săruri) pulverulente la o temperatură de 550°C-750°C.

Metoda coprecipitării se utilizează mai rar din cauza complexității sale. Se folosește reacția dintre o sare de cadmiu și o soluție de sulfoseleniură de sodiu. Se obține un precipitat brun-roșcat care conține sulfură și seleniură de cadmiu care după spălare și uscare se calcinează la 550°C-600 °C.

La ridicarea temperaturii, culoarea brun-roșcată trece în roșu, portocaliu sau vișiniu aprins datorită transformării amestecului CdS și CdSe într-o soluție solidă de sulfoseleniură de cadmiu, $CdS_{1-x}Se_x$. În funcție de valoarea lui x culoarea acestor pigmenți variază de la galben ($x = 0$) până la roșu vișiniu intens ($x = 0,8$) [163]. Culoarea acestor pigmenți se datorează unor benzi de absorbție asociate tranzițiilor cu transfer de sarcină (TSLM) de la ligand la metal [24]. Aceste benzi sunt mult mai intense decât tranzițiile d-d atribuite câmpului liganzilor, ceea ce explică intensitatea mare a culorii pigmenților pe bază de sulfoseleniură de cadmiu. Spre exemplu culoarea pigmenților galben de cadmiu, CdS, se datorează tranziției $Cd^{2+}(5s) \leftarrow S^{2-}(n)$. Acest pigment prezintă o bandă de absorbție intensă care începe în domeniul UV și se întinde în domeniul VIS până la aproximativ 500 nm (Figura 187). Prin substituția parțială a S^{2-} cu Se^{2-} culoarea pigmentului se deplasează spre roșu ca urmare a deplasării benzii de absorbție spre lungimi de undă mai mari (respectiv energii mai mici) - până la aproximativ 600 nm. Această deplasare se explică prin faptul că intervine tranziția $Cd^{2+}(5s) \leftarrow Se^{2-}(n)$ care necesită energii mai mici decât tranziția similară în care este implicat S^{2-} .

Reflectanța (%)



Lungime de undă (nm)

Figura 187. Spectrele de reflexie a unor pigmenți pe bază de $CdS_{1-x}Se_x$, produși de către **CERASIL SA**.

2.11.3. Determinări experimentale

Au fost luați în studiu trei pigmenți reprezentativi pe bază de sulfoseleniură de cadmiu (roșu, vișiniu, respectiv portocaliu), obținuți pe baza rețetelor prezentate în tabelul de mai jos [164].

Tabelul 129. Rețeta pigmentilor roșu, vișiniu și portocaliu.

Materii prime	Roșu (%)	Vișiniu (%)	Portocaliu (%)
CdO	69	66	73
S	19	18	20
Se	12	16	7
Total	100,0	100,0	100,0

Fritele au fost topite la 100 kg fiecare într-un cuptor rotativ la Fabrica de frite CERASIL- Făgăraș.

Tabelul 130. Compoziția fritelor speciale.

Compoziția oxidică	FC 1110 (%)	FCT 1235 (%)	FC 1030 (%)
SiO₂	45,5	-	21,5
Al₂O₃	7,5	-	-
CaO	1,0	-	2,0
MgO	0,5	-	1,0
Na₂O	6,5	-	-
K₂O	1,5	-	-
B₂O₃	17,5	55,0	7,5
PbO	17,0	-	68,0
ZnO	3,0	-	-
CdO	-	45,0	-
Total	100,0	100,0	100,0

Proporția de frită adăugată peste compozițiile de bază a pigmentilor a fost de 5 %, 10 % respectiv 15 %. Pigmenții noi astfel obținuți au fost testați în email conform modului de lucru descris în subcapitolul 2.2.

entru fiecare probă (plăcuță emailată) s-a determinat reflectanța în comparație cu un etalon alb cu un Spectrofotometru Carl-Zeiss-Jena **SPEKOL 10**, în colaborare cu Catedra SIMO din cadrul Facultății de Chimie și Ingineria Mediului de la Timișoara.

Domeniul spectral pentru măsurători a fost:

Alb (W):	502 nm
Verde (V):	522 nm
Albastru (A):	459 nm
Roșu (R):	614 nm

S-au calculat valorile coordonatelor cromatice X și Y după formulele [165]:

$$X = R/A + V + R \quad (71)$$

$$Y = V/A + V + R \quad (72)$$

Unde : A,V,R-sunt valorile reflectanțelor la diferite lungimi de undă

Tabelul 131. Valorile reflectanțelor determinate cu **SPEKOL 10.**

Proba	Reflectanța pentru λ (nm)			
	502 (Alb)	522 (Verde)	459 (Albastru)	614 (Roșu)
R*	2,8	3,2	3,0	56,0
R 1110/5	2,2	3,0	3,0	64,2
R 1110/10	2,7	3,0	2,1	69,8
R 1110/15	3,1	3,7	3,0	61,0
R 1235/5	3,2	3,6	3,2	68,5
R 1235/10	2,8	3,0	2,6	70,8
R 1235/15	3,0	3,6	3,0	61,0
R 1030/5	3,0	3,0	3,0	50,0
R 1030/10	2,9	3,2	3,0	46,1
R 1030/15	2,6	3,3	2,8	50,3
V*	2,2	2,9	2,2	35,2
V 1110/5	3,1	2,8	2,3	32,2
V 1110/10	2,8	3,2	2,8	32,0
V 1110/15	3,0	3,0	2,7	30,5
V 1235/5	3,5	3,8	3,0	40,0
V 1235/10	2,8	3,3	2,5	34,0
V 1235/15	3,2	3,2	3,0	27,8
V 1030/5	3,5	3,2	2,2	24,2
V 1030/10	3,8	4,0	3,0	28,8
V 1030/15	3,2	4,9	3,8	23,8
P*	2,8	3,8	3,1	75,8
P 1110/5	3,1	2,5	2,6	87,0
P 1110/10	3,8	1,4	2,5	86,3
P 1110/15	3,3	1,8	2,3	82,2
P 1235/5	4,4	2,3	2,7	83,2
P 1235/10	4,2	2,8	2,9	80,9
P 1235/15	3,3	2,2	2,7	84,8
P 1030/5	3,7	2,7	2,9	88,8
P 1030/10	3,2	1,5	2,3	80,3
P 1030/15	4,0	3,1	3,1	81,2

Tabelul 132. Valorile coordonatelor cromatice **X** , **Y** pentru culorile obținute.

