

ing. JURCA ROMUL MARIUS

**PIGMENTI CERAMICI  
DIN  
PRECURSORI  
HIDROSILICATICI**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

642.455  
369 E

**Conducător științific:  
Prof.dr.ing. DUMITRU BECHERESCU**

**TIMIȘOARA  
2004**

## INTRODUCERE

Culoarea, una din proprietățile de bază a pigmenților a constituit dintotdeauna și pretutindeni o deosebită atracție pentru om preocupându-l pentru înfrumusețarea vieții. Culoarea stăpânește întreaga natură, atât lumea minerală cu numeroase nuanțe de culori ale pietrelor prețioase și ale mineralelor colorate, cât mai ales lumea vegetală și animală în care gama combinațiilor de culori și nuanțe este mult mai bogată și de cele mai multe ori determinantă a existenței [1].

În cele mai vechi vestigii ale existenței omului întâlnim urme de culoare datorate pigmenților anorganici naturali. Cu peste 60.000 ani în urmă a fost utilizat ocră natural ca material de colorare. Culorile aplicate pe pereții peșterilor descoperite în toate regiunile globului cum ar fi cele de la TASSILI în nordul Africii, ALTAMIRA în nordul Spaniei sau LESCAUX în sudul Franței au fost realizate cu cărbune, ocră natural, brun de mangan și argile și datează cu peste 30.000 ani în urmă [2]. În peștera Pech-Merle din sudul Franței există un desen figurând un mamut, având o vechime apreciată la 17.000 ani [2].

Există o serie de documente ce atestă folosirea pigmenților în diverse domenii încă din antichitate.

Pigmenții minerali pe bază de cupru, fier și mangan au fost cunoscuți și utilizați în Babilon, Egipt și China cu mii de ani înaintea erei noastre [2, 3]. Cobaltul a fost introdus în porțelanul chinezesc în timpul dinastiei T'ang (618-906 î.n.chr.) iar în Europa, din secolul XV [4-6].

În Egipt au fost descoperite vase decorate în albastru-turcoaz, pe bază de compuși ai cuprului, (albastru egiptean) aparținând perioadei faraonice, cu 5 mii de ani î.n.chr. [3].

Folosirea culorilor și a pigmenților, în special de către chinezi, datează cu 3 mii de ani în urmă. Printre primii pigmenți obținuți de om, albul de plumb a fost obținut cu 400 de ani î.n.chr. metoda de fabricare fiind acțiunea acidului acetic asupra plumbului. [4].

În secolul I, naturalistul Vitruvius a descris fabricarea verdelui de cupru. Pigmenții din acele timpuri

se întrebunțau mai ales, la crearea unor opere de artă excepționale.

Mai târziu au apărut mărturii scrise cu privire la obținerea sintetică a pigmenților ceramici menționate în manuscrisul călugărului benedectin Theophilus Presbyter, descoperit de Lessing în biblioteca din Wolfenbuttel [5].

Un impuls însemnat în prepararea pigmenților destinați în principal colorării sticlei, se datorește alchimiștilor. În evul mediu s-au adăugat coloranți ca și galbenul de Neapole, (antimoniat de Pb -  $\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2$  sau  $\text{Pb}_2(\text{SbO}_4)_2$ ), glazuritul (lapis-lazuri, un silicat natural de Al și Na asociat cu  $\text{Na}_2\text{S}$  - de culoare albastru intens).

Începând cu Renașterea, dezvoltarea materialelor de colorare cunoaște un nou avânt.

Începutul industriei culorilor minerale se situează deabia în secolul a XVIII-lea prin producerea Albastrului de Berlin  $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})^-]_3$ , descoperit întâmplător de Diesbach în 1704.

Metatitanatul de cobalt de culoare verde a fost obținut pentru prima dată de Bourgeois în anul 1692 prin topirea clorurii de cobalt cu bioxid de titan [7].

În jurul anului 1722 J.Gr.Horoldt realizează culori pe glazură din pigmenți anorganici și frite, din silicați de plumb, ușor fuzibile, cu deosebită strălucire și mare varietate de nuanțe [5].

O dezvoltare a fabricării pigmenților începe abia în prima jumătate a secolului al XVIII-lea, odată cu producerea albastrului de Berlin sau Milori, iar la sfârșitul aceluiași secol, al verdelui lui Scheele și galbenul de crom (1778).

În anul 1777, Wenzel descrie culoarea albastră obținută prin încălzirea aluminei cu compuși ai cobaltului pentru ca, în anul 1805 Thénard să obțină același pigment albastru, aluminatul de cobalt (care îi poartă numele) prin încălzirea celor doi oxizi sau hidroxizi [8,9].

În anul 1797 a fost descris pentru prima dată galbenul de crom, a cărui fabricație industrială ca pigment, a început în anul 1818, fiind însă folosit ca pigment pentru prima dată la Sevres în anul 1802.

În 1828 a fost elaborat procedeul de fabricație al ultramarinului pus la punct de către Ghime și independent de el de Gmelin [6].

În anul 1931, Holgerson și Herlin au preparat pentru prima dată ortotitanatul de cobalt prin topirea unui amestec de oxid de cobalt și oxid de titan.

Seabright a descoperit noi pigmenți albaștri și verzi prin introducerea vanadiului în rețeaua silicatulului de

zirconiu, punând astfel bazele unei noi clase de pigmenți în anul 1948 [10,11].

Comparându-se preocupările, datele și rezultatele obținute în domeniul pigmenților anorganici cu cele din domeniul pigmenților și coloranților organici, pentru care metodele de preparare apar descrise abia în a doua jumătate a secolului XIX [6] apare evidentă prioritatea celor anorganici.

Odată cu descoperirea culorilor de anilină (coloranți organici), tehnica de colorare a cunoscut un avânt neobișnuit. Din acest moment, a început să se facă o deosebire fundamentală între pigmenți și coloranți.

Progresele realizate în ramurile de vârf ale tehnicii și industriei electronice, televiziunii, computerelor, maselor plastice, alături de cele realizate în industria ceramicii fine, emailurilor, etc., au impus utilizarea unor pigmenți cu proprietăți: magnetice, luminofoare, rezistență la agenți chimici, termorezistență ridicată, dispersabilitate și putere de acoperire mare în mediile în care se folosesc, asigurând o gamă largă de culori și nuanțe, stabile și reproductibile.

În funcție de domeniile de utilizare, limitele minime impuse termorezistenței pigmenților sunt cu aproximație următoarele [12]:

- 200-250°C pentru colorarea maselor plastice tip PVC, polistiren, etc.;
- 400°C pentru colorarea teflonului;
- 900°C pentru colorarea emailului;
- 1250°C pentru colorarea ceramicii fine.

Pigmenții utilizați în colorarea produselor ceramice trebuie să prezinte o serie de proprietăți comune tuturor pigmenților (putere de colorare, putere de acoperire, rezistență la lumină, rezistență la intemperii etc.) dar și proprietăți specifice dintre care cea mai importantă este rezistența la temperatura ridicată și mediul corosiv din timpul procesului de ardere [10,13,14]. Viteza de dizolvare a pigmentului în topitură trebuie să fie foarte mică, în ciuda dimensiunii foarte mici a particulelor sale (~10μm).

De asemenea, este interzisă degajarea de compuși gazoși ca rezultat al contactului dintre pigmentul ceramic și topitură [13].

Severitatea acestor condiții limitează pigmenții ceramici la un număr relativ redus de compuși, deschizând totodată un vast câmp de cercetare în domeniul pigmenților ceramici termorezistenți.

Teza de doctorat se înscrie în cadrul acestor preocupări urmărind:

- elaborarea unor noi metode de preparare a pigmenților termorezistenți în scopul reducerii temperaturii de sinteză și implicit a costurilor de fabricație a acestora;
- realizarea unui studiu comparativ referitor la avantajele și dezavantajele diferitelor metode de sinteză ale pigmenților termorezistenți;
- realizarea corelației între culoarea, compoziția și structura pigmenților obținuți;
- obținerea de noi pigmenți în scopul diversificării gamei de culori și nuanțe.

## **CAPITOLUL I. CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA PIGMENTILOR CERAMICI**

### **I.1. Definiția pigmentilor**

Cuvântul "pigment" are originea în latinescul "pigmentum" care inițial semnifică culoarea în sensul de materiale colorate, termen care mai târziu a fost extins în înțeles la decorare (acoperire) prin colorare. La sfârșitul Evului Mediu cuvântul a fost de asemenea utilizat pentru a desemna toate produsele din plante și extracte vegetale, utilizate în special pentru colorare.

În concepția actuală cuvântul pigment înseamnă o substanță constituită din particule mici care este practic insolubilă în mediul de dispersie al aplicației și care este utilizată pentru colorare, protecție sau proprietăți magnetice [15].

#### **Semnificația termenilor PIGMENT și COLORANT**

După H. Kittel, deosebirea esențială între pigmenți și coloranți derivă din faptul că: **pigmenții sunt insolubili** în mediul de dispersie utilizat, în timp ce **coloranții sunt solubili**. În consecință pigmenții se utilizează pentru pictare, iar coloranții pentru vopsire.

Se înțelege însă că **una și aceeași substanță colorată poate funcționa odată colorant, altă dată pigment în funcție de mediul de dispersie** în care se introduce. Diferența constă doar în rapoartele de solubilitate. De exemplu: albastrul de Co - funcționează ca pigment în mediul de dispersie apoasă sau uleioasă, precum și în unele medii oxidice, dar funcționează ca și colorant în topituri de sticlă, în care Co se află sub formă ionică.

Între **dispersia grosieră a unui pigment și dizolvarea unui colorant** în mediul de dispersie nu este în cele din urmă, decât o deosebire de dimensiune a particulelor dispersate.

- **În cazul colorantului** - particulele dispersate sunt ioni, atomi sau molecule (în funcție de natura acestuia), iar sistemul rezultat este de tip molecular - dispers, ceea ce practic se consideră ca sistem omogen.

• **În cazul pigmentului dispersat** particulele sunt de ordinul câtorva  $\mu\text{m}$  sau zeci de  $\mu\text{m}$ , deci de ordin microeterogen înspre grosierdispers.

Se înțelege că între cele 2 cazuri limită (coloranți și pigmenți) există un domeniu de trecere, concretizat printr-o dimensiune a particulelor de pigment dispersat într-un lichid sau materie vitroasă din ce în ce mai mică. Putându-se ajunge la limită la dimensiuni atomice sau moleculare. În acest caz se practică o dispersie avansată a particulelor. Acest domeniu de trecere poate fi parcurs și invers, de la dimensiuni atomice sau moleculare, prin agregare sau aglomerare, înspre particule de dimensiuni coloidale sau pseudocoloidale.

Acest domeniu de trecere, determină o întrepătrundere a noțiunilor de pigment și colorant și el este extrem de important pentru tehnologia materialelor colorate modern. În această categorie se situează pigmenții coloidali: Au coloidal, Cu coloidal, Pt coloidal, sticlele colorate în acest mod, fiind niște pirosoți. În cazul acestor pigmenți coloidali, culoarea depinde atât de natura pigmentului cât și de dimensiunile lor.

În domeniul silicaților la noi în țară este destul de larg răspândită imaginea conform căreia, culoarea ceramică se compune din două părți:

- colorantul propriu-zis sau pigmentul, respectiv semifabricatul care dă culoare;
- fondantul sau frită care generează mediul de dispersie de natură sticloasă, ale cărei caracteristici depind de felul culorii și modul de aplicare. Se observă deci că nu se face nici o distincție între colorant și pigment, ceea ce nu este riguros exact, dar este o realitate.

## **I.2. Clasificarea pigmenților**

Există diverse criterii de clasificare, fiecare încercând să servească cât mai bine un anumit scop. Un singur criteriu nu servește complet scopurilor.

Astfel din punct de vedere al naturii chimice pigmenții se pot clasifica în cele două mari categorii [16, 17, 18]:

- ▶ **Pigmenți anorganici**
- ▶ **Pigmenți organici.**

Pigmenții anorganici se deosebesc esențial de cei organici prin:

- greutate specifică mai mare;
- particule mai mici;
- putere de colorare mai mică;

- rezistență la lumină și intemperii mai mari;
- nuanțe mai puțin vii;
- indice de absorbție de ulei mai scăzut.

Pigmenții anorganici pot fi clasificați după diferite criterii cum ar fi: proveniența, culoarea, compoziția chimică, utilizarea sau structura cristalină căreia îi aparțin. Orice alt criteriu de clasificare este posibil, fiecare sistem adoptat prezentând anumite avantaje.

Din punct de vedere al provenienței, pigmenții anorganici pot fi [16, 18, 19]:

- naturali (pământuri colorate provenite din diferite zăcăminte și roci);
- sintetici.

Deoarece culoarea reprezintă un important considerent în alegerea unui pigment, clasificarea pigmenților anorganici după criteriul culorii este foarte des întâlnită în literatura de specialitate [1, 11, 20, 21]. Clasificarea după criteriul culorii prezintă însă un mare dezavantaj deoarece pigmenți cu aceeași culoare pot aparține unor structuri cristaline foarte diferite ce determină mari deosebiri în privința proprietăților.

O clasificare a pigmenților anorganici ce ține seama atât de culoarea cât și de compoziția chimică a acestora este prezentată în figura 1 [22].

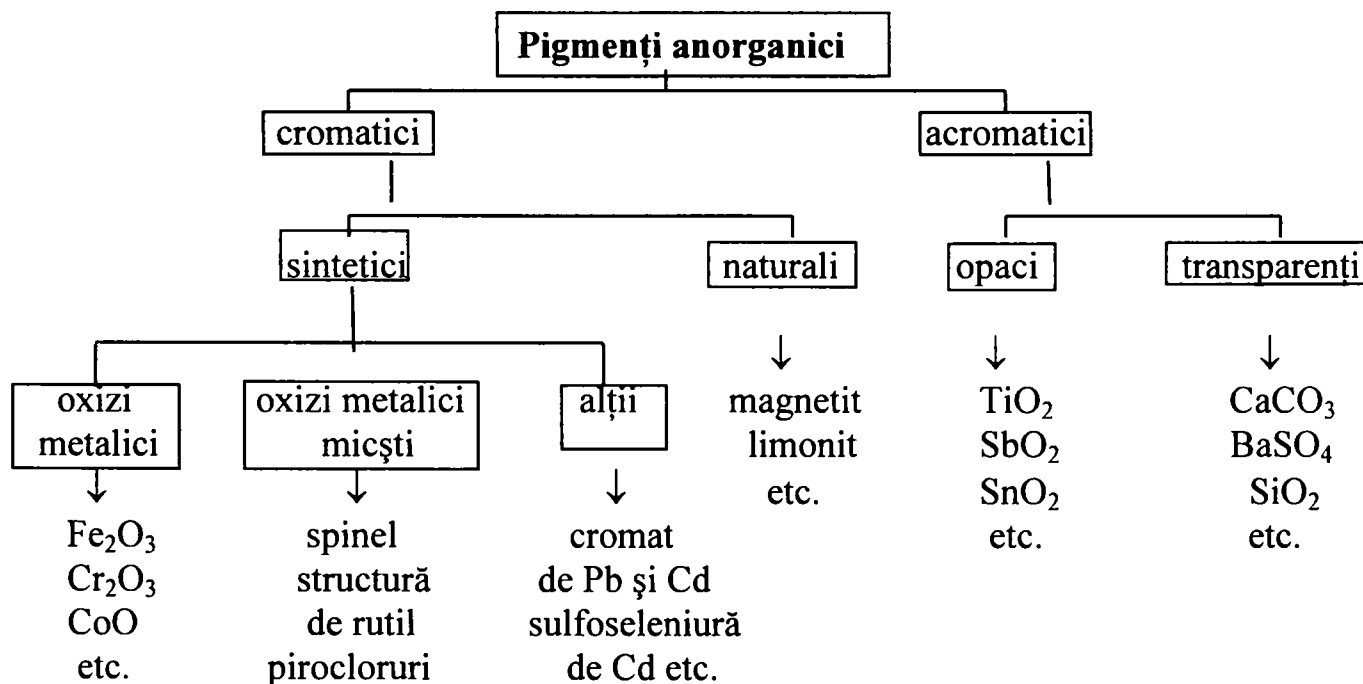


Figura 1. Clasificarea pigmenților după culoare și compoziția chimică [22].

Evans [23] propune o clasificare pe baza compoziției chimice a pigmentului sintetizat, prezentată în figura 2. Conform clasificării propuse de Evans, pigmenții ceramici pot fi împărțiți în trei mari grupe:



din prima grupă fac parte culorile datorate metalelor în formă coloidală cu referire specială la metalele prețioase. Aurul, argintul, platina în formă coloidală nu sunt pigmenți ceramici în sens strict, dar ei joacă un rol considerabil în decorarea materialelor ceramice [24]. Ele se aplică pe suprafața exterioară a obiectului ceramic și apoi se ard la 500-850°C [14]. Cu ajutorul acestor metale se pot obține culori deosebit de frumoase numite "lustre ceramice" [14, 25, 26] sau "oglinzi" de metale prețioase [27, 28].

- O altă grupă de pigmenți ceramici este cea a unor compuși neoxidici.

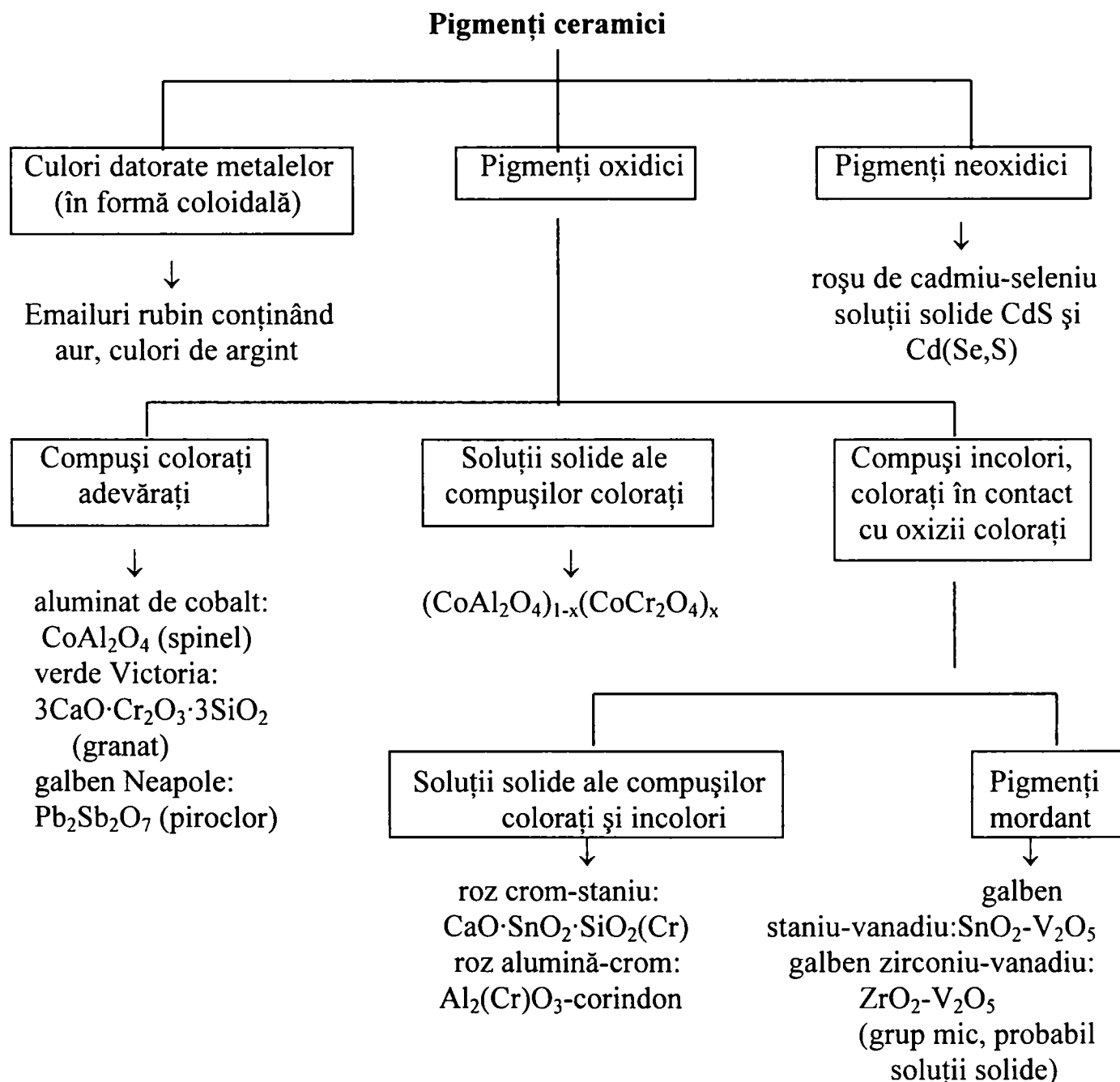


Figura 2. Clasificarea pigmenților ceramici după compoziția chimică [23].

Aceștia sunt pigmenții de sulfoseleniură de cadmiu [14, 29] ce asigură culori oranj, roșu strălucitor și roșu închis ce nu pot fi obținute pe altă cale. Acești pigmenți se prepară prin precipitarea carbonatului de cadmiu și a sulfului sau seleniului elementar, urmată de calcinare la 500-600°C în atmosferă inertă. Ei sunt însă sensibili la temperatură, neputând fi utilizați în cazul în care temperatura de ardere este mai mare de 1000°C. Recent s-a încercat încorporarea sulfoseleniurii de cadmiu în rețeaua zirconului în scopul creșterii stabilității și lărgirii gamei de culori a acestor pigmenți [10].

• grupa cea mai numeroasă și cea mai importantă o reprezintă însă pigmenții oxidici. Importanța pigmenților oxidici este datorată proprietăților lor termorezistente determinate de structura cristalină pe care aceștia o prezintă. Relația de legătură existentă între stabilitatea structurii cristaline a pigmentului și proprietățile sale termorezistente justifică și recomandă clasificarea pigmenților oxidici conform cu structura lor cristalografică.

Tumanov [30] susține că "după rețeaua cristalină" formată la temperaturi înalte prin sinteză între reactanți chimici, pigmenții oxidici reproduc una din următoarele structuri:

- spinel I tip:  $MgO \cdot Al_2O_3$
- spinel II tip:  $2ZnO \cdot TiO_2$
- zircon:  $ZrO_2 \cdot SiO_2$
- granat:  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$
- corindon:  $Al_2O_3$
- willemite:  $2ZnO \cdot SiO_2$
- sfen:  $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$
- mulit:  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

Conform clasificării DCMA (**D**ry **C**olor **M**anufacturer's **A**ssociation) [14], pigmenții oxidici pot fi clasificați în 14 clase din punct de vedere al structurii cristalografice (tabelul 1). Această clasificare este deosebit de avantajoasă, permițând obținerea unei game largi de culori și nuanțe, având în vedere că pigmenții aparținând unei clase cristalografice prezintă o excelentă compatibilitate fizică și chimică ceea ce oferă posibilitatea amestecării lor în orice proporție.

Obținerea de pigmenți oxidici aparținând unor noi clase cristalografice [31] permite completarea acestei clasificări cu următoarele structuri cristaline, prezentate în tabelul 2.

Tabelul 1. Clasificarea pigmentilor oxidici din punct de vedere al structurii cristalografice [14]

Nr. crt.	Clasa cristalografică	Formula chimică de bază	Culoarea
1.	Baddeleyit	$(Zr, V)O_2$	galben
2.	Borați	$(Co, Mg)_2B_2O_3$	roșu-albastru
3.	Corindon-hematit	$(Al, Cr)_2O_3$	roz
		$(Al, Mn)_2O_3$	roz
		$Cr_2O_3$	verde-negru maro
		$Fe_2O_3$	maro-roșcat
4.	Granat	$3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$	verde victoria
5.	Olivină	$Co_2SiO_4$	violaceu
		$Ni_2SiO_4$	verde
6.	Periclaz	$(Co, Ni)O$	cenușiu
7.	Fenacit	$(Co, Zn)_2SiO_4$	albastru
8.	Fosfați	$Co_3(PO_4)_2$	violet
		$CoLiPO_4$	violet
9.	Priderit	$2NiO \cdot 3BaO \cdot 17TiO_2$	galben pal
10.	Piroclor	$Pb_2Sb_2O_7$	galben
11.	Rutil-casiterit	$(Ti, Ni, Sb)O_2$	galben
		$(Ti, Ni, Nb)O_2$	galben
		$(Ti, Cr, Sb)O_2$	galben deschis
		$(Ti, Cr, Nb)O_2$	galben deschis
		$(Ti, Cr, W)O_2$	galben deschis
		$(Ti, Mn, Sb)O_2$	galben deschis
		$(Ti, V, Sb)O_2$	cenușiu
		$(Sn, V)O_2$	galben
		$(Sn, Cr)O_2$	roșu carmin
		$(Sn, Sb)O_2$	cenușiu
		$(Ti, Mn, Cr, Sb)O_2$	maro
$(Ti, Mn, Nb)O_2$	maro		
12.	Sfen	$CaO \cdot SnO_2 \cdot SiO_2 (Cr_2O_3)$	roz
13.	Spinel	$CoAl_2O_4$	albastru
		$Co_2SnO_4$	albastru-cenușiu
		$(Co, Zn)Al_2O_4$	albastru
		$Co(Al, Cr)_2O_4$	albastru-verzui
		$CoCr_2O_4$	verde
		$Co_2TiO_4$	verde
		$Zn(Al, Cr)_2O_4$	roz
		$Fe(Fe, Cr)_2O_4$	maro
		$Fe_2TiO_4$	maro
		$NiFe_2O_4$	maro
		$(Zn, Fe)Fe_2O_4$	maro
		$(Zn, Fe)(Fe, Cr)_2O_4$	maro
		$CuCr_2O_4$	negru
		$(Fe, Co)Fe_2O_4$	negru
		$(Co, Fe)(Fe, Cr)_2O_4$	negru
		$(Fe, Mn)(Fe, Mn)_2O_4$	negru
		$(Fe, Mn)(Fe, Cr, Mn)_2O_4$	maro
		$CoAl_2O_4/Co_2SnO_4$	albastru
$(Ni, Fe)(Cr, Fe)_2O_4$	negru		
$(Zn, Mn)Cr_2O_4$	maro		
14.	Zircon	$(Zr, V)SiO_4$	albastru
		$(Zr, Pr)SiO_4$	galben
		$(Zr, Fe)SiO_4$	roz

Tabelul 2. Pigmenți oxidici cu structură de Sillenit și Hollandit

Nr. crt.	Clasa cristalografică	Formula chimică	Culoarea
1.	Sillenit	$\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$	verde strălucitor
		$\text{Bi}_{12}(\text{Mn}_{2/3}\text{Cd}_{1/3})\text{O}_{20}$	verde strălucitor
		$\text{Bi}_{12}\text{Mn}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{O}_{20}$	verde strălucitor
2.	Hollandit	$\text{K}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{6,5})\text{O}_{16}$	oliv
		$\text{K}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{1,0}\text{Ti}_{6,5})\text{O}_{16}$	galben verzui
		$\text{K}_2(\text{Al}_{1,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Ti}_{6,2})\text{O}_{16}$	brun roșcat
		$\text{Rb}_2(\text{Mn}_{1,0}\text{Ti}_{7,0})\text{O}_{16}$	brun roșcat
		$\text{Ba}(\text{Ni}_{1,0}\text{Ti}_{7,0})\text{O}_{16}$	galben verzui

Selectarea corectă a unui pigment pentru ca acesta să corespundă condițiilor impuse de utilizarea sa, necesită luarea în considerare a numeroși factori. Dintre aceștia, trebuie menționați: culoarea, uniformitatea și reproductibilitatea pigmentului, dimensiunea particulelor, compatibilitatea pigmentului cu diferiții componenți ai sistemului în care sunt introduși (opacizanți, aditivi etc.) și nu în ultimul rând stabilitatea termică a acestuia.

În tabelul 3 se prezintă stabilitatea termică caracteristică diferitelor sisteme de pigmenți [32].

Lista pigmentilor prezentați în tabelul 3 corespunde clasificării DCMA, la care s-au adăugat și pigmenții pe bază de cadmiu.

Tabelul 3. Stabilitatea termică a pigmentilor [32]

Nr. crt.	Clasa cristalografică	Formula chimică de bază	Stabil la temperatura [°C]:				
			750	1000	1200	1225	1300
1.	Baddeleyit	$(\text{Zr}, \text{V})\text{O}_2$	X	X	X	X	X
2.	Borați	$(\text{Co}, \text{Mg})_2\text{B}_2\text{O}_3$					
3.	Corindon-hematit	$(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$	X	X	X	X	X
		$(\text{Al}, \text{Mn})_2\text{O}_3$	X	X	X	X	X
		$\text{Cr}_2\text{O}_3$	X	X	X	X	X
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	X	X	X	X	X
4.	Granat	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	X	X	X		
5.	Olivină	$\text{Co}_2\text{SiO}_4$	X	X	X		
		$\text{Ni}_2\text{SiO}_4$	X	X	X		
6.	Periclaz	$(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}$	X	X	X	X	X
7.	Fenacit	$(\text{Co}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$	X	X	X		
8.	Fosfați	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$					
		$\text{CoLiPO}_4$					
9.	Priderit	$2\text{NiO} \cdot 3\text{BaO} \cdot 17\text{TiO}_2$	X				
10.	Piroclor	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	X	X			

11.	Rutil-casiterit	$(Ti, Ni, Sb)O_2$	X				
		$(Ti, Ni, Nb)O_2$	X				
		$(Ti, Cr, Sb)O_2$	X				
		$(Ti, Cr, Nb)O_2$	X				
		$(Ti, Cr, W)O_2$	X				
		$(Ti, Mn, Sb)O_2$	X				
		$(Ti, V, Sb)O_2$	X				
		$(Sn, V)O_2$	X	X	X	X	X
		$(Sn, Cr)O_2$	X	X	X	X	X
		$(Sn, Sb)O_2$	X	X	X	X	X
		$(Ti, Mn, Cr, Sb)O_2$	X				
		$(Ti, Mn, Nb)O_2$	X				
12.	Sfen	$CaO \cdot SnO_2 \cdot SiO_2 \cdot Cr_2O_3$	X	X	X	X	X
13.	Spinel	$CoAl_2O_4$	X	X	X	X	X
		$Co_2SnO_4$	X	X	X	X	X
		$(Co, Zn)Al_2O_4$	X	X	X	X	X
		$Co(Al, Cr)_2O_4$	X	X	X	X	X
		$CoCr_2O_4$	X	X	X	X	X
		$Co_2TiO_4$	X	X	X		
		$Zn(Al, Cr)_2O_4$	X	X	X	X	X
		$Fe(Fe, Cr)_2O_4$	X	X	X	X	X
		$Fe_2TiO_4$	X	X	X	X	X
		$NiFe_2O_4$	X	X	X	X	X
		$(Zn, Fe)Fe_2O_4$	X	X	X	X	X
		$(Zn, Fe)(Fe, Cr)_2O_4$	X	X	X	X	X
		$CuCr_2O_4$	X				
		$(Fe, Co)Fe_2O_4$	X	X	X	X	X
		$(Co, Fe)(Fe, Cr)_2O_4$	X	X	X	X	X
		$(Fe, Mn)(Fe, Mn)_2O_4$	X	X	X	X	
		$(Fe, Mn)(Fe, Cr, Mn)_2O_4$	X	X	X	X	
		$CoAl_2O_4/Co_2SnO_4$	X	X	X		
$(Ni, Fe)(Cr, Fe)_2O_4$	X	X	X	X	X		
$Zn, Mn)Cr_2O_4$	X	X	X	X	X		
14.	Zircon	$(Zr, V)SiO_4$	X	X	X	X	X
		$(Zr, Pr)SiO_4$	X	X	X	X	
		$(Zr, Fe)SiO_4$	X	X	X	X	X
15.	Cadmiu	$CdSO_4$	X	X			
		$Cd(Se, S)$	X	X			

În afara acestor clasificări, există diverse clasificări după alte criterii.

De exemplu:

- după proveniență: naturali și sintetici.

- după destinație:
  - pigmenți de colorare;
  - pigmenți de umplură;
  - pigmenți anticorozivi (miniul de Pb);
  - pigmenți speciali  
(sidefați, fluorescenți, antivegetativi).
  
- după cantitatea fabricată:
  - pigmenți de mare tonaj ( $\text{TiO}_2$ , ZnO);
  - pigmenți de mic tonaj (majoritatea pigmenților);
  - pigmenți de foarte mici cantități  
(cei fluorescenți, luminiscenti, pigmenți coloidali) ;
  
- după metoda după care s-a obținut:
  - pigmenți de calcinare;
  - pigmenți de precipitare;
  - pigmenți micronizați (dispersare avansată).

### **I.3. Principii chimice utilizate în obținerea pigmenților ceramici**

Obținerea unor pigmenți ceramici cu bună rezistență la temperatură ridicată și mediul chimic agresiv din timpul arderii este condiționată de introducerea unor cromofori anorganici (ce conferă culoare pigmentului) într-o rețea "gază" corespunzătoare (ce asigură rezistență pigmentului).

Condițiile severe impuse pigmenților termorezistenți sunt îndeplinite de un număr relativ redus de compuși, aceștia fiind în general oxizi sau compuși oxidici, mai ales ai elementelor tranziționale [14, 33, 34].

O clasificare a cromoforilor anorganici este prezentată în tabelul 4. [34].

Elementele Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu precum și elementele pământurilor rare, în particular Nd și Pr pot genera ioni colorați. Numele unora din aceste elemente reflectă tocmai această proprietate. Spre exemplu, cromul își datorează numele (în greacă chromos înseamnă culoare) faptului că diferiții săi compuși prezintă o varietate foarte largă de culori.

Folosirea ionilor elementelor tranziționale ca și cromofori anorganici se datorează faptului că acestea au orbitali d parțial ocupați cu electroni ce pot fi excitați

prin absorbția unei radiații din domeniul vizibil, determinând tranziții electronice [34].

Tabelul 4. Clasificarea cromoforilor anorganici [34].

Nr. crt.	Cromofor	Mineral	Produs sintetic
1.	Atomi și molecule	Lazurit	Pigment ultramarin, sticlă roz de seleniu, sticlă purpurie de telur
2.	Ionii elementelor tranziționale	Rodonit, Malachit, Rubin	Ionii $Co^{2+}$ și $Ni^{2+}$ în sticlă, Majoritatea pigmentilor ceramici
3.	Polarizarea ionilor incolori	Greenockit	Sticlă rubinie de seleniu, Galben de cadmiu
4.	Interacțiunea valenței	Vivianit, Magnetit, Mică	Sticle albastre cu fier, Albastru de uraniu și ceriu
5.	Valență indusă	Feldspat roșu	Galben de praseodim
6.	Elemente asimetrice	Argilă, Silex, Cremene	Vycor
7.	Transfer de electroni cu ajutorul radiațiilor	Sare gemă albastră, Hackmanit	Sticle expuse la soare
8.	Metale	Cupru, Aur	Sticlă rubinie cu aur, Colorant de argint, negru de iridiu

Conform teoriei câmpului cristalin [35-42] prin absorbția unei radiații luminoase din domeniul vizibil, au loc tranziții electronice determinate de suprimarea degenerării orbitalilor  $d$  ai ionului tranzițional situat în câmpul liganzilor. În general, aceste tranziții sunt slabe [38].

Absorbția radiației luminoase de către ionii elementelor tranziționale se poate datora și unor tranziții electronice ca urmare a unui transfer de sarcină, când un electron aparținând ligandului este transferat pe un orbital  $d$  al ionului central și invers. Banda de absorbție datorată acestei tranziții poate fi situată în domeniul ultraviolet sau vizibil, absorbția este foarte puternică, astfel încât culoarea determinată de o astfel de tranziție este foarte intensă. Acest mod de activitate cromoforă exemplificat în cazul ionului  $MnO_4^-$ ,

constă într-o culoare intens violetă ( $\lambda = 420-700$  nm,  $f = 3 \cdot 10^{-2}$ ) [38].

Benzile de transfer de sarcină din domeniul vizibil al spectrului pot să apară atunci când liganzii (anionii) au perechi de electroni de energie relativ ridicată (ca în cazul sulfurii și seleniului) sau dacă metalul are orbitali vacanți de energie joasă. Culoarea pigmentului "galben de cadmiu", CdS de exemplu, se datorează tranziției  $Cd^{2+} (5s) \leftarrow S^{2-} (\pi)$  [38]. Pigmentul roșu pe bază de Cd(S,Se) își datorează culoarea deplasării benzii de absorbție spre lungimi de undă mai mari, respectiv energii mai mici decât în cazul CdS. Această deplasare se explică prin faptul că la substituția  $S^{2-}$  cu  $Se^{2-}$  intervine tranziția  $Cd^{2+} (5s) \leftarrow Se^{2-} (\pi)$  care necesită energie mai mică decât tranziția similară în care este implicat  $S^{2-}$ .

Introducerea ionilor elementelor tranziționale în rețele gazdă potrivite a făcut obiectul a numeroase studii [15,42,43]. Obținerea unui pigment cu proprietăți termorezistente impune în primul rând ca rețeaua cristalină aleasă drept "gazdă" să fie stabilă, rezistentă și să se dizolve cât mai puțin în fondanți și glazuri.

Câteva dintre principiile de bază ce trebuie avute în vedere la obținerea și diversificarea pigmenților termorezistenți vor fi prezentate în continuare:

### **I.3.1. Alegerea rețelei "gazdă"**

Obținerea unui pigment cu proprietăți termorezistente impune în primul rând ca rețeaua cristalină aleasă drept "gazdă" să fie stabilă, rezistentă și să se dizolve cât mai puțin în fondanți și glazuri. Spre exemplu, o importantă grupă de pigmenți termostabili se bazează pe structura spinelului  $MgAl_2O_4$  în care  $Mg^{2+}$  poate fi înlocuit cu  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , iar  $Al^{3+}$  cu  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  etc. [34,35,44].

Prin includerea unor ioni ai elementelor tranziționale ca:  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$  și respectiv  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  în structura spinelului  $MgO \cdot Al_2O_3$ , Reed și Kay [44] au obținut noi pigmenți ceramici.

### **I.3.2. Indicele de refracție al rețelei "gazdă"**

O altă caracteristică importantă a cristalului "gazdă" care servește drept bază în obținerea unui pigment termorezistent, este indicele de refracție. Cu cât indicele de refracție al rețelei "gazdă" este mai mare, cu



atât absorbția luminii este mai puternică [14, 34]. Spre exemplu, mulți pigmenți termostabili folosesc drept rețea "gazdă": spinelul,  $MgO \cdot Al_2O_3$  ( $n = 1,8$ ), zirconul,  $ZrO_2 \cdot SiO_2$  ( $n = 1,9$ ) casiterita,  $SnO_2$  ( $n = 2,0$ ) sau rutilul,  $TiO_2$  ( $n = 2,8$ ), dar nici unul nu se bazează pe apatit ( $n = 1,6$ ) [34].

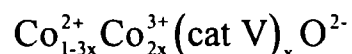
Importanța indicelui de refracție este ușor de înțeles pornind de la faptul că un strat "vitros" (glazură sau email) colorat cu pigmenți este în realitate un sistem eterogen în care pigmentul reprezintă faza dispersată.

### I.3.3. Principiul "asocierii" unor oxizi

Mulți oxizi ai elementelor tranziționale nu există ca și compuși stoechiometrici la temperatură ridicată.

Entropia cristalelor crește în urma formării unor structuri dezordonate cu defecte, în care același element apare în mai mult decât o singură stare de ionizare.

Astfel, în cazul oxidului de cobalt, cristalul conține ioni de  $Co^{3+}$  precum și vacanțe de cation alături de ioni de  $Co^{2+}$  conform formulei:



Valoarea lui  $x$  poate fi foarte mică dar, prezența simultană a unui element în două stări de valență este probabil să cauzeze absorbția intensă a luminii.

Formarea unei structuri cu defecte este mai probabilă când cationul, în acest caz ionul  $Co^{2+}$  prezintă un înveliș electronic incomplet ocupat care îi permite să ocupe poziții asimetrice fără a cauza o creștere majoră în conținutul energetic al rețelei.

Principiul "alierii" dintre un oxid care ar forma o structură defectă, cu un alt oxid ai cărui cationi au configurația electronică a gazelor nobile, împiedică o concentrare majoră a defectelor. Acest principiu este utilizat pe scară largă în fabricarea pigmenților ceramici [34].

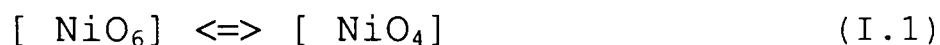
Spre exemplu, polarizabilitatea scăzută a ionului  $Mg^{2+}$  având configurația neonului, previne cristalul de  $MgO$  (care prezintă aceeași structură ca și cristalul  $CoO$ ) de a forma o importantă concentrare de defecte.

La o temperatură dată, cristalul  $MgO$  prezintă o concentrare de defecte mult mai mică decât cristalul  $CoO$ , astfel încât soluția solidă de  $CoO$  în  $MgO$  (roșul lui Berzelius) își datorează culoarea ionilor de  $Co^{2+}$  înconjurați de șase ioni  $O^{2-}$  într-o simetrie ridicată (octaedrică) și absenței ionilor  $Co^{3+}$ .

### I.3.4. Numărul de coordinare al ionului cromofor

Numărul de coordinare al centrului de culoare determină distanțele cation-anion precum și natura interacțiunilor electrostatice. Cu cât numărul de coordinare este mai mic, cu atât interacțiunile sunt mai puternice. Prin urmare, numărul de coordinare are o influență semnificativă asupra absorbției radiațiilor de către cationii elementelor tranziționale. Această relație poate fi exemplificată în cazul ionilor  $\text{Ni}^{2+}$  [8, 9, 34].

Prin introducerea acestora în sticle, se stabilește echilibrul:



Între coordonarea octaedrică (preferată la temperaturi scăzute și în sticle cu polarizabilitate scăzută) și coordonarea tetraedrică (preferată la temperaturi ridicate și în sticle cu polarizabilitate înaltă).

Sticlele cenușii pe bază de silicat de sodiu și nichel își datoresc neutralitatea culorii suprapunerii a două centre de culoare: grupării  $[\text{NiO}_4]$ -purpurie și grupării  $[\text{NiO}_6]$ -galbene. Prin încălzire, aceste sticle devin purpurii ca urmare a deplasării echilibrului I.1 în sensul coordonării tetraedrice.

Înlocuirea  $\text{Na}_2\text{O}$  cu  $\text{Rb}_2\text{O}$  sau  $\text{K}_2\text{O}$  crește polarizabilitatea ionilor  $\text{O}^{2-}$ , favorizând de asemenea coordonarea tetraedrică astfel încât centri de culoare trec din galben spre purpur. În schimb, înlocuirea  $\text{Na}_2\text{O}$  cu  $\text{Li}_2\text{O}$  are un efect opus, sticla cenușie devenind galbenă deoarece substituția ionilor  $\text{Na}^+$  cu  $\text{Li}^+$  scade polarizabilitatea ionilor  $\text{O}^{2-}$  favorizând astfel coordonarea octaedrică.