Cod pigment	X	Y
R*	0,90	0,05
R 1110/5	0,92	0,04
R 1110/10	0,93	0,04
R 1110/15	0,90	0,05
R 1235/5	0,91	0,05
R 1235/10	0,93	0,04
R 1235/15	0,90	0,05
R 1030/5	0,89	0,05
R 1030/10	0,88	0,06
R 1030/15	0,89	0,06
V*	0,86	0,07
V 1110/5	0,87	0,07
V 1110/10	0,84	0,08
V 1110/15	0,84	0,08
V 1235/5	0,85	0,08
V 1235/10	0,85	0,08
V 1235/15	0,82	0,09
V 1030/5	0,82	0,11
V 1030/10	0,80	0,11
V 1030/15	0,73	0,15
P*	0,91	0,04
P 1110/5	0,95	0,03
P 1110/10	0,96	0,02
P 1110/15	0,94	0,02
P 1235/5	0,94	0,03
P 1235/10	0,94	0,03
P 1235/15	0,94	0,02
P 1030/5	0,94	0,02
P 1030/10	0,93	0,03
P 1030/15	0,93	0,04

* R,V,P- sunt pigmenți etalon fără adaos de frită.

2.11.4. Rezultate și discuții

Testarea pigmentilor și interpretarea rezultatelor s-a făcut comparativ cu pigmenții fără adaos de frită în compoziție (R,V,P).

Analizând Tabelul 151 se observă că diferențele majore între probe se află în valorile reflectanțelor de la $\lambda = 614$ nm, adică în domeniul roșu al spectrului VIS.

Acesta este normal ținând cont de culoarea roșie a probelor și sunt în concordanță cu observațiile vizuale. Cu cât o probă prezintă o culoare roșie mai pură și mai intensă ea are R (reflectanța) mai ridicată pentru lungimi de undă din domeniul roșu; absorbția ridicată a acestor probe este în domeniul verde al spectrului.

Prin urmare, pornind de la un pigment dat, prin adaosul diverselor frite și în proporții diferite, efectul cel mai bun poate fi asociat cu reflectanța cea mai ridicată a probelor în domeniul roșu al spectrului.

Pigmenții roșii

Analizând rezultatele determinărilor în paralel cu vizualizarea plăcuțelor emailate se observă un efect pozitiv la probele colorate cu pigmenții **R 1110/10** și **R 1235/10**. Culoarele generate de acești doi pigmenți sunt identice având coordonatele cromatice $X=0,93$ și $Y=0,04$. Deosebirea de restul pigmentilor constă într-o nuanță mai clară, cu un grad mai ridicat de luminozitate.

Pigmenții **R 1110/5** și **R 1235/5** dau rezultate bune comparativ cu etalonul **R**, dar efectul este mai redus. La nuanțele cu pigmenții **R 1110/15** și **R 1235/15** nu se observă îmbunătățire față de etalon.

Pigmenții cu frita **FC 1030** dau nuanțe murdare și închise, indiferent de proporție.

Pigmenții vișinii

Cele mai reușite culori sunt cele cu pigmenții **V 1110/5**, **V 1110/10**, **V 1110/15** și **V 1235/5**, **V 1235/10**. Se observă luminozitatea ridicată și puterea mare de colorare a acestor pigmenți.

Culoarea obținută cu pigmentul **V 1235/15** ($X=0,82$ și $Y=0,09$) este o culoare murdară cu o luminozitate scăzută.

Frita **FC 1030** nu dă rezultate bune nici în acest caz.

Pigmenții portocalii

Îmbunătățirea culorii față de etalon este evidentă în toate cazurile.

De remarcat sunt pigmenții **P 1110/5**, **P 1110/10**, **P 1235/5**, **P 1235/10**, **P 1030/5**.



Figura 188. Pigment roșu, galben și portocaliu pe bază de $CdS_{1-x}Se_x$.

2.11.5. Glazuri ceramice (900-950 °C) colorate cu pigmentii R 1235/10, V 1235/10 și P 1235/10

În scopul obținerii unor glazuri roșii, vișinii și portocalii colorați cu pigmentii obținuți mai sus pentru intervalul de temperaturi 900-950 °C [166] s-au topit două frite speciale ușor fuzibile dintre care una cu conținut de fluor (introdus prin criolit și fluorosilicat de sodiu) și cealaltă fără plumb cu conținut ridicat de B₂O₃. Practic cu aceste teste se încearcă verificarea capacității fluorului de a împiedica dizolvarea pigmentilor de cadmiu la utilizare. S-a evitat inclusiv prezența PbO pentru a nu favoriza descompunerea pigmentilor în glazură. Această metodă verificată mai jos de fapt este o soluție pentru obținerea unor glazuri roșii, vișinii și portocalii de joasă temperatură fără folosirea pigmentilor încapsulați în ZrSiO₄.

Tabelul 133. Compoziția oxidică a fritelor speciale F 700 și F 701.

Oxizi	F 700 (%)	F 701 (%)
SiO ₂	59,0	50,0
B ₂ O ₃	16,5	20,0
Al ₂ O ₃	9,5	5,5
CaO	6,5	
ZnO	-	3,0
Na ₂ O	6,5	8,0
K ₂ O	2,0	3,5
Criolit	-	3,0
Na ₂ SiF ₆	-	7,0
Total	100,0	100,0

S-au făcut mai multe compoziții de glazuri pentru a ajunge la un optim unde pigmentii de cadmiu sunt stabili. Pentru aceasta s-a crescut progresiv frita cu fluor (F 701) în detrimentul fritei boro-silicatică-alkaline fără plumb (F 700). Compozițiile obținute sunt trecute mai jos în tabel.

Tabelul 134. Compoziții de glazuri cu fritele F 700 și F 701.