### I.3.5. Simetria vecinătății centrilor de culoare

Cristalele pot prezenta poliedre distorsionate, de simetrie scăzută. Astfel, zirconul are o structură distorsionată în care ionii  $\text{Zr}^{4+}$  sunt înconjurați de opt ioni  $\text{O}^{2-}$  care nu sunt echivalenți. Patru distanțe  $\text{Zr-O}$  sunt de 2,05Å iar celelalte patru de 2,41Å.

Deformarea norului electronic datorită unei vecinătăți asimetrice poate genera culoare în cazul unor cationi ca de exemplu:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  sau  $\text{Zn}^{2+}$  care în alte situații absorb în ultravioletul apropiat.

Buessen și Weyl [34] studiind formarea rubinului din  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactiv și ioni  $\text{Cr}^{3+}$ , au observat o stare

64265  
369.12

intermediară intens galbenă, atribuită ionilor  $\text{Cr}^{3+}$  în câmp asimetric. În același mod, soluția solidă de  $\text{PbO}$  în  $\text{SrO}$  este incoloră deoarece ionii  $\text{Pb}^{2+}$  în acest caz sunt învecinați de șase ioni  $\text{O}^{2-}$  într-o simetrie foarte înaltă (structura  $\text{NaCl}$ ).

### I.3.6. Stabilizarea stării de valență a elementelor de culoare

În cristale este posibil a stabiliza starea de valență a elementelor tranziționale (care nu sunt stabile în sisteme apoase) prin introducerea elementului într-o rețea gazdă a cărei cationi prezintă aceeași valență cu a elementului tranzițional.

Spre exemplu, vanadiul tetravalent este destul de instabil. Cu toate acestea, formarea zirconului  $\text{Zr}^{4+}\text{Si}^{4+}\text{O}_4^{2-}$  din  $\text{SiO}_2$  și  $\text{ZrO}_2$  în prezența compușilor vanadiu-lui determină intrarea vanadiului în stare tetravalentă. O importantă grupă de culori albastre pure s-au dezvoltat pe baza ortosilicatului de zirconiu conținând ioni de  $\text{V}^{4+}$  în locul unor ioni de  $\text{Zr}^{4+}$ .

În cazul în care sarcina ionilor colorați diferă de cea a cationilor din rețeaua gazdă, se folosește principiul introducerii unor ioni străini incolori pentru a influența valența elementului colorat.

Acest principiu poate fi ilustrat cu un număr foarte mare de exemple:

$\text{ZrO}_2$  și  $\text{ZrSiO}_4$  sunt utilizați cu precădere ca rețele gazdă pentru obținerea culorilor ceramice datorită stabilității lor ridicate în glazuri. Prin introducerea în acești compuși a ionilor  $\text{Co}^{2+}$  sau  $\text{Ni}^{2+}$  ca centri de culoare într-o coordinare mai mare decât patru, se obțin culori roz respectiv galbene.

Substituția unor ioni  $\text{Zr}^{4+}$  cu ioni  $\text{Co}^{2+}$  necesită însă o compensare de sarcină, de exemplu, prin introducerea simultană a oxidului de cobalt și a unuia sau mai multor oxizi ai unor elemente ce formează stări de valență stabile, mai mari decât patru.

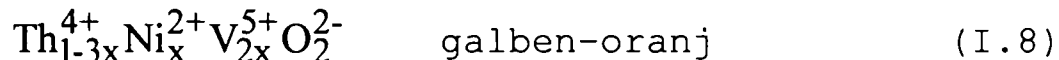
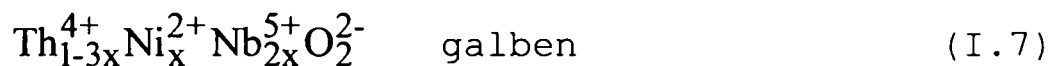
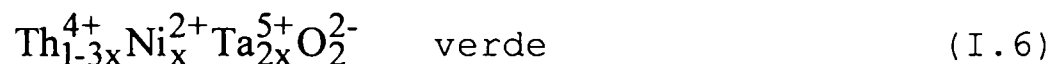
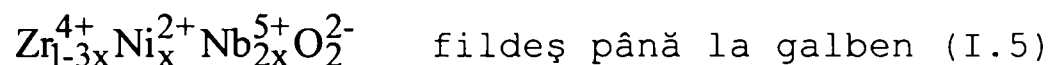
Pe baza acestui principiu s-au obținut următoarele culori ceramice prin utilizarea a 1% până la 5%  $\text{CoO}$ :



Acești pigmenți sunt roz indicând că ionii  $\text{Co}^{2+}$  ocupă pozițiile rețelei care implică o slabă interacțiune electronică cu ionii  $\text{O}^{2-}$ . Ionii  $\text{Co}^{2+}$  ocupă pozițiile ionilor  $\text{Zr}^{4+}$  iar lipsa sarcinilor pozitive este compensată de ionii de  $\text{Ta}^{5+}$  sau  $\text{Nb}^{5+}$ .

Ionul  $\text{Ni}^{2+}$  dă naștere la numeroase culori variind de la verde în soluție apoasă până la galben, purpur și albastru. Culorile purpur și albastru sunt datorate grupărilor  $[\text{NiO}_4]$  în sticle sau spineli. Culorile verde până la galben sunt datorate grupărilor  $[\text{NiO}_6]$  și apar în sticle și în cristale (verdele Rinman).

Următorii pigmenți sunt exemple de culori obținute prin introducerea ionilor  $\text{Ni}^{2+}$  în stare înaltă de coordinare, ce minimizează interacțiunile electronice:



Aceste exemple relevă că natura ionului străin incolor, poate avea o anumită influență asupra absorbției luminii deoarece, foarte probabil, acesta ocupă sfera de coordinare secundară a ionilor  $\text{Ni}^{2+}$  a căror sarcină acesta trebuie să o compenseze.

Mici diferențe s-au găsit a exista între  $\text{ZrO}_2$  și  $\text{ThO}_2$  utilizați ca rețea gazdă după cum rezultă comparând exemplele I.5 cu I.7.

Culorile diferite ale ionului  $\text{Ni}^{2+}$  în cazul I.6 și I.7 relevă efectul ionilor incolori  $\text{Ta}^{5+}$  și  $\text{Nb}^{5+}$ .

O altă utilizare modificată a acestui principiu constă în introducerea unui cation colorat pentru compensarea de sarcină, după cum rezultă din exemplul I.8 unde ambii ioni de  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{V}^{5+}$  contribuie la obținerea culorii.

### **I.3.7. Modificarea stării de valență a ionului**

#### **cromofor cu ajutorul atomilor străini incolori**

Între o rețea gazdă cum este cea a zirconului și mici cantități dintr-un alt oxid al unui element tranzițional, pot avea loc o serie de reacții și foarte probabil, va rezulta o structură ce prezintă numeroase defecte. Spre exemplu,  $\text{ZrSiO}_4$  forțează vanadiul să-și asume tetravalența, ceea ce conduce la obținerea de pigmenți albaștri [45].

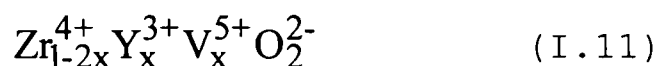
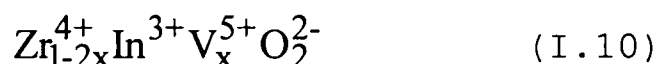
Reacția dintre  $ZrO_2$  și  $V_2O_5$  conduce la un produs a cărui formulă cea mai probabilă este:



Formula propusă are ca suport, culoarea pigmentului care este galben cu nuanțe de verde datorate ionilor  $V^{3+}$ . În soluție solidă cu  $ZrO_2$ , vanadiul poate intra în rețea în diferite stări de valență. Unii din ionii  $Zr^{4+}$  pot fi înlocuiți cu ioni  $V^{4+}$  cum este cel mai probabil cazul în  $ZrSiO_4$  care este albastru. O altă posibilitate este substituția a doi ioni  $Zr^{4+}$  cu cuplul  $V^{5+}V^{3+}$ . Ionii  $V^{5+}$  sunt galbeni iar ionii  $V^{3+}$  sunt verzi astfel încât, pigmentul care rezultă este galben verzui.

Utilizarea unor atomi străini incolori împreună cu vanadiul, face posibilă modificarea culorii galben verzui în galben oranj [46].

În prezența oxizilor de Ga, In, sau Y,  $ZrO_2$  acceptă doar ioni  $V^{5+}$  deoarece Ga, In și Y formează ioni cu sarcina trei. Prin urmare, combinația  $In^{3+}V^{5+}$  sau  $Y^{3+}V^{5+}$  împiedică formarea ionilor  $V^{3+}$  și deoarece ionii  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  și  $Y^{3+}$  sunt incolori, se va obține o culoare pură, galben oranj:



#### **I.4. Metode de investigație utilizate în caracterizarea pigmentilor ceramici**

##### **I.4.1. Metoda analizei structurale prin difracția razelor X pe pulberi cristaline**

Majoritatea pigmentilor au de regulă o componentă principală (majoră) care conferă matricea structurală numită uneori "rețea gazdă" și adaosuri cromofore care adăunează la matrice și pot produce "deranjamente" structurale (defecte structurale) generatoare de centre de culoare. Prin analiza structurală a pigmentilor se urmărește în primul rând identificarea matricei "gazdă" în cazul unui pigment necunoscut, precum și stabilirea compoziției fazale în cazul unui pigment multicomponent. Aproape fără excepție, pigmentii anorganici au o structură cristalină bine definită iar prin analiza structurală calitativă se poate stabili atât tipul cât și parametrii rețelei cristaline [47-51].

În principiu, un fragment dintr-un cristal poate fi privit ca un ansamblu de plane reticulare prezentate sub forma de șiruri paralele. Fiecare șir de plane reticulare paralele este caracterizat prin valoarea echidistanței  $d$ . Astfel, identificarea unei faze cristaline este reprezentată de o familie de valori numerice, constituind echidistanțele  $d$  în Å, specifice pentru această specie cristalină. Pe cale experimentală valorile  $d$  prezente într-un fragment cristalin se pot pune în evidență prin difracția radiației X. Unghiurile de interferență pozitivă a radiației difractate de o rețea cristalină sunt legate de echidistanțele  $d$  și lungimea de undă a radiației, prin ecuația lui Bragg:  $2d_{HKL} \sin\theta = \lambda$  (I.12)

Pozițiile și intensitățile liniilor unei imagini de difracție pentru o substanță pură (sau cu impurități nedecelabile prin difracția RX) reprezintă "amprenta digitală" după care această substanță poate fi recunoscută. Ca urmare plecând de la imaginea de difracție a unei pulberi cristaline de pigment se pot identifica componentul (componentele) cu structură cristalină distinctă și proporțiile componentelor în proba analizată.

Din imaginea de difracție se determină valorile unghiului  $\theta$  pentru fiecare linie de difracție care, introduse în relația Bragg permit calcularea valorilor corespunzătoare pentru distanțele interplanare  $d$ .

Metoda cea mai uzuală pentru analiza structurală calitativă constă în compararea datelor structurale extrase din imaginea de difracție a probei studiate cu cele caracteristice diferitelor substanțelor cristaline cunoscute.

Pentru sistematizarea datelor structurale obținute prin studii de difracție pe policristale, a fost elaborată o bază de date JCPDS sub formă de fișe, de către ICDD (International Centre for Diffraction Data), care cuprinde toate informațiile referitoare la fazele cristaline caracterizate prin difracție RX.

Din confruntarea datelor structurale conținute în aceste fișe cu cele determinate experimental se poate identifica structura probei de pigment studiată. Dacă proba analizată este constituită din două sau mai multe componente cu structuri cristaline distincte, operația de identificare este mai complicată, în aceste cazuri utilizarea computerului și a programelor software este foarte eficace.

### I.4.2. Metode termice de analiză

Cele mai utilizate metode termice de analiză în studiul transformărilor fizico-chimice în sistemele oxidice respectiv a obținerii pigmenților oxidici termorezistenți sunt:

- analiza termogravimetrică (TG)
- analiza termogravimetrică diferențială (DTG)
- analiza termică diferențială (ATD)

Derivatografele moderne înregistrează simultan aceste date termice în regim dinamic.

Din alura curbelor termice se pot determina procesele declanșate în masa probei prin variația temperaturii acesteia. Principalele informații furnizate de curbele termice se referă la domeniile de stabilitate, transformările fizico-chimice, la punctele și intervalele acestora, precum și la cinetica lor [50].

În analiza TG informațiile cele mai importante sunt variațiile de masă, sensul acestora și intervalul de temperatură în care au loc. Deasemenea în condiții experimentale constante, panta curbei permite caracterizarea cineticii reacției care a determinat variația de masă.

În cadrul analizei DTG, curba DTG reprezintă derivata curbei TG în raport cu temperatura și se utilizează la stabilirea domeniilor de stabilitate termică a compușilor studiați precum și punctele și intervalele de descompunere termică sau de interacțiune cu mediul înconjurător. Deasemenea se poate stabili stoechiometria reacțiilor de descompunere termică sau de oxidare (interacțiune cu mediul)

În ATD se pot urmări transformările de fază dintr-un sistem care sunt însoțite de variație de entalpie în timpul tratamentului termic. Prin ATD pot fi puse în evidență următoarele tipuri de transformări [50]:

- transformări polimorfe și recristalizări din stare vitroasă (efecte endoterme și exoterme);
- modificarea stării de agregare și punctele de tranziție corespunzătoare, exemple ca: topire, sublimare (efecte endoterme);
- descompuneri termice, ca: deshidratări, decarbonatări, etc. (efecte endoterme);
- reacții în fază solidă între componentii sistemului (efecte endoterme și exoterme);
- reacții între componentii sistemului și mediul înconjurător ca: hidratări, oxidări, carbonatări, etc. (efecte exoterme).

Analog ca în analiza TG, pantele curbei ATD furnizează date asupra cineticii reacției.

### **I.4.3. Metode microscopice de analiză**

Din cauza variației în limite largi a compoziției chimice a pigmenților în general, nu va fi suficient nici un proces sau instrument analitic singur pentru identificarea pigmenților. Totuși, cu ajutorul metodelor microscopice, care pot include o serie de alte metode analitice cum ar fi difracția electronică pe suprafața selectată, microspectrofotometria UV-VIS-IR și microanaliza electronică sau ionică, este posibil să fie identificată o gamă vastă de pigmenți.

Analiza morfologică poate fi efectuată, în funcție de domeniul de dimensiuni ale particulelor de pigmenți supus studiului, fie cu microscopul optic fie cu cel electronic.

Microscopul electronic de transmisie permite totodată analize de difracție a electronilor pe suprafața selectionată, care prin comparare cu spectrele caracteristice permite identificarea oricărui pigment.

Microscoapele pot fi dotate totodată cu piese optice de cuarț și cu spectrometre care furnizează spectrul de absorbție în UV-VIS. Prin utilizarea luminii polarizate se poate măsura spectrul de absorbție în funcție de direcție, acesta fiind o măsură cantitativă a pleocroismului în vizibil și ultraviolet a substanței respective.

Comportarea oricărui pigment față de diferiți agenți chimici poate fi determinată prin analiză chimică microscopică, chiar pe particule individuale până la 1  $\mu\text{m}$ . Analiza microscopică poate fi utilizată în cazul unor probe microchimice pentru determinarea compoziției chimice elementare a oricărui pigment anorganic. Totodată această metodă cuprinde și determinări de precipitare specifice pentru cationi sau anioni individuali. Practica acestei metode cere însă o grijă considerabilă și experiență, iar atunci când este posibil, este recomandabil să se utilizeze microanaliza electronică sau ionică. În cazul în care se dorește o sensibilitate și o precizie mai mare decât cea oferită de microanaliza electronică, se poate utiliza microanalizorul ionic. Prin această metodă pot fi identificate toate elementele, chiar și fiecare izotop al acestora.

Identificarea pigmenților depinde însă de disponibilitatea datelor analitice cuprinse în tabele determinatoare referitoare la fiecare tip de pigmenți.



Aplicațiile microscopiei electronice în ceea ce privește studiul pigmenților includ: forma particulelor, suprafața și structura internă a pigmenților și a materialelor pigmentate, dimensiunea particulelor, dispersia particulelor într-o matrice cristalină și identificarea particulelor individuale de pigmenți într-un sistem multicomponent.

#### **I.4.4. Metode de măsurare a culorii**

Măsurarea obiectivă a culorii pigmenților reprezintă o problemă de importanță practică deosebită atât pentru fabricanți cât și pentru utilizatorii acestora. În prezent în măsurarea obiectivă a culorii există două tehnici fundamentale care se aplică pentru determinarea proprietăților cromatice ale substanțelor: spectrofotometria și colorimetria.

##### **I.4.4.1. Spectrofotometria**

Metodele spectrofotometrice de investigație se bazează pe studiul radiațiilor electromagnetice emise, absorbite sau reflectate de diferite sisteme materiale. [15,52,53] La incidența unei unde luminoase cu suprafața de separare a două medii de densități diferite, au loc procese complexe în urma cărora, o parte a luminii incidente este reflectată, altă parte este absorbită iar a treia este transmisă și refractată [14,29-35].

$$\text{Deci: } I_0 = I_t + I_a + I_r \quad (\text{I.13})$$

unde:

$I_0$  - intensitatea fasciculului incident

$I_t$  - intensitatea fasciculului transmis și refractat

$I_a$  - intensitatea absorbită

$I_r$  - intensitatea fasciculului reflectat

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

$$1 = \frac{I_t}{I_0} + \frac{I_a}{I_0} + \frac{I_r}{I_0} = T + A + R \quad (\text{I.14})$$

unde: T - transmitanța; A - absorbanța; R - reflectanța

Dintre aceste mărimi, măsurătorilor directe sunt accesibile doar T și R, valoarea absorbantei exprimându-se în funcție de acestea.

Reflexia radiației la suprafața de separare a două medii este un fenomen complex care depinde, alături de caracteristicile fizico-chimice și structurale ale mediului reflector și de natura suprafeței, grosimea eșantionului, etc. [21,53-56]. Gradul de prelucrare al suprafeței determină însăși legile care guvernează reflexia, deosebindu-se două situații limită: reflexia de oglindire și reflexia difuză. Se admite că ambele tipuri de reflexie au loc simultan. Având în vedere că pigmenții prezintă suprafețe mate, rugoase, ele reflectă lumina incidentă difuz. Datorită acestui fapt, studiul culorii pigmenților cu ajutorul metodei spectrofotometrice are la baza legile reflexiei difuze.

Ecuția fundamentală pentru aplicarea reflexiei difuze la studiul fenomenelor de absorbție este funcția lui Kubelka și Munk [52,53]. :

$$f(R) = \frac{(1 - R_\infty)}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (I.14)$$

unde:  $R_\infty$ -este reflectanța mediului de grosime  $\infty$ ;

K-coeficient de absorbție;

S-coeficientul de difuzie.

Relația este valabilă doar pentru radiații monocromatice. Variația funcției de remisie cu lungimea de undă este de fapt variația constantei de absorbție, în ipoteza că  $S=0$ , constantă pentru fiecare material în domeniul spectral cercetat.

Din alura spectrului de reflexie difuză se pot obține informații cu privire la natura (cifra de oxidare) și starea (cifra de coordinare) cromoforului prezent în structura rețelei gazdă.

#### **I.4.4.2. Colorimetria**

Colorimetria are ca obiectiv măsurarea culorii în sensul caracterizării numerice a senzației de culoare. Determinările colorimetrice au la bază un principiu asemănător cu modul de percepere a culorilor de către ochiul omenesc. În ochi există doar trei centri de înregistrare separați pentru culorile: albastru, verde și roșu. Gradul diferit de excitare al acestor centri produce

senzația de culoare. Excitarea în mod egal a celor trei centri, determină senzația culorii albe [57-59].

În consecință, metoda colorimetrică constă în măsurarea intensității numai în cele trei domenii ale spectrului roșu, verde, albastru, (colorimetrie tricromatică) deci la lungimi de undă determinate [58,59].

În 1931, Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) a standardizat caracteristicile amestecului de culori și a adoptat un cadru standard pentru specificarea culorii.

Sistemul CIE a introdus coordonatele cromatice (X), (Y), (Z) care sunt definite cu ajutorul valorilor celor trei stimuli X,Y,Z ai radiațiilor primare (x), (y), (z) astfel:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}; \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (\text{I.15})$$

Cu ajutorul acestor coordonate cromatice, orice culoare se reprezintă printr-o ecuație de tipul:

$$(C) = x(X) + y(Y) + z(Z) \quad (\text{I.16})$$

în care (X), (Y), (Z) reprezintă noul set al stimulilor de referință.

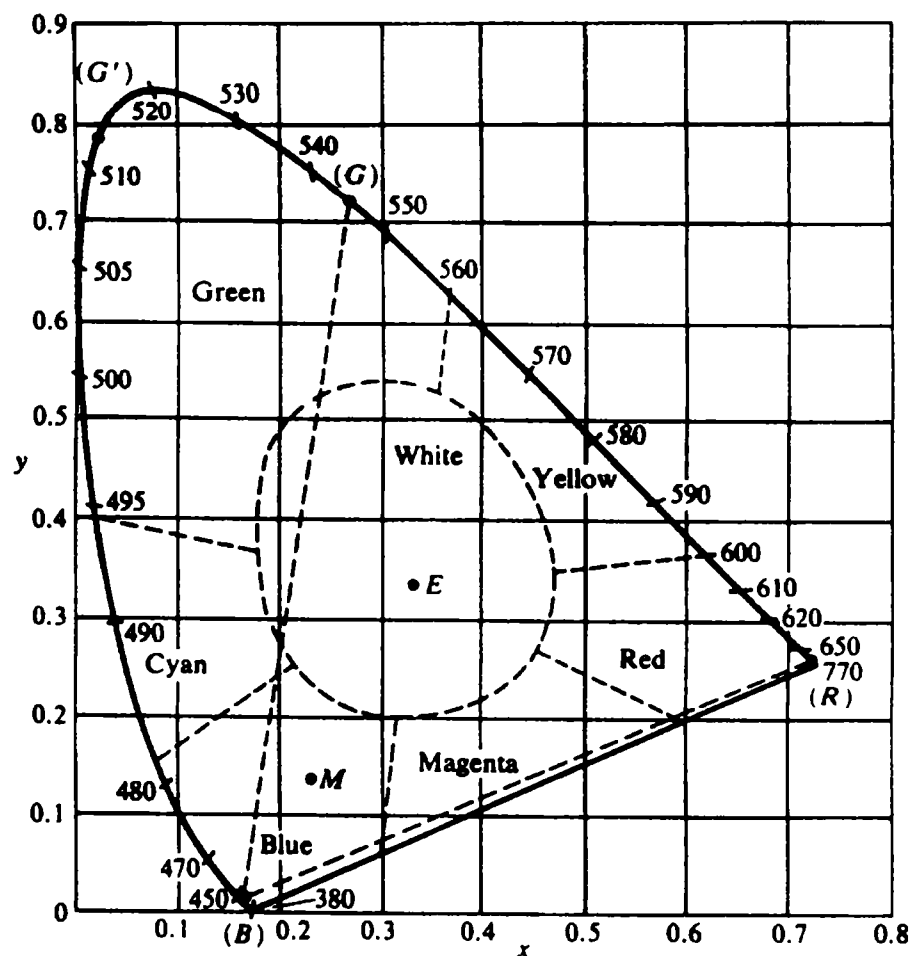


Figura 3. Diagrama de cromaticitate CIE

Prin urmare, coeficienții tricromatici X, Y, Z reprezintă valorile excitațiilor tricromatice fundamentale necesare pentru a reproduce o unitate tricromatică de culoare (C) [51, 52].

Deoarece  $x+y+z=1$  este suficientă reprezentarea în plan x-y. În figura 3 este prezentată diagrama de cromaticitate CIE în coordonatele x-y.

Sistemului CIE (1931) i-au fost aduse îmbunătățiri propunându-se de asemenea sisteme noi cum sunt

- sistemul CIE L\*u\*v\* - propus în anul 1976
- sistemul CIE L\*a\*b\* - propus în anul 1976
- sistemul HUNTER L a b.

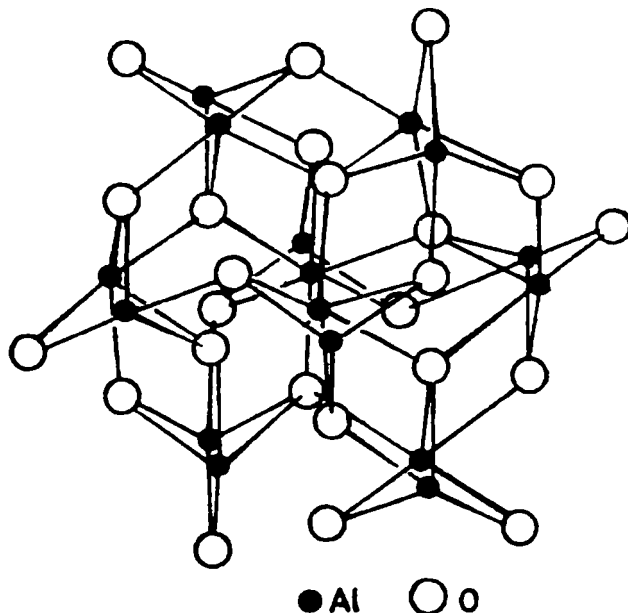
Aceste sisteme diferă între ele prin modul de calcul al coordonatelor cromatice X, Y, Z, care sunt valorile celor trei stimuli  $X_0$ ,  $Y_0$  și  $Z_0$  corespunzătoare a valorilor celor trei stimuli ale culorii, determinate experimental pe cale spectrofotometrică, pentru un iluminant standard [56-63]. O prezentare a relațiilor de calcul a coordonatelor tricromatice, în diferite sisteme de măsurare ale culorii este redată în tabelul 5.

Tabelul 5. Coordonatele tricromatice în diferite sisteme

Sistemul	Coordonate cromatice
CIE 1931	$x = \frac{X}{X+Y+Z}; y = \frac{Y}{X+Y+Z}$
CIE 1960	$u = \frac{4X}{X+15Y+3Z} \quad v = \frac{6Y}{X+15Y+3Z}$
CIE 1964	$u = \frac{4X}{X+15Y+3Z} \quad v = \frac{9Y}{X+15Y+3Z}$
CIE L*u*v* 1976	$L^* = 25(100Y/Y_0)^{1/3} - 16; Y/Y_0 > 0,008856$ $u^* = 13L^*(u' - u'_0); v^* = 13L^*(v' - v'_0)$ $u'$ și $v'$ se calc. cu sistemul CIE 1960 $u'_0 = \frac{4X_0}{X_0 + 15Y_0 + 3Z_0};$ $v'_0 = \frac{9Y_0}{X_0 + 15Y_0 + 3Z_0}$
CIE L*a*b* 1976	$L^* = 25(100Y/Y_0)^{1/3} - 16; Y/Y_0 > 0,008856$ $a^* = 500(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3};$ $X/X_0 > 0,008856$ $b^* = 200(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3};$ $Z/Z_0 > 0,008856$
HUNTER L*a*b*	$L_H = 10\sqrt{Y}$ $a_H = 17,5(1,02X - Y) / (Y)^{1/2}$ $b_H = 7,0(Y - 0,847Z) / (Y)^{1/2}$

## CAPITOLUL II. STRUCTURILE CRISTALINE ALE PIGMENTILOR CERAMICI ȘI METODE DE SINTEZĂ A PIGMENTILOR CERAMICI

### II.1. Pigmenți ceramici cu structură de corindon



Structura corindonului ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) este formată din ioni de oxigen într-o împachetare hexagonală compactă iar ionii de aluminiu ocupă simetric două treimi din golurile octaedrice, (figura 4.) Poliedrul de coordinare al oxigenului este de forma unui tetraedru deformat.

În acest tip structural se încadrează pigmenții:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$ , etc.

Figura 4. Structura corindonului [6000]

### II.2. Pigmenți ceramici cu structură de granat

Granații fac parte din clasa nesosilicaților având formula generală  $\text{A}_3\text{B}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  unde A este un cation bivalent și anume: Ca, Mg, Mn iar B este un cation trivalent ca: Al, Fe, Ti, Cr. Deoarece Ca are raza cationului mult mai mare decât a celorlalți cationi bivalenți există două serii de granați: una cu Ca și una fără. Ca pigment este utilizat uvarovitul (figura 5.) cu formula generală  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (sau  $3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ ) cunoscut sub denumirea comercială de "verde Victoria" [61,62].

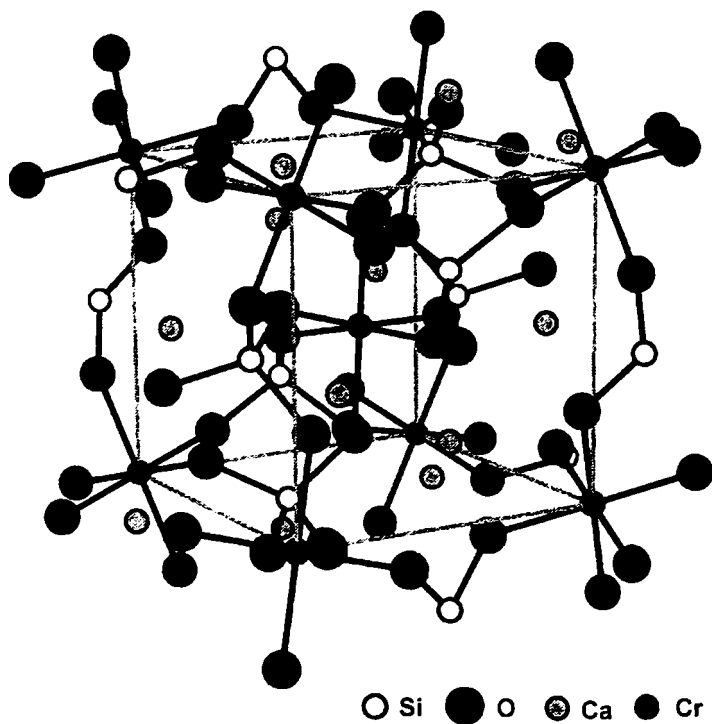
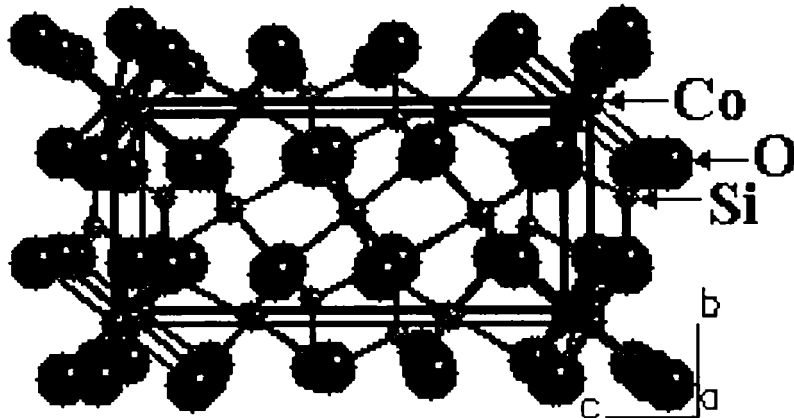


Figura 5. Structura uvarovitului [63]

### II.3. Pigmenți ceramici cu structura olivinei

Sub denumirea de olivine sunt cuprinși câțiva silicați ortorombici care reprezintă soluții solide (cristale mixte) între:  $Mg_2SiO_4$  (forsterit),  $Fe_2SiO_4$  (fayalit) și  $Mn_2SiO_4$  (tefroit). Olivina este un compus izomorf între forsterit,  $Mg_2SiO_4$  și fayalit,  $Fe_2SiO_4$ , formula chimică a acestora fiind  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ . Structural, olivina este considerată nesosilicat [64].

Structura cristalelor de olivină este prezentată în figura 6 [63].



Tetraedrii  $[SiO_4]$ , apar izolați, legându-se între ei prin ioni de Mg și de Fe. Ioni de oxigen formează în rețea structuri cu aspect hexagonal (având simetrie rombică, pseudo - hexagonală).

Figura 6. Structura cristalelor de olivină [63].

Ionii de siliciu și de magneziu respectiv fier, se situează în spațiile libere ale rețelei într-o coordinare tetraedrică respectiv octaedrică, astfel încât fiecare ion de oxigen își distribuie o valență la un ion de  $Si^{4+}$  iar a doua valență la 3 cationi bivalenți ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ).

Dintre pigmenții oxidici cu structura olivinei se amintesc  $Co_2SiO_4$  de culoare roșie violacee și  $Ni_2SiO_4$  de culoare verde [65,66].

### II.4. Pigmenți ceramici cu structură de periclaz

$(Co, Ni)O$  sunt pigmenți oxidici de culoare cenușie cu structura periclazului ( $MgO$ ). Aceștia prezintă o rețea cubică cu fețe centrate, ionii de  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  și  $O^{2-}$  ocupând alternativ nodurile rețelei (figura 7).

Între ionii din rețea se exercită forțe de legătură electrostatice care plecând de la fiecare ion, se răspândesc uniform în toate direcțiile.

Coordinația este 6:6, adică fiecare ion este înconjurat de 6 ioni de semn contrar.

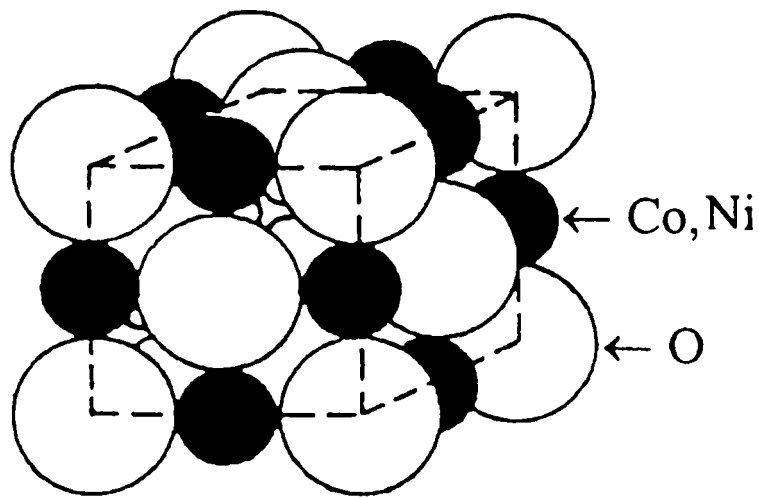


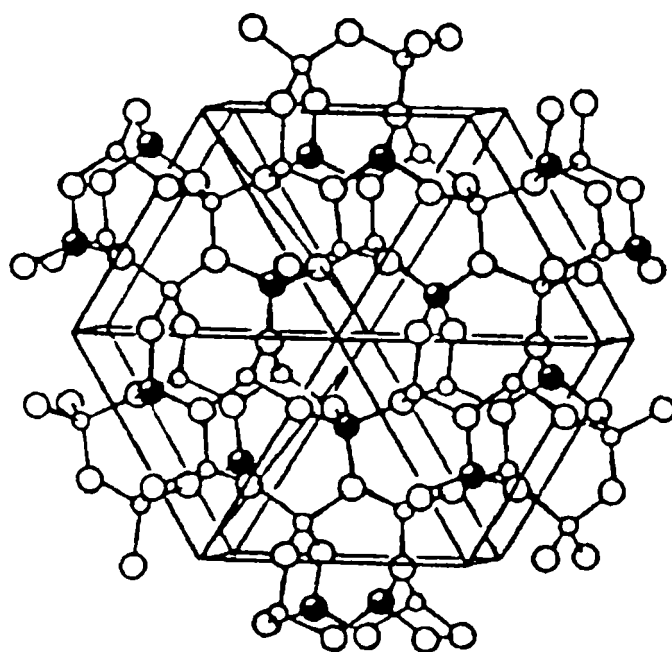
Figura 7. Structura periclazului (Co, Ni)O [64].

### II.5. Pigmenți ceramici cu structură de fenacit

$(\text{Co}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$  sunt pigmenți de culoare albastră cu structura fenacitului [67].

Fenacitul,  $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$  face parte din clasa nesosilicaților și cristalizează în sistemul trigonal.

Structura fenacitului este prezentată în figura 8.



○ Be  
 ○ O  
 ● Si

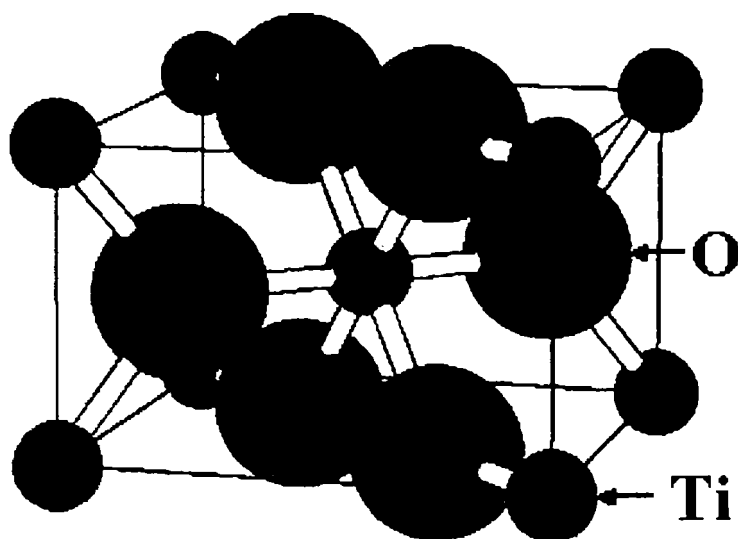
În cazul acestei structuri, tetraedrii  $[\text{SiO}_4]$  nu au vârfuri comune, ci sunt situați ca niște insule izolate în edificiul cristalin. Legătura între tetraedri se face prin intermediul ionilor bivalenți cu coordinația 6, formând rețele tridimensionale.

Fig. 8. Structura fenacitului [63].

### II.6. Pigmenți oceramici cu structura rutil-casiteritului

Rutilul ( $\text{TiO}_2$ ) cristalizează în sistem tetragonal și este izotip cu casiteritul ( $\text{SnO}_2$ ).

Structura rutil-casiteritului prezentată în figura 9 este caracteristică unui număr mare de pigmenți oxidici [14, 68].



În rețeaua rutilului, titanul are numărul de coordinație 6, fiind înconjurat de 6 ioni de  $O^{2-}$  aranjați octaedric. Fiecare ion de  $O^{2-}$  este înconjurat de 3 ioni  $Ti^{4+}$  aranjați într-un plan.

Figura 9. Structura rutil-casiteritului [64].

## II.7. Pigmenți ceramici cu structură spinelică

În literatură sunt indicați numeroși pigmenți [14] ce cristalizează izoform cu mineralul  $MgAl_2O_4$  numit spinel.

Compoziția chimică a compușilor cu structură spinelică [69-73] poate fi prezentată prin formula  $AB_2O_4$ , unde A și B sunt cationi metalici diferiți sau identici. Sarcina totală pozitivă pe un cation A și doi cationi B trebuie să fie de opt unități. Acesta permite combinații de valențe: 2-3, 4-2 și 6-1 (rar), prima cifră reprezentând valența cationilor A iar a doua cifră, valența cationilor B.

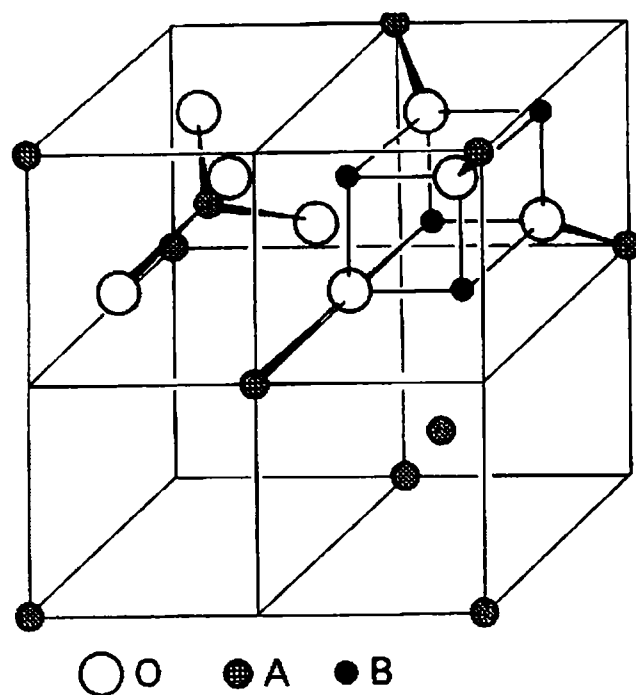
Dintre toți oxizi spinelici, cei de tipul 2-3 sunt cei mai importanți și mai des întâlniți în cadrul pigmenților oxidici. În acest sistem, ionii bivalenți pot fi: Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Fe și Zn, iar ionii trivalenți pot fi: Al, Cr, Fe și mai puțin frecvent: Mn, Co și V.

Spinelii de tipul 4-2 sunt destul de cunoscuți, iar unii dintre ei au fost recent dezvoltati ca și pigmenți. În acești spineli, ionii tetravalenți pot fi Sn sau Ti iar ionii bivalenți pot fi: Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Fe sau Zn.

Celula elementară a rețelei de tip spinel cuprinde opt unități  $AB_2O_4$  și prezintă simetrie cubică. Cei 32 atomi de oxigen ai celulei având raza ionică relativ mare (1,32Å) formează o structură compactă cu un factor de umplere de 0,74.

În celula elementară a spinelului prezentată în figura 7 se găsesc 64 interstiții tetraedrice și 32 octaedrice, din care numai 8 respectiv 16 sunt ocupate de cationi.





Interstițiile octaedrice sunt ocupate numai în unul din octanți (în cazul din figura 10, octantul drept). Cei patru cationi octaedrici sunt așezați în poziții similare acelorale ale ionilor de oxigen și anume la  $\frac{1}{4}$  din lungimea diagonalelor octantului dar la celelalte capete ale acestora.

Figura 10. Fragment din celula elementară a structurii spinelice [74].

### II.7.1 Clasificarea structurilor spinelice

Ținând seama de posibilitățile de distribuire ale cationilor în golurile tetraedrice și octaedrice determinate de  $O^{2-}$  Rennard și Kehl [73] au clasificat structurile spinelice în trei categorii:

#### a. Structura spinelică normală

Spinelii de tipul 2-3 prezintă o structură normală dacă toți cationii bivalenți  $A^{2+}$  ocupă interstițiile tetraedrice și toți cationii trivalenți  $B^{3+}$  ocupă interstițiile octaedrice. O astfel de structură se poate reprezenta astfel:  $(A^{2+})[B^{3+}]_2O_4$ .