Materii prime	G 1 (g)	G 2 (g)	G 3 (g)	G 4 (g)	G 5 (g)
F 700	80	70	50	20	-
F 701	-	10	30	60	80
Caolin KD 78	20	20	20	20	20
Pigment (R,V,P)	6	6	6	6	6

S-au făcut câte o serie de glazuri pentru fiecare pigment în parte. Pigmenții aleși pentru aceste testări au fost cele cu FCT 1235 / 10 % adaos (R 1235/10, V 1235/10 și P 1235/10).

Glazurile au fost aplicate pe ciob de faianță de menaj și arse la 950°C/ 30 minute, cuptor electric de laborator. Rezultatele au fost clare și concludente:

- în cazul **G 1** toți pigmenții se dizolvă indiferent de culoare. Glazurile s-au înnegrit și în anumite locuri au fost bășicate.
- la glazura **G 2** se observă zone colorate (R,V,P) pe suprafață dar persistă încă zonele negre și bășicate.
- în cazul glazurii **G 3** s-au obținut culori strălucitoare de roșu, galben și portocaliu fără alte defecte.
- la **G 4** culorile persistă dar apar multe înțepături pe suprafața glazurilor
- la **G 5** culorile sunt mult diminuate iar glazurile sunt foarte înțepate și cu bășici în anumite locuri.

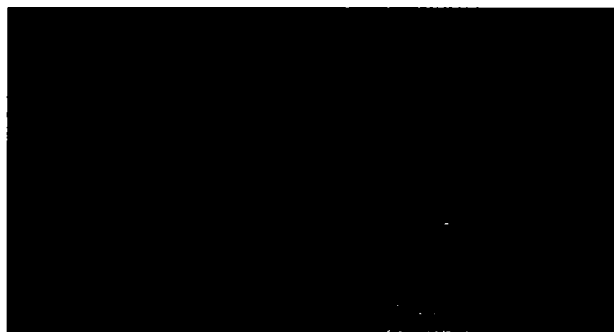


Figura 189. Glazuri înnegrite, înțepate și în numite locuri bășicate din cauza descompunerii pigmenților (G 1, G 2).



Figura 190. Culori stabilizate bazate pe compoziția G 3 - 950°C/ 30 minute.

2.11.6. Analiza structurală prin difracție de raze X

Pigmenții analizați au fost R 1235/10, V 1235/10 și P 1235/10 considerați reușiți din toate punctele de vedere. Spectrele de difracție RX obținute pentru compozițiile studiate se pot vedea pe figurile de mai jos.

Conform spectrelor de difracție RX și a fișelor JCPDS [167, 168] fazele cristaline principale prezente în pigmenți sunt CdS și CdSe. Spectrele obținute practic sunt identice, doar cantitativ diferă fazele între ele în funcție de culoare. Pe fiecare spectru sunt trecute în paranteză pentru fiecare maxim de difracție valorile 2θ - Intensitate-plan hkl, θ fiind unghiul de difracție.

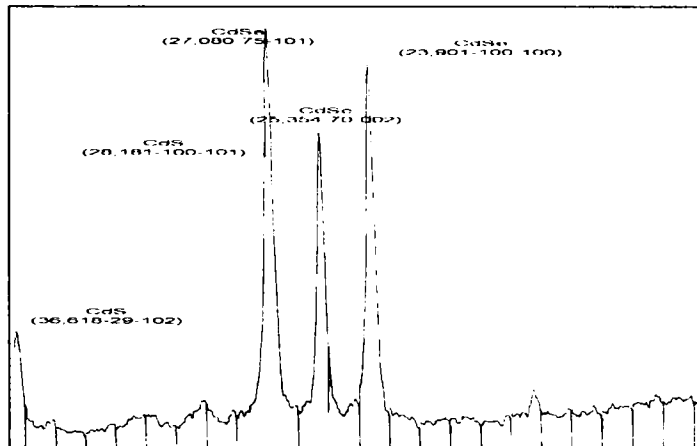


Figura 191. Spectrul de difracție RX a pigmentului roșu R 1235/10.

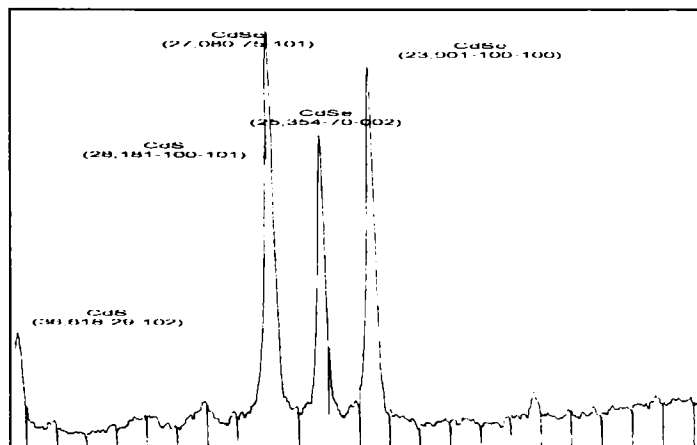


Figura 192. Spectrul de difracție RX a pigmentului vișiniu V 1235/10.

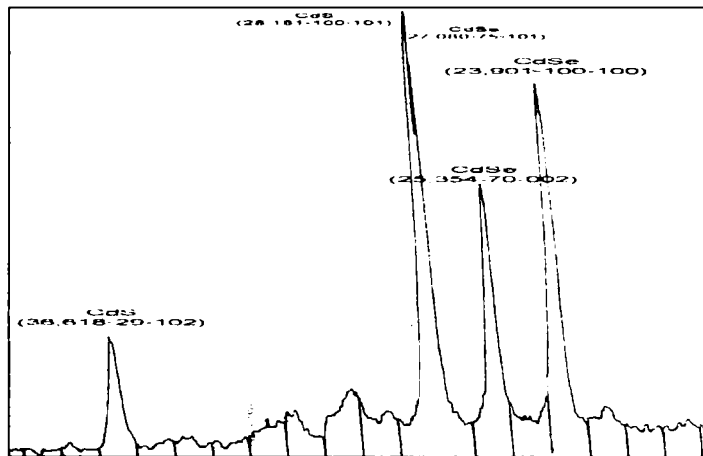


Figura 193. Spectrul de difracție RX a pigmentului portocaliu P 1235/10.