Dintre pigmenții oxidici cu structură spinelică de tipul 2-3 normală se pot aminti:  $CoAl_2O_4$ ,  $(Co,Zn)Al_2O_4$ ,  $Co(Al,Cr)_2O_4$ ,  $Zn(Al,Cr)_2O_4$ ,  $CuCr_2O_4$ ,  $(Zn,Mn)Cr_2O_4$  etc. [43, 75-78].

Spinelii de tipul 4-2 prezintă mai rar o structură normală, iar aceștia nu sunt utilizați ca pigmenți.

#### b. Structura spinelică inversă

Spinelii de tipul 2-3 prezintă o structură inversă dacă toți cationii bivalenți ocupă jumătate din totalul interstițiilor octaedrice, iar cationii trivalenți sunt dispuși jumătate în interstițiile tetraedrice și jumătate

în interstițiile octaedrice. O astfel de structură se poate reprezenta astfel:  $(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$ .

Dintre pigmenți oxidici cu structură spinelică de tipul 2-3 inversă se pot aminti:  $NiFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$ ,  $FeFe_2O_4$ .

Spinelii de tipul 4-2 prezintă o structură inversă dacă toți cationii tetravalenți  $A^{4+}$  ocupă interstițiile octaedrice, iar cationii bivalenți  $B^{2+}$  sunt dispuși jumătate în interstițiile tetraedrice și jumătate în interstițiile octaedrice. O astfel de structură se poate reprezenta astfel:  $(B^{2+})[A^{4+}B^{2+}]O_4$ .

Se cunosc numeroși pigmenți oxidici cu structură spinelică de tipul 4-2 inversă:  $Zn_2TiO_4$ ,  $Co_2TiO_4$ ,  $Fe_2TiO_4$ ,  $Mn_2TiO_4$ ,  $Ni_2TiO_4$ [72],  $Co_2SnO_4$ [79].

### c. Structura spinelică mixtă

Spinelii pot avea o structură mixtă în cazul unei distribuții statistice arbitrare a cationilor în interstițiile tetraedrice și octaedrice. Această distribuție a ionilor este cea mai generală, ia situându-se între cele două cazuri limită. Reprezentarea simbolică a unei astfel de structuri (în cazul spinelilor de tipul 2-3) este de forma:  $(A_x^{2+}B_{1-x}^{3+})[A_{1-x}^{2+}B_{1+x}^{3+}]O_4$ . În cazul în care:

$x = 1$  - spinel normal;

$x = 0$  - spinel invers;

$0 < x < 1$  - spinel cu structură mixtă.

Parametrul "x" a cărui valoare se poate determina prin difracție de raze X, dar mai ales prin difracția neutronilor, este o măsură a inversiei spinelului, el modificându-se în funcție de tratamentul termic la care este supusă proba respectivă.

Dintre pigmenți oxidici cu structură spinelică de tipul 2-3 mixtă se pot aminti:  $NiAl_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ .

### II.7.2. Factori care determină formarea structurii spinelice

Formarea unei structuri spinelice normale sau inverse este guvernată de anumite principii de bază [72,80] ce vor fi prezentate în continuare:

1) Un sistem este în echilibru când energia sa liberă are valoarea minimă. Prin urmare, stabilitatea unei structuri cristaline este condiționată de valoarea energiei sale libere. Componenta principală a energiei libere a unui material ionic solid la temperatura camerei este energia de rețea a cărei valoare este determinată aproape în totalitate de distanțe cation-anion.

La distanțe mari, ionii se atrag sau se resping unul de celălalt prin interacțiuni de tip coulombian depinzând de sarcina lor. Funcția de potențial corespunzătoare acestor interacțiuni are expresia:  $V = Z_a \cdot Z_c \cdot e^2 / R_{ac}$  unde:  $Z_a$  și  $Z_c$  sunt sarcinile anionului respectiv ale cationului;  $R_{ac}$ -distanța dintre ioni.

Când ionii se apropie, învelișurile lor electronice exterioare încep să se suprapună astfel încât devine operațională o forță de respingere caracteristică. Această forță de respingere se opune forțelor de atracție coulombiene dintre cei doi ioni, pozitiv și negativ și îi determină să adopte o poziție de echilibru corespunzătoare unei valori finite a distanței internucleare. Valoarea acestui potențial caracteristic de respingere scade foarte rapid cu creșterea valorii  $R_{ac}$ . Expresia energiei de rețea este:  $U = \frac{N \cdot A \cdot e^2 \cdot Z_a \cdot Z_c}{r_a + r_c} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$  unde  $r_a + r_c$  exprimă distanța interionică ca sumă a dimensiunii ionilor implicați.

În consecință, existența sau stabilitatea unui pigment ionic este direct dependentă de sarcina ionilor și de separarea interionică.

2) În al doilea rând, poliedrul de coordonare al anionilor în jurul fiecărui cation în fază solidă este determinat aproape fără echivoc de raportul razelor dintre anion și cation.

În cristale conținând cationi cu sarcină ridicată, cei mai importanți termeni în expresia energiei cristalului sunt cei reprezentând interacțiunea fiecărui cation cu anioni adiacenți. Energia coulombiană negativă a interacțiunilor cation-anion determină ca fiecare cation să atragă un număr de anioni care se apropie până la o distanță de echilibru de el. Dacă foarte mulți anioni sunt grupați în jurul unui cation, respingerea anion-anion devine suficient de puternică pentru a împiedica anionii să se apropie prea mult de cation.

Creșterea distanței cation-anion determină scăderea energiei coulombiene, cea ce face structura mai puțin stabilă decât cea cu mai puțini anioni în jurul fiecărui cation.

Se poate calcula raportul minim al razelor ce asigură stabilitatea diferențelor de poliedre de coordonare. Pentru coordonare trigonală, raportul minim al razelor este 0,155; pentru coordonare tetraedrică este 0,225; pentru coordonare octaedrică 0,414; pentru coordonare cubică 0,732 iar pentru coordonare cuboctaedrică este 1,000.

Aceste date ilustrează concluzia importantă că pentru compuşii ionici, rolul razelor ionice și al raportului razelor este determinant față de celelalte considerații asupra structurii.

3) Cel de-al treilea principiu constă în aceea că structurile ce pot fi realizate din orice combinație de cationi și anioni sunt supuse principiului neutralității electrostatice.

Astfel, într-o structură ionică stabilă, valența fiecărui anion este egală sau aproape egală cu suma forțelor de legătură electrostatică de la anion la cationii adiacenți lui [80]. Acest principiu poate fi ilustrat în cazul moleculei de  $\text{SiO}_2$ . Ionul de siliciu  $\text{Si}^{4+}$ , cu o tărzie a legăturii egală cu 1 și valența 4 va fi coordonat tetraedric. Oxigenul cu valența 2 va fi legat la doi cationi.

4) Cel de-al patrulea principiu constă în aceea că, coordonarea cationului crește dacă sarcina anionului descrește și scade dacă tărzia câmpului crește.

Aceste patru principii conduc la concluzia că, dacă se cunoaște dimensiunea ionilor de interes pentru pigmentare, se pot prevedea fazele ce pot fi utilizate pentru dezvoltarea sistemelor de pigmenți.

## II.8. Pigmenți ceramici cu structura zirconului

Silicatul de zirconiu sau zirconul corespunde formulei  $\text{ZrSiO}_4$  sau  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ . Zirconul cristalizează în sistemul tetragonal având parametri de rețea:  $a_0 = 6,59$  și  $c_0 = 5,94$  [63] (figura 11).

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  $\text{Zr}^{4+}$  [83].

În literatură sunt indicați o serie de pigmenți ceramici cu structura zirconului care pot avea ca ion cromofor vanadiu, praseodim, fier [10,83-86], larg utilizați în colorarea glazurilor și emailurilor datorită stabilității lor la temperaturi înalte, în contact cu topiturile.

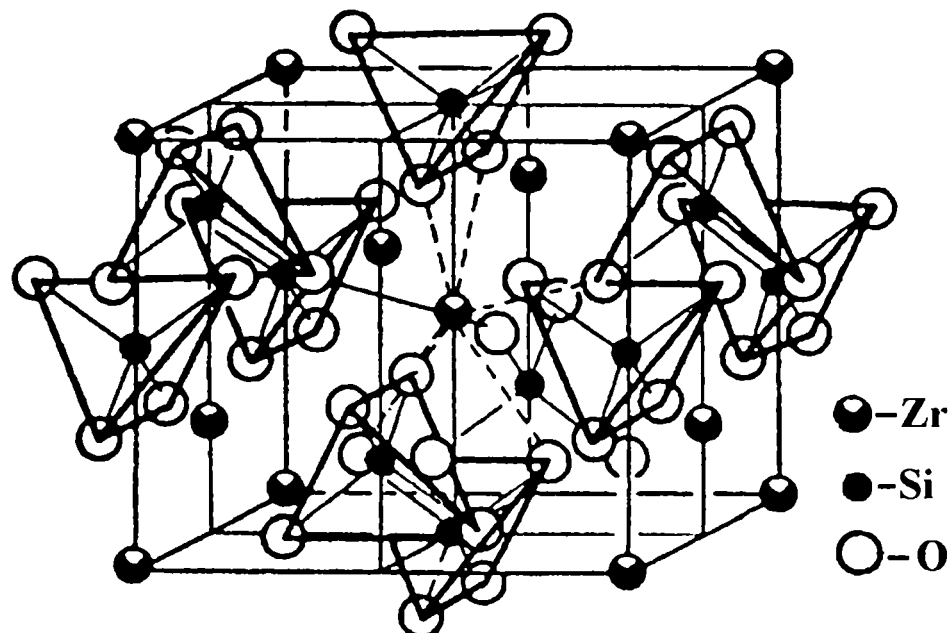


Figura 11. Celula elementară a silicatului de zirconiu [63].

## II.9. Pigmenți ceramici cu structură de sillenit

Structura sillenit este atribuită unui grup de compuși formați de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  cu alți oxizi metalici și se caracterizează printr-o rețea cristalină cu celulă elementară cubică centrată intern, a cărei parametru reticular  $a_0$  este cuprins între 10,10 și 10,25Å.

Denumirea vine de la numele cercetătorului Sillén, care în 1937 a semnalat pentru prima dată această fază [87] și ulterior s-a ocupat de studiul acesteia [88].

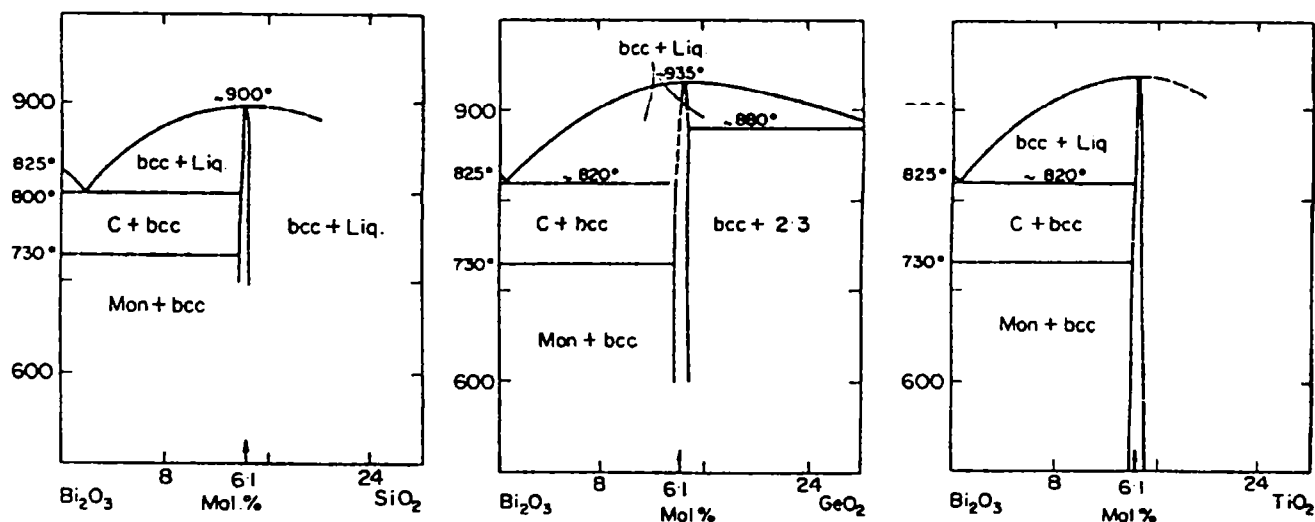


Figura 12. Diagramele de faze ale sistemelor  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MeO}_2$  [89]

C- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  cubic; Mon-monoclinic;  
bcc- fază cubică centrată intern.

Faza cu structură cubică centrată intern este semnalată în diagramele de faze ale sistemelor  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_3 - \text{MeO}_2$  ( $\text{Me}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) (figura 12) [89,90].

Raportul molar  $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{MeO}_2$  al acestei faze este apropiat de 6:1 în cazul în care  $\text{Me}^{4+} = \text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ .

S-a constatat [88] că  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  poate forma faza sillenit și cu oxizi ai altor metale: Pb, Zr, Ce, Fe, Al, Tl. Ulterior lista acestor metale a fost mult lărgită [91-94] incluzând: P, B, Mn, V, Co, Ni, Zn, Ga, As, Cd, Na, etc.

Structura sillenitului (figura 13) a fost studiată în detaliu de către Abrahams pentru  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (sau  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ ) atât pe monocristale crescute prin metoda Czochralsky cât și pe pulberi. [90]

S-a stabilit că în structura  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  atomii de Bi sunt heptacoordinați.

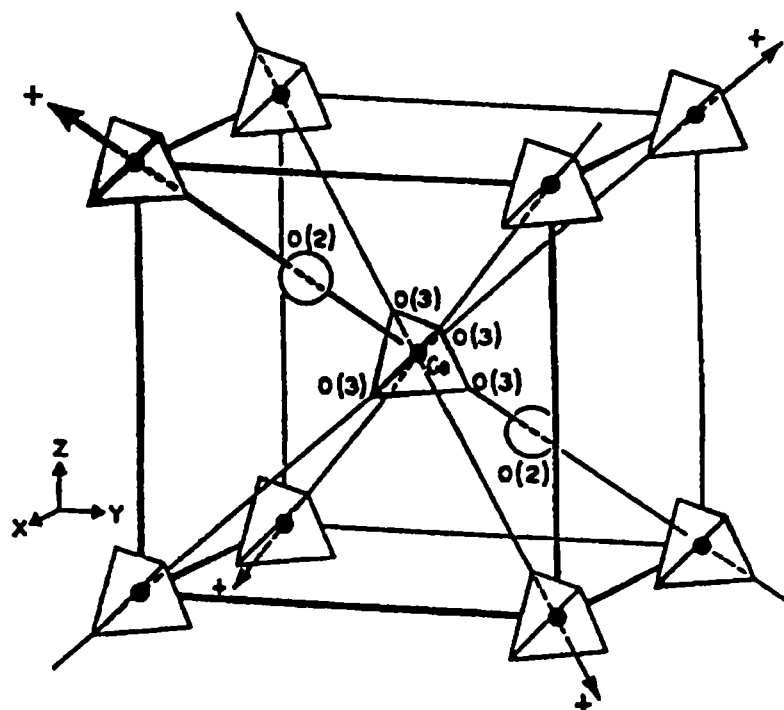


Figura 13. Celula elementară a  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  [90].

Aranjamentul atomilor de oxigen în jurul bismutului derivă de la cel octaedric, dar cu un colț înlocuit de doi atomi de oxigen; aceștia formează legături Bi-O mai lungi decât celelalte cinci. Privind celelalte cinci legături Bi-O mai scurte, deși sunt inegale, se poate admite o medie de 2,357 Å a acestor legături Bi-O.

Atomii de germaniu sunt tetracoordinați [ $\text{GeO}_4$ ].

În literatură sunt prezentate date referitoare la posibilitatea obținerii unor pigmenți ceramici cu structura sillenitului [31].

## II.10. Pigmenți ceramici cu structură de hollandit

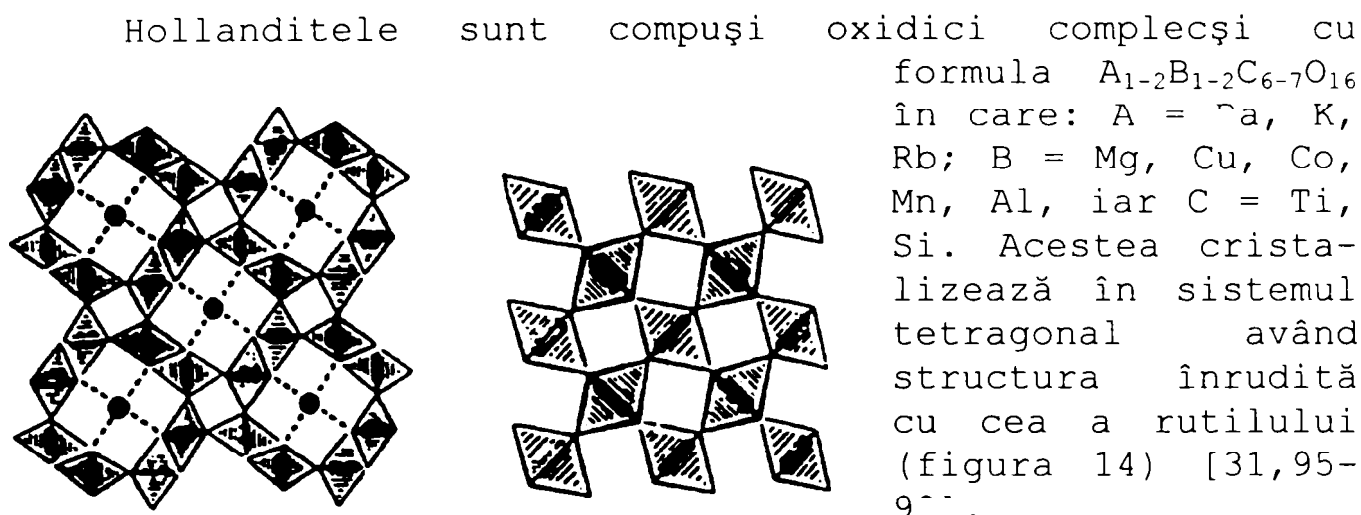


Figura 14. Structura hollanditului (stânga) și a rutilului (dreapta), după planele (001) [31].

Rețeaua cristalină este constituită din octaedri  $[(B,C)O_6]$  legați între ei prin muchii și colțuri, cu formarea unui schelet tridimensional. În canalele acestui schelet se găsesc cationi A, cu rază mare, care stabilizează rețeaua. Această structură complexă se pretează foarte bine la elaborarea unor compoziții variate care pot sta la baza unei game largi de pigmenți oxidici.

În literatură se arată că hollanditele în care C = Ti, pot sta la baza obținerii unor pigmenți stabili față de emailuri și glazuri [31, 81].

## II.11. Metode de sinteză ale pigmenților ceramici

În principiu, metodele de sinteză a pigmenților ceramici pot fi clasificate în:

- metode convenționale, din cadrul cărora se menționează :
  - calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi sau săruri de metale;
  - descompunerea termică a coprecipitatelor de hidroxizi, carbonați, oxalați, etc.
- metode neconvenționale, dezvoltate mai recent cum sunt:
  - metoda precursorilor organometalici
  - metoda sol-gel
  - metoda precursorilor hidrosilicatici.

### **II.11.1. Calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi sau săruri de metale**

Această metodă este larg utilizată pentru obținerea industrială a pigmenților oxidici.

În literatura de specialitate se prezintă un număr foarte mare de procedee care permit obținerea celor mai diverși pigmenți oxidici, într-o gamă largă de culori și nuanțe utilizând această metodă.

După dozarea materiilor prime în raportul dorit, are loc omogenizarea acestora, care poate realiza pe cale uscată sau umedă. Amestecul omogen obținut este supus calcinării la temperaturi de peste 1000°C.

Formarea produsului de reacție, respectiv a fazei cristaline care stă la baza pigmentului, are loc prin reacții preponderent sau chiar exclusiv în fază solidă. Ca urmare, la utilizarea acestei metode pentru sinteza pigmenților oxidici trebuie acordată o atenție maximă particularităților specifice reacțiilor în fază solidă [60].

Această metodă se distinge prin temperaturi de lucru mai ridicate decât în cazul altor metode și în mod implicit prin preocupări permanente de găsire a unor soluții care să permită o reducere a temperaturii de sinteză.

Factorii care influențează reacțiile în stare solidă și asupra cărora se acționează în vederea sporirii reactivității amestecului de materii prime, respectiv scăderii temperaturii de sinteză și/sau a duratei de tratament termic sunt următorii:

#### **a) Dimensiunea particulelor de reactanți și compoziția granulometrică a acestora**

Este favorabilă o dimensiune cât mai redusă a granulelor de reactanți și o compoziție granulometrică prin care să se asigure un contact cât mai intim a acestora. În plus, omogenitatea amestecului de materii prime trebuie să fie maximă pentru granulometria dată. Așa se explică faptul că de regulă, omogenizarea amestecului de materii prime se realizează pe cale umedă, în mori cu bile, concomitent cu o măcinare avansată.



**b) Starea inițială a reactanților**

Este esențială introducerea reactanților într-o formă cât mai reactivă, eventual să ia naștere în urma unor reacții de descompunere la o temperatură cât mai apropiată de cea la care reacția de sinteză a pigmentului se desfășoară cu viteză apreciabilă (să se afle "in statu nascendi").

În acest sens, deseori se poate obține un spor de reactivitate al amestecului de materii prime prin mărirea vitezei de încălzire a amestecului, ceea ce reduce la minim efectul negativ al ordonării cristaline a reactanților înainte de atingerea temperaturii de reacție.

**c) Prezența mineralizatorilor**

Datorită dificultăților întâmpinate la desfășurarea reacțiilor în stare solidă, metoda bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri, apelează aproape întotdeauna la utilizarea mineralizatorilor. Acțiunea și natura acestora este complexă și trebuie studiată pentru fiecare caz concret în parte.

În esență rolul lor constă în stabilizarea rețelelor cristaline ale reactanților, favorizarea unor procese de difuzie și în ultimă instanță determină formarea unor mici cantități de topituri eutectice cu rol hotărâtor în accelerarea proceselor de dizolvare, de transport și a reacțiilor chimice propriu-zise.

În privința desfășurării reacțiilor chimice în stare solidă trebuie precizat că aspectele termodinamice sunt complet subordonate celor cinetice în sensul că temperaturile la care trebuie calcinate amestecurile de materii prime sunt mult superioare celor pentru care  $\Delta G \leq 0$ .

Din punct de vedere cinetic, reacțiile în stare solidă care stau la baza sintezei pigmenților sunt cel mai adesea controlate de procese de difuzie a unuia dintre reactanți (cel mai mobil) prin stratul de produs de reacție - a cărui grosime și cristalinitate sunt într-o continuă evoluție în timpul desfășurării reacției.

Datorită mării diversități privind natura reactanților, natura mineralizatorilor, produșii intermediari de reacție, caracteristicile stratului de produși de reacție și nu în ultimul rând condițiile de lucru, mecanismele care intervin la sinteza pigmenților trebuie studiate pentru fiecare sistem în parte.

Viteza de încălzire și răcire, durata încălzirii la temperatură ridicată, natura atmosferei cuptorului, sunt factori importanți ce pot afecta proprietățile pigmentului sintetizat.

Larg utilizată, această metodă de sinteză a pigmentilor oxidici prezintă o serie de dezavantaje [39, 43] dintre care se pot menționa:

- utilizarea de materii prime de înaltă puritate, cu granulație foarte fină;
- o omogenizare de lungă durată (de regulă pe cale umedă) în scopul asigurării unui amestec mecanic cât mai intim al materiilor prime;
- temperaturi ridicate de reacție;
- timp îndelungat de calcinare pentru ca, reacția condiționată de fenomenul de difuzie (a unei faze în alta) să fie completă;
- la temperatura de difuzie apar fenomene complexe, existând posibilitatea formării unor compoziții foarte variate;
- necesitatea utilizării frecvente a unor mineralizatori în scopul reducerii temperaturii de sinteză.

Se impune însă precizarea că dezavantajele constând în temperatura ridicată de sinteză și timpul îndelungat de reacție, trebuie privite cu prudență în sensul că ele înseamnă într-adevăr consumuri energetice ridicate, dar pe de altă parte prezintă avantajul că pigmentii obținuți vor prezenta o cristalinitate avansată și în mod implicit o rezistență sporită la agresivitatea topiturilor pentru a căror colorare se vor utiliza. În unele cazuri, acest din urmă aspect este esențial.

### **II.11.2. Descompunerea termică a coprecipitatelor de hidroxizi, carbonați, oxalați, etc.**

Această metodă de preparare a pigmentilor oxidici constă în descompunerea termică a produselor rezultate prin coprecipitare sub formă de hidroxizi, carbonați, oxalați sau alte săruri organice insolubile din soluții ce conțin ioni metalici respectivi [43]. Ca reactivi precipitanți pot fi folosiți: amoniacul, carbonatul de amoniu sau oxalatul de amoniu (care prin descompunere dau produși volatili), ureea sau hexametilentetramina (care prin hidroliză formează treptat și în toată masa soluției, hidroxid de amoniu) etc.

Această metodă de preparare a pigmenților oxidici prezintă o serie de avantaje, dintre care pot fi menționate:

- condiții mai bune de reacție între faze, datorită unui amestec intim și diviziunii avansate a particulelor reactante;
- creșteri vizibile ale vitezei de reacție și în consecință timpi de reacție mai mici comparativ cu metoda anterioară, datorită reactivității oxizilor rezultați în stare amorfă, într-un amestec perfect omogen și foarte fin dispersat;
- temperatură de calcinare mai redusă decât în cazul în care se folosesc amestecuri mecanice ale oxizilor simpli;
- se pot obține pigmenți oxidici cu compoziție stoechiometrică sau în oricare alte rapoarte.

Această metodă este des menționată în literatură în scopul obținerii de pigmenți ceramici oxidici [69-74].

Eficiența metodei poate fi ilustrată printr-un exemplu comparativ referitor la obținerea oxidului mixt  $ZrTiO_4$ . Prin calcinarea amestecului de  $TiO_2$  și  $ZrO_2$  timp de 100 de ore la  $1300^\circ C$ , conversia este doar de 50% în timp ce, coprecipitatul hidroxizilor respectivi conduce la obținerea oxidului mixt  $ZrTiO_4$  după menținerea acestuia câteva minute la o temperatură de  $700^\circ C$  [43, 69].

Printre dezavantajele pe care le prezintă această metodă [43], se pot menționa:

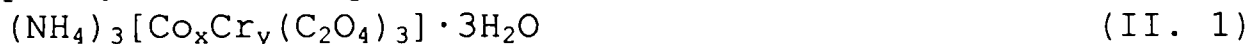
- metoda se poate aplica doar în cazul ionilor metalici care dau hidroxizi, carbonați, oxalați (formiați, acetati etc.) practic insolubili;
- metoda impune realizarea condițiilor de lucru în care reacția de coprecipitare să fie cantitativă;
- coprecipitatele de hidroxizi sunt foarte dificil de obținut în stare pură datorită proprietății lor de a reține foarte puternic impurități solubile adsorbite, care se regăsesc după calcinare în pigmenți.

### **II.11.3. Metoda precursorilor organometalici**

Metoda precursorilor organometalici constă în descompunerea termică a unor combinații complexe. Prima relatare referitoare la folosirea combinațiilor complexe drept precursori în procesul de obținere a oxizilor micști revine lui J. Pâris și R. Pâris [73] care au folosit complecși metalici trioxalici.

Avantajele acestei metode pot fi ilustrate prin câteva exemple. Astfel, obținerea cromitului de magneziu  $MgCr_2O_4$  din amestecul oxizilor celor două elemente  $MgO$  și  $Cr_2O_3$  necesită o temperatură de  $1100^\circ C$  și un timp de reacție de 20 de ore, în timp ce prin descompunerea termică a combinației complexe  $H_4Mg[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 12H_2O$ , cromitul de magneziu se obține direct la  $500^\circ C$ .

Un alt exemplu îl constituie piroliza în aer a complecșilor de tipul:



$(NH_4)_3[Co_xAl_y(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  unde:  $x+y = 1$ ;  $y/x < 2$ . (II: 2)  
care, începând de la  $700^\circ C$  formează soluțiile solide ale oxizilor dubli  $Co_3O_4-CoCr_2O_4$  și  $Co_3O_4-CoAl_2O_4$ , stabile și la  $1000^\circ C$ .

#### II.11.4. Metoda sol-gel

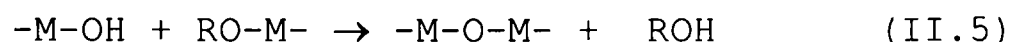
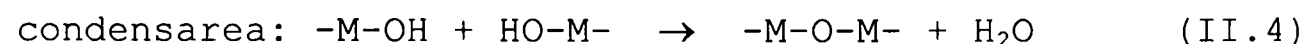
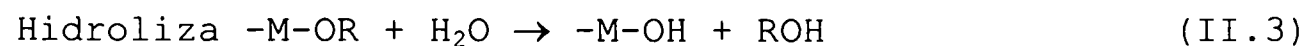
În anul 1939, Geffcken a elaborat primul patent [58] ce demonstrează posibilitatea utilizării metodei sol-gel în realizarea unor acoperiri pe bază de  $SiO_2$  și  $TiO_2$ , iar în anul 1953 au fost introduse pe piață primele acoperiri cu aceste materiale.

Industria ceramică a început să manifeste interes față de metoda sol-gel între anii 1960-1970 când s-a demonstrat posibilitatea fabricării de sticle, vitroceramuri și alte diferite materiale ceramice utilizând această metodă. Un exemplu în acest sens îl constituie obținerea sticlelor borosilicaticice Duran.

După primele publicații în domeniu și după o perioadă de mai mulți ani, metoda sol-gel s-a dezvoltat spectaculos. Succesul procesului sol-gel este datorat numeroaselor posibilități chimice pe care le oferă în domeniul obținerii de sticle, fibre ceramice, filme, materiale dielectrice, membrane, pudre ceramice, catalizatori, sau pigmenți.

Procedul sol-gel se bazează pe hidroliza și condensarea unor alcoxizi metalici,  $M(OR)_n$  unde  $M$  este un ion metalic, iar  $R$  este o grupare alchil [92].

Aceste reacții pot fi descrise astfel:



Prin urmare, în cadrul metodei sol-gel, rețeaua oxidică este construită progresiv ca urmare a unei reacții de policondensare anorganică [93].

Atât timpul de gelifiere cât și proprietățile fizice și microstructura gelului sunt în mod semnificativ

influențate de: natura alcoxidului metalic, catalizator (pH), natura solventului, raportul molar al reactanților și temperatura procesului de gelifiere.

### II.11.4.1. Natura alcoxidului metalic

Reactivitatea chimică a alcoxidului metalic în cursul reacției de hidroliză și condensare depinde în principal de densitatea de sarcină pozitivă a atomului central  $\delta_M$  și de posibilitatea sa de a-și mări numărul de coordinare N.

Ca o regulă generală, electronegativitatea atomului metalic scade, dimensiunea sa crește, iar reactivitatea chimică a alcoxidului metalic corespunzător crește în tabelul periodic de sus în jos (tabelul 6.) [93].

Tabelul 6. Electronegativitatea " $\chi$ ", sarcina parțială " $\delta$ ", raza ionică " $r$ " și numărul maxim de coordinare " $N$ " ale unor metale tetravalente ( $Z=4$ ).

Alcoxid	$\chi$	$\delta$	$r$ (Å)	N
$\text{Si}(\text{OPr}^i)_4$	1,74	+0,32	0,40	4
$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$	1,32	+0,60	0,64	6
$\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$	1,29	+0,64	0,87	7
$\text{Ce}(\text{OPr}^i)_4$	1,17	+0,75	1,02	8

$\text{Si}(\text{OPr}^i)_4$ -tetraizopropoxid de siliciu;  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ -tetraizopropoxid de titan;  $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ -tetraizopropoxid de zirconiu;  $\text{Ce}(\text{OPr}^i)_4$ -tetraizopropoxid de ceriu.

Pe baza datelor din tabelul 6. rezultă că reactivitatea alcoxidilor prezentați crește în ordinea:  $\text{Si}(\text{OPr}^i)_4 < \text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 < \text{Zr}(\text{OPr}^i)_4 < \text{Ce}(\text{OPr}^i)_4$

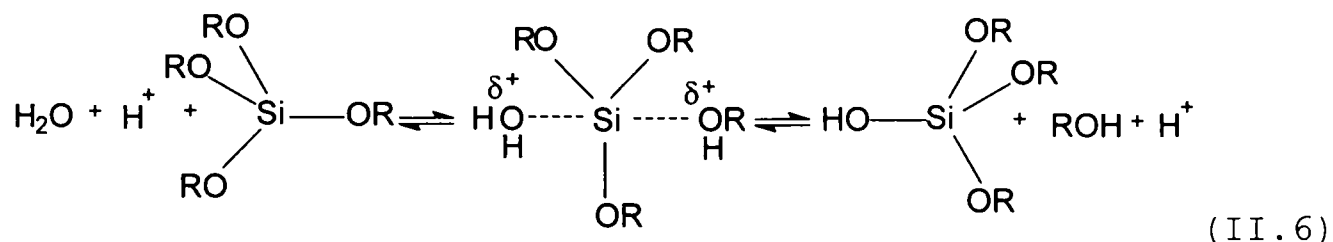
Spre exemplu, la pH=7, constanta de viteză a reacției de hidroliză în cazul tetraetoxidului de siliciu  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  este:  $k_h=5 \cdot 10^{-9} \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$ , în timp ce în cazul tetraetoxidului de titan  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  este:  $k_h=10^{-3} \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$ . Constanta de viteză a reacției de condensare este:  $k_c=10^{-4} \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$  în cazul  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  și respectiv  $k_c=30 \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$  în cazul  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ .

Creșterea cantității de alcoxid metalic utilizat are ca efect scăderea timpului de gelifiere și implicit creșterea vîscozității amestecului reactant deoarece speciile polimerizabile se vor forma cu mai multă ușurință.

### II.11.4.2. Influența catalizatorului

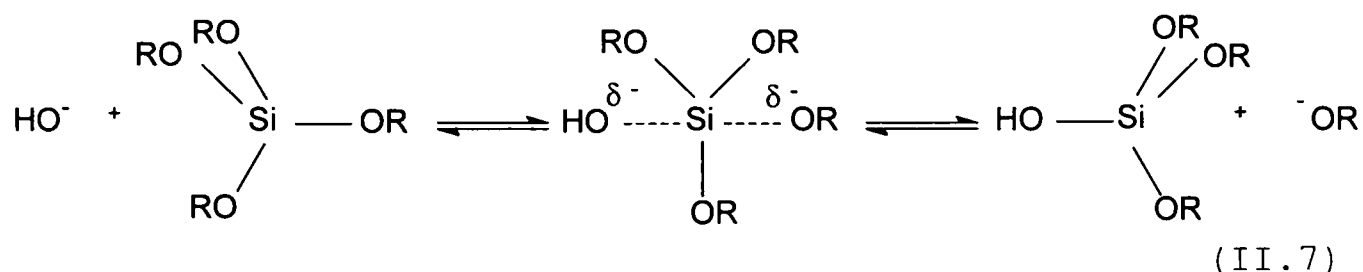
Catalizatorul influențează nu numai viteza procesului de hidroliză-condensare dar și structura și proprietățile finale ale gelului rezultat [92,94].

În cataliză acidă reacția de hidroliză are loc ca urmare a protonării unei grupări -OR din alcoxid. Spre exemplu, în cazul reacției de hidroliză acidă a  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  mecanismul propus de Pohl și Osterholz [92] este:



În aceste condiții, reacția de hidroliză este rapidă comparativ cu reacția de condensare a monomerilor rezultați în urma hidrolizei, ceea ce determină obținerea de polimeri liniari.

În cataliză bazică, reacția de hidroliză este condiționată de atacul nucleofil al ionilor  $\text{OH}^-$  asupra ionului metalic  $\text{M}^+$  din alcoxid. Spre exemplu, în cazul reacției de hidroliză bazică a  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  mecanismul propus de Iler și Keefer [92] este:

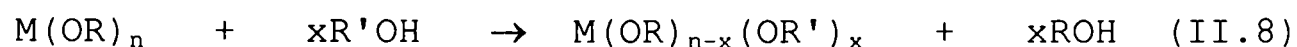


Prin urmare, cataliza acidă sau bazică nu influențează doar viteza procesului de hidroliză respectiv condensare, dar conduce la obținerea de produse cu proprietăți diferite.

#### II.11.4.3. Influența solventului

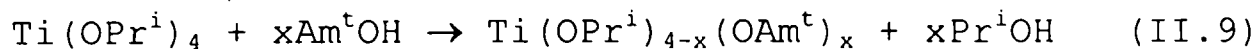
Viteza procesului și structura produșilor de condensare rezultați sunt influențate de solvent, acesta putând determina modificarea chimică a alcoxidului metalic.

Cei mai utilizați solvenți sunt alcoolii care, dacă sunt diferiți față de cei ai ligandului alcoxidului pot determina reacții de interschimb:



În urma cărora se obține o gamă largă de noi alcoxizi metalici.

Spre exemplu, în urma dizolvării  $Ti(OPr^i)_4$  în alcool terț-amilic ( $Am^tOH$ ), se obțin cinci noi specii chimice conform reacției:



în care  $x$  variază de la 0 la 4.

Reacția de hidroliză și condensare poate fi deci controlată, variind valoarea lui  $x$ . S-a constatat experimental că prin hidroliza  $Ti(OPr^i)_4$  ( $x=0$ ) rezultă un precipitat, în cazul  $Ti(OAm^t)_4$  ( $x=4$ ) se obțin coloizi stabili și respectiv se obțin geluri polimerice când  $x=2$ .

Modificarea chimică a alcoxidului metalic se poate realiza și prin utilizarea acizilor carboxilici sau a  $\beta$ -dicetonelor. Astfel, în reacția dintre  $Ti(OPr^i)_4$  și  $CH_3COOH$ , numărul de coordinare al titanului crește de la  $N=4$  la  $N=6$  rezultând o largă varietate de oxopolimeri în care ionul acetat acționează ca ligand bidentat. În cazul unui raport molar unitar între  $Ti(OPr^i)_4$  și  $CH_3COOH$  rezultă oligomeri mici de tipul  $[Ti(OPr^i)_3(OOCCH_3)]_n$  unde  $n=2$  sau 3 (figura 12)

Deoarece liganzii acetat hidrolizează mult mai greu decât grupările alcoxi, aceștia vor încetini reacția de condensare, promovând obținerea de polimeri liniari.

Acetilcetona este adesea utilizată pentru stabilizarea alcoxizilor metalici foarte reactivi. Forma sa enolică conține grupări OH ce reacționează ușor cu alcoxizii metalici. Astfel, în cazul unui raport molar unitar între  $Ti(OPr^i)_4$  și  $CH_3COCH_2COCH_3$  rezultă un precursor de titan (figura 15.) în care ligandul chelatic nu poate fi hidrolizat chiar în prezența unui larg exces de apă [92].

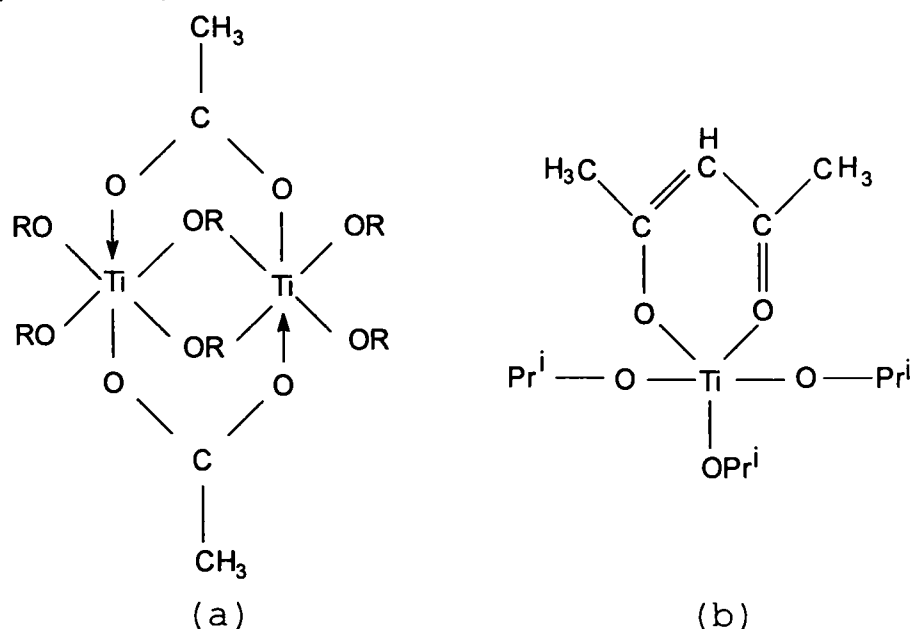


Fig. 15. Modificarea chimică a  $Ti(OPr^i)_4$  cu:  
(a)  $CH_3COOH$  și (b)  $CH_3COCH_2COCH_3$

În aceste condiții reacția de condensare este încetinită și se vor forma doar oligomeri mici.

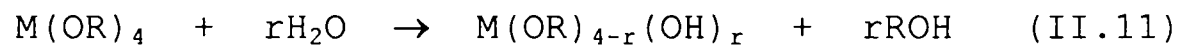
#### II.11.4.4. Influența raportului molar al reactanților

Se notează cu "r" raportul molar  $H_2O/M(OR)_n$ . Luând în considerare cazul alcoxizilor metalelor tetravalente,  $M(OR)_4$ , rezultă că doar pentru  $r \geq 4$  reacția de hidroliză este completă:



astfel încât reacția de policondensare poate evolua în toate direcțiile rezultând polimeri tridimensionali ce conduc la obținerea de pudre monodisperse a căror dimensiune și formă poate fi controlată prin alegerea corespunzătoare a condițiilor de reacție.

Dacă  $r < 4$ , reacția de hidroliză este incompletă:



iar polimerul rezultat în reacția de policondensare va fi liniar [94].

Dintre avantajele pe care metoda sol-gel le prezintă, se pot aminti:

- se pot obține materiale foarte pure și omogene cât și a unor compoziții ce nu pot fi preparate prin metode convenționale;
- obținerea unor particule cu formă și dimensiuni ce pot fi controlate;
- permite eliminarea unor operații costisitoare pe care le implică metoda ceramică tradițională cum ar fi măcinarea sau omogenizarea.

Metoda sol-gel prezintă însă dezavantajul prețurilor ridicate al materiilor prime, acest fapt excluzând această metodă de la producția de mare și mediu tonaj.

#### II.11.5. Metoda precursorilor hidrosilicatici

Cercetările din ultimii ani au vizat dezvoltarea unor noi metode de sinteză ale pigmentilor ceramici, în scopul eliminării dezavantajelor implicate de metodele tradiționale prezentate anterior.

În cazul pigmentilor ceramici cu conținut de  $SiO_2$ , acesta reprezintă de regulă componentul cel mai inert sau altfel spus cu reactivitatea cea mai mică dintre oxizii uzuali care intervin în obținerea unor astfel de pigmenți



și ca urmare dioxidul de siliciu este cel care controlează viteza reacțiilor în faza solidă, impunând temperaturi ridicate de sinteză. Chiar și în cazul utilizării unor forme reactive de silice cum este silicea coloidală (denumită comercial "Aerosil") sporul de reactivitate al amestecului de materii prime este modest deoarece în mod obișnuit reacțiile în fază solidă între oxizii componenți ai amestecurilor destinate obținerii de pigmenți ceramici, se desfășoară cu viteze apreciabile doar peste 900°C sau chiar 1000°C, ori la aceste temperaturi are loc concomitent și procesul de cristalizare al SiO<sub>2</sub> cu formare de cristobalit, ceea ce echivalează cu inertizarea lui și anularea în bună măsură a efectului pozitiv așteptat ca urmare a utilizării formei reactive a dioxidului de siliciu în amestecul inițial.

Evitarea acestui neajuns ar fi posibilă în cazul utilizării unei materii prime purtătoare de SiO<sub>2</sub> care să ofere un SiO<sub>2</sub> legat, care să nu sufere procesul de inertizare prin formare de cristobalit înainte ca reacțiile în fază solidă din care să rezulte pigmentul propriu-zis să se desfășoare cu viteze ridicate. Această condiție este îndeplinită de hidrosilicatul de calciu obținut după o metodă originală, bazată pe reacții între o sare solubilă de calciu și un silicat solubil, în urma cărora precipită hidrosilicatul de calciu, care se separă prin filtrare [99-102].

În timpul procesului de calcinare, la temperaturi peste 800°C, hidrosilicatul de calciu se transformă în β-wollastonit care reprezintă sursa de SiO<sub>2</sub> legat, în amestecul de materii prime destinat obținerii pigmentului [103]. Se înțelege că hidrosilicatul de calciu poate fi utilizat ca materie primă numai pentru pigmenții care conțin alături de SiO<sub>2</sub> și CaO precum și alți oxizi care se adaugă după necesități.

Utilizarea precursorilor hidrosilicatici reprezintă o viziune nouă în sinteza compușilor oxidici, respectiv a pigmenților ceramici cu conținut de SiO<sub>2</sub>. Pe lângă unele avantaje economice, metoda precursorilor hidrosilicatici, ea permite și elucidarea influenței condițiilor de sinteză asupra mecanismelor de formare a compușilor oxidici.

Printre avantajele utilizării metodei precursorilor hidrosilicatici se pot menționa:

- realizarea unei omogenități ridicate a amestecului de materii prime deoarece s-a plecat de la soluții adevărate perfect omogene, la scară moleculară a oxizilor simpli, deci condiții de maximă reactivitate;

- în majoritatea cazurilor, descompunerea precursorilor hidrosilicatici este concomitentă sau urmată imediat de formarea oxidului mixt respectiv;
- omogenitatea la scară moleculară a produselor complexe rezultate în urma descompunerii precursorilor hidrosilicatici elimină în mare măsură necesitatea fenomenului de difuzie astfel încât reacția de formare a oxidului mixt este practic totală la temperaturi mai scăzute cu aproximativ 150-250°C comparativ cu metoda ceramică tradițională, rezultând o importantă economie de energie;
- datorită temperaturii de formare mai scăzute, pigmenții obținuți prin această metodă se caracterizează prin granulație fină, uneori nemaifiind necesară măcinarea, au o suprafață specifică mare, ceea ce îmbunătățește puterea de colorare.

Această metodă se bazează pe sinteza prealabilă a unor hidrosilicați prin reacții de precipitare, urmată de calcinarea acestora în prezența unor oxizi sau pe coprecipitarea hidrosilicaților în prezența adaosurilor de cromofori sub formă solubilă sau insolubilă, urmată după separare, uscare și apoi de calcinare.

## **II.12. Fluxuri tehnologice de fabricare a pigmenților ceramici**

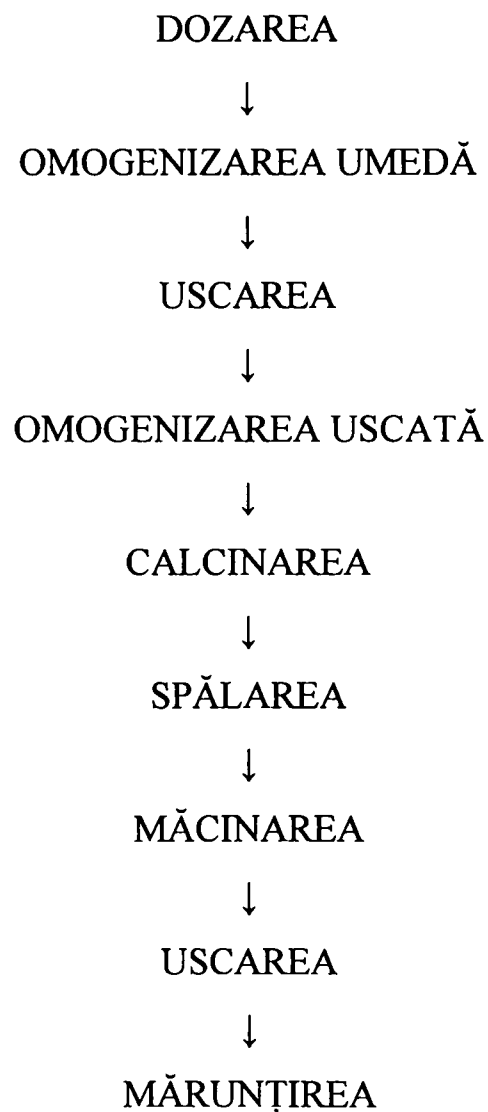
Pigmenții ceramici se fabrică industrial prin două metode: metoda uscată prin calcinare și metoda umedă prin precipitare urmată de calcinare. Prima metodă este considerată metoda clasică de obținere a pigmenților ceramici, și pornește de la amestecuri de oxizi sau săruri metalice. Multe din materiile prime utilizate sunt insolubile. Din acest motiv etapa de pregătire respectiv omogenizare a amestecului de materii prime impune o atenție deosebită. Se disting două variante:

a) Omogenizarea uscată a materiilor prime: tot mai puțin utilizată din cauza dificultăți de atingere a unei omogenizării avansate a amestecurilor de materii prime.

b) Omogenizarea umedă a materiilor prime, de regulă în mori cu bile unde concomitent se realizează și o măcinare suplimentară a materiilor prime. Această variantă umedă este cea utilizată în mod frecvent.

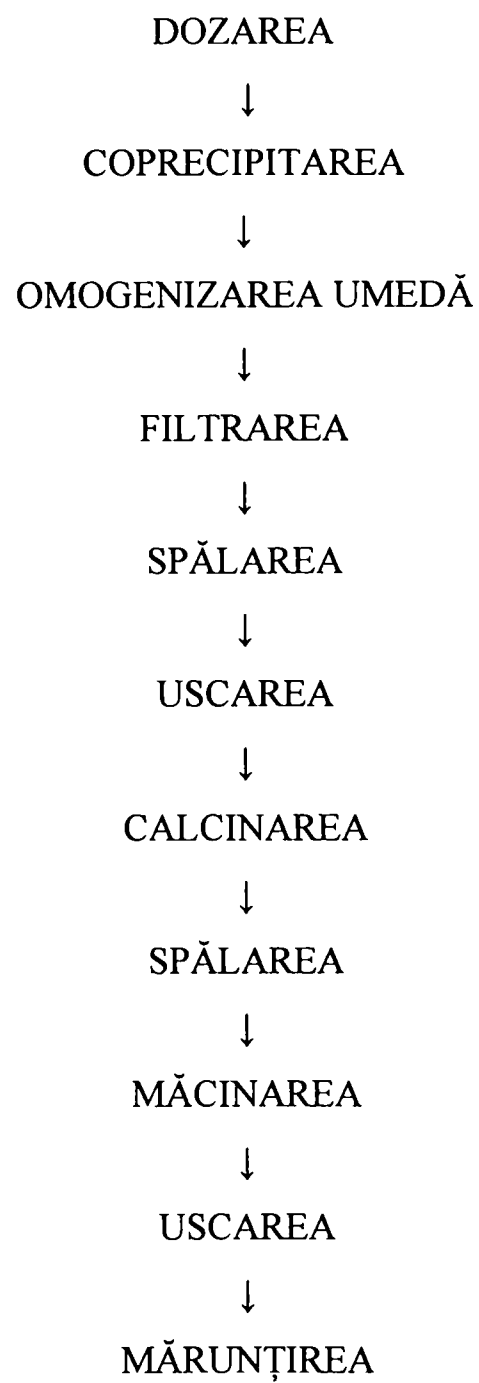
Deși consumul energetic al variantei umede este sensibil mai ridicat decât în varianta uscată, ca urmare a etapei de uscare a suspensiei rezultate în varianta umedă, sporul de reactivitate asigură reducerea temperaturii de sinteză și obținerea unor pigmenți de calitate superioară, față de metoda clasică.

Un flux tehnologic general de obținere a pigmentilor ceramici prin metoda clasică cuprinde schematic următoarele faze:



O a doua metodă considerată din soluție constă în obținerea pigmentilor pornind de la coprecipitări ale componentilor care este o metodă mai laborioasă, și nu este întotdeauna justificată decât în cazul unor pigmenți, care prin metoda clasică se obțin doar la temperaturi foarte ridicate.

Coprecipitarea asigură în primul rând o omogenitate foarte avansată a materiilor prime, greu de atins sau chiar imposibilă prin omogenizare umedă.



### **CAPITOLUL III. STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND SINTEZA PIGMENTILOR CERAMICI PRIN METODA PRECURSORILOR HIDROSILICATICI**

#### **III.1. Principii fundamentale care stau la baza metodei precursorilor hidrosilicatici**

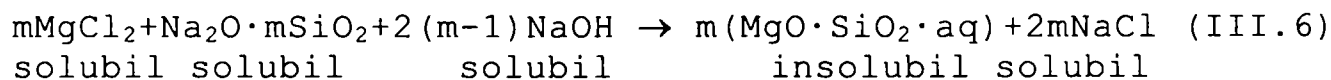
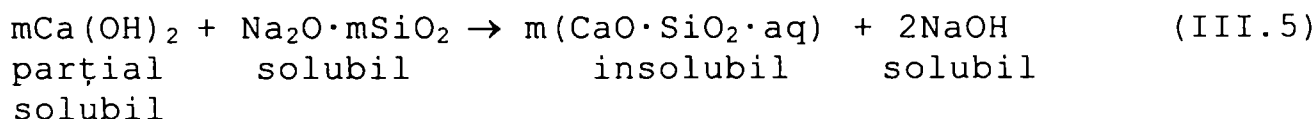
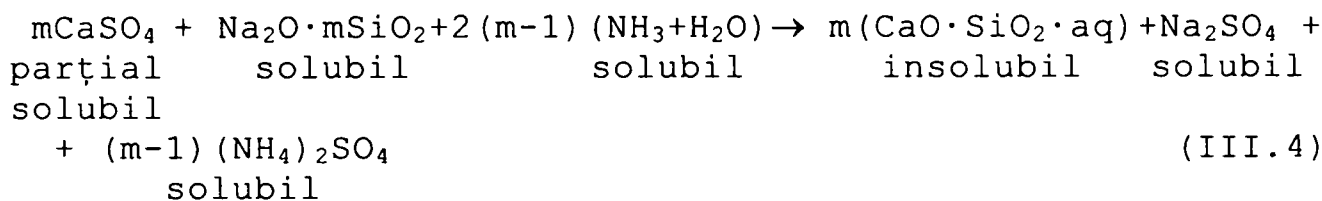
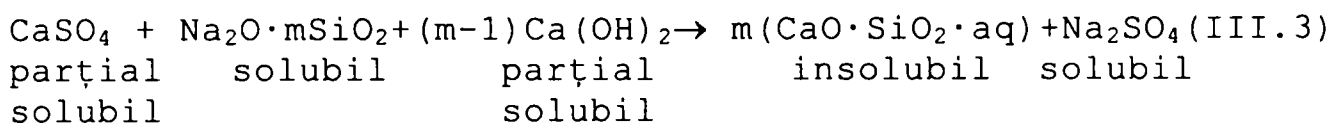
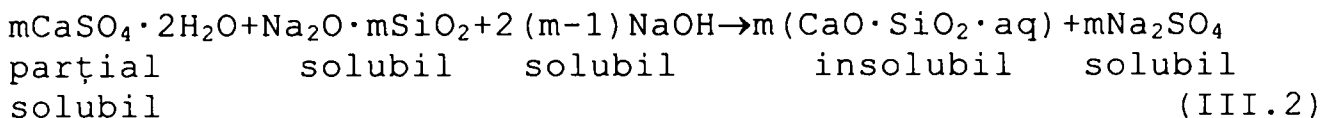
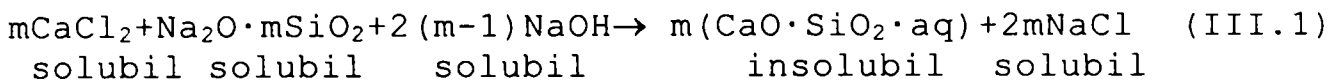
În sinteza silicaților de calciu, magneziu, etc., precum și în sinteza altor compuși mineralogici cu conținut de  $\text{SiO}_2$ , aceasta reprezintă de regulă componentul cel mai inert sau altfel spus cu reactivitatea cea mai mică dintre oxizii uzuali care intervin în obținerea acestor compuși și ca urmare  $\text{SiO}_2$  este cel care controlează viteza reacțiilor în fază solidă, impunând temperaturi ridicate de sinteză. Chiar și în cazul utilizării unor forme reactive de silice, cum este silicea coloidală (denumită comercial "Aerosil") sporul de reactivitate al amestecului de materii prime este modest deoarece în mod obișnuit reacțiile în fază solidă, între oxizii componenți ai amestecurilor destinate obținerii compușilor amintiți se desfășoară cu viteze apreciabile doar peste  $900^\circ\text{C}$  sau chiar  $1000^\circ\text{C}$ , ori la aceste temperaturi are loc concomitent și procesul de cristalizare al  $\text{SiO}_2$  cu formare de  $\alpha$ -cristobalit, ceea ce echivalează cu inertizarea lui și anularea în bună măsură a efectului pozitiv așteptat ca urmare a utilizării formei reactive a  $\text{SiO}_2$  în amestecul inițial.

Acest neajuns poate fi parțial evitat prin utilizarea unor hidrosilicați ai metalelor alcalino-pământoase obținuți în urma unor reacții de precipitare care au loc la aducerea în contact a unor săruri solubile de calciu sau magneziu cu o soluție de silicat solubil în urma cărora precipită hidrosilicatul de calciu, respectiv magneziu, care prin calcinare formează metasilicatul corespunzător. Ca sare de calciu se poate folosi clorura de calciu, care reprezintă un deșeu de la obținerea sodei prin procedeul amoniacal, sau chiar sulfatul de calciu (anhidru sau dihidratat) inclusiv fosfogipsul. Ca sare de magneziu se poate folosi clorura de magneziu, cu mențiunea că industria nu dispune de cantități mari și la un preț de cost convenabil din acest compus, situație care se reflectă

negativ asupra metasilicatului de magneziu ce s-ar putea obține prin această metodă.

Ca silicat solubil se poate folosi silicatul de sodiu, de potasiu sau de amoniu.

Reacțiile care stau la baza acestei metode, în funcție de materiile prime folosite, sunt următoarele:



În toate aceste reacții „m” reprezintă modulul silicatului de sodiu utilizat. Peste soluția de silicat de sodiu (în care s-a dizolvat și NaOH, respectiv NH<sub>4</sub>OH în cazul în care acestea au fost necesare pentru corecția de modul) se adaugă treptat, sub agitare continuă soluția de CaCl<sub>2</sub>, respectiv fosfogipsul măcinat, sau amestecul de CaSO<sub>4</sub> și Ca(OH)<sub>2</sub>, sau soluția de MgCl<sub>2</sub>. La temperatura camerei (aproximativ 20°C) după 10-15 minute de la amestecarea reactanților, vâscozitatea suspensiei rezultate crește mult, până la formarea unei paste ca urmare a formării hidrosilicatului de calciu, respectiv magneziu, care având un pronunțat caracter gelatinos înglobează multă apă. Dacă amestecarea reactanților se face la cald (50-80°C) reacția decurge practic instantaneu.

Corectitudinea dozării reactanților se poate verifica prin măsurarea pH-ului la terminarea reacției, acesta fiind aproximativ 7.

Precipitatul de hidrosilicat de calciu, respectiv magneziu se separă prin filtrare, la cald (80-90°C) și se spală cu apă fierbinte. Din filtrat se separă produsul secundar dacă acesta este o substanță cu valoare economică așa cum este cazul sulfatului de sodiu sau amoniu sau chiar amestecul acestora. Separarea se face prin cristalizare la răcirea soluțiilor saturate la cald. Hidrosilicatul obținut se supune uscării și apoi calcinării în vederea obținerii metasilicatului de calciu sau magneziu.

În toate cele șase reacții se formează un hidrosilicat de calciu ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ ), respectiv magneziu, care se separă ușor prin filtrare și spălare.

Diferențele între reacțiile amintite constau în următoarele:

În reacția (III.1) se consumă silicat de sodiu cu modulul 1 ( $m=1$ ) sau se realizează raportul molar  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=1$  pornind de la silicat de sodiu tip SD cu  $m=3$ , la care adaugă hidroxid de sodiu în soluție [104]. Indiferent dacă se utilizează silicat de sodiu cu  $m=1$  sau dacă se realizează acest raport pornind de la silicat de sodiu uzual, la care se adaugă hidroxid de sodiu, metoda are dezavantajul că implică o cantitate mare de oxid de sodiu (sub formă de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) respectiv ( $\text{NaOH}$ ) și anume 1 mol  $\text{Na}_2\text{O}/1\text{mol}$  wollastonit. Un alt dezavantaj este acela că se obține un produs secundar fără valoare economică -  $\text{NaCl}$ .

Metoda conform reacției (III.2) prezintă în comparație cu reacția (III.1) avantajul că produsul secundar -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  este un compus cu valoare economică, utilizat în industria detergenților [99]. Dacă totuși la un moment dat nu ar mai avea desfacere atunci el se poate recicla transformându-se în  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  care să se folosească la obținerea sticlei solubile. Deci metoda consumă de fapt numai fosfogips, care este un deșeu poluant și  $\text{SiO}_2$ .

Metoda conform reacției (III.3) prezintă în comparație cu reacția (III.2) avantajul că se consumă o cantitate mai mică de  $\text{Na}_2\text{O}$ , respectiv în locul  $\text{NaOH}$  se introduce  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mult mai ieftin [100].

Produs secundar rămâne același compus cu valoare economică  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ca și în reacția (III.2).

Metoda conform reacției (III.4) se distinge prin aceea că în scopul corecției de modul a silicatului de sodiu, pentru al aduce la raport molar  $\text{SiO}_2/\text{oxizi bazici}=1$  se

folosește amoniac, iar ca produs secundar alături de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se obține  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  de asemenea un compus cu valoare economică [101].

Metoda conform reacției (III.5) reprezintă de fapt o metodă de transformare a hidroxidului de calciu în hidroxid de sodiu, ca urmare a precipitării hidrosilicatului de calciu [102].

Metoda conform reacției (III.6) reprezintă o cale de obținere a hidrosilicatului de magneziu care prin calcinare trece în enstatit [105]. Aplicabilitatea acestei metode este limitată de disponibilitatea de  $\text{MgCl}_2$  și de faptul că produsul secundar  $\text{NaCl}$  este lipsit de valoare economică. Această metodă ar putea deveni utilă în cazul cuplării ei cu separarea  $\text{MgCl}_2$  direct din apele de mare.

În cazul hidrosilicatului de calciu s-a dovedit că este vorba de xonotlit ( $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ) caracterizat printr-un conținut ridicat de apă gelică (aproximativ 18%), și un foarte slab caracter cristalin [103].

Xonotlitul obținut se poate folosi ca atare, ca material ușor de umplură pentru industria prefabricatelor ușoare sau în multe alte domenii (industria hârtiei, a cauciucurilor, a vopselelor), sau poate fi supus calcinării la  $800\text{--}850^\circ\text{C}$ , când se transformă cu ușurință în  $\beta$ -wollastonit.

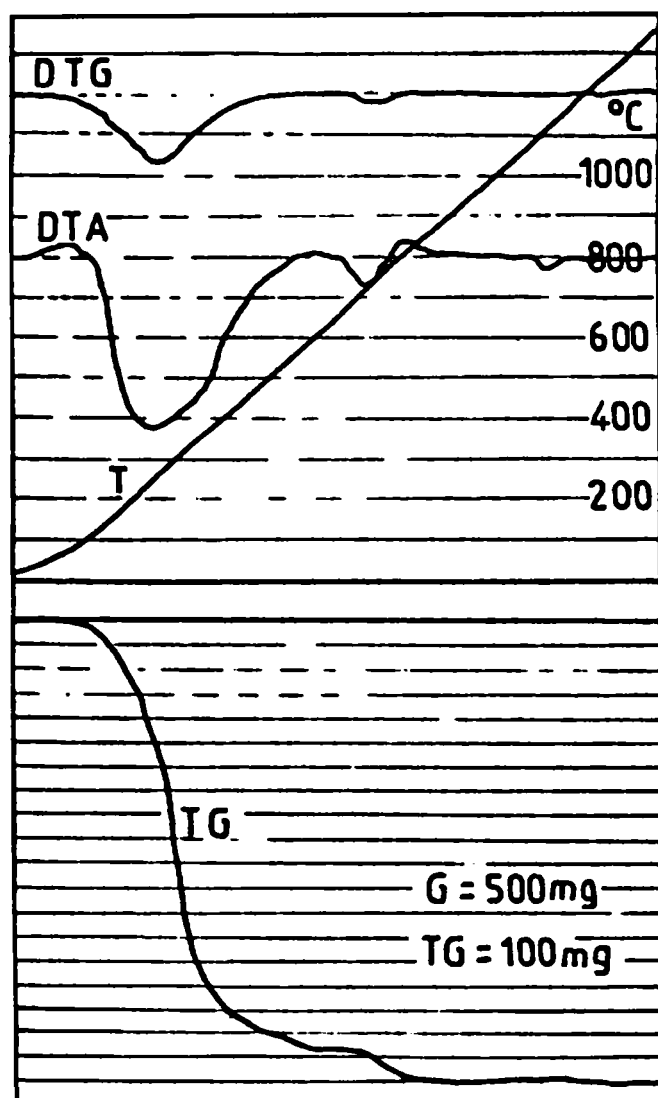
În acest mod se obține un  $\beta$ -wollastonit roentgenografic pur cu grad de alb ridicat (99-100% față de  $\text{BaSO}_4$ ) și cu o granulometrie uniformă și foarte fină (dimensiunea cristalelor de  $1\text{--}3\ \mu\text{m}$ ) [103].

Caracteristicile superioare ale wollastonitului obținut îl recomandă ca un material valoros pentru ceramica fină, precum și pentru alte scopuri. Astfel datorită granulometriei foarte fine acesta prezintă o reactivitate ridicată în timpul reacțiilor în fază solidă și constituie o sursă de  $\text{SiO}_2$  legat, în vederea obținerii altor compuși cu conținut de  $\text{CaO}$  și  $\text{SiO}_2$  alături de alți oxizi. Pe această cale se poate evita inerția chimică bine cunoscută a  $\text{SiO}_2$  în reacțiile în fază solidă și ca rezultat se asigură reducerea temperaturii de sinteză a unor compuși cu importanță practică, în a căror componență intră și  $\text{CaO}$  și  $\text{SiO}_2$ .

Studii sistematice privind formarea meta-silicaților de calciu prin metoda precursorilor hidrosilicatici [106,103], apelează la analize termice, difracție de raze X, spectroscopie IR.



S-a dovedit pe baza analizei termogravimetrice, figura 16, că precipitatul rezultat prezintă un prim proces endoterm, însoțit



de o pierdere de greutate de 17,6% în intervalul 100-600°C, corespunzător pierderii apei gelice, urmat de un proces slab endoterm, însoțit de o pierdere în greutate de 2,6% în intervalul 700-800°C corespunzător eliminării apei de cristalizare.

Alura curbei corespunzătoare este asemănătoare cu cea a xonotlitului  $C_6S_6H$  [107], deosebindu-se însă de aceasta prin prezența efectului endoterm inițial, datorat caracterului gelic al hidrosilicatului, consecință a modalității sale de obținere.

Figura 16. Derivatograma precipitatului de hidrosilicat de calciu sintetizat

În urma analizei IR figura 17., s-a obținut curba de absorbție care prezintă benzile de absorbție dintre  $600-700\text{cm}^{-1}$  și  $900-1300\text{cm}^{-1}$ , caracteristice xonotlitului [107]. Spectrul IR al probei evidențiază și benzile de absorbție  $1650$  și  $3500\text{cm}^{-1}$ , datorate apei libere gelice, în concordanță cu rezultatul analizei DTA.

Din analiza difractometrică RX, spectrele fiind prezentate în figura 18, rezultă un caracter slab cristalin al hidrosilicatului de calciu. Spectrul său RX este asemănător celui atribuit xonotlitului în [107], dar diferă de xonotlit din [108], ceea ce confirmă că structura xonotlitului depinde de condițiile genezei sale.

Celelalte două spectre RX din figura 18 confirmă obținerea  $\beta$ -wollastonitului și  $\alpha$ -wollastonitului prin calcinarea xonotlitului sintetic.

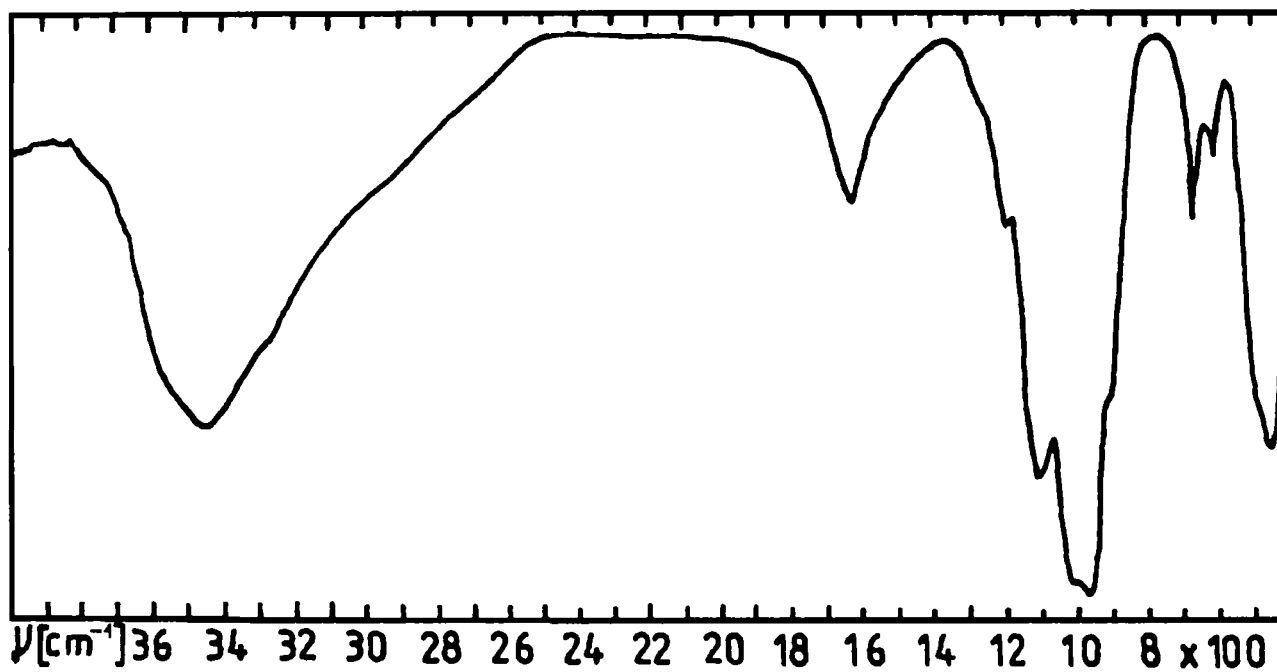


Figura 17. Spectrul IR al hidrosilicatului obținut

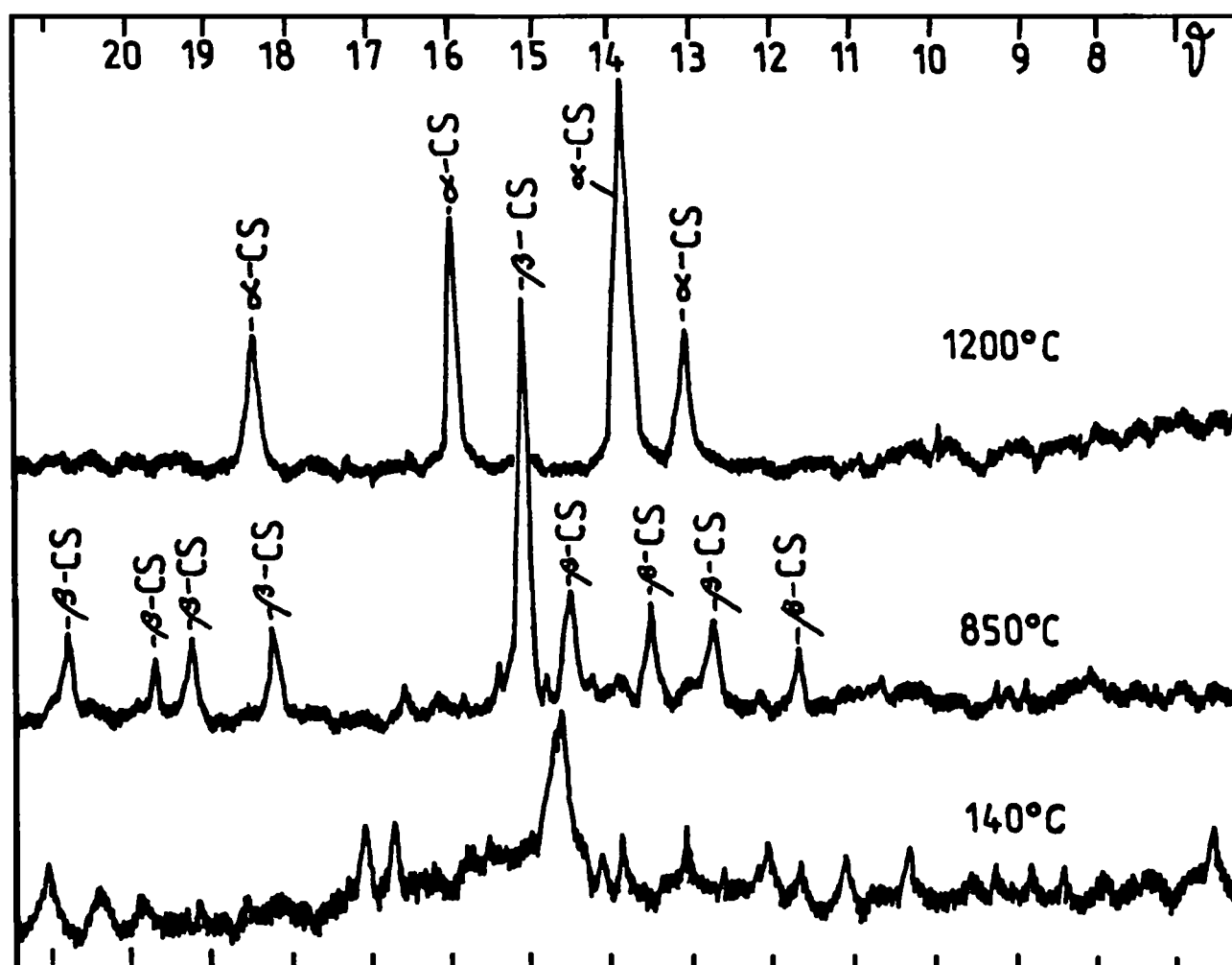


Figura 18. Spectrele de difracție RX pentru proba de hidrosilicat după tratament termic la diferite temperaturi

Pulberile fine de xonotlit și  $\beta$ -wollastonit și  $\alpha$ -wollastonit, obținute prin calcinarea xonotlitului sintetic la 850 și 1200°C, au fost observate la microscopul optic. Granulele observate constau din agregate cristaline de forme neregulate cu dimensiuni maxime variind între 10-50  $\mu\text{m}$ , formate prin asocierea unor cristale rotunjite, transparente, cu diametre foarte apropiate, între 1-3 $\mu\text{m}$ . Aspectul pulberilor wollastonitice a fost practic similar xonotlitului inițial relevând o remarcabilă capacitate de menținere a dimensiuni inițiale a particulelor după calcinarea la 1200°C.

Xonotlitul sintetic se prezintă sub forma unei pulberi fine, densitatea în grămadă, în stare netasată, variind între 0,4-0,9  $\text{kg}/\text{dm}^3$ , în funcție de condițiile de obținere. Suprafața sa specifică determinată prin metoda Blaine, a fost de 4700  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Deși obținut din materii prime de puritate tehnică, gradul său de alb este de 99-100, rămânând nemodificat și după calcinarea la 1200°C.

Esențial la utilizarea metodei precursorilor hidrosilicatici sunt următoarele:

- metasilicații obținuți reprezintă o sursă de legat, utilă, și foarte potrivită pentru obținerea unor pigmenți termorezistenți cu conținut de  $\text{SiO}_2$  alături de alți oxizi potriviți, de exemplu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  în cazul uvarovitului  $3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  sau  $\text{SnO}_2$  în cazul sfenului de staniu  $\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2\cdot\text{SiO}_2(\text{Cr}^{3+})$  [106].
- Faptul că prin această metodă se evită inertizarea  $\text{SiO}_2$  în timpul tratamentului termic al amestecului de reacție, respectiv se crează posibilitatea obținerii altor silicați sau compuși mai complecși cu conținut de  $\text{SiO}_2$ , la temperaturi mai joase decât prin metoda clasică, este dovedit într-o serie de lucrări [103,106,109,111]. În acest caz se poate utiliza hidrosilicat anterior preparat, sau hidrosilicat format în prezența oxizilor doriți ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , etc.) sau chiar silicat de calciu(wollastonit)format anterior prin calcinarea hidrosilicatului de calciu.
- Metoda precursorilor hidrosilicatici poate fi utilizată la obținerea de silicați ai metalelor tranziționale care sunt ei înșiși pigmenți (compuși colorați). În acest scop reacția de precipitare are loc între silicatul de sodiu sau

potasiu și săruri solubile ale metalelor tranziționale ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , etc.).

### **III.2. Sinteza pigmentilor ceramici în sisteme MeO-SiO<sub>2</sub> cu structură de olivine și piroxeni**

#### **III.2.1. Considerații generale**

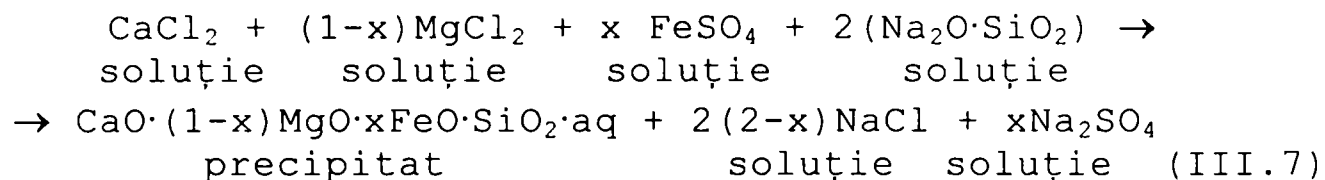
Rezultatele anterioare obținute [99,100,101,102,103,106,109,110] au evidențiat posibilitatea sintezei unor metasilicați alcalino-pământoși pornind de la precursori hidrosilicatici. În acest caz temperatura necesară formării acestor metasilicați este cu cel puțin 200-300°C mai joasă decât în cazul variantei clasice, bazată pe calcinarea unor amestecuri de oxizi sau săruri. În plus, în cazul variantei pornind de la precursori hidrosilicatici însăși succesiunea apariției produșilor de reacție este diferită în raport cu varianta clasică, în sensul că apariția metasilicaților nu mai este precedată de prezența ortosilicaților [111,112]. Această constatare este explicabilă ținând cont că în cazul utilizării precursorilor hidrosilicatici omogenitatea amestecurilor este foarte avansată și mai ales ținând cont că legarea SiO<sub>2</sub> se realizează la temperaturi sub 900°C, deci înainte să se producă o inertizare a lui prin cristalizare.

#### **III.2.2. Modul de lucru**

Pornind de la aceste rezultate s-a urmărit studiul interacțiunilor în sisteme MeO-SiO<sub>2</sub>, în care  $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , utilizând metoda precursorilor hidrosilicatici, respectiv sinteza pe această cale a unor pigmenți cu structură de olivine și piroxeni. Materiile prime utilizate au fost: sticla solubilă de proveniență industrială (tip SD; m=2,625, SiO<sub>2</sub>=31,5%, Na<sub>2</sub>O=12%), CaCl<sub>2</sub> p.a., MgCl<sub>2</sub> p.a., FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O p.a., Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O p.a., Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O p.a.

Prin aducerea în contact a soluției de silicat de sodiu cu soluții ale sărurilor de Ca, Mg, Fe, Ni, Co s-au realizat reacții de precipitare, obținându-se precipitate cu compoziție variabilă în funcție de modulul silicatului de sodiu utilizat și de raportul molar al reactanților.

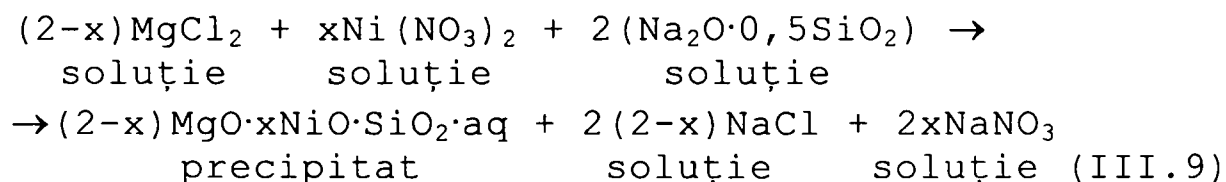
**Prima serie** de probe (I) a urmărit sinteza metasilicaților, respectiv a unor pigmenți cu structură de piroxeni, în care cromoforul este  $\text{Fe}^{2+}$  sau  $\text{Co}^{2+}$ . În această serie de probe dozarea s-a făcut conform următoarei stoichiometriei:



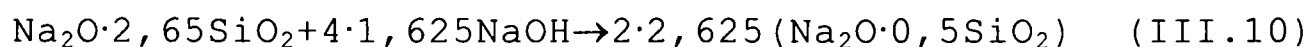
Întrucât obținerea unor metasilicați de forma  $\text{C}(\text{M},\text{F})\text{S}_2$  presupune utilizarea unui silicat de sodiu cu modul 1, în prealabil s-a realizat corecția de modul a silicatului de sodiu prin adaos de hidroxid de sodiu conform raportului:



**A doua serie** de probe (II) a urmărit sinteza ortosilicaților respectivi a unor pigmenți cu structură de olivine în care ionul cromofor este  $\text{Ni}^{2+}$  sau  $\text{Co}^{2+}$ . În această serie dozarea reactanților s-a făcut conform următoarei stoichiometriei:



Corecția de modul al silicatului de sodiu utilizat în această serie de probe s-a făcut prin adaos de NaOH în următorul raport molar:



Compoziția oxidică a probelor studiate este prezentată în tabelul 6.

Reacțiile de precipitare s-au realizat prin adăugare treptată, sub agitare continuă, a soluțiilor de  $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$  și  $\text{FeSO}_4$  respectiv  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  sau  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  peste soluția de silicat de sodiu. Soluțiile au fost încălzite în prealabil la temperatura de  $40-50^\circ\text{C}$ . După precipitare suspensia rezultată s-a încălzit la  $70-80^\circ\text{C}$ , timp de o oră și apoi s-a trecut la separarea precipitatului prin filtrare sub vid și spălare cu apă caldă.

Precipitatele obținute s-au uscat la 130°C, după care au fost supuse calcinării la 900°C, cu palier de 30 de minute. Răcirea probelor s-a făcut rapid, în apă, urmată de spălare, uscare și măcinare.

### III.2.3. Rezultate și discuții

Probele obținute au fost supuse analizei fazale prin difracție RX și studiului colorimetric prin spectro-fotometrie de reflexie difuză. Pigmenții obținuți au fost de asemenea testați în colorarea unor emailuri de acoperire pentru obiecte de menaj. Compoziția fazală și culoarea probelor, după calcinare la 900°C, sunt prezentate în tabelul 7.

Se observă că în probele 1,2,...,8, caracterizate prin raport molar  $\text{MeO}:\text{SiO}_2 = 1;1$ , în care  $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{2+}$  în proporții variabile, singura fază prezentă este soluția solidă metasilicatică,  $(\text{CaO}, \text{MgO}, \text{FeO})\cdot\text{SiO}_2$ , cu structura piroxenilor monoclinici.

În probele 9,10,...,18, în care MgO sau CaO sunt parțial înlocuiți cu CoO, alături de metasilicatul dublu de calciu și magneziu ( $\text{CMS}_2$ ) este prezent ortosilicatul de cobalt -  $\text{Co}_2\text{S}$  (olivinul de cobalt). Odată cu creșterea conținutului de CoO și scăderea conținutului de MgO se observă creșterea corespunzătoare a conținutului de  $\text{Co}_2\text{S}$ , scăderea conținutului de  $\text{CMS}_2$ ; în probele 11,12 și 13 o parte din CaO rămâne legat sub formă de  $\beta$ -wollastonit, iar în proba 13 se constată și prezența  $\alpha$ -cristobalitului.

Compoziția fazală a probelor 9,10,...,18 arată că ionul  $\text{Co}^{2+}$  nu participă la formarea unor soluții solide cu structură de piroxeni ci determină formarea olivinului de cobalt. Însăși culoarea roz-violetă acestor probe denotă prezența  $2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$ .

Probele din seria a II-a se caracterizează prin raport molar  $\text{MeO}:\text{SiO}_2=2:1$  urmărindu-se obținerea unor pigmenți cu structură de olivine, în care ionul cromofor este  $\text{Ni}^{2+}$ , respectiv  $\text{Co}^{2+}$ . Compoziția fazală a probelor 19, 20,...,22 dovedește că pornind de la raportul molar  $\text{MgO}:\text{SiO}_2=2:1$ , prin înlocuirea parțială a MgO cu NiO nu rezultă soluții solide ortosilicaticice ci se formează forsterit, iar NiO este legat sub forma ortosilicatulului de nichel.