2.11.7. Concluzii privind influența unor frite speciale asupra comportării pigmenților pe bază de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$

Concluzii privind sinteza pigmenților pe bază de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$

Conform rezultatelor experimentale obținute se desprind următoarele:

- Rezultatele cele mai bune s-au obținut cu pigmenții care au avut ca adaos la preparare fritele **FC 1110** și **FCT 1235** în proporție de 5 % respectiv 10 % . Acest fapt poate fi explicat prin formarea unei pelicule protectoare continue în jurul particulelor de pigment pe bază de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ care reduce mult solubilitatea acestora în timpul arderii stratului de email.
- Din cele două frite sus amintite se recomandă utilizarea fritei boro-cadmice **FCT 1235**, justificată prin prezența ionului comun Cd^{2+} care duce la scăderea susceptibilității de dizolvare a sulfoseleniurii de cadmiu.
- Nu se recomandă utilizarea fritei **FC 1110** pentru eliminarea riscului de apariție a plumbului liber la utilizarea produselor emailate.
- Rezultatele cele mai slabe s-au obținut prin utilizarea fritei **FC 1030**. Acest fapt poate fi explicat prin compoziția chimică a acestei frite, un conținut mai redus de SiO_2 respectiv un conținut mai ridicat de PbO care provoacă o solubilizare mai accentuată a particulelor de pigment pe bază de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$.
- În final concluzionez că în urma experimentelor efectuate se recomandă utilizarea fritei boro-cadmice **FCT 1235** ca adaos la obținerea pigmenților roșu, vișiniu și portocaliu pe bază de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$. Folosirea acestei frite duce la îmbunătățirea considerabilă a intensității cromatice, luminozității și rezistenței la

acțiunea agenților fizico-chimici a emailurilor colorate obținute cu acești pigmenti.

Concluzii privind obținerea unor glazuri roșii, vișinii sau portocalii colorați cu pigmenti pe bază de $CdS_{1-x}Se_x$ pentru temperaturi cuprinse între 900-950 °C

- Prin probe comparative s-a justificat faptul că fluorul introdus în compoziția glazurilor colorate cu pigmenti de cadmiu stabilizează culorile respectiv împiedică descompunerea pigmentilor.
- Adăosul optim de fluor se introduce în frită prin criolit în combinație cu fluorosilicat de sodiu (max.10 %).
- Pentru a regla fuzibilitatea glazurii frita cu fluor (F 701) trebuie combinată cu o frită ceramică ușor fuzibilă fără plumb (F 700) conform glazurii G 3.
- Nerespectarea exactă a condițiilor optime duce la descompunerea pigmentilor de cadmiu cu formare de zone negre și bășici.
- Stabilizarea culorilor roșii, vișinii și portocalii cu fluor pentru glazuri de joasă temperatură este o soluție în sensul de a evita folosirea pigmentilor încapsulați în $ZrSiO_4$ foarte scumpi.

2.11.8. Domenii de utilizare a pigmentilor pe bază de $CdS_{1-x}Se_x$

Acești pigmenti se pot folosi cu succes la colorarea maselor plastice, produselor emailate, coloranților pentru sticlă sau celor peste glazură. Respectarea condițiilor descrise permite folosirea lor pentru unele glazuri ușor fuzibile pentru domeniul de temperaturi 900-950 °C.



Figura 194. Produse emailate colorate cu pigmenti de cadmiu [169,170,171].

2.12. CONCLUZII GENERALE

Prezenta lucrare de doctorat se bazează pe experiența proprie de 6 ani (2000-2006) în fabricarea pigmenților ceramici, în cadrul firmei CERASIL SA – Oradea.

A fost abordată o gamă largă de pigmenți ceramici, grupați în 8 clase structurale; selectarea acestor clase de pigmenți s-a făcut pornind de la nevoia de a răspunde unor ambiguități sau chiar goluri din literatura de specialitate privind condițiile optime de sinteză pentru a obține pigmenți cu caracteristici coloristice superioare. În egală măsură atenția acordată acestor pigmenți este motivată și de cerințele pieței – industria ceramică, la ora actuală.

Rezultatele cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat fac obiectul unui număr de 9 lucrări științifice, dintre care 6 publicate sau în curs de publicare în reviste de specialitate sau volumele unor manifestări științifice de profil și 3 lucrări comunicate la manifestări științifice. Nu este lipsit de importanță că rezultatele obținute au fost prelucrate și puse în practică în cadrul firmei CERASIL SA – Oradea.

În urma studiilor efectuate pentru cele 8 clase de pigmenți se desprind următoarele concluzii principale:

1) Pigmenți mov cu structură de casiterit

► Cele mai frumoase nuanțe de mov se obțin pentru un raport molar $\text{SnO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:0,02$ în condițiile introducerii cromoforului sub formă de oxid.

► Ca adaos mineralizator, cele mai bune rezultate se obțin prin folosirea Li_2CO_3 ; prezența acestuia în proporție de 4÷6% permite reducerea temperaturii de sinteză a pigmentului de la 1350 °C la 1250 °C și obținerea unor pigmenți de culoare mov intens și cu o foarte bună putere de acoperire.

► Prezența ionilor Pr^{4+} , introduși prin Pr_6O_{11} alături de Li_2CO_3 (4÷6%) influențează pozitiv formarea pigmentului mov pe bază de casiterit.

2) Pigmenți roz pe bază de sfen de staniu (malayait)

► Pigmenții roz cu cele mai bune proprietăți de colorare se obțin pentru raportul molar $\text{CaO}:\text{SnO}_2:\text{SiO}_2 = 1:1:1$; cromoforul se poate introduce prin Cr_2O_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sau $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – pentru nuanțe intense, respectiv prin ZnCrO_4 sau PbCrO_4 – pentru nuanțe deschise.

► Cele mai bune rezultate privind adaosul mineralizator se obțin cu un amestec fondant din Li_2CO_3 (2%) și PbO (3%); rezultatele apropiate se obțin cu un amestec de Li_2CO_3 (2%) și borax pentahidrat (3%); utilizarea acestor mineralizatori permite reducerea temperaturii de sinteză de la 1350 °C la 1250 °C, cu palier de 3÷5 ore.