Tabelul 7. Compozițiile studiate și rezultatele obținute

Seria	Nr. probă	Compoziția oxidică	După calcinare la 900°C 30 minute	
			Culoare	Compoziția fazală
I	1	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	alb	$\text{CMS}_2$
	2	$\text{CaO} \cdot 0,8\text{MgO} \cdot 0,2\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$	galben pai	$\text{C}(\text{M}, \text{F}) \text{S}_2$
	3	$\text{CaO} \cdot 0,6\text{MgO} \cdot 0,4\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$	bej- gălbui	$\text{C}(\text{M}, \text{F}) \text{S}_2$
	4	$\text{CaO} \cdot 0,4\text{MgO} \cdot 0,6\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$	bej	$\text{C}(\text{M}, \text{F}) \text{S}_2$
	5	$\text{CaO} \cdot 0,2\text{MgO} \cdot 0,8\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$	galben- bej	$\text{C}(\text{M}, \text{F}) \text{S}_2$
	6	$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$	brun- gălbui	$\text{C}(\text{M}, \text{F}) \text{S}_2$
	7	$0,8\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 0,2\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$	galben	$\text{M}(\text{C}, \text{F}) \text{S}_2$
	8	$0,4\text{CaO} \cdot 0,4\text{MgO} \cdot 0,2\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$	cărămiziu	$\text{M}(\text{C}, \text{F}) \text{S}_2$
	9	$\text{CaO} \cdot 0,8\text{MgO} \cdot 0,2\text{CoO} \cdot 2\text{SiO}_2$	roz- deschis	$\text{CMS}_2$
	10	$\text{CaO} \cdot 0,65\text{MgO} \cdot 0,35\text{CoO} \cdot 2\text{SiO}_2$	roz- violet	$\text{CMS}_2; \text{Co}_2\text{S}$
	11	$\text{CaO} \cdot 0,5\text{MgO} \cdot 0,5\text{CoO} \cdot 2\text{SiO}_2$	roz- violet	$\text{CMS}_2; \text{Co}_2\text{S}; \beta\text{CS}$
	12	$\text{CaO} \cdot 0,25\text{MgO} \cdot 0,75\text{CoO} \cdot 2\text{SiO}_2$	violet	$\text{CMS}_2; \text{Co}_2\text{S}; \beta\text{CS}$
	13	$\text{CaO} \cdot \text{CoO} \cdot 2\text{SiO}_2$	violet	$\text{Co}_2\text{S}; \beta\text{CS}; \alpha\text{-crist}$
	14	$0,9\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 0,1\text{CoO} \cdot 2\text{SiO}_2$	roz	$\text{CMS}_2$
	15	$0,8\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 0,2\text{CoO} \cdot 2\text{SiO}_2$	roz	$\text{CMS}_2$
	16	$0,6\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 0,4\text{CoO} \cdot 2\text{SiO}_2$	roz- violet	$\text{CMS}_2; \text{Co}_2\text{S}$
	17	$0,8\text{CaO} \cdot 0,8\text{MgO} \cdot 0,4\text{CoO} \cdot 2\text{SiO}_2$	roz- violet	$\text{CMS}_2; \text{Co}_2\text{S}$
	18	$0,9\text{CaO} \cdot 0,7\text{MgO} \cdot 0,4\text{CoO} \cdot 2\text{SiO}_2$	roz- violet	$\text{Co}_2\text{S}; \text{CMS}_2; \alpha\text{-crist}$
II	19	$1,6\text{MgO} \cdot 0,4\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2$	alb- verzui	$\text{M}_2\text{S}; \text{N}_2\text{S}; \text{NiO}$
	20	$1,2\text{MgO} \cdot 0,8\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2$	oliv deschis	$\text{M}_2\text{S}; \text{N}_2\text{S}; \text{NiO}$
	21	$0,8\text{MgO} \cdot 1,2\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2$	verde oliv	$\text{M}_2\text{S}; \text{N}_2\text{S}; \text{NiO}$
	22	$0,4\text{MgO} \cdot 1,6\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2$	oliv intens	$\text{M}_2\text{S}; \text{N}_2\text{S}; \text{NiO}$
	23	$1,8\text{MgO} \cdot 0,2\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$	roz	$\text{M}_2\text{S}$
	24	$1,6\text{MgO} \cdot 0,4\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$	roz- violet	$\text{M}_2\text{S}; \text{Co}_2\text{S}$
	25	$1,4\text{MgO} \cdot 0,6\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$	roz- violet	$\text{M}_2\text{S}; \text{Co}_2\text{S}$
	26	$1,2\text{MgO} \cdot 0,8\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$	roz- violet	$\text{M}_2\text{S}; \text{Co}_2\text{S}$
	27	$\text{MgO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$	roz- violet	$\text{M}_2\text{S}; \text{Co}_2\text{S}$
	28	$2\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$	violet	$\text{Co}_2\text{S}$

Culoarea acestor probe, alb-verzui până la oliv, este determinată de prezența  $2\text{NiO}\cdot\text{SiO}_2$  alături de  $\text{NiO}$  nelegat. Culoarea este însă puțin intensă și ca urmare nu sunt potriviți ca pigmenți. Asemănător se petrec lucrurile și în probele 23, 24, ..., 28 în care  $\text{MgO}$  este parțial înlocuit cu  $\text{CoO}$ . Fazele prezente în aceste probe sunt  $\text{M}_2\text{S}$  și ortosilicatul de  $\text{Co}$ . Culoarea roz-violetă a acestor probe este cea specifică olivinului de cobalt.

Desigur că în probele din seria a II-a nu se exclude substituția în proporții reduse a  $\text{Mg}^{2+}$  din structura forsteritului cu  $\text{Ni}^{2+}$  respectiv  $\text{Co}^{2+}$ , ceea ce ar determina un viraj al culorii înspre oliv, respectiv înspre albastru, dar întrucât aceleași viraje le provoacă și prezența unor mici cantități de oxizi cromofori nelegați este greu de dovedit prezența respectivelor substituții.

Caracterizarea colorimetrică a pigmentilor obținuți s-a făcut prin spectrofotometrie de reflexie difuză.

În figura 19 sunt prezentate curbele de reflexie ale unora dintre pigmenții în care cromofor este fierul.

Alura curbelor de reflexie, precum și culoarea probelor 2, 4 și 6 sugerează prezența  $\text{Fe}^{2+}$ , se observă maximul de absorbție de 450-460 nm, caracteristic  $\text{Fe}^{2+}$ , care conferă culori de la galben-pai la maro-gălbui.

În proba 8, de culoare cărămizie, curba de reflexie pune în evidență absorbția în intervalul 530-550 nm, caracteristică pentru  $\text{Fe}^{3+}$ , care este însă estompată de suprapunerea spectrului de absorbție al  $\text{Fe}^{2+}$ .

În figura 20, sunt prezentate spectrele de reflexie difuză ale unora dintre pigmenții în care cromofor este cobaltul sub formă de ortosilicat de cobalt (olivin de cobalt).

Pigmenții în care cromoforul este  $\text{Fe}^{2+}$  și cei în care cromoforul este  $\text{Co}^{2+}$  au fost supuși testării în colorarea unor emailuri de acoperire pentru obiecte de menaj. În acest scop s-a utilizat următoarea rețetă de măcinare:

Frita ST 503 - 100g,  
Argila F161 - 6g,  
Borax - 0,3g,  
 $\text{NaNO}_2$  - 0,3g,  
Pigment - 6g,  
Apă - 44 ml.



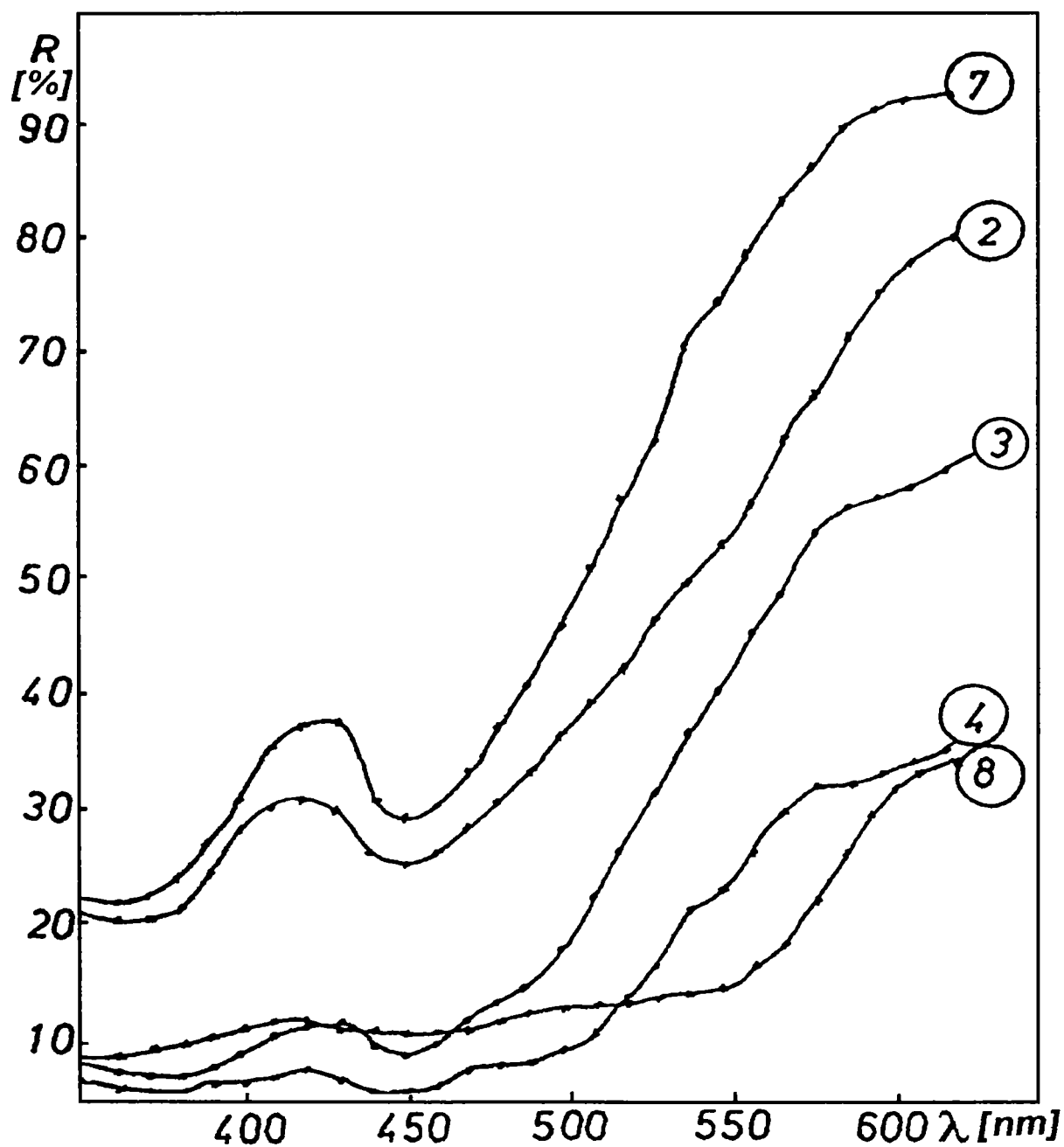


Fig.19. Curbele de reflexie difuză ale unor pigmenți în care ionul cromofor este  $Fe^{2+}$ .

Frita semitransparentă ST 503 a fost din producția curentă a S.C. Metalica S.A. Oradea.

Arderea emailurilor s-a realizat în cuptor electric la temperatura de  $820^{\circ}C$ , timp de 3 minute.

Emailurile obținute prezintă culori în concordanță cu culorile pigmenților utilizați dovedind o comportare bună a acestor pigmenți.

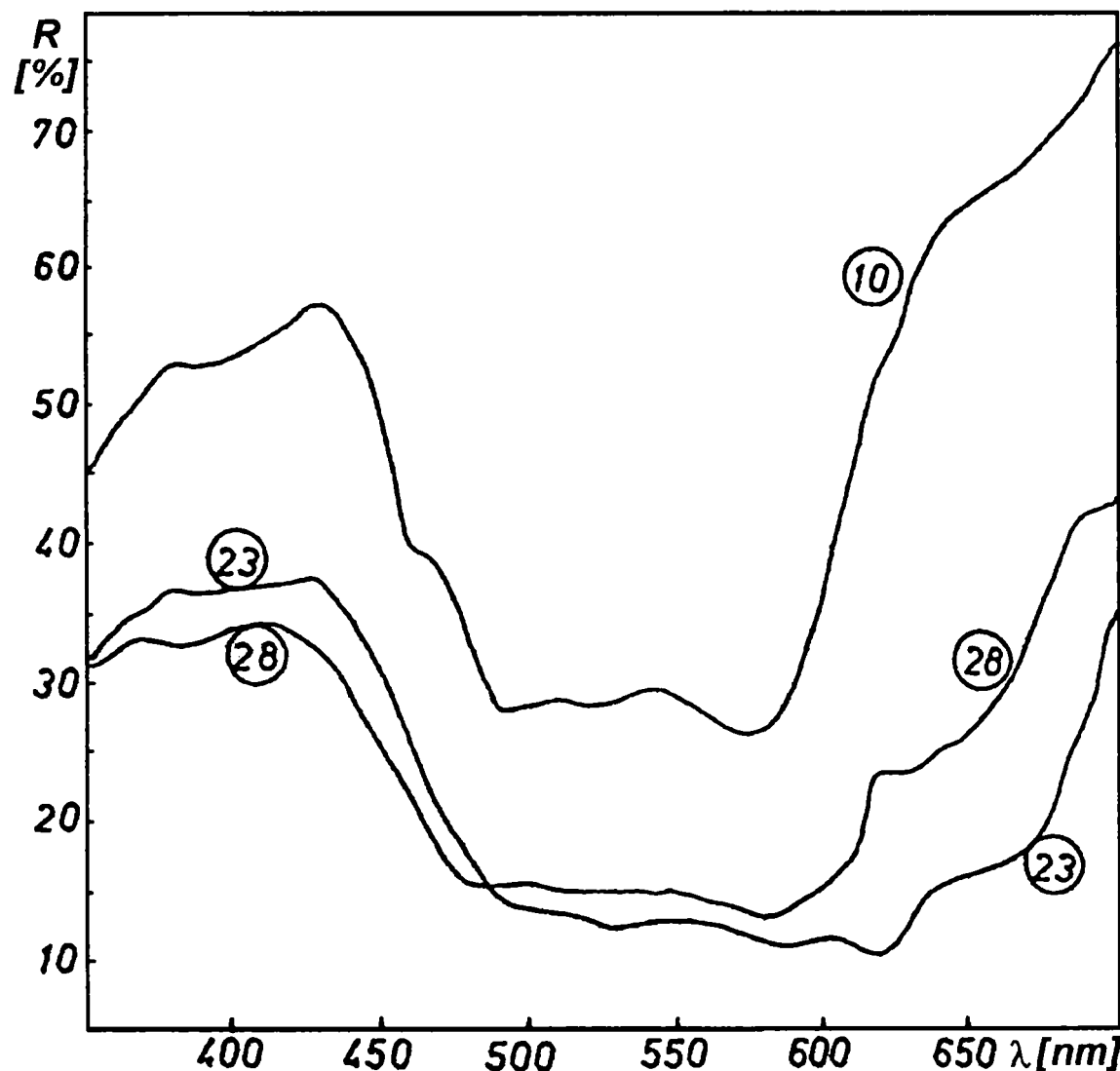


Figura 20. Curbele de reflexie difuză ale unor pigmenți în care ionul cromofor este  $\text{Co}^{2+}$ .

#### III.2.4. Concluzii

- Pornind de la reacțiile de precipitare care au loc la aducerea în contact a unei soluții de silicat de sodiu cu soluții ale sărurilor unor metale alcalino-pământoase și tranziționale se obțin precursori hidrosilicatici care prin calcinare la  $900^{\circ}\text{C}$  permit sinteza unor pigmenți cu structură de olivine și piroxeni.

- Pornind de la stoichiometria corespunzătoare diopsidului ( $\text{CaSi}_2\text{O}_6$ ) prin înlocuirea parțială a  $\text{MgO}$  cu  $\text{FeO}$  se obțin soluții solide metasilicatică  $\text{C}(\text{M},\text{F})\text{Si}_2\text{O}_6$ , a căror culoare variază în funcție de conținutul de fier.

- Pornind de la stoichiometria corespunzătoare diopsidului, respectiv forsteritului ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), prin înlocuirea parțială a  $\text{MgO}$  cu  $\text{CoO}$  sau  $\text{NiO}$  nu rezultă soluții solide nici meta și nici ortosilicatică, ci  $\text{CoO}$  și  $\text{NiO}$  se regăsesc sub formă de  $2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$  respectiv  $2\text{NiO}\cdot\text{SiO}_2$ .

### III.3. Obținerea pigmentilor ceramici în sistemul $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$

În sistemul  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  un interes pentru chimia pigmentilor îl reprezintă compusul  $3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  denumit uvarovit, (cu denumirea comercială verde Victoria) care are o structură cubică de tip granat [113]. Se mai cunosc doi compuși pe bază de Ca-Cr-Si obținuți sintetic cu formulele:  $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$  cu structură tetragonală de gillespit [114] și  $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$  cu structură rombică de tip  $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$  [115], dar fără importanță ca pigmenți.

Scopul determinărilor experimentale l-a constituit studiul comparativ privind obținerea pigmentilor pe bază de uvarovit cu structură de granat, în sistemul  $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , pornind de la precursori hidrosilicatici respectiv de la amestecuri oxidice clasice.

#### III.3.1. Modul de lucru

Au fost elaborate două serii de probe:

**Seria I:** probele au fost preparate prin metoda clasică, bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri. Compozițiile probelor studiate sunt prezentate în tabelul 8.

**Seria II:** probele au fost preparate pornind de la precursori hidrosilicatici. Compozițiile probelor studiate sunt prezentate în tabelul 9.

În prima serie de probe  $\text{CaO}$  s-a introdus sub formă de  $\text{CaCO}_3$ , iar  $\text{SiO}_2$  s-a introdus sub forma unui gel de silice conținând 96%  $\text{SiO}_2$ .

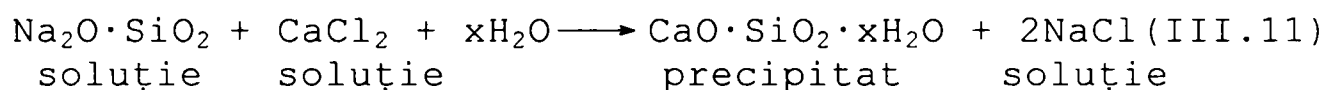
Tabelul 8. Compoziția probelor din seria I.

Nr. probă	RAPORT MOLAR					
	$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{CrO}_3$
I.1	3	3	1	-	-	-
I.2	3	3	-	2	-	-
I.3	3	3	-	-	1	-
I.4	3	3	-	-	-	2

Tabelul 9. Compoziția probelor din seria II.

Nr. probă	RAPORT MOLAR				
	Hidrosilicat de calciu $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{CrO}_3$
II.1	3	1	-	-	-
II.2	3	-	2	-	-
II.3	3	-	-	1	-
II.4	3	-	-	-	2

În a doua serie de probe  $\text{CaO}$  și  $\text{SiO}_2$  s-au introdus sub forma unui hidrosilicat de calciu conform reacției:



Reacția de precipitare are loc practic instantaneu la aducerea în contact a soluției de silicat de sodiu cu soluția de  $\text{CaCl}_2$ . Hidrosilicatul rezultat în urma reacției de precipitare s-a separat prin filtrare, s-a spălat și apoi s-a uscat, urmând să fie folosit în continuare ca materie primă purtătoare de  $\text{CaO}$  și  $\text{SiO}_2$  în raportul molar 1:1.

În ambele serii de probe ca sursă pentru  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  s-au folosit diverși compuși ai cromului:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{CrO}_3$ . Dintre aceștia  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  este singurul insolubil în apă.

Ca urmare în probele din seria II, reacția de precipitare s-a realizat în prezența  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aflat în suspensie. Ceilalți compuși ai cromului s-au adăugat sub formă de soluție la  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  anterior preparat.

Probele din seria I au fost omogenizate umed (în moara cu bile) apoi au fost uscate.

Amestecurile preparate (seria I și seria II) au fost supuse tratamentului termic la următoarele temperaturi:  $500^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  și  $1100^\circ\text{C}$ , cu palier de o oră, în cuptor electric cu mufă.

**III.3.2. Rezultate experimentale**

Probele sintetizate au fost supuse analizei de difracție RX în scopul determinării compoziției fazale calitative. S-a utilizat un difractometru tip DRON-3, folosind radiația  $\text{CuK}_\alpha$ . Compozițiile fazale ale probelor calcinate sunt prezentate în tabelele 10 și 11.

Tabelul 10. Compoziția fazală și culoarea probelor din seria I după calcinare la diferite temperaturi

Temperatura de calcinare [°C]	Compoziția fazală a probelor după calcinare Culoarea probelor			
	Proba I.1.	Proba I.2.	Proba I.3.	Proba I.4.
500	$\text{CaCrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3$ <b>Verde pal</b>	$\text{CaCrO}_4$ <b>Galben verzui</b>	$\text{CaCrO}_4$ <b>Verde maro</b>	$\text{CaCrO}_4$ <b>Galben verzui</b>
900	$\text{CaCrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3$ <b>Verde gălbui</b>	$\text{CaCrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3$ <b>Verde gălbui</b>	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CaCrO}_4$ <b>Verde</b>	$\text{CaCrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3$ <b>Galben verzui</b>
1100	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $\text{Cr}_2\text{O}_3, \beta\text{-CS}$ <b>Verde</b>	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $\text{Cr}_2\text{O}_3, \beta\text{-CS}$ <b>Verde gri</b>	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $\text{Cr}_2\text{O}_3, \beta\text{-CS}$ <b>Verde intens</b>	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $\text{Cr}_2\text{O}_3, \beta\text{-CS}$ <b>Verde</b>

Tabelul 11. Compoziția fazală și culoarea probelor din seria II după calcinare la diferite temperaturi

Temperatura de calcinare [°C]	Compoziția fazală a probelor după calcinare Culoarea probelor			
	Proba II.1.	Proba II.2.	Proba II.3.	Proba II.4.
500	$\text{CaCrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3$ <b>Verde pal</b>	$\text{CaCrO}_4$ <b>Galben</b>	$\text{CaCrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3$ <b>Galben</b>	$\text{CaCrO}_4$ <b>Galben</b>
900	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $\beta\text{-CS}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ <b>Verde pal</b>	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $\beta\text{-CS}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ <b>Verde pal</b>	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $\beta\text{-CS}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ <b>Verde pal</b>	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $\beta\text{-CS}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ <b>Verde pal</b>
1100	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $\text{Cr}_2\text{O}_3, \beta\text{-CS}$ <b>Verde intens</b>	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $\text{Cr}_2\text{O}_3, \beta\text{-CS}$ <b>Verde gri pal</b>	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $\text{Cr}_2\text{O}_3, \beta\text{-CS}$ <b>Verde</b>	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $\text{Cr}_2\text{O}_3, \beta\text{-CS}$ <b>Verde</b>

Probele sintetizate au fost caracterizate din punct de vedere colorimetric prin spectrofotometrie de reflexie difuză. Alura curbelor de reflexie la probele

de 1100°C sunt practic identice cu deplasarea lor spre reflectanțe din ce în ce mai mari (culori mai deschise) la cele din seria I. În figura 21 sunt prezentate curbele de reflexie ale probelor I.4. și II.4. de 1100°C, precum și un email E.4. colorat cu pigmentul (proba) II.4.

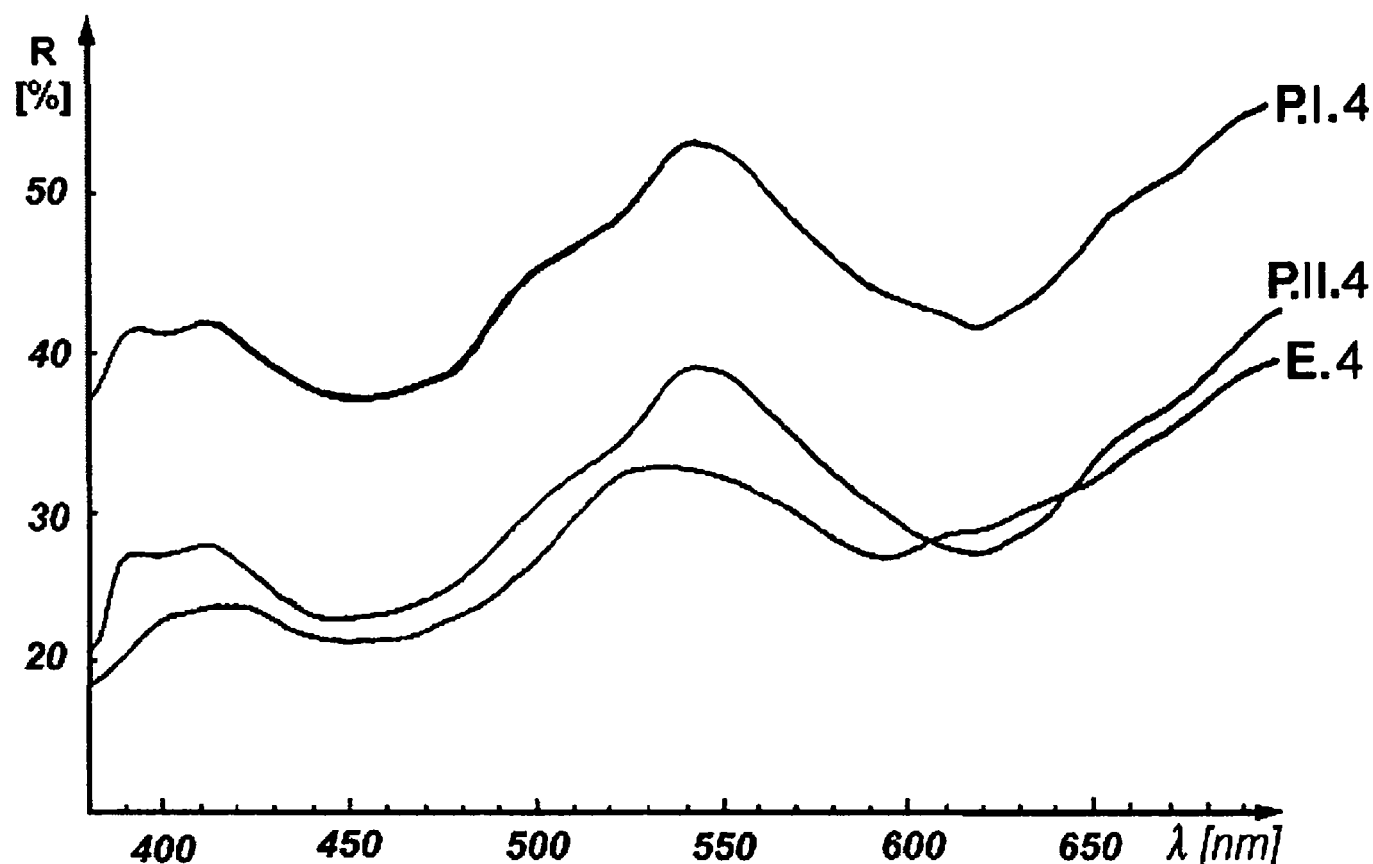


Figura 21. Curbele de reflexie ale pigmentilor P.I.4 și P.II.4 și a unui email E.4 colorat cu pigmentul P.II.4

Testarea proprietăților pigmentare au fost verificate în colorarea unui email de acoperire de menaj, utilizând următoarea rețetă:

Frită ST 503 .....	100 g
Argilă F 161.....	6 g
Borax.....	0,3 g
Azotit de sodiu.....	0,3 g
Clorură de potasiu.....	0,2 g
Pigment.....	4 g
Apă.....	44 ml

Temperatura de ardere a emailului a fost de 790°C, o durată de 4 minute. Emailul colorat cu pigmentul II.4. a prezentat o culoare verde smarald caracteristică uvarovitului.

### III.3.3. Concluzii

Analizând evoluția compoziției fazale în funcție de metoda utilizată, sursa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  și temperatura de calcinare a probelor se desprind următoarele concluzii:

- primul produs de reacție format în sistemul  $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , în ambele serii de probe, este cromatul de calciu ( $\text{CaCrO}_4$ ); proporția de  $\text{CaCrO}_4$  format la  $500^\circ\text{C}$  depinde însă în mare măsură de metoda utilizată și de sursa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;

- proporția de  $\text{CaCrO}_4$  format la  $500^\circ\text{C}$  este mai mare în probele din seria II, iar dintre acestea în probele II.2 și II.4 practic întreaga cantitate de crom este legată sub formă de cromat; aceasta explică și culoarea galbenă (fără nuanțe de verde) a acestor probe.

- al doilea produs de reacție este metasilicatul de calciu sau wollastonitul, cu formula  $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$  sau prescurtat  $\beta\text{-CS}$ ;

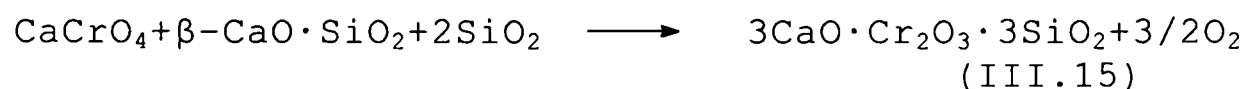
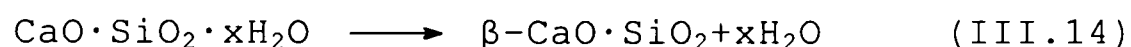
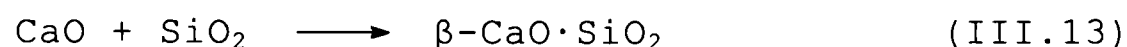
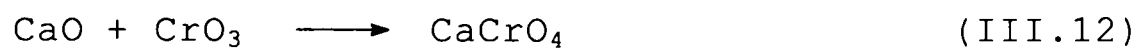
- în probele din seria II  $\beta\text{-CS}$  este prezent ca fază principală la  $900^\circ\text{C}$  și doar ca fază auxiliară la  $1100^\circ\text{C}$ ;

- în probele din seria I  $\beta\text{-CS}$  este prezent ca fază principală la  $1100^\circ\text{C}$ , în timp ce la  $900^\circ\text{C}$  încă nu este decelat;

- în probele din seria II, calcinate la  $1100^\circ\text{C}$  faza principală este uvarovitul- $3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  alături de care se află în proporție redusă  $\beta\text{-CS}$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;

- din punct de vedere a utilizării ca pigment (verde Victoria) probele din seria II calcinate la  $1100^\circ\text{C}$  îndeplinesc condițiile impuse; prezența  $\beta\text{-CS}$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ca faze auxiliare nu afectează negativ proprietățile acestui pigment, în care faza principală este granatul (uvarovitul).

- Din punct de vedere al succesiunii produșilor de reacție în sistemul  $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  rezultatele obținute conduc la următoarea schemă:



• Prezența  $\text{CaCrO}_4$  la  $500^\circ\text{C}$  chiar și în amestecurile în care s-a introdus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se explică prin existența echilibrului redox  $\text{Cr}^{6+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$ . Temperaturile joase și bazicitatea creată de  $\text{CaO}$  determină deplasarea echilibrului spre stânga.

• În cazul utilizării  $\text{CrO}_3$  sau  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  (care la descompunere creează un mediu puternic oxidant) este puternic favorizată formarea cromatului de calciu. La ridicarea temperaturii prezența  $\text{CaCrO}_4$  în proporție ridicată reprezintă o premisă favorabilă pentru reacția cu  $\beta\text{-CS}$  și respectiv legarea celor trei oxizi sub formă de uvarovit. În plus, în probele din seria II, formarea cu ușurință a metasilicatului de calciu la temperaturi peste  $800^\circ\text{C}$ , conform reacției (III.14) reprezintă de asemenea o premisă favorabilă pentru formarea uvarovitului conform reacției (III.15).

• Rezultatele obținute dovedesc faptul că prin utilizarea **metodei precursorilor hidrosilicatici** temperatura de formare a uvarovitului, ca fază principală în sistemul  $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  se reduce cu aproximativ  $200^\circ\text{C}$  în raport cu metoda clasică. Mai mult introducerea cromului sub formă de  $\text{CrO}_3$  sau  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  favorizează mult formarea cromatului de calciu la  $500^\circ\text{C}$ , iar în cele din urmă (la  $1100^\circ\text{C}$ ) favorizează formarea uvarovitului.

• Testarea pigmentilor în colorarea unui email a dat rezultate foarte bune obținându-se pelicule lucioase și intens colorate. Curba de reflexie ale emailului (E.4.) fiind practic identică cu ale pigmentului corespunzător II.4. dovedesc o rezistență chimică foarte bună la agresivitatea acestor topituri, pigmentii pe bază de uvarovit fiind indicați pentru colorarea acestor emailuri.



### III.4. OBȚINEREA PIGMENȚILOR CERAMICI ÎN SISTEMUL $\text{CaO-SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$

#### III.4.1. Considerații generale

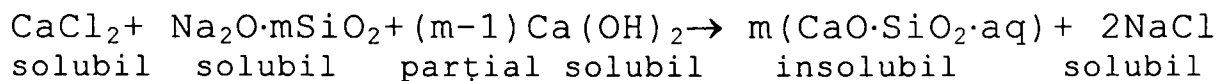
Marea majoritate a pigmenților ceramici se obțin prin reacții în fază solidă care au loc în timpul calcinării unor amestecuri de oxizi, respectiv săruri sau hidroxizi care la rândul lor formează oxizi prin descompunere. Ca urmare temperatura necesară sintezei acestor pigmenți, respectiv viteza cu care se desfășoară reacțiile în fază solidă la o temperatură dată sunt puternic influențate de reactivitatea acestor oxizi.

O materie primă foarte reactivă este hidrosilicatul de calciu obținut după o metodă originală, bazată pe reacții între o sare solubilă de calciu și un silicat solubil, în urma cărora precipită hidrosilicatul de calciu, care se separă prin filtrare. În timpul procesului de calcinare, la temperaturi peste  $800^\circ\text{C}$ , hidrosilicatul de calciu se transformă în  $\beta$ -wollastonit care reprezintă sursa de  $\text{SiO}_2$  legat, în amestecul de materii prime destinat obținerii pigmentului. Se înțelege că hidrosilicatul de calciu poate fi utilizat ca materie primă numai pentru pigmenții care conțin alături de  $\text{SiO}_2$  și  $\text{CaO}$  și alți oxizi care se adaugă după necesități.

Scopul cercetării experimentale a fost de a utiliza hidrosilicatul de calciu de precipitare, la sinteza unor pigmenți ceramici în sistemul  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  cu structură de sfen de staniu.

#### III.4.2. Modul de lucru

Hidrosilicatul de calciu s-a obținut în urma reacției de precipitare care are loc la aducerea în contact a unei soluții de clorură de calciu (sau altă sare solubilă de calciu) cu o soluție de silicat de sodiu.



În această reacție  $m$  reprezintă modulul silicaturii de sodiu utilizat, iar în vederea aducerii raportului molar  $\text{CaO/SiO}_2 = 1:1$  se practică adaosul de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Soluția de silicat de sodiu se adaugă la suspensia formată de hidroxidul de calciu în soluția de clorură de calciu.

Dacă amestecarea reactanților are loc la temperatura camerei (aproximativ 20°C), după 10-15 min, vâscozitatea suspensiei rezultate crește mult, până la formarea unei paste, ca urmare a formării hidrosilicatului de calciu, care având un pronunțat caracter gelatinos, înglobează multă apă.

Dacă amestecarea reactanților se face la cald (50-80°C) reacția decurge practic instantaneu.

Corectitudinea dozării reactanților se poate verifica prin măsurarea pH-ului la terminarea reacției, aceasta fiind aproximativ 7.

Precipitatul de hidrosilicat de calciu s-a separat prin filtrarea la cald (80-90°C) sub vid și s-a spălat de trei ori cu apă fierbinte, după care s-a supus uscării la 140°C, timp de 8 ore. După mojarare s-a obținut o pulbere albă, care prin calcinare la 850°C, timp de 30 minute, formează  $\beta$ -wollastonit. Pierderea la calcinare a fost 18,4%.

Pentru a elucidă cauza reactivității ridicate a  $\text{SiO}_2$  introdus sub formă de hidrosilicat de calciu, unul din pigmenți studiați (P.1. din tabelul 11) a fost preparat în trei variante. În toate aceste trei variante cromul s-a introdus sub formă de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , în proporție de 1,55%, diferențele constând în modul de amestecare a reactanților și anume:

I. Precipitarea hidrosilicatului de calciu s-a făcut în prezența  $\text{SnO}_2$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , prin adăugarea soluției de silicat de sodiu la suspensia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SnO}_2$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  în soluția de  $\text{CaCl}_2$ .

S-a urmărit realizarea pe această cale a unui amestec intim între hidrosilicat,  $\text{SnO}_2$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

II. Hidrosilicatul de calciu obținut în prealabil s-a amestecat cu  $\text{SnO}_2$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  și s-au supus omogenizării umede.

III. Hidrosilicatul s-a calcinat la 850°C, transformându-se în  $\beta$ -wollastonit, care apoi s-a amestecat cu  $\text{SnO}_2$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  și s-a supus omogenizării umede.

În toate celelalte probe amestecurile s-au realizat folosind hidrosilicatul de calciu preparat anterior, alături de oxizii necesari în funcție de pigmentul dorit.

Pigmentul P.1., s-a realizat de asemenea și prin introducerea cromului sub formă de  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

După dozarea conform compozițiilor prezentate în tabelul 12, amestecurile s-au supus omogenizării umede

în moara cu bile, uscării, apoi brichetării sub formă de pastile cu  $\phi = h = 50$  mm, sub o presiune de 50 daN/cm<sup>2</sup> folosind ca liant o soluție de dextrină 10%, în proporție de 3%.

Trebuie menționat faptul că metoda de lucru utilizată permite și realizarea unor raporturi molare CaO/SiO<sub>2</sub> diferite de 1:1, dacă se lucrează cu exces de SiO<sub>2</sub> sau Ca(OH)<sub>2</sub> în reacția de precipitare, când se obține hidrosilicat în amestec intim cu SiO<sub>2</sub> sau Ca(OH)<sub>2</sub>.

Tabelul 12. Compozițiile studiate și fazele identificate

Nr. probă	Compoziție				Compoziție fazală după ardere la 1150°C
	Raport molar			%	
	CaO	SiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>		
P.1.	1	1	1	1,55	CaO·SnO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub>
P.2.	1	1	1,25	1,55	CaO·SnO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub>
P.3.	1	1	1,50	1,55	CaO·SnO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub>
P.4.	1	1	1,75	1,55	CaO·SnO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub>

Arderea brichetelor s-a făcut în cuptor cu bare din SiC, la temperaturi de 1100, 1150 și 1200°C, cu palier de 30 min. Răcirea brichetelor s-a făcut brusc, în apă, urmată de mojarare, spălare, măcinare umedă și uscare.

După uscare pigmenții au fost supuși determinării compoziției fazale prin difracție RX, studiului spectrofotometric prin reflexie difuză și verificării lor în colorarea unor emailuri de menaj.

### III.4.3. Rezultate experimentale și discuții

Analiza fazală prin difracție RX a pigmenților obținuți a pus în evidență fazele prezentate în tabelul 11. În pigmenții din sistemul CaO-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faza prezentă în toți pigmenții (P.1.-P.4.) este sfenul de staniu denumit și malayait, cu formula CaO·SnO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>, alături de care se regăsește SnO<sub>2</sub> cu structură de tip rutil - în cazul pigmenților cu exces de SnO<sub>2</sub> (P.2.-P.4.). Cromul este inclus în rețeaua cristalină a malayaitului și a SnO<sub>2</sub>.

Pentru exemplificare în figura 18 este prezentat spectrul de difracție RX al pigmentului P.3. obținut la temperatura de 1150°C.

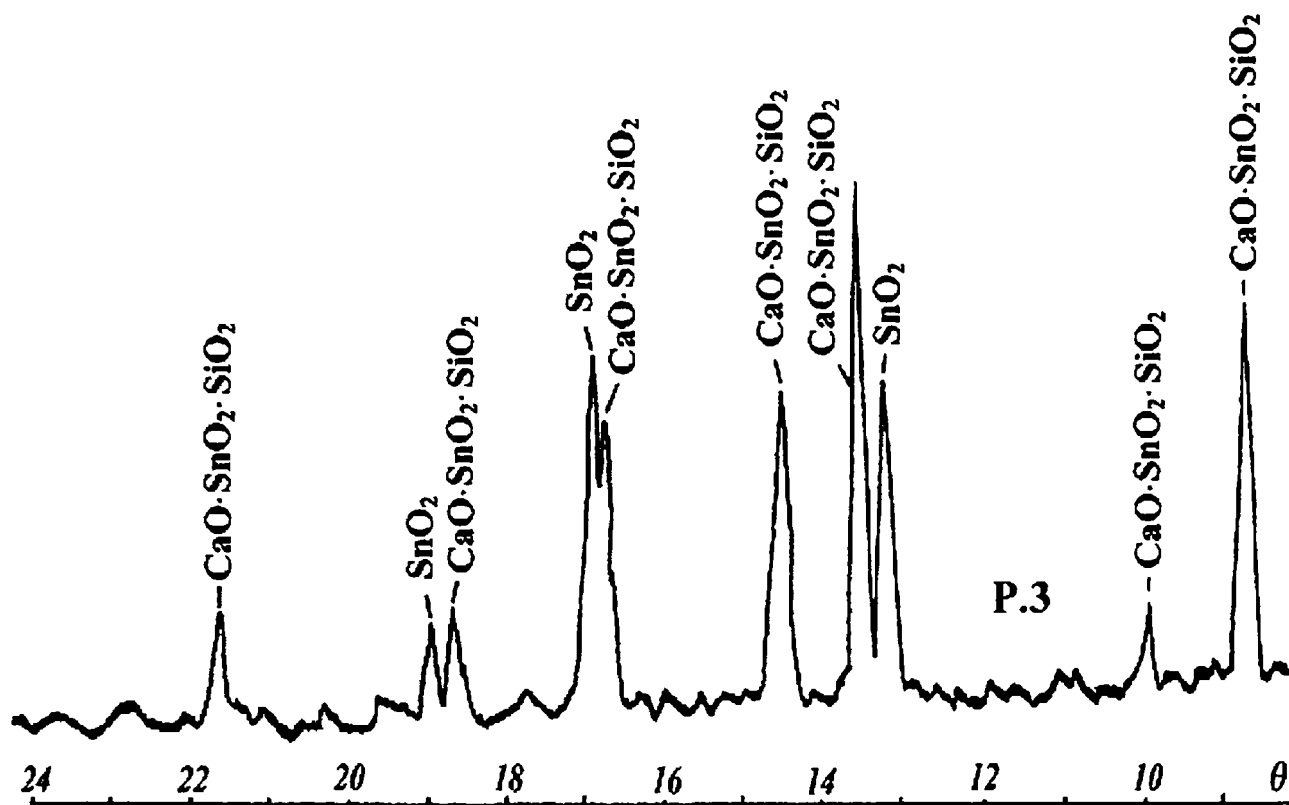


Figura 22. Spectrul de difracție RX al pigmentului P3 sintetizat la 1150°C

Trebuie precizat că pentru nici una din probe nu s-a semnalat diferențe de compoziție fazală în funcție de temperatura de ardere.