▶ Pigmenții roz cu structură de sfen de staniu se recomandă pentru colorarea glazurilor transparente pe bază de frite borosilicaticice, cu un conținut de ZnO sub 8÷9% și BaO sub 4÷6%. Culoarea roz a acestor glazuri poate fi intensificată prin adaos de wollastonit, care reduce solubilitatea pigmentului în glazura respectivă.

3) Pigmenți verzi cu structură de granat.

▶ Pentru obținerea nuanțelor verde-crud se recomandă raport molar $\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 3:1,1:3$; introducerea unei părți din Cr_2O_3 (maxim 5%) sub formă de PbCrO_4 duce la intensificarea culorii verzi; adaosul de SnO_2 (5%) în detrimentul SiO_2 conduce la pigmenți de culoare verde strălucitor.

▶ Adaosul optim de mineralizatori s-a dovedit a fi amestecul format din AlF_3 (3%) și NH_4Cl (3%); acesta permite obținerea unor pigmenți de bună calitate prin calcinare la 1100 °C – 3 ore.

▶ Pigmenții verzi cu structură de granat se recomandă pentru colorarea glazurilor pe bază de frite borosilicaticice, cu conținut redus de ZnO, BaO și PbO și temperatură de ardere sub 1100 °C.

4) Pigmenți negri pe bază de cromit de cupru

▶ Rezultatele obținute demonstrează posibilitatea obținerii unor pigmenți negri pe bază de cromit de cupru ($\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$) prin metoda clasică – bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de CuO și Cr_2O_3 , la 800 °C, cu palier de 3 ore.

▶ Cele mai bune rezultate privind adaosul mineralizator se obțin utilizând un amestec de NaNO_2 (2%), Na_2SO_4 (3%) și PbO (3%).

▶ Pigmentul negru pe bază de $\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ are avantajul unui preț de cost sensibil mai redus decât pigmenții negri clasici – cu conținut de CoO ; poate fi utilizat cu succes la colorarea emailurilor pe tablă de oțel, dar și la obținerea unor glazuri negre pentru ceramica roșie și teracotă, cu temperaturi de ardere între 900÷1050 °C.

5) Pigmenți cu structură de zircon

▶ S-au stabilit condițiile optime privind compoziția, natura și proporția adaosurilor mineralizatoare și procesarea pentru toate cele trei tipuri de pigmenți cu structură de zircon, care prezintă interes practic, și anume:

- Pentru pigmenții albaștri, în care cromoforul este V^{4+} , se recomandă raport molar $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2=1,2:1$, introducerea cromoforului sub formă de vanadat de sodiu și amoniu, iar ca adaos mineralizator – un amestec de NaF (4%), NaCl

(4%) și NaNO_3 (4%); acest adaos mineralizator este o noutate în raport cu datele din literatură și permite obținerea unor pigmenți albaștrii de calitate foarte bună, prin calcinare la $950\text{ }^\circ\text{C}$, cu palier de 3 ore.

- Pentru obținerea pigmenților galbeni, în care cromoforul este Pr^{4+} , se recomandă raport molar $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2=1:1,5$, cu conținut de $6\div 9\%$ Pr_6O_{11} și anume amestec mineralizator format din 5% Na_3AlF_6 și 5% Na_2SiF_6 . Pigmenții de culoare galben cu nuanță portocalie (căutați pe piață) se pot obține utilizând un adaos de $0,5\div 0,6\%$ FeO(OH) .
- Pentru obținerea pigmenților roz pe bază de zircon se recomandă un raport molar $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2=1:1$, un adaos mineralizator format din 5% Na_3AlF_6 și 5% Na_2SiF_6 ; cele mai bune rezultate se obțin prin introducerea Fe_2O_3 sub formă de FeO(OH) și calcinare la $1000\text{ }^\circ\text{C}$, cu palier de 3 ore.
 - ▶ Pigmenții cu structură de zircon obținuți prezintă o comportare foarte bună în toate tipurile de glazuri ceramice (obiecte sanitare, faianță de menaj, plăci de faianță și gresie, vitrus, porțelan).

6) Pigmenți în sistemul $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

▶ S-au stabilit condițiile optime pentru obținerea pigmenților maro-roșcat, în care purtătorul de culoare este $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ într-o formă fin dispersată pe suportul de silice – care asigură o protecție suficient de bună față de agresivitatea topiturilor generatoare de glazură sau decor ceramic, fără să diminueze puterea de colorare a pigmentului.

▶ Cele mai bune rezultate se obțin în cazul utilizării unei sări duble de fier sulfat-nitrat, ca sursă pentru Fe_2O_3 .

▶ Pigmenții roșcați obținuți în sistemul $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ au dovedit o bună comportare la colorarea în masă a gresiei porțelanate, a porțelanului fosfatic și a angobelor pentru țigle.

7) Pigmenți cu structură de willemite

▶ S-au obținut pigmenți albaștri derivați de la ortosilicatul de zinc ($2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$) prin adaos de NiO , cu formarea unei soluții solide cu structură de willemite; pentru a diminua principalul neajuns al acestor pigmenți albaștrii – solubilitatea în topiturile de glazură – s-a găsit soluția utilizării, în timpul sintezei pigmentului, a unui adaos de $2\div 3\%$ frită specială – cu conținut de NiO .

▶ Pigmenții albaștri cu structură de willemite $2(\text{Zn,Ni})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ sunt mai ieftini decât pigmenții albaștrii cu conținut de cobalt, dar pot fi utilizați doar la colorarea unor mase ceramice (angobe, țigle) în care nu sunt supuși acțiunii unor topituri agresive.

8) Pigmenți pe bază de sulfoseleniură de cadmiu

► Pigmenții pe bază de sulfoseleniură de cadmiu, $CdS_{1-x}Se_x$ acoperă o paletă largă de nuanțe de la roșu la portocaliu și prezintă o putere de colorate și o strălucire neegalate de alți pigmenți; au însă dezavantajul unei slabe rezistențe în glazuri cu temperaturi de ardere peste 800 °C.

► Studiile efectuate au găsit o soluție relativ ieftină pentru a îmbunătăți comportarea acestor pigmenți, permițând colorarea cu succes a unor glazuri arse la temperaturi între 900÷950 °C. În esență soluția găsită se bazează pe acoperirea granulelor de pigment cu o frită cu conținut de CdO, care reduce solubilitatea pigmentului în topitura generatoare de glazură, dar fără a diminua sensibil puterea de colorare a pigmentului; această metodă reprezintă o soluție pentru evitarea parțială a pigmenților pe bază de $Cd(S_{1-x}Se_x)$ încapsulați în $ZrSiO_4$ – care sunt foarte scumpi.

În final se poate spune că producția de pigmenți este un domeniu sensibil, unde trebuie lucrat cu mare atenție și seriozitate, atât în cercetare cât și producție, iar cunoașterea condițiilor optime în care un pigment își dezvoltă cel mai bine culoarea este un avantaj mare pentru producători și benefic pentru utilizatori.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Encyclopedia of Science and Technology, Mc Grow-Hill, New York, 7th Edition, vol.13 (1992), p.538.
- [2] <http://minerale.home.ro/images/minerale/casiterit.jpg>.
- [3] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A5 (1986), p.545.
- [4] Du Pont, U.S. Pat. 2924540 (1960).
- [5] W.D.J. Evans, Trans. Brit. Ceram. Soc., 67. (1968), p.397-419.
- [6] ***Classification and chemical description of the complex inorganic color pigments, 3th edition, Complex Inorganic Color Pigments Committee, Dry Color Manufacturer's Association, 1991.
- [7] http://www.cadmium.org/app_pigm.html.
- [8] D.Speer – Dissertation, Synthese neuer glasur-stabiler anorganischer farbkörper, Universität Hannover, 1987.
- [9] G. Baldi, N. Dolen, Materials engineering, vol. 10(2), 1999, p.151-164.
- [10] R.I. Lazău, C. Păcurariu, D. Cor, T.Bartis, I. Parascanu, Red pigments with perovskite structure, 9th Conference on Science and Engineering of Oxide Materials, vol. Ceramics, pag. 79-88, Consilox Sighișoara, 2004.
- [11] C.D. Nenițescu, Chimie generală, Ed. didactică și pedagogică, București, 1972.
- [12] <http://home.wanadoo.nl/paulschils/03.00.html>.
- [13] C.D. Albu, Chimia culorilor, Ed. Științifică, București, 1967.
- [14] I.I. Popescu, E.I. Toader, Optica, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1989.
- [15] <http://home.wanadoo.nl/paulschils/03-spectrums/prism.JPG>.
- [16] P. Hesse, Interceram, vol. 53 (3), 2004, p.152-155.
- [17] <http://home.wanadoo.nl/paulschils/03.01.html>.
- [18] N. Orban, Pigmenți anorganici pentru lacuri, vopsele și cerneluri, Ed. Tehnică, București, 1974.
- [19] <http://home.wanadoo.nl/paulschils/11.01.htm>.
- [20] <http://www.colourware.co.uk/cpfaq/q4-1.htm>.
- [21] I. Lazău, D. Cor, R.I. Lazău, C. Păcurariu, **T.Bartis**, Factors that influence the color of the compounds containing transitional ions, Chemical Bulletin of Politehnica University of Timișoara, vol. 45(59), 2, 2000, p.219-229.
- [22] G. Marcu, Chimia compușilor coordinativi, Ed. Academiei Române, București, 1984.
- [23] P. Spacu, M.Stan, C.Gheorghiu, M. Brezeanu, Tratat de chimie anorganică, vol.3, Ed. Tehnică, București, 1978.
- [24] E.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, Inorganic Chemistry, Oxford University Press, 1990.
- [25] K. Shigeto, K. Ikno, J. Ceram. Soc. Jap., 5/1986, p.457.
- [26] D. Cor, Coloranți și metode de colorare a emailurilor, Referat 2, Universitatea Tehnică Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială, 1994.
- [27] E.F. Belenskii, I.V. Rischin, Chimia și tehnologia pigmenților, Leningrad, 1949.
- [28] <http://www.phy.ntnu.edu.tw/java/propagation/propagation/.html>
- [29] I.V. Pisci, C.N. Maslennikova, Pigmenți ceramici, Minsk, 1987.

- [30] A.G. Betehtin, Curs de mineralogie, Editura Tehnică, București, 1953.
- [31] D. Becherescu, V. Cristea, F. Marx, I. Menessy, F. Winter, Chimia stării solide , vol.I, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
- [32] <http://images.google.ro/www.hmi.de/bereiche>.
- [33] <http://www.mrc.iastate.edu/Image8.gif>.
- [34] www.malvern.co.uk.
- [35] Ș.A. Todinca, Îndrumător de laborator pentru tehnologia lianților și betoanelor, Universitatea Politehnică Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, 1996.
- [36] <http://handprint.com/HP/WCL/color6.html>.
- [37] <http://www.colourware.co.uk/cpfaq/q2-5.htm>.
- [38] <http://home.wanadoo.nl/paulschils/06.01.html>.
- [39] <http://www.colourware.co.uk/cpfaq/q3-6.htm>.
- [40] <http://ziggy.derby.ac.uk/colour/info/glossary>.
- [41] <http://home.wanadoo.nl/paulschils/10.02.htm>.
- [42] <http://www.colourware.co.uk/cpfaq/q3-21.htm>.
- [43] <http://ziggy.derby.ac.uk/colour/info/glossary/c/CIELAB.html>.
- [44] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/cie1976.html>.
- [45] <http://webexhibits.org/causesofcolor/1B.html>.
- [46] <http://home.wanadoo.nl/paulschils/07.01.html>.
- [47] <http://ziggy.derby.ac.uk/colour/info/glossary/c/CIELUV.html>.
- [48] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/colsys.html>.
- [49] <http://home.wanadoo.nl/paulschils/08.02.html>.
- [50] <http://www.netnam.vn/unescocourse/computervision/12.htm>.
- [51] <http://www.pantone.com/products/products.asp>.
- [52] Pantone-Color Formula Guide, 1998-1999.
- [53] M. Popovici, Metode fizico-chimice de analiză a materialelor pulverulente, Referat 2, Universitatea Tehnică Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, 1999.
- [54] C. Enache, Metode fizice de investigație în chimia și tehnologia pigmentilor, Referat, Universitatea Politehnică Timișoara.
- [55] Fritsch-Granulometre a laser, Analysette 22.
- [56] <http://www.cilasus.com/theory/ffrau.html>.
- [57] <http://www.cilasus.com/theory/fmie.html>.
- [58] I. Lazău, Chimia fizică a stării solide-silicați, vol. 1a-1b, Universitatea Tehnică Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială, 1993.
- [59] <http://pharmquest.com/source/ddg/steps/preclinical/preformulation/Particle/>
- [60] <http://lycos.infoplease.com/ce6/sci/A0861270.html>.
- [61] <http://www.mineralab.com/AboutSG.htm>.
- [62] http://www.micromeritics.com/products/accupyc_overview.aspx.
- [63] <http://www.mineralab.com/Hanneman.html>.
- [64] <http://www.mineralab.com/Scale.html>.
- [65] <http://www.mineralab.com/Hydrometer.html>.
- [66] L.V. Azároff, M.J. Buerger, The powder method in X-ray crystallography, New York, Toronto, London, 1958.
- [67] Ș. Moldovan, I.C. Ciurea, V. Dumitrescu, I. Hogeia, V. Părăușanu, Metode fizice de analiză în chimia analitică, vol.3, Centrul de Documentare al ICP, București, 1970.