În probele arse la 1100°C s-a pus însă în evidență crom solubil recunoscut prin îngălbenirea apei de spălare. Lipsa cromului nelegat în probele arse la 1150°C dovedește că temperatura minimă necesară sintezei acestor pigmenți este de 1150°C. Această temperatură este de cca. 100°C mai joasă decât în cazul sintezei aceluiași pigment pornind de la  $\text{CaCO}_3$  diverse adaosuri mineralizatoare ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc) [16-23]. În cazul pigmentilor obținuți nu s-au utilizat mineralizatori, ceea ce a făcut ca în probe să nu se formeze fază lichidă în timpul arderii și ca urmare probele s-au măcinat cu ușurință.

Important de menționat este faptul că în cazul probei P.1. realizată în cele trei variante (I, II, III) s-au obținut rezultate identice. Pigmenții obținuți în cele trei variante au fost identici atât din punct de vedere al temperaturii minime necesare sintezei cât și din punct de vedere al comportării în colorarea unor emailuri de menaj.

Această constatare permite să tragem concluzia că sporul de reactivitate înregistrat în cazul utilizării

hidrosilicatului de calciu, față de  $\text{CaCO}_3$  și  $\text{SiO}_2$ , se datorește nu fineții foarte avansate a hidrosilicatului și nici amestecului intim dintre acesta și  $\text{SnO}_2$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ci faptul că hidrosilicatul de calciu se transformă cu ușurință în  $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , mult înainte ca reacțiile de formare ale malayaitului, o materie primă purtătoare de  $\text{SiO}_2$  legat mai reactivă decât  $\text{SiO}_2$  liber, introdus ca atare în amestecul de materii prime.

De asemenea trebuie menționat că nu s-au pus în evidență diferențe între pigmenții în care cromul s-a introdus sub formă de oxid, respectiv sub formă de bicromat de amoniu sau potasiu, prin urmare este de preferat introducerea cromului sub formă de oxid, evitându-se astfel neajunsul dezamestecării în timpul uscării probelor în cazul utilizării bicromaților solubili, precum și neajunsul provocat de prezența potasiului în probele în care cromul s-a introdus sub formă de bicromat de potasiu. În astfel de cazuri [21] în timpul procesului de ardere a pigmentului apare o cantitate de topitură care face ca aceasta să se macine mai greu.

Caracterizarea colorimetrică a pigmentilor obținuți s-a făcut prin spectrofotometrie de reflexie difuză. Pigmenții P.1.-P.4. prezintă curbe de reflexie cu alură identică, dar cu deplasarea lor spre reflectanțe din ce în ce mai mari (culori mari deschise) de la P.1. la P.4. În figura 23 sunt prezentate curbele de reflexie ale pigmentilor P.1. și P.3. precum și a unui email (E.3.) colorat cu pigmentul P.3.

Ținând seama de alura curbelor de reflexie obținute este greu de afirmat că în acești pigmenți (P.1.-P.4.) cromul se găsește sub formă de  $\text{Cr}^{3+}$  hexacoordinat (coordinare octaedrică), așa cum se afirmă în [16]. Mai probabilă este prezența cromului sub formă de  $\text{Cr}^{4+}$  așa cum se afirmă și în [24] sau chiar sub formă de  $\text{Cr}^{2+}$ . Pigmenții obținuți au fost verificați pentru colorarea unor emailuri de menaj, folosind următoarea rețetă:

Frită ST 503 .....	100 g
Argilă F 161.....	6 g
Borax.....	0,3 g
Azotit de sodiu.....	0,3 g
Clorură de potasiu.....	0,2 g
Pigment.....	4 g
Apă.....	44 ml

Temperatura de ardere a emailului a fost de  $790^{\circ}\text{C}$  cu o durată de 4 min.

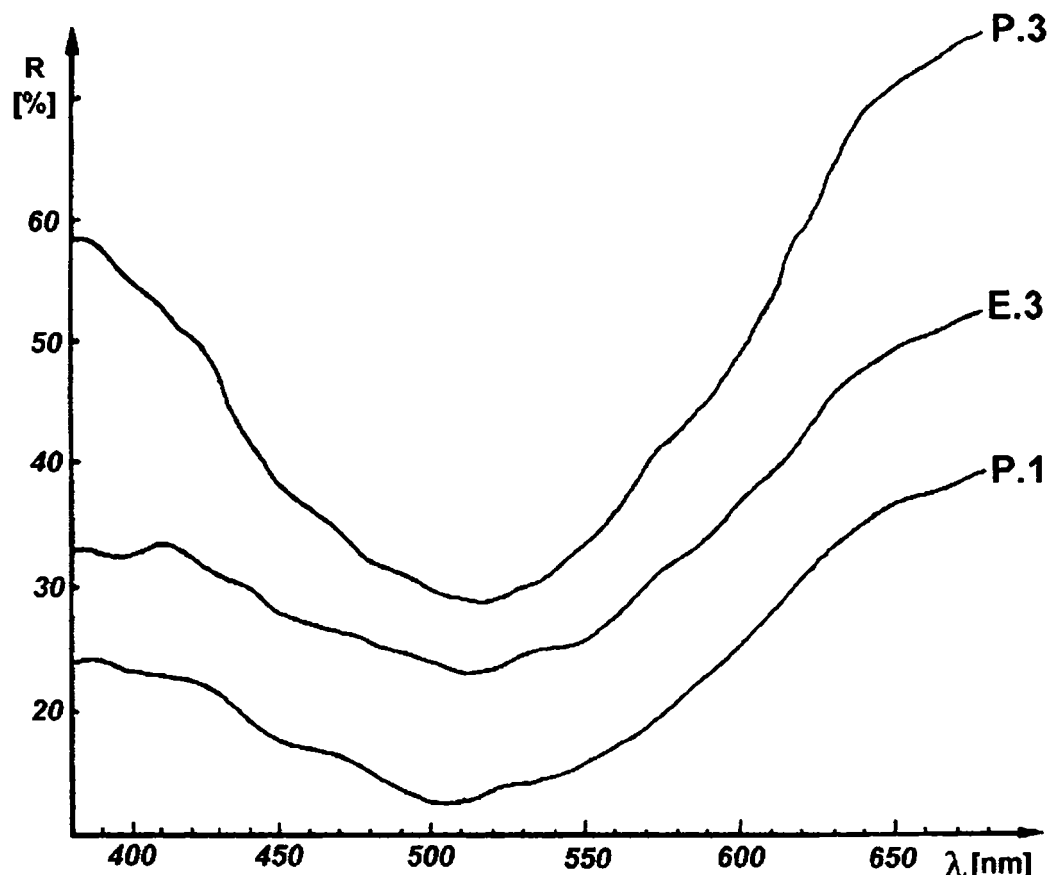


Figura 23. Curbele de reflexie ale pigmentilor P1 și P3 și a unui email E3 colorat cu pigmentul P3

Emailul colorat cu pigmentul P.3. a prezentat culoarea roz sidefat. Curbele de reflexie ale emailului (E.3.) este practic identică cu al pigmentului corespunzător (P.3.) dovedește că pigmenții sintetizați prezintă o rezistență chimică foarte bună la agresivitatea acestor topituri, fiind indicați pentru colorarea acestor emailuri.

#### III.4.4. Concluzii

- Utilizarea hidrosilicatului de calciu rezultat prin precipitare, ca sursă de  $\text{SiO}_2$  și  $\text{CaO}$ , la obținerea pigmentilor ceramici cu structură de sfen, asigură reducerea temperaturi de sinteză cu circa  $100^{\circ}\text{C}$  față de alte materii prime indicate în literatură.

- În sistemul  $\text{CaO-SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  prin ardere la  $1150^{\circ}\text{C}$  se pot obține prin **metoda precursorilor hidrosilicatici** pigmenți roz de calitate superioară constituiți din malayait sau malayait alături de casiterit ( $\text{SnO}_2$ ).

### III.5. Obținerea pigmentilor ceramici în sistemul MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> cu structură de cordierit

#### III.5.1. Considerații generale

În sistemul MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> există trei compuși ternari: cordieritul (2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>), safirul (4MgO·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) și piropul (3MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SiO<sub>2</sub>). Întrucât piropul se formează în condiții de presiune ridicată [116] el nu apare în diagrama de faze a sistemului MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>, prezentată în figura 24 [27].

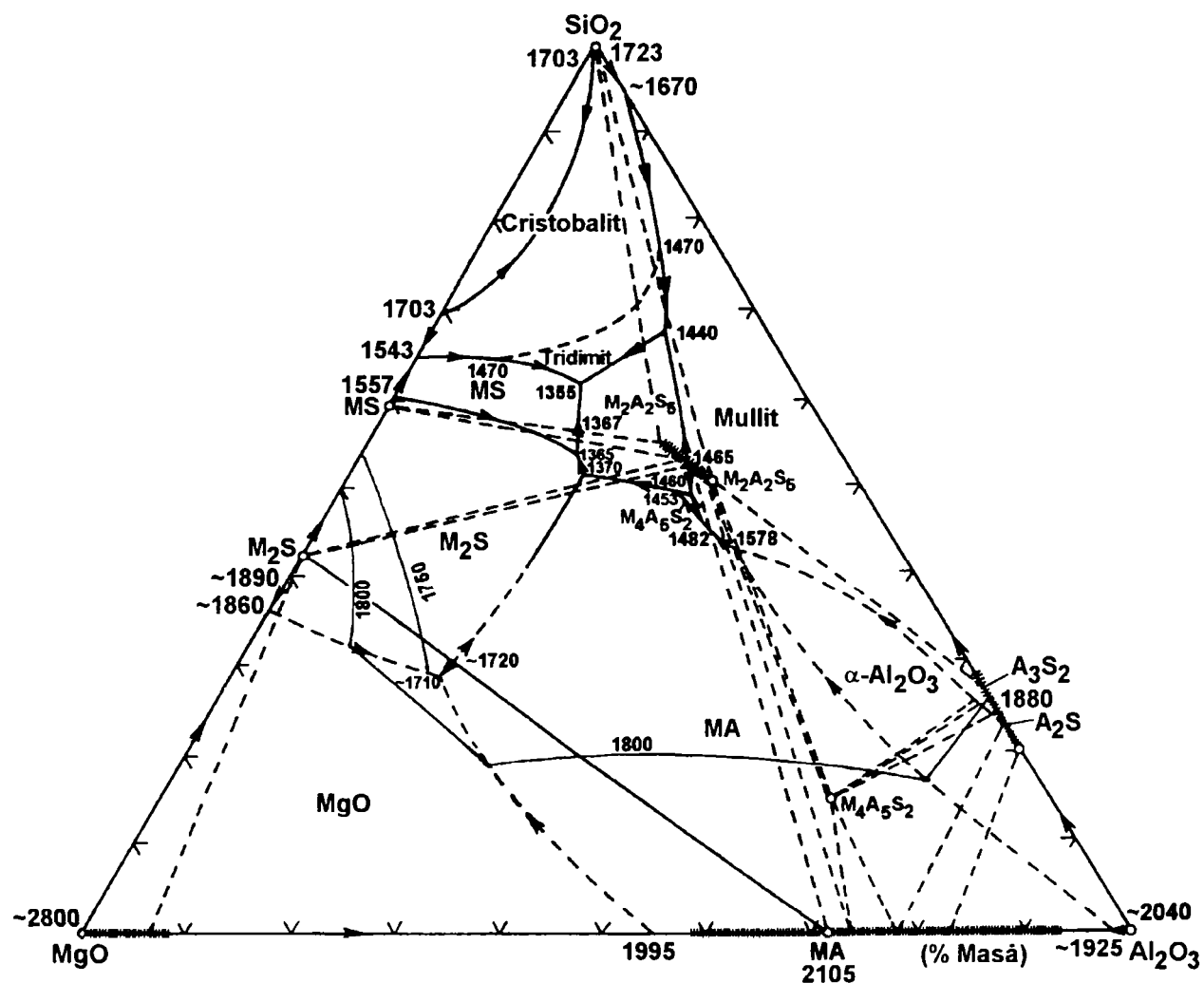


Fig.24. Diagrama de faze a sistemului MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Cordieritul (2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>) face parte din clasa ciclosilicaților, fiind izostructural cu berilul (Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>).

Caracteristic pentru ciclosilicați este prezența anionului  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ . În cazul berilului, cristalizat în sistemul ortorombic, structura prezintă cicluri formate din 6 tetraedri de  $[\text{SiO}_4]$  legate între ele prin intermediul tetraedrilor de  $[\text{BeO}_4]$  și a octaedrilor de  $[\text{AlO}_6]$ , [117,118] ceea ce corespunde următoarei formule cristalochimice:  $\text{Be}_3^{[4]}\text{Al}_2^{[6]}(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ .

În cazul cordieritului formula cristalochimică este:  $\text{Mg}_2^{[4]}\text{Al}_3^{[6]}(\text{Si}_5\text{Al}^{[4]}\text{O}_{18})$  [119], observându-se că în ciclurile de 6 tetraedri se găsesc 5 tetraedri  $[\text{SiO}_4]$  și unul  $[\text{AlO}_4]$  deci cordieritul este un aluminosilicat de magneziu și aluminiu. Cordieritul prezintă două (sau chiar mai multe) modificări polimorfe: o modificare de temperatură joasă,  $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  care cristalizează în sistemul ortorombic ( $a_0=9,721$ ,  $b_0=17,062$ ,  $c_0=9,339$ ) [120] și o modificare de temperatură ridicată  $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  denumită și indialit, care cristalizează în sistemul hexagonal ( $a_0=9,770$ ,  $c_0=9,352$ ) [121].

În literatură mai este semnalată și o modificare metastabilă,  $\mu\text{-cordierit}$  [116]. Modificarea  $\mu\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ , cristalizată în sistemul hexagonal ( $a_0=5,20$ ,  $c_0=5,345$ ), a fost obținută prin cristalizarea unor sticle, la  $900^\circ\text{C}$  timp de 200 ore [122].

Caracteristicile roentgenografice ale modificărilor polimorfe ale cordieritului sunt prezentate în tabelul 13.

Cordieritul prezintă interes practic deosebit datorită proprietăților sale: conductivitate electrică mică, coeficient de dilatație termică foarte scăzut, duritate relativ ridicată: 7-7,5 pe scara Mohs și inerție chimică ridicată. Datorită acestor proprietăți cordieritul reprezintă un constituent mineralogic valoros în unele porțelanuri electrotehnice, în masele ceramice termostabile, iar mai nou există preocupări privind sinteza unor pigmenți termorezistenți prin includerea unor ioni cromofori ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) în rețeaua cristalină a cordieritului [123,124].

Includerea ionilor cromofori în rețeaua cordieritului, pornind de la amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri necesită temperaturi ridicate ( $1320^\circ\text{C}$ ) și utilizarea concomitentă a unor mineralizatori ca de exemplu 2%  $\text{B}_2\text{O}_3$  [123,124].



Tabelul 13. Liniile de difracție ale modificațiilor polimorfe ale cordieritului.

$\beta$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> JCPDS 13-0294			$\alpha$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> JCPDS 13-0293			$\mu$ -Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> JCPDS 14-0249		
d [Å]	I <sub>rel.</sub> [%]	hkl	d [Å]	I <sub>rel.</sub> [%]	hkl	d [Å]	I <sub>rel.</sub> [%]	hkl
8,52	95	020	8,48	100	100	4,51	20	100
8,45	100	110	4,89	30	110	3,446	100	101
4,91	30	130	4,679	16	002	2,600	6	110
4,86	10	200	4,094	30	102	2,296	4	102
4,67	14	002	3,379	55	112	2,075	10	201
4,27	2	040	3,138	65	202	1,863	30	112
4,09	50	112	3,027	85	211	1,721	2	202
3,84	2	221	2,64	25	212	1,703	5	210
3,381	50	132	2,414	6	220	1,655	5	103
3,369	40	202	2,338	12	004	1,623	15	211
3,149	25	042	2,276	6	311	1,502	1	300
3,132	55	222	2,231	6	213	1,469	1	113
3,039	65	151	2,165	6	222	1,446	2	301
3,035	65	241	2,108	8	114	1,436	10	212
3,012	55	311	2,098	12	312	1,396	12	203
2,650	20	152	2,046	4	204			
2,644	20	242	1,941	8	320			
2,637	12	312	1,927	6	402			
2,454	4	260	1,901	4	321			
2,430	6	332						

Pornind de la numeroasele date existente în literatură privind posibilitățile de reducere a temperaturii de sinteză a unor compuși oxidici, precum și de la unele rezultate proprii [99,100,101,102,103,109,110,111,112,125-135], am urmărit efectuarea unui studiu comparativ privind sinteza cordieritului prin următoarele metode:

- metoda clasică, bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri;
- metoda precursorilor hidrosilicatici;
- metoda sol-gel.

Prin acest studiu s-a urmărit și sinteza unor pigmenți cu structură de cordierit în care Mg<sup>2+</sup> a fost substituit parțial cu Co<sup>2+</sup>, iar Al<sup>3+</sup> cu Cr<sup>3+</sup>.

### III.5.2. Modul de lucru

Într-o primă serie a determinărilor experimentale s-a urmărit sinteza cordieritului respectiv a unor pigmenți de culoare roz cu structură de cordierit prin substituția parțială a Al<sup>3+</sup> cu Cr<sup>3+</sup>, pornind de la MgCO<sub>3</sub> (Reactivul

București), hidrat de alumina (ALOR Oradea) și gel de silice (Reahim Leningrad). Cromul s-a introdus sub formă de  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

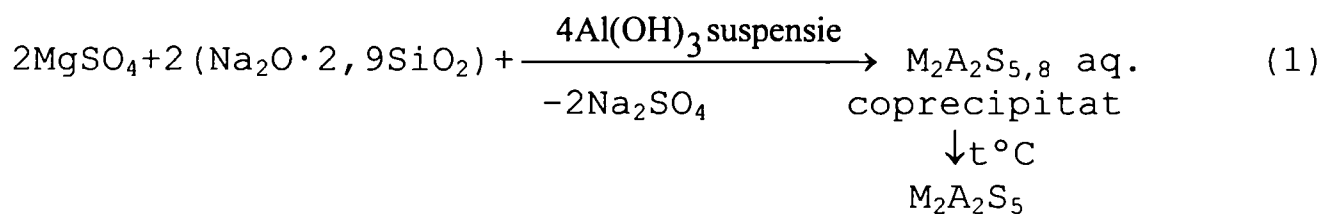
Rețeta nr.1.:

MgCO <sub>3</sub> :	16,80 g
Hidrat de alumina:	29,66 g
Gel de silice:	31,25 g
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :	1,94 g

După dozarea materiilor prime amestecul a fost supus omogenizării umede în moara cu bile (PULVERISETTE) timp de 45 minute. Amestecul obținut a fost supus uscării, mojarării și apoi calcinării la temperaturi diferite (900 ÷ 1400°C), după răcire probele au fost supuse analizei fazale prin difracție RX.

În a doua serie de determinări experimentale s-a urmărit obținerea cordieritului prin metoda precursorilor hidrosilicatici. Această metodă se bazează pe reacția de precipitare care are loc la aducerea în contact a unor soluții de silicat de sodiu cu soluții ale unor săruri ale metalelor alcalino-pământoase [99,100,101,102,103,109,110,111,112].

Dozarea reactanților s-a realizat conform stoechiometriei din reacția 1.



Rețeta nr.2 a.

MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O:	49,20 g
Hidrat de alumina:	29,66 g
sol. Na <sub>2</sub> O·2,9SiO <sub>2</sub> :	121,806g
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :	5,00 g

Rețeta nr.2 b.

MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O:	49,20 g
Hidrat de alumina:	29,66 g
sol. Na <sub>2</sub> O·2,9SiO <sub>2</sub> :	121,806g
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :	5,80 g

## Rețeta nr.2 c.

MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O:	49,20 g
Hidrat de alumină:	29,66 g
sol. Na <sub>2</sub> O·2,9SiO <sub>2</sub> :	121,806g
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :	5,00 g
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> :	1,60 g

## Rețeta nr.2 d.

MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O:	49,20 g
Hidrat de alumină:	29,66 g
sol. Na <sub>2</sub> O·2,9SiO <sub>2</sub> :	121,806g
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :	5,80 g
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> :	1,62 g

Rețetele 2a și 2b diferă prin modul de introducere a ionului cromofor.

Rețetele 2c și 2d diferă de rețetele 2a și 2b prin introducerea a 2% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ca mineralizator.

Silicatul de sodiu utilizat, de proveniență industrială tip SD (Ocna Mureș) prezintă următoarele caracteristici:  $d = 1420\text{g/l}$ ;  $\text{SiO}_2 = 29,67\%$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 10,23\%$ ;  $m = 2,9$ .

Se cântărește cantitatea de MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, conform fiecărei rețete, se dizolvă, după care se adaugă cantitatea necesară de hidrat de alumină rezultând o suspensie. În continuare se adaugă treptat, sub agitare continuă soluția de silicat de sodiu. După precipitare, se lasă în repaus la cald, aproximativ 30 de minute, după care se separă precipitatul prin filtrare, spălare, apoi se usucă, după care se supune tratamentului termic.

Desfășurarea reacției de precipitare în prezența hidratului de alumină aflat în suspensie asigură o omogenitate avansată a amestecului obținut.

Se observă că în coprecipitatul rezultat, raportul molar M:A:S = 2:2:5,8 ceea ce înseamnă un exces de SiO<sub>2</sub> în raport cu stoechiometria atribuită cordieritului (M<sub>2</sub>A<sub>2</sub>S<sub>5</sub>). Acest exces derivă din caracteristicile silicaturii de sodiu utilizat. Este important de precizat că nu se impune o corecție a modulului silicaturii de sodiu, deoarece cordieritul este de fapt o soluție solidă în care conținutul de SiO<sub>2</sub> variază între cel corespunzător stoechiometriei M<sub>2</sub>A<sub>2</sub>S<sub>5</sub> și M<sub>2</sub>A<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (MAS<sub>3</sub>).

Cromoforul (Cr<sup>3+</sup>) s-a introdus sub formă de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> în rețeta 2a și 2c și sub formă de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> în rețeta 2b și 2d; în 2c și 2d s-a introdus B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în proporție de 2%, sub formă de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> în scop mineralizator.

Cromoforul și acidul boric s-au adăugat sub formă de soluții cu care s-a umezit precipitatul, după care s-a uscat, apoi a fost supus mojarării. Calcinarea amestecului s-a realizat la temperaturi între 900-1300°C.

În a treia serie de determinări experimentale s-a urmărit sinteza cordieritului prin metoda sol-gel. Materiile prime utilizate au fost: tetraetoxid de siliciu,  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  (Fluka), ca precursor pentru siliciu,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ca precursori pentru aluminiu, crom, cobalt, magneziu și alcoolul etilic absolut ca solvent anhidru.

Gelurile au fost preparate conform schemei prezentate în figura 25.

Temperatura de lucru a fost 25°C. După gelifiere, probele au fost păstrate la temperatura camerei (25°C) până s-au transformat într-o pudră ce a fost apoi supusă uscării în etuvă la 65°C timp de 60 ore. Se obține un gel de silice care conține adsorbiți cationii de  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{Co}^{2+}$ ) și  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{Cr}^{3+}$ ).

După uscare, probele au fost supuse calcinării la temperaturi cuprinse între 600 și 1260°C cu palier de o oră, urmat de răcire în atmosfera laboratorului.

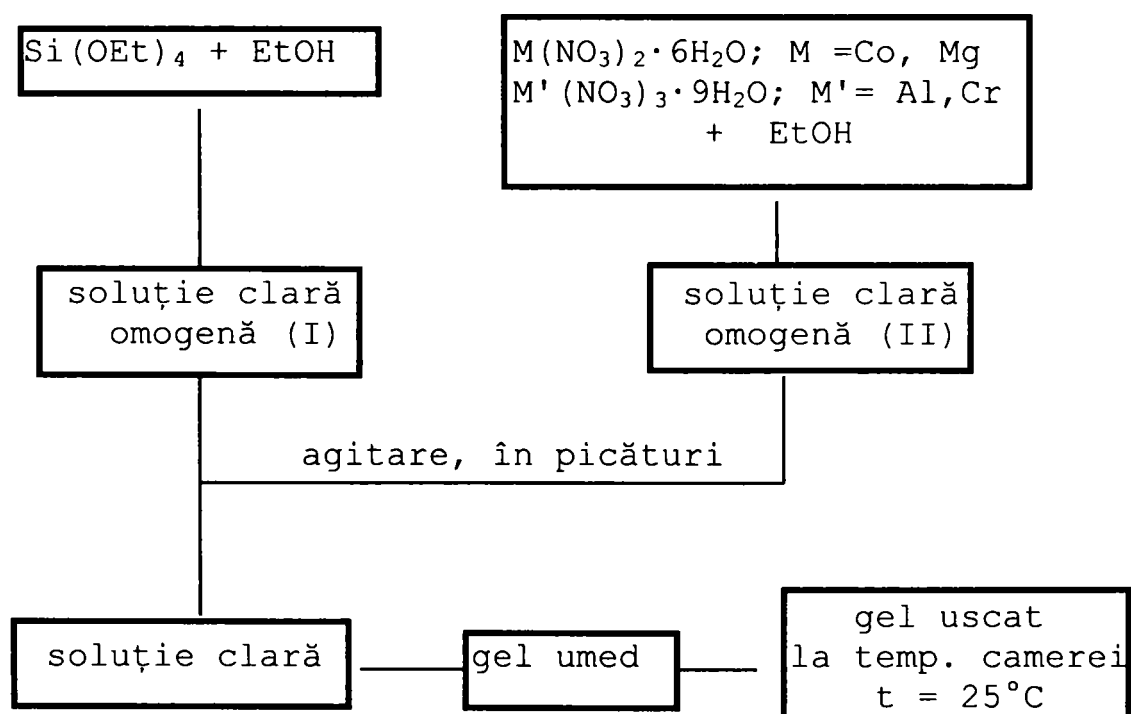


Fig.25.Schema procedurii experimentale pentru prepararea gelurilor.

Analiza fazală a probelor calcinate, s-a făcut prin difracție RX, utilizând un difractometru DRON 3.0 pentru probele din prima și a doua serie precum și un difractometru Philips PW 3020 pentru probele din seria a

treia. S-a utilizat în general anod de cupru și filtru de nichel, cu o singură excepție pentru proba 2c, unde s-a utilizat anod de cobalt și filtru de fer.

Comportarea probelor în timpul tratamentului termic s-a urmărit prin analiză derivatografică utilizând un derivatograf 1500D MOM Budapesta.

Caracterizarea colorimetrică a probelor în care  $Mg^{2+}$  a fost parțial substituit cu  $Co^{2+}$  și  $Al^{3+}$  cu  $Cr^{3+}$  s-a realizat prin spectrofotometrie de reflexie difuză, utilizând un spectrofotometru SPEKOL 10 Carl Zeiss Jena.

### III.5.3. Rezultate și discuții

În cazul probelor din seria I calcinate la  $1200^{\circ}C$ , analiza fazală prin difracție RX evidențiază prezența cordieritului alături de cristobalit (figura 26), iar după calcinare la  $1400^{\circ}C$ , faza principală este cordieritul (figura 27). Culoarea este verde la  $1200^{\circ}C$  și verde cu o foarte slabă tentă roz la  $1400^{\circ}C$ . Aceasta dovedește că în cazul metodei bazate pe calcinarea amestecului mecanic de  $MgCO_3$ ,  $Al(OH)_3$  și gel de silice cu adaosul cromoforului sub formă de  $(NH_4)Cr_2O_7$  chiar și după calcinare la o temperatură de  $1400^{\circ}C$  când se formează cordieritul nu este asigurată o legare corespunzătoare a ionului cromofor ( $Cr^{3+}$ ) în rețeaua cordieritului pentru a dezvolta culoarea roz specifică.

În cazul probelor din seria a II-a preparate prin intermediul precursorilor hidrosilicatici, analiza fazală prin difracție RX arată că după calcinare la  $900^{\circ}C$  și  $1000^{\circ}C$  (figura 28) singura fază semnalată în probe este metasilicatul de magneziu ( $MgO \cdot SiO_2$ ) [136].

După calcinare la  $1100^{\circ}C$  în probe este prezent și cordieritul, iar după calcinare la  $1200^{\circ}C$  (figura 29) singura fază evidențiată pe spectrele de difracție RX este cordieritul.

Din punct de vedere al compoziției fazale pentru probele 2a și 2b calcinate la aceeași temperatură nu au fost sesizate diferențe.

Culoarea probelor din seria a II-a este vernil la  $900^{\circ}C$  și  $1000^{\circ}C$ , iar la  $1100^{\circ}C$  și mai ales la  $1200^{\circ}C$  probele capătă o slabă tentă roz. Dezvoltarea culorii roz specifice  $Cr^{3+}$  hexacoordinat inclus în rețeaua cordieritului s-a obținut doar după calcinare la  $1300^{\circ}C$  în cazul probelor cu conținut de 2%  $B_2O_3$ .

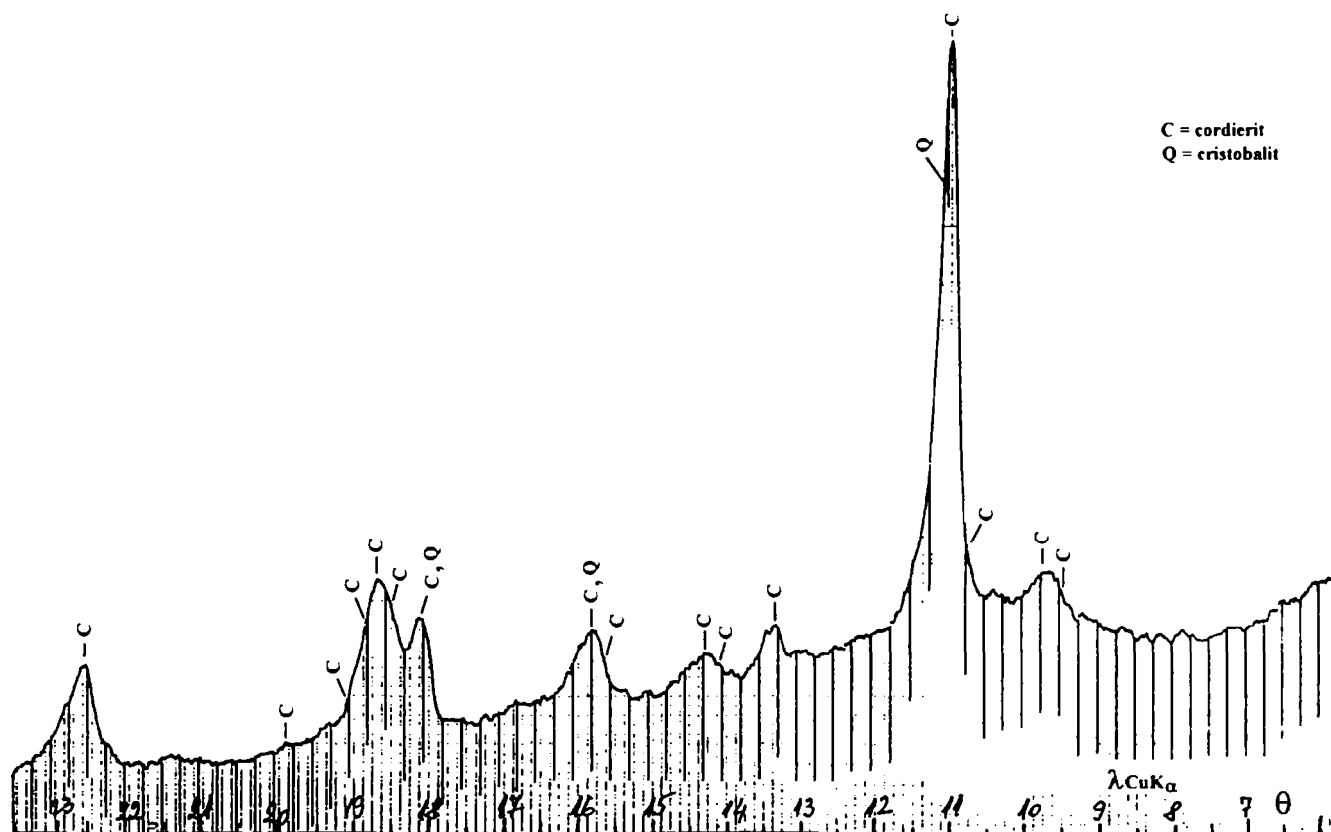


Figura 26. Spectrul de difracție RX a probei 1 după calcinare la 1200°C.

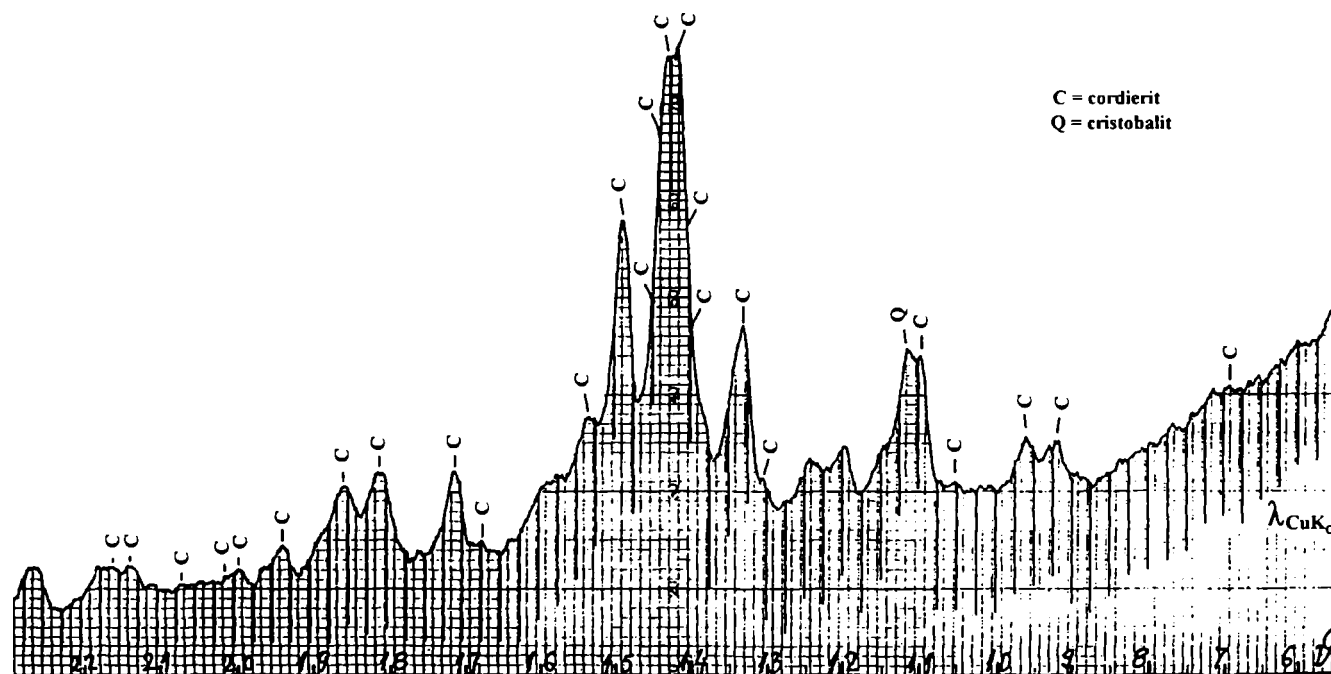


Figura 27. Spectrul de difracție RX a probei 2 după calcinare la 1400°C.

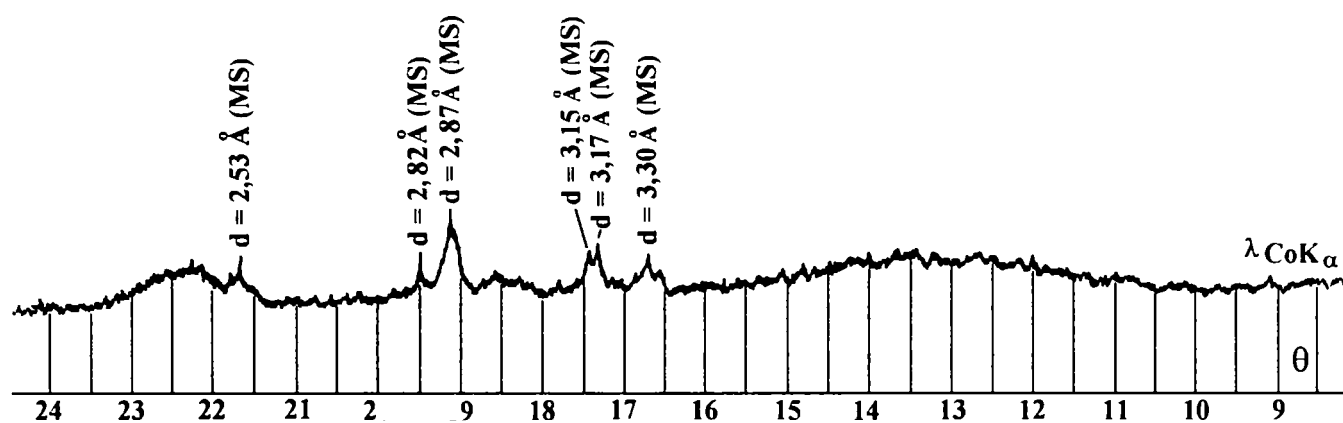


Figura 28. Spectrul de difracție RX a probei 2c după calcinare la 1000°C.

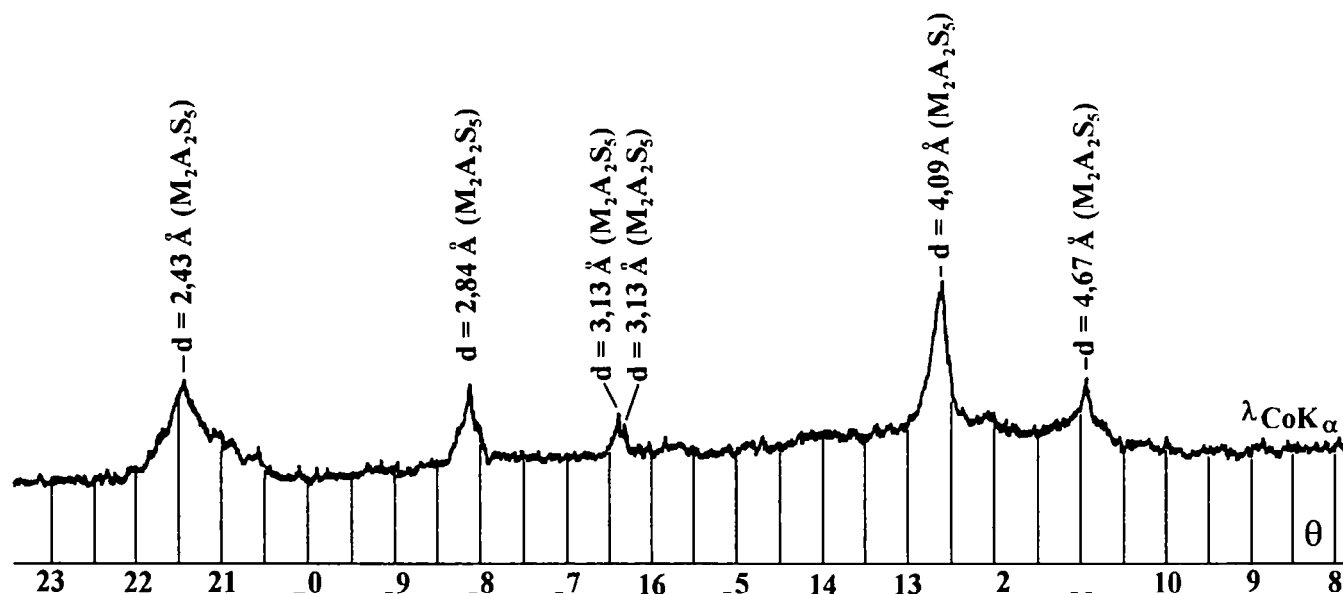


Figura 29. Spectrul de difracție RX a probei 2c după calcinare la 1200°C.

În figurile 30 și 31 sunt prezentate spectrele de reflexie difuză a unor probe din seria a II-a. Se observă că în cazul probei calcinate la 1300°C spectrul de reflexie este caracteristic  $\text{Cr}^{3+}$  hexacoordinat, cu două benzi de absorbție: la 400  $\mu\text{m}$ , respectiv 550  $\mu\text{m}$  în deplină concordanță cu culoarea roz a probei.