- [68] International Ceramics Journal - October 2004.
- [69] D. Bally, L. Beneş, R. Mănăilă, Difrakția razelor X și a neutronilor, Ed. Tehnică, București, 1972.
- [70] H.S. Peiser, H.P. Rooksby, A.J.C. Wilson, X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials, Chapman & Hall Ltd., Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960.
- [71] J. Warshaw, The Complete potter's handbook, Southwater, London, 2003.
- [72] <http://nsm1.fullerton.edu/~skarl/EM/Microscopy/Resolution.html>.
- [73] <http://nsm1.fullerton.edu/~skarl/EM/Microscopy/Depthoffield.html>.
- [74] <http://nsm1.fullerton.edu/~skarl/EM/Microscopy/Contrast.html>.
- [75] <http://nsm1.fullerton.edu/~skarl/EM/Microscopy/IntroLightMicro.html>.
- [76] <http://www.microscopyu.com/articles/polarized/polarizedintro.html>.
- [77] http://www.mse.iastate.edu/microscopy/electro_lens.html
- [78] <http://www.mse.iastate.edu/microscopy/source.html>.
- [79] <http://www.unl.edu/CMRAcfem/gun.htm>.
- [80] <http://www.unl.edu/CMRAcfem/temoptic.htm>.
- [81] <http://www.unl.edu/CMRAcfem/interact.htm>.
- [82] <http://www.mse.iastate.edu/microscopy/path2.html>.
- [83] http://www.mse.iastate.edu/microscopy/ray_diagrams.html.
- [84] <http://www.mse.iastate.edu/microscopy/secondary.html>.
- [85] Certificat of analysis (Cr_2O_3), Hebei Chromate Chemical Co Ltd.
- [86] Technical data sheet (SnO_2), Colorobbia, Italia.
- [87] Certificat de calitate, SiO_2 , Mindo-Dorohoi.
- [88] Certificat de calitate, Calcar, Exploatarea minieră-Băița.
- [89] Certificat of analysis (CuO), Norkem.
- [90] Certificat de calitate, ZrO_2 , Comercial Química Masso.
- [91] Certificat de calitate, Fe_2O_3 , Norkem.
- [92] Certificat de calitate, $\text{FeO}(\text{OH})$, India.
- [93] Certificat de calitate, ZnO , Berg-Banat.
- [94] Certificat de calitate, $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{NH}_4)_4 \cdot \text{V}_{10}\text{O}_{38} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Epsilon București.
- [95] <http://www.silicagel-hy.com/proe2.html>.
- [96] R. Ripan, I. Ceteanu, Chimia Metalelor, vol.II, Ed. Didac. și Ped., București, 1963.
- [97] F. Ambri, Technical considerations about the preparation of a new ceramic pigment with silica gel and ferric soluble salt, Montegibbio 24 Maggio, 2002.
- [98] F. Marx - Analiza structurală cu raze X, Institutul Politehnic Traian Vuia Timișoara, 1975.
- [99] <http://www.de.dau.lv/fizika/dron3mpdf.pdf#search=%22DRON>.
- [100] Fritsch-Granulometre a laser, Analysette 22.
- [101] www.tintechnology.com.
- [102] G.R. Hunt, J.W. Salisbury, C.J. Lenhoff, Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: III. Oxides and hydroxides. Modern Geology, vol. 2, 1971.
- [103] B. Julián, H. Beltrán, E. Cordoncillo, Eur. J. Inorg. Chem, 10, 2002, p.2694 – 2700.
- [104] **T. Bartis**, R.I.Lazău, D.Becherescu, I.Lazău, C. Păcurariu, Sinteza unor pigmenți mov cu structură de casiterit și studiul comportării lor în glazuri ceramice, Revista de Chimie, în curs de publicare.
- [105] <http://www.chem.ox.ac.uk/inorganicchemistry3/Sn/images/sno2.JPG>.

- [106] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Fișă SnO₂, 41-1445, 1997.
- [107] J.L. Amorós Alberto, V. Beltrán Porcar, A. Blasco Fuentes, J.E. Enrique Navarro, A. Escardino Benlloch, F. Negre Medall, Defectos de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos, Instituto de Tecnología Cerámica, Universitat de Valencia.
- [108] G. Monrós, Recent Advances in the Research for New Ceramic Pigments, CIMTEC 2002-10th International Ceramics Congress, Techna srl, 2003.
- [109] I. Lazău, C. Păcurariu, R.I. Lazău, Revista Română de Materiale, vol. XXXV, 3/2005, p.194-210.
- [110] <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Malayait>
- [111] D. Cor, **T. Bartis**, Încercări de stabilizare a culorii unor pigmenți roz pe bază de sfen de staniu, Zilele Academice Timișene, 2005.
- [112] C. Savii, T.P. Tăvală, L. Eremie, Materiale de construcții, 2/1997, pag. 103-105.
- [113] **T. Bartis**, R.I. Lazău, D. Becherescu, I. Lazău, C. Păcurariu, O. Matea, Sinteza unor pigmenți roz cu structură de malayait și studiul comportării lor în glazuri ceramice, Romanian Journal of Materials, în curs de publicare.
- [114] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Fișă CaSnSiO₅, 25-0176, 1997.
- [115] <http://www.scielo.br>.
- [116] http://www.rare-stones.com/pm/mx-uvarovite_thumb.jpg.
- [117] <http://minpro.ru/img/uvarovit.gif>.
- [118] <http://www.geo.edu.ro/~sedim/Edu-Sed/Documentare/glosary/g.htm>.
- [119] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Fișă Ca₃Cr₂(SiO₄)₃, 11-0696, 1997.
- [120] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Fișă Cr₂O₃, 38-1479, 1997.
- [121] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Fișă SiO₂, Cuarț, 33-1161, 1997.
- [122] T. Ferenc, Szilikátipari kézikönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982.
- [123] <http://copperchromite.html>
- [124] <http://www.icci.org/97final/finabbac.htm>.
- [125] <http://designerdrugs.com/pte/dcd/chemistry/copperchromite.html>.
- [126] <http://images.google.ro/images?q=spinel+structure&svnum=ro&lr=&start=40&sa=N>
- [127] <http://images.google.ro/images?hl=ro&lr=&q=+site:www.und+edu+spinel+structure>.
- [128] <http://www.ehcc.kyoto-u.ac.jp/eh10/home/image/spinel.jpg>.
- [129] A. Lația, C. Vancea, **T. Bartis**, Sticle semiconductoare complexe. Factorii care influențează procesul de conducție, Materiale de Construcții, vol. XXVII, pag. 62-66, 1/1997.
- [130] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Fișă CuCr₂O₄, 20-0509, 1997.
- [131] <http://en.wikipedia.org/wiki/Zircon>.
- [132] <http://ist-socrates.berkeley.edu/~eps2/wisc/jpeg/l11s3.jpeg>.
- [133] <http://www2.istp.org>.
- [134] <http://journals.iucr.org/b/issues/2002/06/00/av0057/av0057fig3.gif>.
- [135] <http://www.rsc.org/publishing/journals/JM/article.asp?doi=jm9960600221>.
- [136] <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract>.
- [137] J.K. Kar, R. Stevens, C.R. Bowen, J of Eur. Ceram. Soc., 24(2004), 3603-3611.

- [138] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Fișă ZrSiO₄, 06-0266, 1997
- [139] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Fișă ZrO₂, 37-1484, 1997
- [140] www.ephesusceramic.com/images/dene.jpg.
- [141] www.ceramictileintl.com/prodbrow/fotos.
- [142] www.scentoils.com/uploads/images_products/2048.jp.
- [143] www.amersham.uk.com/images/products/Sparta_Yellow.jpg.
- [144] www.spiritualscents.com/eshop/products/burners/oil/ceramic_yellow.jpg.
- [145] <http://altura.speedera.net/ccimg.catalogcity.com>.
- [146] www.quirky.co.nz/dsales/002/images/products.
- [147] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Fișă Fe₂O₃, 33-0664, 1997.
- [148] www.akarmarble.com/marble/bidaser-brown.jpg.
- [149] www.akarmarble.com/granite/ivory-brown.jpg.
- [150] <http://www.gam-robert.com/images>.
- [151] http://www.terramic.com/les_oxydes.htm.
- [152] <http://www.explorer-minerals.it/it/gres.html>.
- [153] <http://tetide.geo.uniroma1.it/riviste/permin/abstract02-1.htm>.
- [154] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Fișă SiO₂, Cristobalit, 27-0605, 1997.
- [155] www.galleries.com/minerals/silicate/willemit/willemit.jp.
- [156] <http://www.galleries.com/minerals/silicate/willemit/willemit.gif>.
- [157] http://www.a-m.de/images/kristall/willemit_gr.jpg.
- [158] www.cnr.berkeley.edu/classes/espm-121/image006.jpg.
- [159] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Fișă Zn₂SiO₄, Willemit, 37-1485, 1997.
- [160] <http://www.cemex.co.uk/image/rooftileArgylle.gif>.
- [161] www.slecladding.co.uk/kspan4.jpg.
- [162] www.johnharveyphoto.com/Japan3/Ebino/RoofTiles.jpg.
- [163] G. Monrós, Recent Advances in the Research for New Ceramic Pigments, CIMTEC 2002-10th International Ceramics Congress, Techna srl, 2003.
- [164] D. Cor, V. Paul, **T. Bartis**, I. Lazău, D. Becherescu, The influence of some special frits on the behaviour of cadmium based pigments, 9th Conference on Science and Engineering of Oxide Materials, vol. Ceramics, pag. 96-104, Consilox Sighișoara, 2004.
- [165] *** Leukometru – Gebrauchsanleitung.
- [166] D. Cor, **T. Bartis**, F. Ambri, V. Paul, Glazuri roșii cu domeniul de ardere între 900-950 °C, Forum Cerasil, Băile-Felix, 2003.
- [167] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Fișă CdSe, 08-0459, 1997.
- [168] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Fișă CdS, 41-049, 1997.
- [169] <http://images.google.ro/images>.
- [170] <http://www.homeclick.com/products/brittany-teakettle-yellow.jpg>.
- [171] http://store.fieldmuseum.org/images/products/big/1255_big.jpg
- [172] D. Cor, **T. Bartis**, V. Paul, Coloranți pentru decorarea plăcilor de gresie și faianță, Forum Cerasil, Băile-Felix, 2001.
- [173] D. Cor, **T. Bartis**, V. Paul, I. Lazău, D. Becherescu, Special frits used in plant nutrition and animal feeding, 9th Conference on Science and Engineering of Oxide Materials, vol. Ceramics, pag. 139, Consilox Sighișoara, 2004.



bartistihamer@freemail.hu