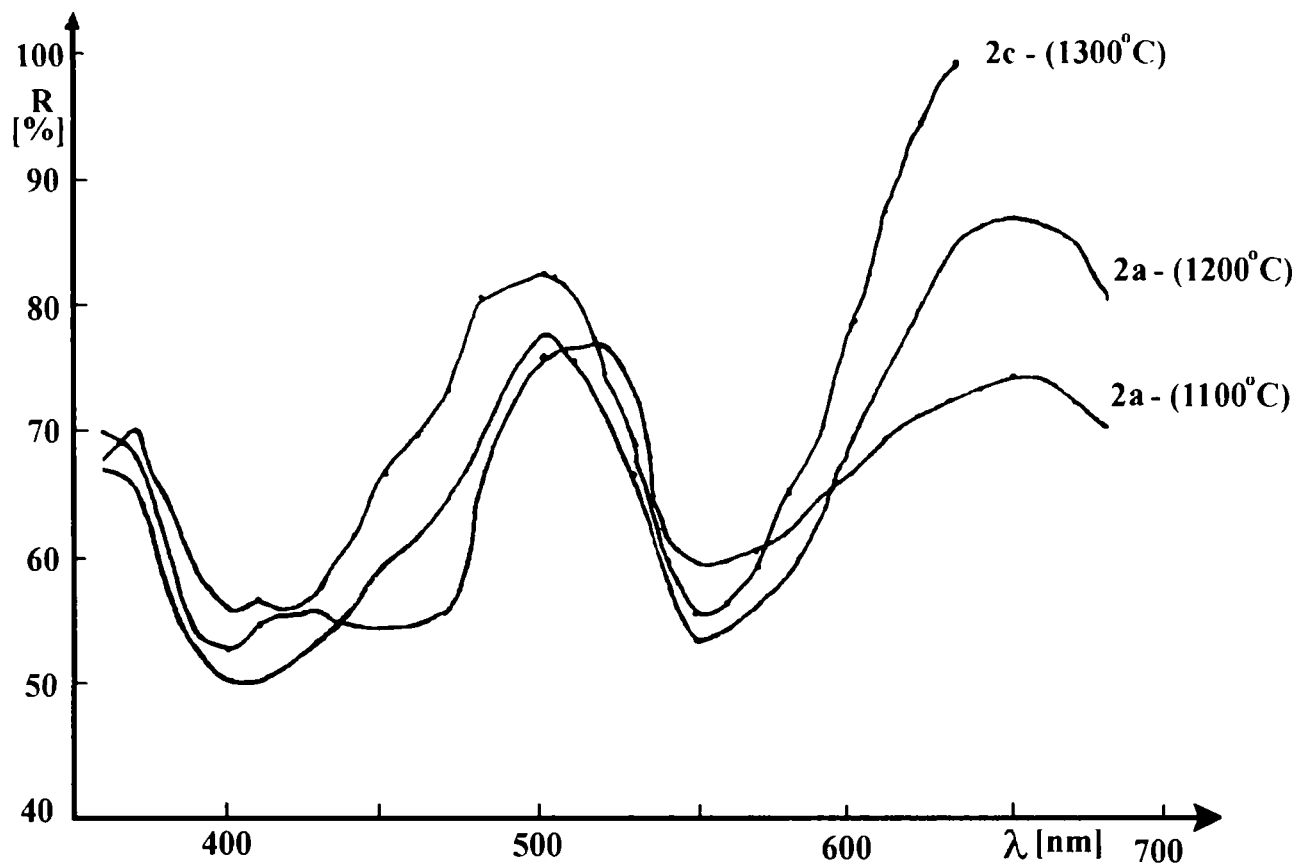


Figura 30. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor la diferite temperaturi de calcinare.

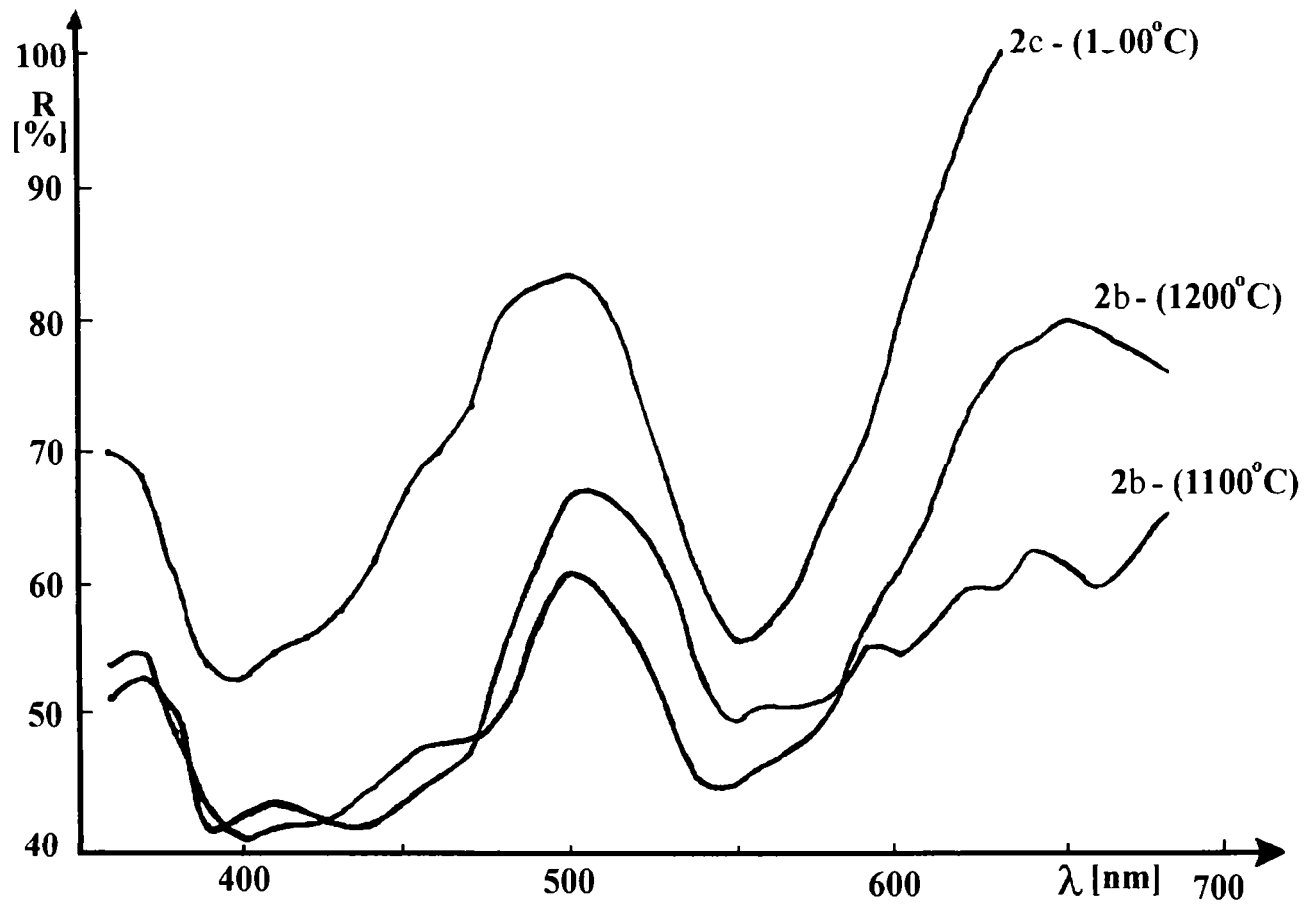


Figura 31. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor la diferite temperaturi de calcinare.



În a treia serie de determinări experimentale s-au parcurs următoarele etape:

a) Sinteza cordieritului ( $M_2A_2S_5$ ) fără adaos de cromofori (proba P.0.)

Spectrele de difracție RX ale probei P.0. calcinată la diferite temperaturi sunt prezentate în figura 32.

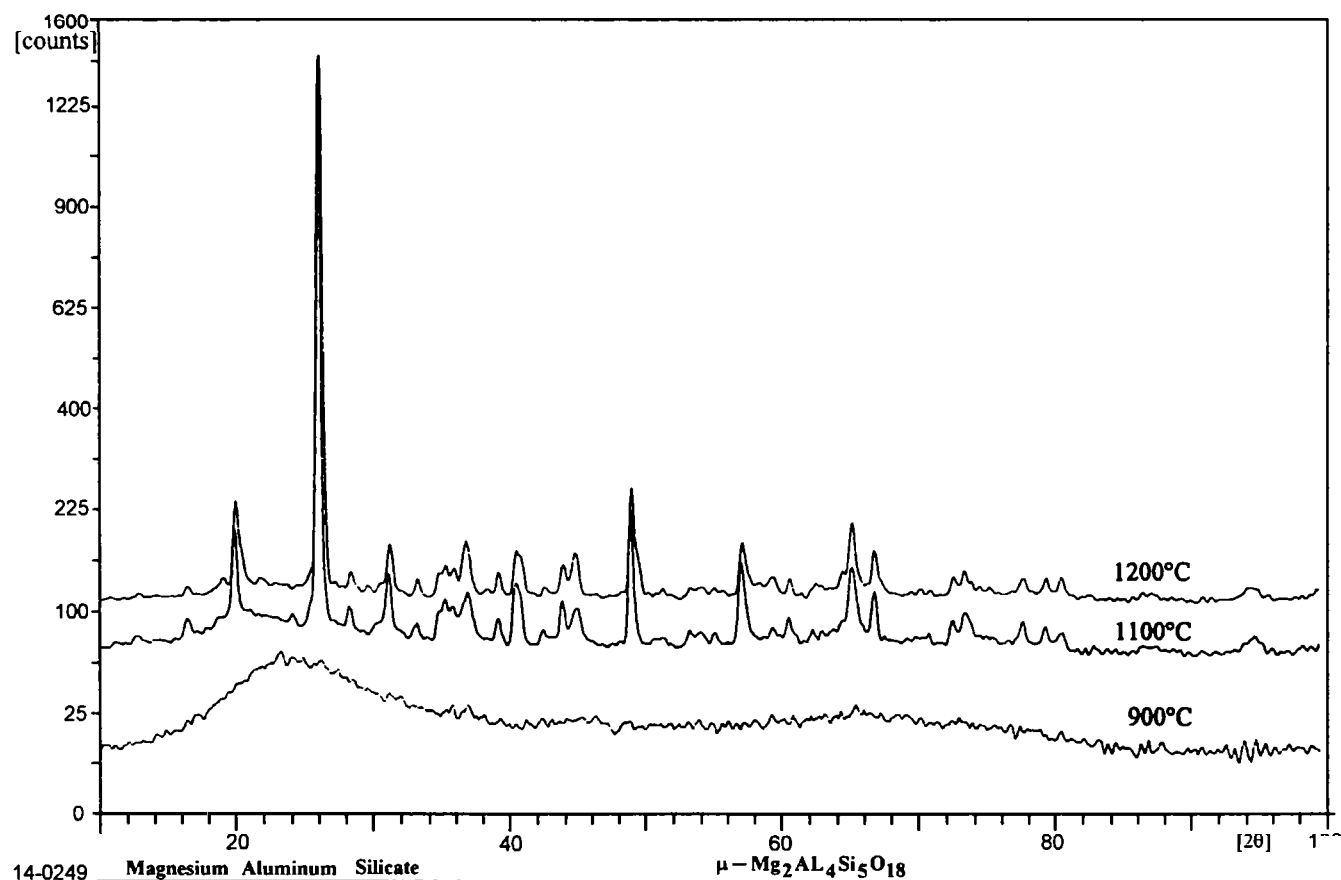


Figura 32. Spectrele de difracție RX a probei P.0. după calcinare la diferite temperaturi.

Rezultatele analizei fazale prin difracție RX demonstrează că:

- la 900°C proba este încă amorfă; această observație este în concordanță cu datele din literatură [59];
- la 1100°C proba este bine cristalizată, practic la fel ca și în cazul calcinării la 1200°C.

Important de remarcat este că faza cristalină este modificarea  $\mu$ -cordierit, care în literatură [122] este indicată ca rezultată prin cristalizare din faza sticloasă.

În tabelul 14 se prezintă spre exemplificare liniile de difracție RX corespunzătoare probei P.0.

Tabelul 14. Liniile de difracție RX (P.O.- 1200°C)

Unghiul [2 $\theta$ ]	d[Å]	I <sub>rel.</sub> (%)
19,885	4,46138	8,2
25,925	3,43404	100,0
28,305	3,15046	1,5
31,195	2,86487	4,4
33,190	2,69708	1,4
34,960	2,56448	1,9
36,760	2,44293	4,9
39,105	2,30167	1,9
40,355	2,23321	3,7
43,875	2,06186	2,5
44,815	2,02077	3,6
48,915	1,86055	10,7
57,175	1,60982	4,6
59,435	1,55389	1,5
60,670	1,52518	1,3
65,245	1,42886	6,4
66,885	1,39775	3,7
77,670	1,22839	1,3
79,325	1,20687	1,3
80,495	1,19225	1,5
86,745	1,12168	0,4
94,545	1,04861	0,8

Trebuie subliniat că în condițiile de lucru utilizate, cordieritul ( $\mu$ ) se formează la temperatură mult mai joasă (cu aprox. 250°C) decât prin metoda clasică bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi.

În cazul metodei sol-gel, formarea cordieritului nu este precedată de formarea spinelului sau a unor silicați de magneziu. În cazul metodei clasice, chiar și la 1350°C alături de cordierit este prezent spinel și mullit [44,45].

b) Sinteza unor pigmenți derivați de la cordierit prin substituția parțială a  $Al^{3+}$  cu  $Cr^{3+}$  și  $Mg^{2+}$  cu  $Co^{2+}$ .

Compoziția probelor sintetizate este prezentată în tabelul 15.

Tabelul 15. Compoziția probelor sintetizate.

Proba	Raportul molar				
	MgO	CoO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
P.0.	2	-	2	-	5
P.1.	2	-	1,9	0,1	5
P.2.	2	-	1,8	0,2	5
P.3.	2	-	1,6	0,4	5
P.4.	1,8	0,2	2	-	5
P.5.	1,6	0,4	2	-	5
P.6.	1,2	0,8	2	-	5

b1) Pigmenți cu conținut variabil de Cr<sup>3+</sup> ( P.1,P.2,P.3)

Spectrele de difracție RX ale probei P.3. calcinată la diferite temperaturi sunt prezentate în figura 33.

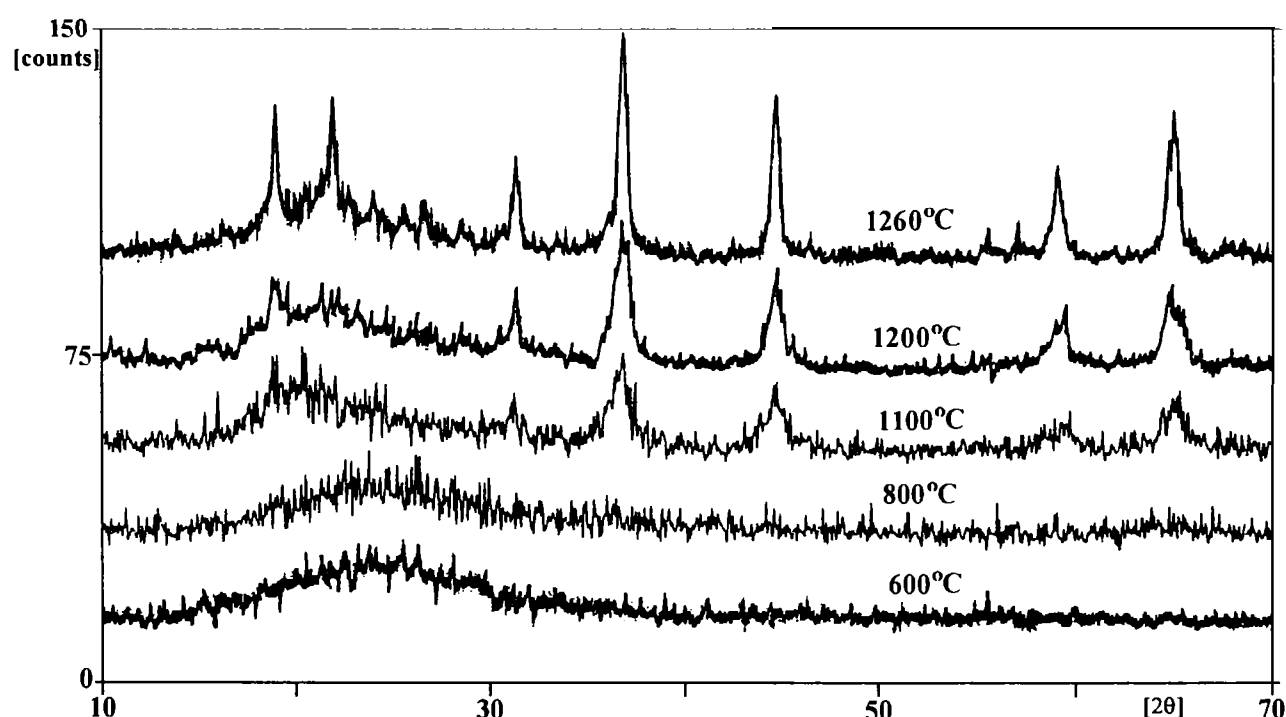


Figura 33. Spectrele de difracție RX a probei P.3. după calcinare la diferite temperaturi.

Analiza fazală prin difracție RX demonstrează că:

- la 600 și 800°C probele sunt amorfe;
- la 1100°C, în probe este prezent cordieritul; foarte important de subliniat este faptul că în acest caz cordieritul se află sub forma modificății stabile, cristalizată în sistem ortorombic [120], modificare care se formează și prin calcinarea amestecurilor oxidice, la temperaturi de peste 1350°C [123,124].

În funcție de gradul de substituție a Al<sup>3+</sup> cu Cr<sup>3+</sup>, structura cristalină a cordieritului suferă totuși ușoare

modificări, care se regăsesc pe spectrele de difracție RX prin variații mici ale echidistanțelor planelor reticulare și chiar în modificarea intensităților relative ale maximelor de difracție. Pentru a se putea analiza aceste modificări structurale, sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor P.1., P.2. și P.3. calcinate la 1260°C (figura 34) precum și valorile tabelate ale unghiurilor aferente maximelor de difracție, echidistanțele corespunzătoare ale planelor reticulare și intensitățile relative (tabelul 16).

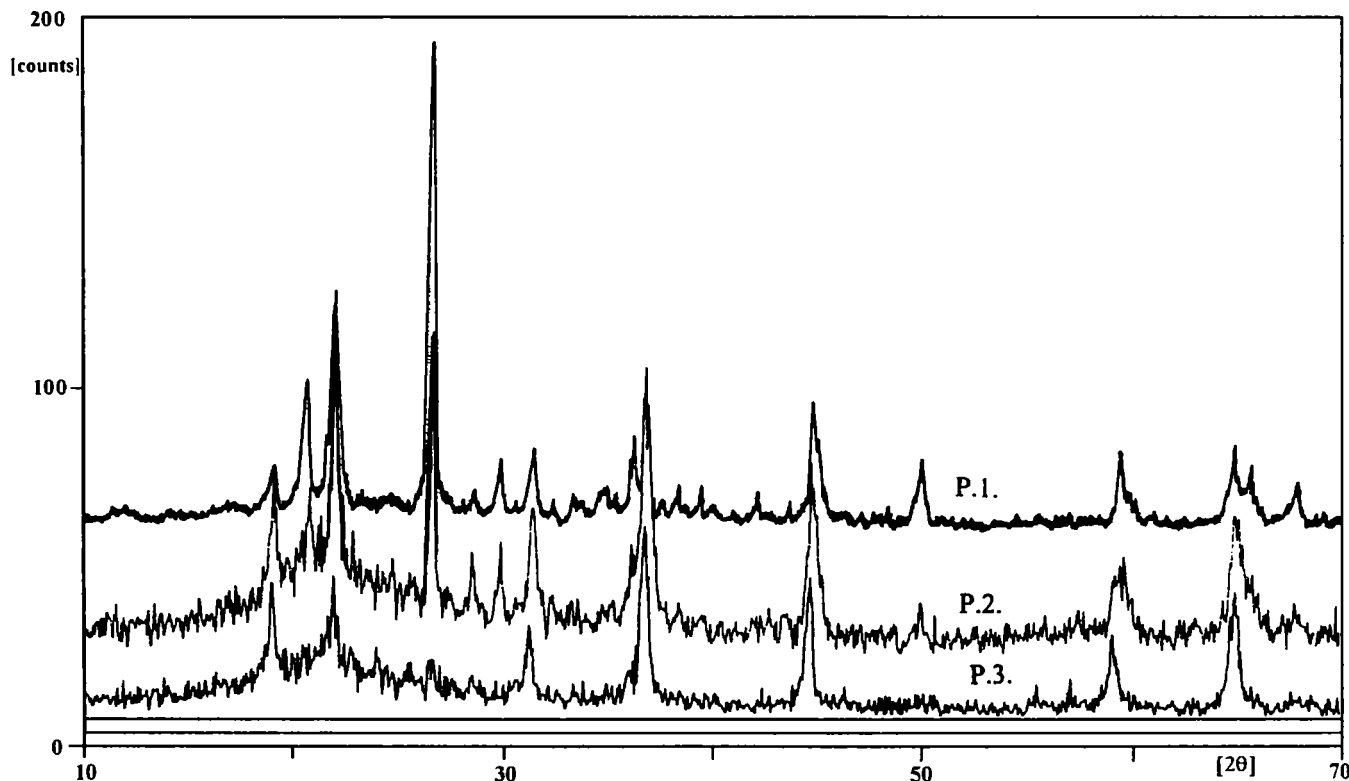


Figura 34. Spectrele de difracție RX a probelor P.1., P.2., P.3. după calcinare la 1200°C

Se observă că valorile tabelate pentru cele trei probe (P.1.-P.3.) sunt foarte apropiate între ele precum și de cele prezentate în fișa JCPDS 13-294.

În timp ce la proba P.1. maximul de difracție cu  $I_{rel.} = 100$  corespunde pentru  $d = 3,377\text{Å}$ , adică planelor reticulare (202), iar planele reticulare (112) cu  $d = 4,088\text{Å}$  corespund unei  $I_{rel.} = 23,6$ , în cazul probei P.2, maximul cu  $I_{rel.} = 100$  corespunde planelor (112), iar maximul cu  $I_{rel.} = 89,1$  corespunde planelor (202); în cazul probei P.3., maximul cu  $I_{rel.} = 100$  corespunde planelor (260).

Important de subliniat este faptul că în nici una dintre probe nu au fost semnalate alte faze (spinel, cristobalit sau mullit) așa cum se întâmplă frecvent la sinteza cordieritului prin metoda clasică.

Tabelul 16. Liniile de difracție RX ale probelor P.1., P.2., P.3.

P.1. - 1260°C			P.2. - 1260°C			P.3. - 1260°C		
Unghiul [2θ]	d[Å]	I <sub>rel.</sub> (%)	Unghiul [2θ]	d[Å]	I <sub>rel.</sub> (%)	Unghiul [2θ]	d[Å]	I <sub>rel.</sub> (%)
18,895	4,69284	5,3	18,960	4,67689	36,8	18,925	4,68546	59,7
20,580	4,31225	17,4	20,670	4,29368	34,1	21,790	4,07545	64,5
21,720	4,08843	23,6	21,775	4,07822	100,0	26,410	3,37206	15,5
26,370	3,37709	100,0	26,470	3,36456	89,1	31,100	2,87340	48,6
28,470	3,13258	1,6	28,355	3,14502	22,3	33,180	2,69787	4,5
29,670	3,00856	8,1	28,930	3,08381	0,3	36,605	2,45292	100,0
31,255	2,85951	7,7	29,665	3,00905	19,2	44,545	2,03239	72,0
33,160	2,69946	2,8	31,180	2,86621	39,6	55,240	1,66154	5,2
34,770	2,57806	4,6	34,840	2,57304	5,6	58,925	1,56612	40,5
36,030	2,49074	8,5	36,540	2,45713	76,8	64,660	1,44037	62,1
36,605	2,45292	19,8	38,260	2,35053	8,5			
38,155	2,35676	3,8	44,550	2,03217	47,0			
39,275	2,29210	3,8	49,830	1,82850	11,4			
39,900	2,25762	1,4	58,930	1,56599	18,2			
41,925	2,15314	2,3	64,645	1,44066	31,6			
43,505	2,07853	1,7	67,665	1,38352	7,3			
44,635	2,02850	15,7						
46,550	1,94941	0,8						
47,680	1,90582	1,2						
49,700	1,83298	9,3						
54,270	1,68893	1,6						
59,130	1,56117	8,1						
64,610	1,44136	8,5						
65,690	1,42025	5,6						
67,825	1,38065	4,3						

b2) Pigmenți cu conținut variabil de  $Co^{2+}$  ( P.4, P.5, P.6)

Analiza fazală prin difracție RX arată o comportare asemănătoare a acestor probe cu cea a probelor P.1-P.3 în sensul că prima fază cristalină, formată la 1100°C, este cordieritul. În figura 35 sunt prezentate spre exemplificare spectrele de difracție RX ale probei P.6. calcinată la diferite temperaturi.

În privința probelor cu conținut diferit de  $Co^{2+}$  calcinate la aceeași temperatură, de ex. 1260°C se poate observa că între ele apar doar diferențe minore, care nici nu pot fi sesizate pe spectrele de difracție RX (figura 36) ci numai prin valorile tabelate ale echidistanțelor planelor reticulare și intensitățile relative corespunzătoare (tab. 17). Se remarcă faptul că în toate probele cu conținut de  $Co^{2+}$ , maximul de difracție cu  $I_{rel.} = 100$  corespunde aceleiași familii de plane reticulare (202).

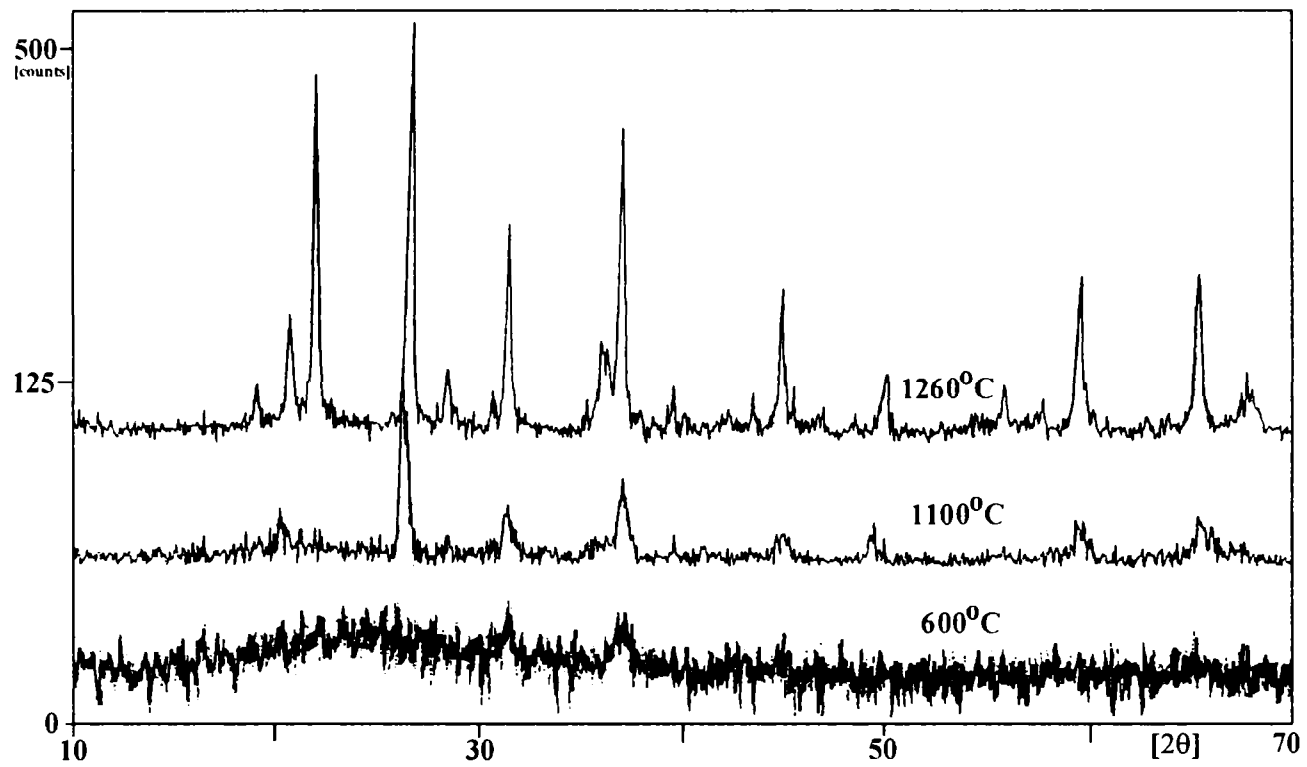


Figura 35. Spectrele de difracție RX ale probei P.6. calcinată la diferite temperaturi

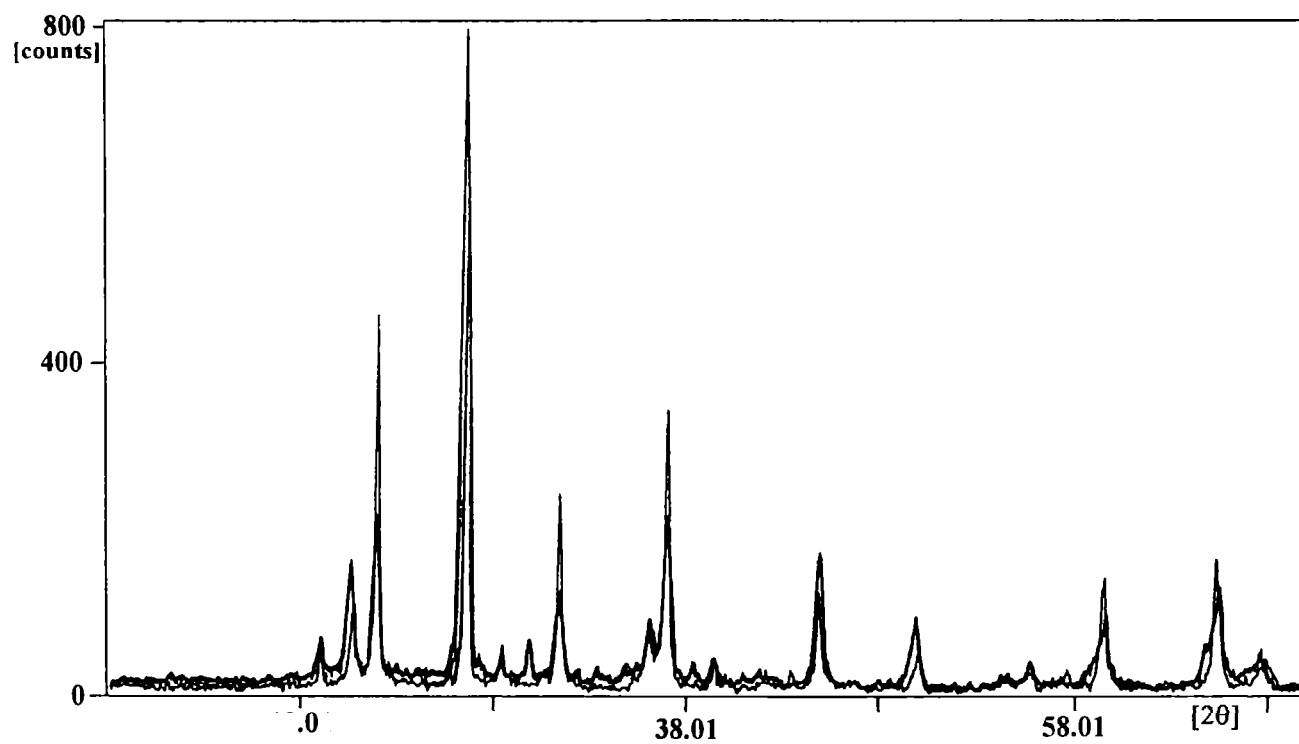


Figura 36. Spectrele de difracție RX a probelor P.4-P.6. după calcinare la  $1260^{\circ}\text{C}$

Aceste constatări conduc la concluzia că prin substituția parțială a  $\text{Mg}^{2+}$  cu  $\text{Co}^{2+}$  se produc modificări

structurale mai puțin însemnate decât în cazul substituției  $\text{Al}^{3+}$  cu  $\text{Cr}^{3+}$ .

Tabelul 17. Liniile de difracție RX ale probelor P.4. și P.6

P. 4. - 1260°C			P. 6. - 1260°C		
Unghiul [2θ]	d[Å]	I <sub>rel.</sub> (%)	Unghiul [2θ]	d[Å]	I <sub>rel.</sub> (%)
11,335	7,80009	0,8	18,995	4,66836	5,3
16,285	5,43861	0,7	20,715	4,28445	16,8
19,005	4,66592	6,1	21,860	4,06256	74,1
20,560	4,31640	19,6	25,615	3,47489	2,4
21,845	4,06531	24,8	26,520	3,35833	100,0
26,420	3,37081	100,0	28,305	3,15046	7,8
27,140	3,28300	2,5	30,545	2,92434	2,7
28,325	3,14829	2,7	31,230	2,86174	35,8
29,745	3,00114	5,6	35,165	2,55000	4,0
31,310	2,85461	13,6	35,870	2,50148	11,6
32,270	2,77185	1,2	36,830	2,43845	58,1
33,265	2,69117	1,8	37,830	2,37626	1,9
34,690	2,58382	2,2	39,405	2,28483	6,0
35,920	2,49811	8,2	42,115	2,14386	3,1
36,550	2,45648	14,7	43,355	2,08538	4,4
36,936	2,43176	19,6	44,805	2,02120	21,4
38,265	2,35024	2,0	46,695	1,94370	1,4
39,300	2,29069	3,4	48,425	1,87822	1,8
41,800	2,15929	2,5	49,910	1,82576	9,0
42,390	2,13059	0,9	52,590	1,73885	1,5
44,825	2,02034	19,3	54,415	1,68477	1,6
46,580	1,94823	0,8	55,600	1,65163	6,2
47,830	1,90019	0,9	57,485	1,60187	3,4
49,715	1,83246	9,2	59,340	1,55615	21,1
54,405	1,68505	1,3	62,765	1,47922	1,0
55,585	1,65204	1,7	65,170	1,43032	25,4
59,435	1,55389	8,4	67,640	1,38397	4,2
64,640	1,44076	5,9			
65,225	1,42925	14,4			
67,745	1,38208	4,1			

Comportarea probelor în timpul tratamentului termic s-a urmărit și prin analize termice (TG, ATD, DTG). În figura 37 este prezentată derivatograma probei P.0. Pierderea totală de masă este 52% și se desfășoară aproape integral sub 600°C.

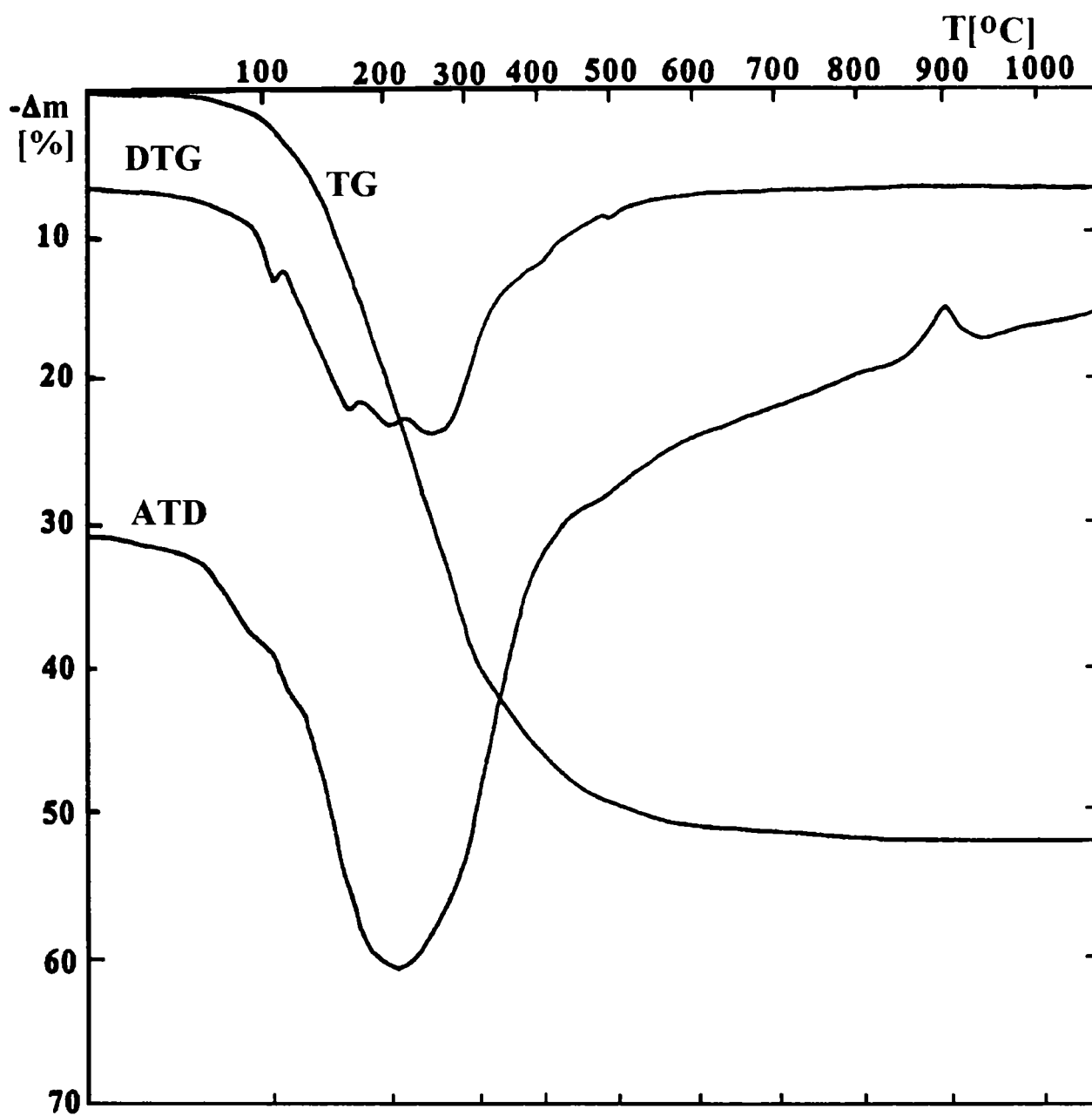


Figura 37. Curbele ATD, DTG și TG ale probei P.0.

Această pierdere este atribuită solventului organic care se mai află în gel, apei și descompunerii azotaților. La 600°C și la 900°C s-a dovedit prin difracție RX că proba este amorfă, în timp ce la 1100°C în probă este prezent cordieritul. În acest context efectul exoterm de la aproximativ 910°C, fără pierdere de masă, trebuie atribuit formării cordieritului.

Caracterizarea colorimetrică a pigmentilor obținuți prin substituția parțială a  $\text{Al}^{3+}$  cu  $\text{Cr}^{3+}$  respectiv a  $\text{Mg}^{2+}$  cu  $\text{Co}^{2+}$  s-a făcut prin spectrofotometrie de reflexie difuză. Spectrele de reflexie difuză ale probelor P.3. și P.6. sunt prezentate în figura 38.



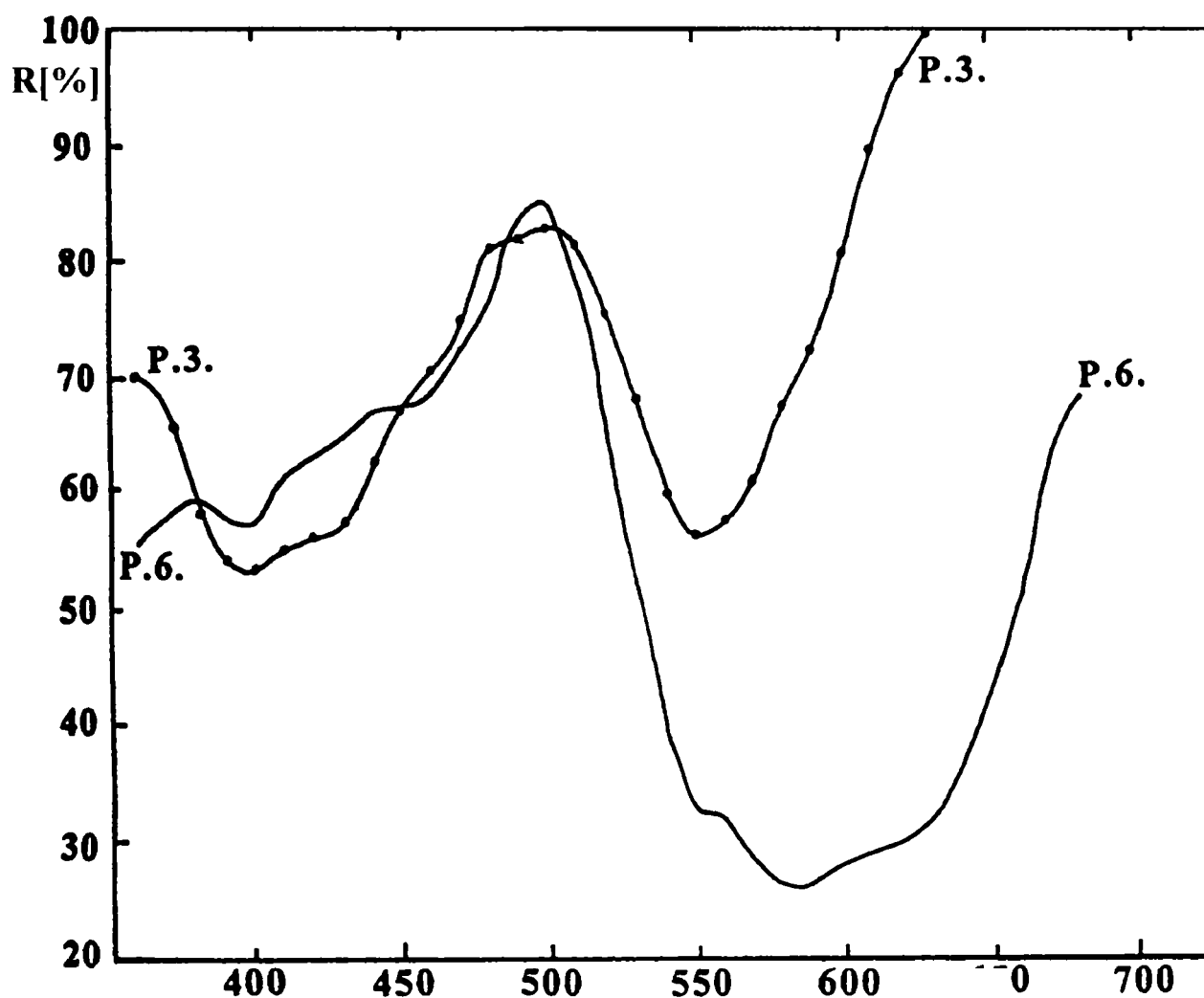


Figura 38. Spectrele de reflexie difuză ale probelor P.3. și P.6.

în cazul probei P.3 în care  $\text{Al}^{3+}$  a fost parțial substituit cu  $\text{Cr}^{3+}$  (de culoare roz-pal), curba de reflexie difuză este cea specifică pentru  $\text{Cr}^{3+}$  hexacoordinat (cu două benzi de absorbție: la 400 nm respectiv 550 nm).

în cazul probei P.6 în care  $\text{Mg}^{2+}$  a fost parțial substituit cu  $\text{Co}^{2+}$  (de culoare albastră) curba de reflexie difuză este cea specifică pentru  $\text{Co}^{2+}$  tetracoordinat (bandă largă de absorbție între 530 și 640 nm).

#### III.5.4. Concluzii

- metoda clasică bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , gel de silice precum și o sursă de ioni cromofori doriți, impune temperaturi ridicate (peste  $1300^\circ\text{C}$ ) pentru formarea cordieritului. Chiar și în aceste condiții însă rezultatele obținute privind includerea ionului cromofor  $\text{Cr}^{3+}$  în rețeaua cordieritului sunt nesatisfăcătoare;

- utilizarea metodei precursorilor hidrosilicatici, cu realizarea reacției de precipitare în prezența  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aflat în suspensie asigură o reducere importantă a temperaturii de formare a cordieritului (începând de la  $1100^\circ\text{C}$ ). Asimilarea ionului cromofor  $\text{Cr}^{3+}$  în rețeaua cristalină a cordieritului și dezvoltarea culorii roz specifice impune însă o temperatură de calcinare mai mare, în jur de  $1300^\circ\text{C}$ ;
- prin calcinarea gelului de silice cu conținut de  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Al}^{3+}$  (în raport molar  $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 2:2:5$ ) la temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  timp de 1 oră, se formează cordieritul, modificarea  $\mu$ . Formarea  $\mu\text{-M}_2\text{A}_2\text{S}_5$  nu este precedată de apariția altor compuși oxidici binari sau ternari (spinel, silicați de magneziu, mullit);
- prin substituția parțială a  $\text{Al}^{3+}$  cu  $\text{Cr}^{3+}$  respectiv a  $\text{Mg}^{2+}$  cu  $\text{Co}^{2+}$  din compoziția corespunzătoare cordieritului, la aceeași temperatură de calcinare,  $1100^\circ\text{C}$ , se formează modificarea  $\beta\text{-M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ . Aceste substituții sunt însoțite de modificări structurale minore în cazul  $\text{Co}^{2+}$  și mai însemnate în cazul  $\text{Cr}^{3+}$ .
- metoda sol-gel utilizată permite obținerea unor pigmenți roz-pal (cu conținut de  $\text{Cr}^{3+}$ ) respectiv albaștri (cu conținut de  $\text{Co}^{2+}$ ), cu structură de cordierit, la temperaturi cu circa  $250^\circ\text{C}$  mai scăzute decât prin metoda clasică.

### III.6. OBȚINEREA PIGMENȚILOR CERAMICI ÎN SISTEMUL CoO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### III.6.1. Considerații generale

Sunt cunoscuți și destul de larg utilizați în industria silicaților pigmenții cu conținut de cobalt, în sistemele CoO-SiO<sub>2</sub> și CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. În sistemul CoO-SiO<sub>2</sub> există un singur compus stabil la presiune normală - ortosilicatul de cobalt (2CoO·SiO<sub>2</sub>), care prezintă culoare roz [137,138].

Culoarea pigmenților din sistemul CoO-SiO<sub>2</sub> variază însă între roz și albastru, în funcție de compoziția acestora, respectiv după cum ei sunt formați numai din ortosilicat de cobalt sau din ortosilicat alături de oxid de cobalt în exces.

În sistemul CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, compusul binar care se formează este spinelul de cobalt (CoO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Acesta stă la baza unei game largi de pigmenți spinelici care rezultă prin substituția parțială atât a Co<sup>2+</sup> cât și a Al<sup>3+</sup> [12,139].

În mod curent atât pigmenții pe bază de silicat de cobalt cât și cei pe bază de spinel de cobalt se obțin prin calcinarea la temperaturi de 1150-1300°C a unor amestecuri oxidice corespunzătoare. Temperatura necesară sintezei și durata de calcinare sunt dependente de reactivitatea materiilor prime, finețea de măcinare și omogenitatea amestecului, precum și de mineralizatorii utilizați.

În cazul sistemului CoO-SiO<sub>2</sub>, ca și în alte sisteme cu SiO<sub>2</sub>, sporul de reactivitate al amestecului de materii prime, care se poate obține prin utilizarea unor forme reactive de silice (cum sunt gelurile de silice ultrafine) este limitat. Explicația constă în faptul că începând de la 900°C, când viteza reacției cu CoO sau alt oxid metalic este încă redusă, are loc în paralel procesul de cristalizare a SiO<sub>2</sub> cu formare de cristobalit, ceea ce înseamnă în mod implicit o inertizare a acestuia [106,111].

Scopul determinărilor experimentale a constatat în utilizarea metodei precursorilor hidrosilicatici pentru reducerea temperaturii de sinteză a pigmenților în sistemele CoO-SiO<sub>2</sub> și CoO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, precum și urmărirea variației culorii acestor pigmenți în funcție de compoziție.

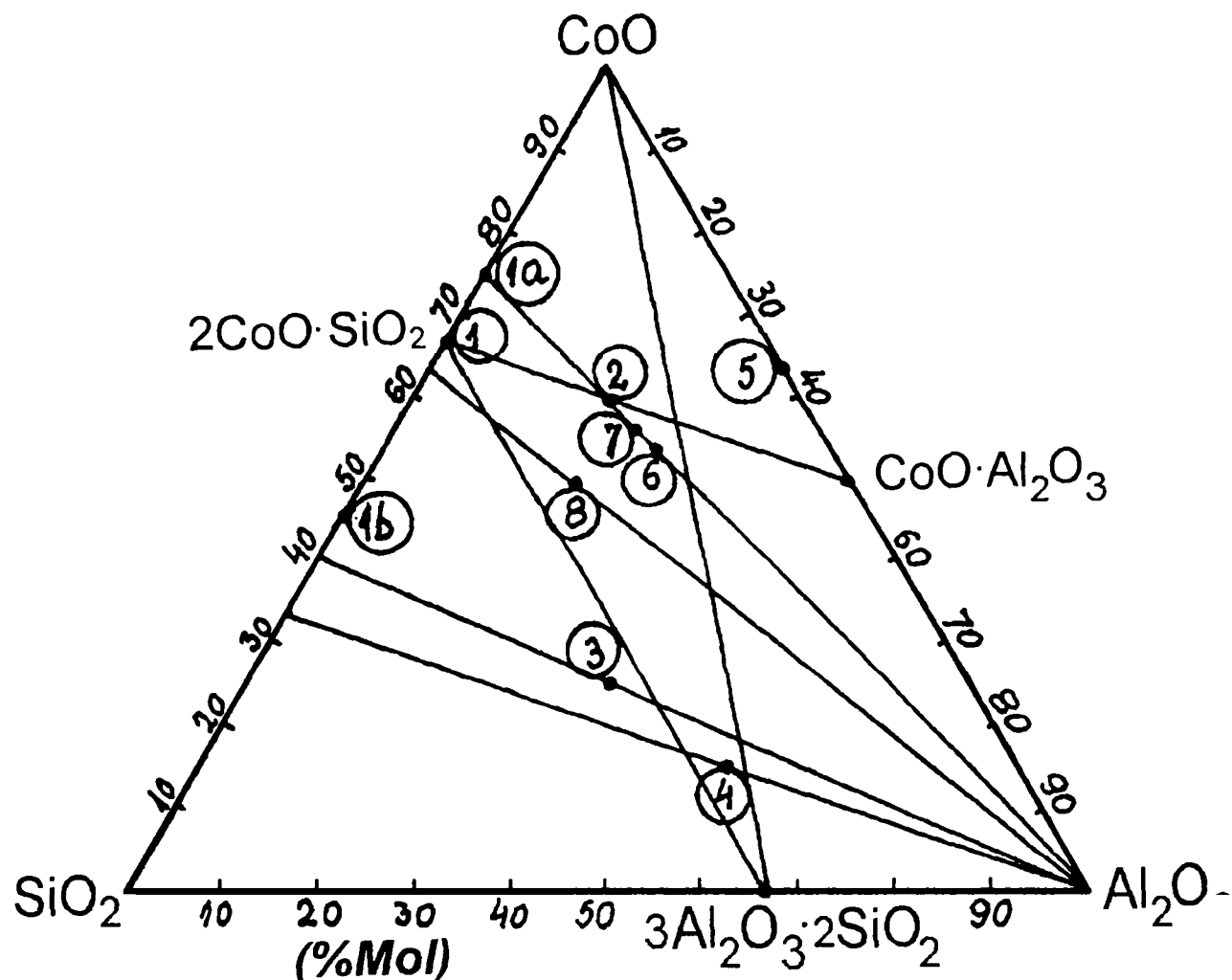


Figura 39. Poziția amestecurilor studiate în diagrama CoO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### III.6.2. Modul de lucru

Materiile prime utilizate au fost: alumină calcinată (ALOR - Oradea), gel de silice cu 96% SiO<sub>2</sub> (Reahim-Leningrad) și oxid de cobalt cu 71%Co (Carlo Erba).

După dozare, amestecul de oxizi s-a supus omogenizării umede în moara cu bile, uscării și brichetării. Ca liant pentru brichetare s-a folosit alcool polivinilic (soluție 10%), adăugat în proporție de 6%. Calcinarea brichetelor s-a realizat în cuptor cu bare de SiC, la temperatura de 1150°C, cu palier de 30 minute, după care au fost supuse răcirii rapide prin scufundare în apă. După măcinare, spălare și uscare pigmenții au fost supuși analizei fazele prin difracție RX, studiului colorimetric prin reflexie difuză și testării în colorarea unor emailuri de acoperire pentru obiecte de menaj.

S-au utilizat două metode de obținere a pigmenților:

a. Pornind de la amestecuri oxidice (CoO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) care au fost supuse omogenizării umede, uscării și apoi calcinării;

**b.** Pornind de la reacții de precipitare care au loc la aducerea în contact a soluției unei săruri de cobalt cu o soluție de silicat de sodiu, respectiv aluminat de sodiu.

Metoda precursorilor hidrosilicatici **b)** a fost utilizată pentru realizarea unora dintre compozițiile studiate și prin metoda **a)**. În esență varianta **b)** se caracterizează prin faptul că se pornește de la compuși solubili. Astfel  $\text{SiO}_2$  se introduce sub formă de silicat de sodiu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sub formă de aluminat de sodiu, iar  $\text{CoO}$  sub formă de azotat de cobalt. S-a utilizat silicatul de sodiu industrial, tipul SD (Ocna Mureș), cu următoarele caracteristici:  $\rho = 1420 \text{ g/l}$ ;  $\text{SiO}_2 = 29,76\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 9,92\%$ ; modul ( $m$ ) = 3.

Tabelul 18. Compozițiile studiate și rezultatele obținute

Nr. crt.	Raport molar			După ardere la $1150^\circ\text{C}$	
	CoO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Culoarea	Compoziția fazală
1.	2	1	-	roz	$2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$
1a.	2,5	1	-	roz-liliachiu	$2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2, \text{Co}_3\text{O}_4$
1b.	0,8	1	-	roz deschis	$2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2,$ $\alpha$ -cristobalit
2.	3	1	1	albastru-verzui	spinel, $2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$ $\alpha$ -cristobalit
3.	2	3	3	albastru intens	spinel $\alpha$ -cristobalit
4.	1	2	4	albastru deschis	spinel $\alpha$ -cristobalit
5.	1,75	-	1	verde-albăstrui	spinel
6.	3	1	1,50	albastru-verzui	spinel $\alpha$ -cristobalit $2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$
7.	2,5	1	1	albastru-verzui	spinel $\alpha$ -cristobalit $2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$
8.	2,27	1,33	1	albastru-verzui	spinel $\alpha$ -cristobalit

Precipitatul rezultat s-a separat prin filtrare, s-a spălat și apoi s-a supus uscării și arderii. Pe această cale s-a urmărit reducerea temperaturii de sinteză a pigmentilor pe baza realizării unui contact intim între reactanți, precum și a prezenței acestora în amestecul de reacție sub o formă cu reactivitate maximă [99-103,140,141].

Metoda a) s-a utilizat pentru urmărirea variației culorii pigmentilor în funcție de compoziția acestora. Compozițiile studiate sunt prezentate în tabelul 18 și de asemenea sunt localizate în figura 39.

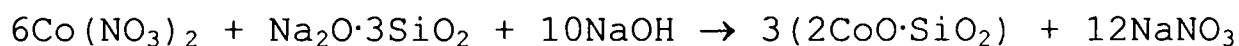
Aluminatul de sodiu utilizat reprezintă intermediarul din tehnologia de obținere a aluminei prin procedeul Bayer (ALOR - Oradea), având următoarele caracteristici:  $\text{Na}_2\text{O} = 139 \text{ g/l}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 130,6 \text{ g/l}$ ;  $\alpha_K = 1,75$ .

În vederea realizării amestecurilor cu stoechiometria dorită într-o primă etapă s-a realizat corecția de modul a silicatulului de sodiu prin adaos de NaOH în proporția corespunzătoare (tabelul 19).

Tabelul 19. Compozițiile studiate și rezultatele obținute

Nr. crt.	Raportul molar al amestecului de materii prime			După ardere la 1000°C	
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	NaOH	Culoarea	Compoziția fazală
1	2	0,33	3,33	roz	$2\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$
1a	2,5	0,33	4,33	roz-liliachiu	$2\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$
1b	0,8	0,33	0,93	roz deschis	$2\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$ $\alpha$ -cristobalit

Dozarea amestecului de materii prime s-a realizat pornind de la reacția presupusă între silicatul de sodiu și azotatul de cobalt, care spre exemplu pentru proba 1 este următoarea:

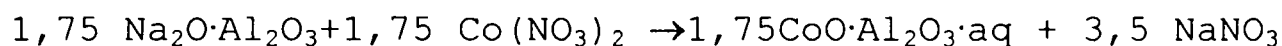


Hidroxidul de sodiu necesar s-a adăugat în prealabil la silicatul de sodiu cu modul  $m = 3$  iar după dizolvarea completă s-a trecut la reacția de precipitare prin adăugarea treptată sub agitare continuă a soluției de azotat de cobalt peste soluția de silicat de sodiu.

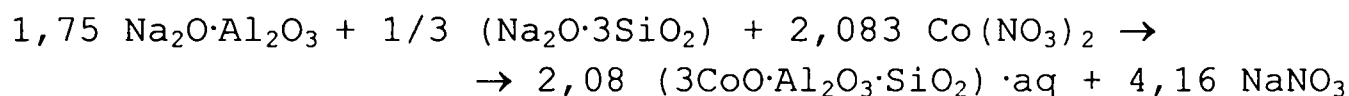
În cazul probelor ce conțin și  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , s-a procedat la adăugarea concomitentă a soluției de silicat de sodiu și azotat de cobalt peste soluția de aluminat de sodiu. Se impune precizarea că în aceste amestecuri cantitatea de azotat de cobalt necesară, respectiv conținutul de CoO din amestecul final rezultat este impusă de cantitatea de oxid de sodiu introdusă de  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  împreună cu cea introdusă de aluminatul de sodiu. Întrucât aluminatul de sodiu are un conținut ridicat de  $\text{Na}_2\text{O}$  (raportul  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,75$ ), pe această cale se pot obține doar amestecuri bogate în CoO.

Amestecurile 5,6 și 7, din tabelul 20, prezintă un conținut de CoO impus de cantitatea de SiO<sub>2</sub> și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> introduse sub formă de silicat, respectiv aluminat de sodiu. De exemplu:

- în amestecul 5 compoziția aluminatului utilizat (1,75 Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) impune raportul CoO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> =1,75:1



- în amestecul 7 raportul molar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> = 1:1 impune 1,75+1/3=2,083 moli Na<sub>2</sub>O deci și 2,083 moli CoO.



Tabelul 20. Compozițiile studiate și rezultatele obținute

Nr crt.	Raportul molar al amestecului de materii prime			După ardere la 1000°C	
	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O·3SiO <sub>2</sub>	1,75Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Culoarea	Compoziția fazală
5.	1,75	-	1	verde-albăstrui	spinel
6.	3	0,33	1,5	albastru-verzui	spinel α-cristobalit 2CoO·SiO <sub>2</sub>
7.	2,083	0,33	1	albastru-verzui	spinel α-cristobalit 2CoO·SiO <sub>2</sub>
M.	0,72	0,66	3	albastru deschis	spinel α-cristobalit α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Pentru realizarea unor amestecuri cu conținut mai redus de CoO se impune eventual introducerea oxidului de aluminiu sub formă de alumină calcinată așa cum s-a procedat în amestecul notat M (tabelul 20).

După realizarea reacției de precipitare, suspensia obținută a fost încălzită la 50-60°C temperatură la care s-a menținut 30 de minute și apoi s-a trecut la separarea precipitatului prin filtrare, spălare, uscare, brichetare și apoi calcinare la 1000°C.

Pigmenții obținuți au fost supuși studiului colorimetric prin reflexie difuză, analizei fazale și testării în colorarea unor emailuri de acoperire pentru obiecte de menaj.

### III.6.3. Rezultate și discuții

În cazul pigmentilor obținuți prin metoda a), culoarea acestora variază în funcție de compoziție,

astfel: - de la roz în cazul probei 1 în care singura fază decelabilă RX este ortosilicatul de cobalt, la roz deschis pentru proba 1b în care alături de  $2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$  este prezent și  $\alpha$ -cristobalitul, respectiv spre roz-liliachiu în cazul probei 1a, în care alături de ortosilicatul de cobalt este prezentă și faza spinelică  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

- pentru probele cu conținut de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , analiza fazală RX a pus în evidență numai faza spinelică în 5, faza spinelică alături de ortosilicat de cobalt și  $\alpha$ -cristobalit în probele 2,6 și 7, iar în probele 3,4 și 8, faza spinelică și  $\alpha$ -cristobalit. Culoarea acestor pigmenți variază de la verde-albăstrui în cazul probei 5, la albastru-verzui în cazul probelor 2,6,7 și 8, respectiv culoarea albastră în cazul probelor 3 și 4. Această variație a culorii cu tentă verzuie în compozițiile cu raport molar  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ , respectiv culoare albastru deschis în probele 3 și 4 care au raportul  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ , asociată cu compoziția fazală a probelor constând doar în faza spinelică și  $\alpha$ -cristobalit, ne îndreptățesc să afirmăm că prezența tentei verzui este determinată de formarea unei faze spinelice de tipul  $\text{Co}_3\text{O}_4$  respectiv a unei soluții solide spinelice  $\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3\text{-CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ortosilicatul de cobalt este pus în evidență doar în amestecurile bogate în CoO (2,6 și 7), ceea ce înseamnă că prezența  $\text{Al}_2\text{O}_3$  în amestecuri favorizează formarea fazei spinelice de forma unei soluții solide și implicit o parte din  $\text{SiO}_2$  rămâne nelegat, sub formă de  $\alpha$ -cristobalit.

Afirmațiile făcute privind variația culorii pigmenților sunt susținute de curbele de reflexie difuză, prezentate în figura 40.

Alura curbelor de reflexie ale pigmenților 1, 1a și 1b, ne permit să facem afirmația că în aceste probe este prezent atât Co tetracoordinat care determină culoarea albastră cât și Co hexacoordinat care determină colorația roz dar în proporții variabile.

Întrucât ambele tipuri de coordinație ale Co determină absorbția luminii în domeniul 460-660 nm, este greu de apreciat raportul între cele două forme de coordinație. Se poate afirma însă că în cazul probei 1b maximele de absorbție de la aproximativ 520,570 și 640nm (specifice Co tetracoordinat) sunt mai puțin nuanțate decât în cazul celorlalte probe, ceea ce se explică prin suprapunerea peste ele a unui maxim larg de absorbție specific Co hexacoordinat, proba având și nuanța cea mai roz.



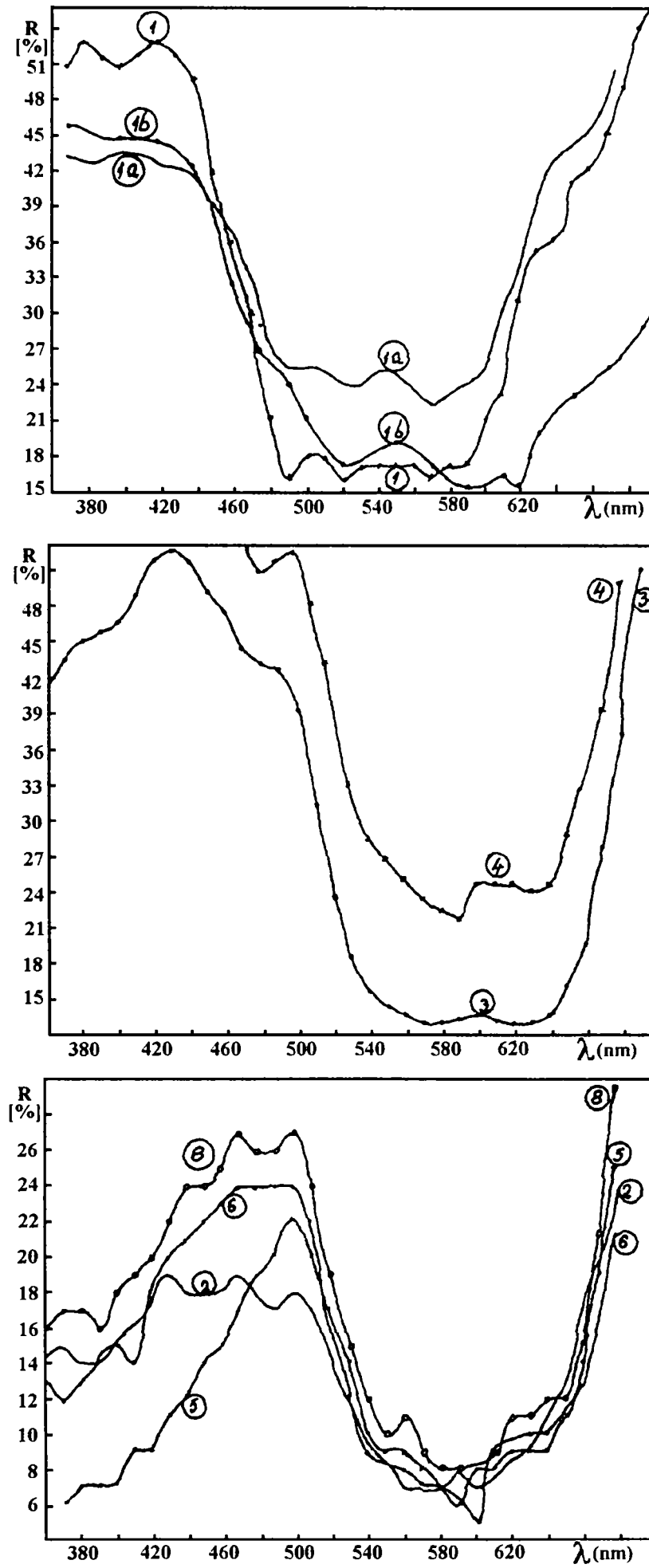


Fig.40 Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor obținuți.

În cazul pigmentilor cu raport molar  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ , care prezintă nuanțe verzui, curbele de reflexie prezintă un domeniu de absorbție mai îngust (520-650 nm) și deplasat spre lungimi de undă mai mari și în plus, în domeniul lungimilor de undă sub 440 nm absorbția este mai ridicată decât în cazul probei 1.

În cazul pigmentilor obținuți prin metoda b), (tabelele 16 și 17) culorile și compoziția fazală sunt similare cu cele ale pigmentilor corespunzători obținuți prin metoda a). Aceste rezultate confirmă faptul că prin utilizarea metodei bazată pe reacții de precipitare temperatura de sinteză a pigmentilor se poate reduce cu aproximativ  $150^\circ\text{C}$  în raport cu metoda clasică.

Trebuie precizat că în nici una din probe, indiferent de metoda de sinteză nu s-a format mullitul, ceea ce se explică prin temperatura joasă de calcinare.

Utilizarea pigmentilor obținuți pentru colorarea unor emailuri de acoperire a arătat o comportare foarte bună a acestora permițând obținerea unei palete de culori variind de la nuanțe de albastru-liliachiu în cazul utilizării pigmentului 1, la nuanțe de albastru, cu tentă verzuie în cazul pigmentilor 5,2,6,7 și 8, respectiv nuanțe de albastru deschis în cazul pigmentilor 3 și 4. Se impune mențiunea că în cazul emailului obținut cu pigmentul 1, culoarea prezintă un viraj de la rozul pigmentului înspre albastru liliachiu la email, iar în cazul emailului obținut cu pigmentul 5 se constată un viraj de la nuanța verde a pigmentului la culoarea albastră a emailului.

#### III.6.4. Concluzii.

- În sistemul  $\text{CoO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  se poate obține o gamă largă de pigmenți, de culori variind de la roz la albastru-verzui și până la albastru deschis, în funcție de compoziția acestora.

- Prin utilizarea **metodei precursorilor hidrosilicatici**, bazată pe reacții de precipitare pornind de la silicat de sodiu, aluminat de sodiu și o sare de cobalt, se poate obține reducerea temperaturii de sinteză a pigmentilor cu  $150^\circ\text{C}$ .

- Pigmenții realizați se comportă foarte bine în colorarea unor emailuri de acoperire pentru obiecte de menaj.

### **III.7. Obținerea pigmentilor ceramici în sistemele MeO-CuO-SiO<sub>2</sub> (Me =Ca, Ba)**

#### **III.7.1. Obținerea pigmentilor ceramici în sistemul CaO-CuO-SiO<sub>2</sub>**

##### **III.7.1.1. Considerații generale**

Datele din literatură asupra sistemului ternar CaO-CuO-SiO<sub>2</sub> semnaleză existența în acest sistem a unui singur compus ternar cu formula CaO · CuO · 4SiO<sub>2</sub>, silicatul respectiv fiind obținut pe calea sinterizării unui amestec de oxizi la 1000°C [142]. Compusul CaO · CuO · 4SiO<sub>2</sub> conține ionii Cu(II) într-o înconjurare planară tetracoordinată [143,144].

Pigmentul pe bază de CaO · CuO · 4SiO<sub>2</sub> este cunoscut sub denumirea de "Egyptian Blue" sau albastru egiptean, denumire ce reflectă culoarea albastru deschis a acestuia.

În general datele existente din literatură oferă puține informații asupra metodelor de obținere a acestui compus, informațiile referindu-se mai ales la studiul compusului din punct de vedere structural și cristalografic.

##### **III.7.1.2. Determinări experimentale**

În scopul obținerii compusului CaO · CuO · 4SiO<sub>2</sub> precum și a pigmentilor s-au utilizat două metode de sinteză:

a. metoda clasică a calcinării amestecului oxizilor respectivi;

b. metoda precursorilor hidrosilicatici obținuți prin aducerea în contact a unor soluții ale sărurilor de calciu și cupru cu o soluție de silicat de sodiu.

Am urmărit un studiu comparativ al celor două metode, utilizând pentru aceasta probe cu aceleași rapoarte molare ale celor 3 oxizi dar preparate diferit. Rețetele studiate sunt prezentate în tabelul 21., notațiile "a" și "b" referindu-se la metoda de preparare.

Materiile prime utilizate pentru prepararea rețetelor au fost:

-pentru metoda a): CaO tehnic, CuO p.a. și gel de silice (96% SiO<sub>2</sub>),

Tabelul 21. Compozițiile probelor sintetizate

Nr. probei	Raportul molar		
	CaO	CuO	SiO <sub>2</sub>
1a, 1b	1	1	6
2a, 2b	1	1	4
3a, 3b	1	0,75	4
4a, 4b	1	0,5	4

-pentru metoda b): Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O p.a. (Reactivul București)  
Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O p.a. (Reactivul București), sticlă solubilă tip SD (Ocna Mureș) cu m<sub>Si</sub> = 3 și hidroxid de sodiu p.a. (Reactivul București) pentru corecția modulului de silice.

Prin metoda clasică materiile prime au fost dozate, omogenizate umed în moara cu bile uscate mojarate și apoi supuse calcinării în vrac (în creuzete de porțelan) la diverse temperaturi.

Prin metoda precursorilor hidrosilicatici materiile prime au fost dozate, apoi soluția conținând silicat de sodiu s-a adăugat treptat și sub agitare continuă peste soluția conținând azotat de calciu și azotat de cupru. În cazul probelor 2b, 3b și 4b s-a efectuat în prealabil corecția de modul a silicatului de sodiu la 2 (m<sub>Si</sub>=2) (la proba 2b); 1,75 (la proba 3b); respectiv 1,5 (la proba 4b), prin adăugare de hidroxid de sodiu peste soluția de silicat.

Reacția de precipitare are loc practic instantaneu rezultând un precipitat de culoare albastru închis. Suspensia obținută a fost încălzită la 70-80°C după care s-a separat precipitatul prin filtrare sub vid urmată de spălare cu apă fierbinte în două etape. Precipitatul a fost uscat în etuvă la 105°C și apoi supus calcinării în cuptor electric la diferite temperaturi, în paralel cu amestecurile preparate prin metoda clasică.

Probele s-au supus calcinării la temperatura de 900°C cu palier de 30 min. Pornind de la rezultatele obținute s-a trecut la o a doua etapă, în care probele 3a și 3b au fost supuse calcinării la temperaturi diferite între 750°C și 1200°C, cu palier de 30 min. După calcinare probele au

fost supuse analizei fazale prin difracție RX și studiului spectrofotometric al culorii.

### III.7.1.3. Rezultate obținute și discuții

Rezultatele obținute în prima etapă de determinare sunt prezentate în tabelul nr. 22.

Tabelul 22. Culoarea probelor după calcinare la 900°C

Nr. probei	Temperatura (°C)	Durata palierului la temp. maximă (min)	Culoarea
1a	900	30	negru
1b	900	30	gri
2a	900	30	gri - cenușiu
2b	900	30	gri - închis
3a	900	30	cenușiu
3b	900	30	albastru - deschis
4a	900	30	cenușiu
4b	900	30	albastru - deschis

Culoarea probelor după calcinare, precum și analiza fazală prin difracție RX au arătat că tetrasilicatul de calciu și cupru,  $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$  s-a format numai în probele obținute prin metoda "b" nefiind pus în evidență în nici una din probele obținute prin metoda "a".

Chiar și în probele obținute prin metoda "b" culoarea gri se explică prin existența unor mici cantități de  $\text{CuO}$  nereacționat care produce o alterare a culorii albastre specifice compusului  $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$ . Probele 3a și 3b caracterizate printr-un deficit de  $\text{CuO}$  în raport cu stoechiometria compusului purtător al culorii albastre, asigură obținerea unui pigment de culoare albastru deschis plăcută. Culoarea probei 3b este mai intensă decât a probei 4b, întrucât în prima, tetrasilicatul de calciu și cupru se află în proporție mai mare.

Pornind de la aceste rezultate s-a trecut la urmărirea influenței temperaturii de calcinare asupra

compoziției fazale și a culorii probelor. În acest s-au utilizat în paralel probele 3a și 3b.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 23.

Tabelul 23. Culoarea probelor calcinate la diferite temperaturi

Nr. probei	Temperatura de calcinare (°C) palier 30 min.	Culoarea
3a	750	negru
	800	negru
	850	cenușiu
	900	cenușiu
	1000	negru - gri
	1100	gri - verzui
	1200	verde închis
3b	750	negru
	800	gri - albastrui
	850	albastru deschis
	900	albastru
	1000	albastru închis
	1100	verde închis
	1200	negru

Probele sintetizate au fost supuse analizei fazale prin metoda difracției RX.

Analiza fazală a pus în evidență compusul  $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$  în proba 3b calcinată la 800, 850, 900°C. În figura 41 este prezentat spectrul de difracție RX al probei 3b calcinată la 900°C.

Începând de la 1000°C are loc descompunerea tetrasilicatulului de calciu și cupru, cu formarea de CuO care determină o alterare a culorii albastre a probei.

De remarcat este faptul că în probele obținute prin metoda clasică - "a" nu s-a pus în evidență compusul ternar la nici una din temperaturile de calcinare, cuprinse între 750-1200°C. La temperaturi peste 1200°C este și mai puțin de așteptat să se formeze acest compus ținând cont că peste 1000°C el începe să se descompună chiar și în probele "b".

Rezultatele obținute arată că metoda "b" permite obținerea unui pigment albastru pe bază de  $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$ , prin calcinare la temperaturi între 800-900°C, fapt care se datorează reactivității ridicate a precipitatului obținut prin metoda "b" ce asigură formarea compusului

$\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$  la temperaturi sub  $900^\circ\text{C}$ , în timp ce prin metoda "a" compusul în cauză nu se formează în cantitate decelabilă la temperaturi sub  $900^\circ\text{C}$ , iar peste  $1000^\circ\text{C}$  el se descompune, ceea ce echivalează practic cu imposibilitatea obținerii unui pigment albastru pe bază de tetrasilicat de calciu și cupru prin metoda "a".

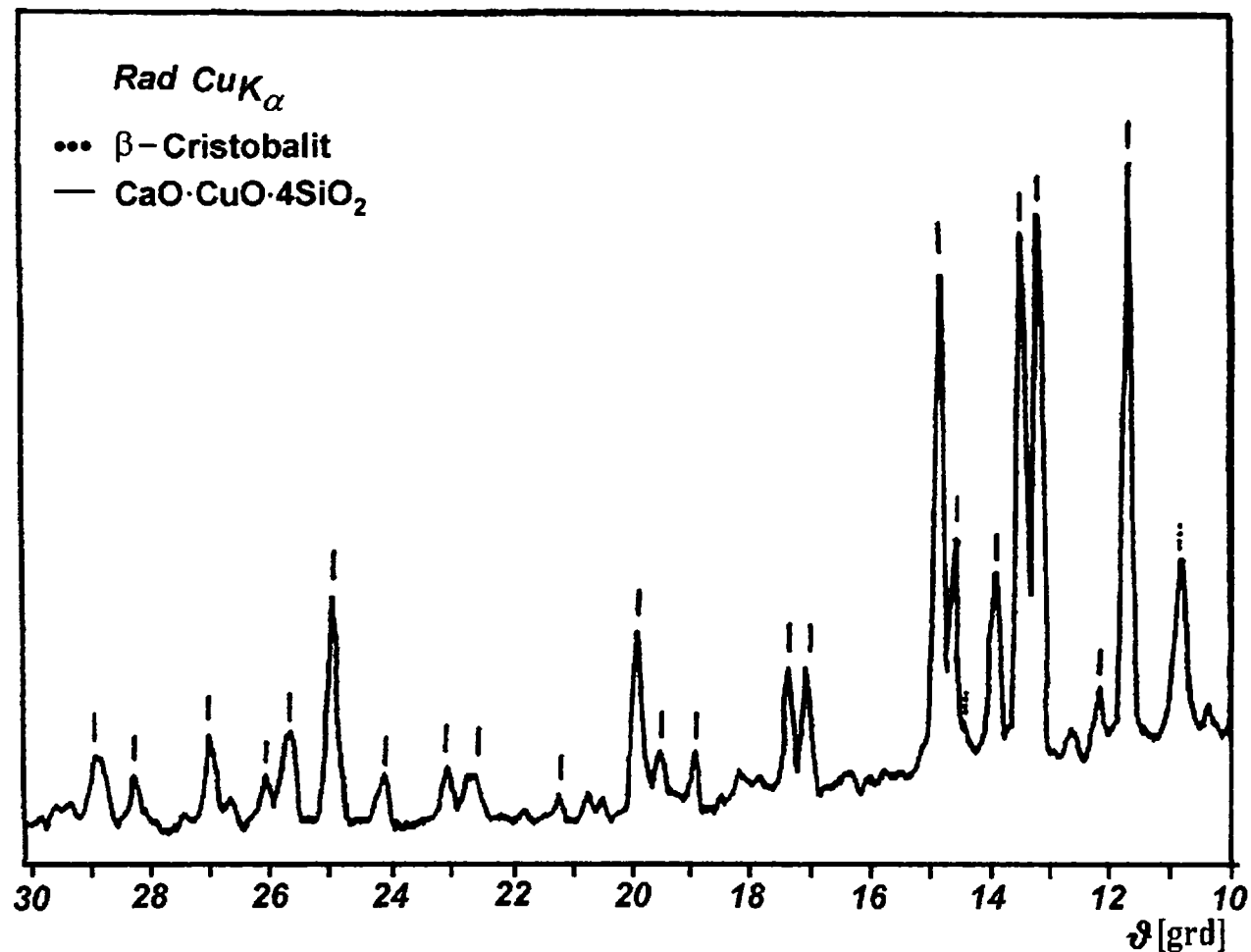


Figura 41. Spectrul de difracție RX al probei 3b calcinată la  $900^\circ\text{C}$

Formarea compusului  $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$  în proba 3b a fost urmărită și prin analiza derivatografică (figura 42).

Pe curba ATD se observă un prim efect endoterm, însoțit de pierdere de masă, între  $100-150^\circ\text{C}$  pe care îl atribuim îndepărtării apei gelice din precipitat. Urmează apoi o pierdere treptată de masă, până la aproximativ  $750^\circ\text{C}$ . În intervalul  $780-850^\circ\text{C}$  este evidențiat clar un proces exoterm, care se desfășoară cu viteză maximă la temperatura de  $810^\circ\text{C}$ . Acest efect îl atribuim formării compusului  $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$ , ceea ce este în concordanță cu rezultatele analizei fazale anterioare.

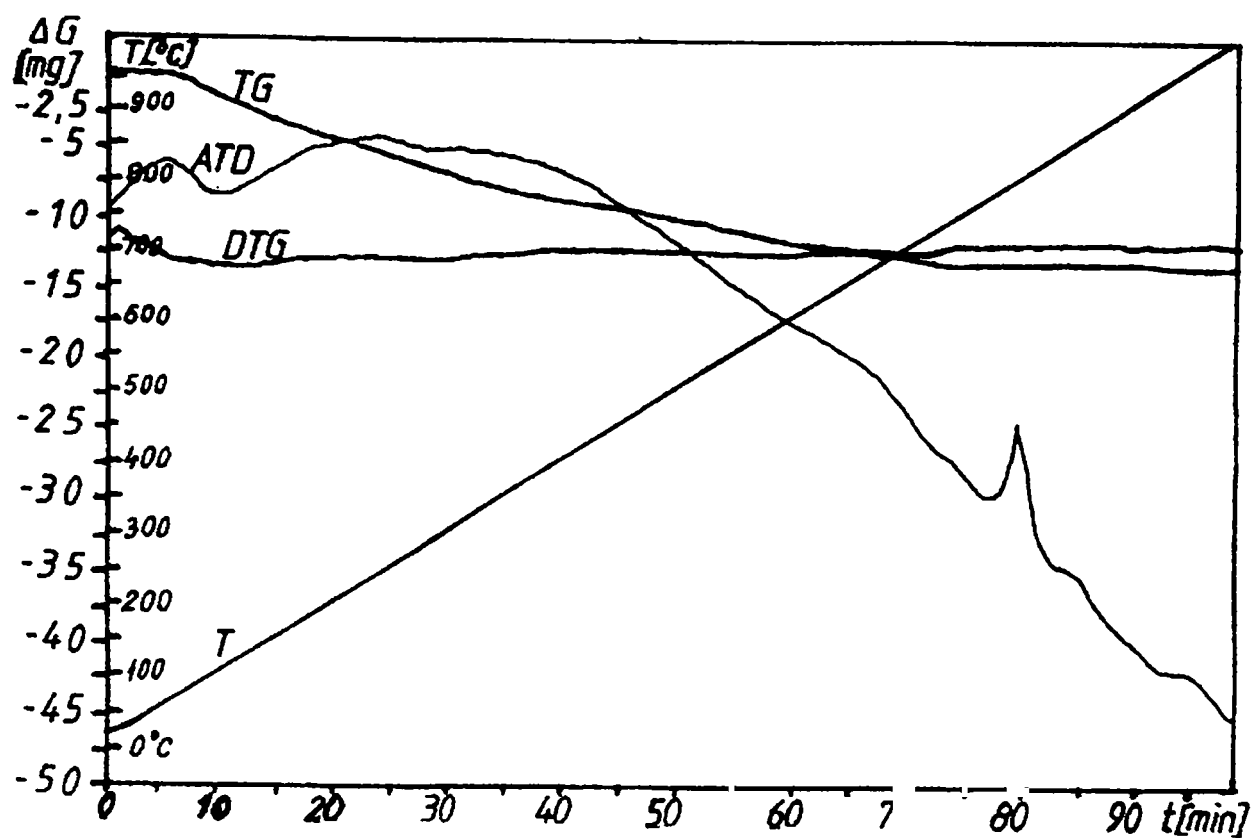


Figura 42. Derivatograma probei 3b

Caracterizarea colorimetrică a probei 3b obținută prin calcinare la 900°C s-a făcut prin construirea curbei de reflexie difuză, prezentată în figura 43. Aceasta pune în evidență un maxim de absorbție în domeniul 610-630nm.

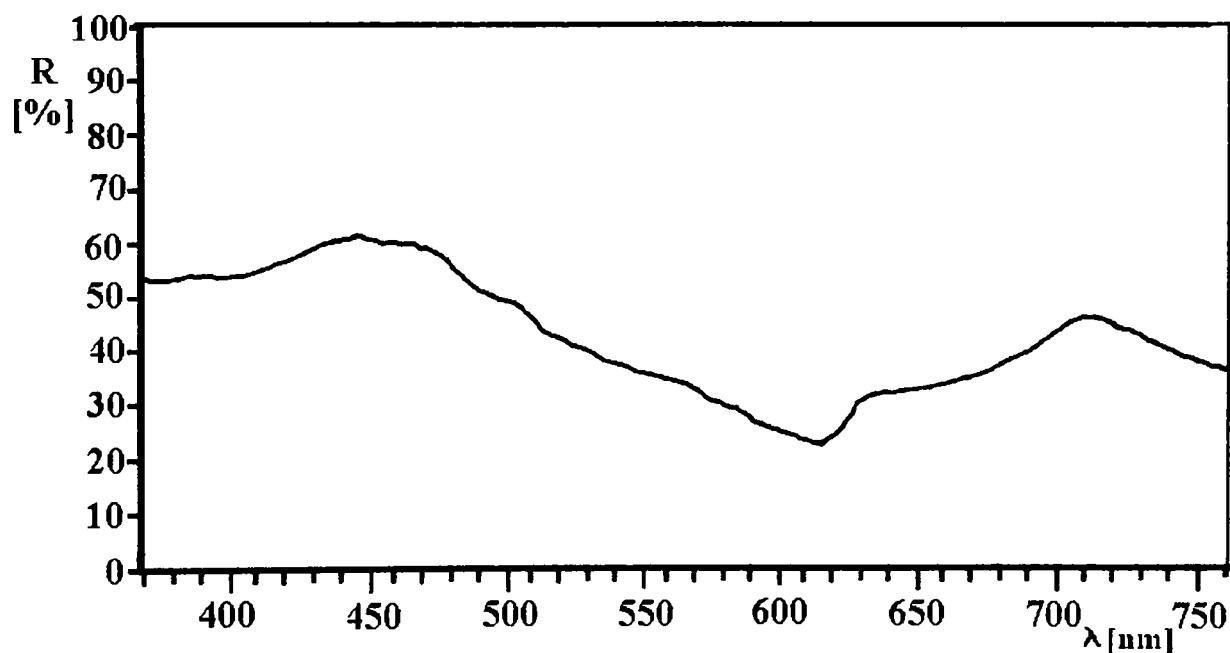


Figura 43. Curba de reflexie difuză a probei 3b de 900°C



În ultima etapă s-a trecut la verificarea pigmenților 3b și 4b, obținuți la 900°C, pentru colorarea unor emailuri de acoperire de menaj. În acest scop s-a utilizat o frită semitransparentă și o rețetă de măcinare din producția curentă a fabricii S.C. "Metalica" S.A. Oradea. Emailurile cu 2%, 4% și respectiv 6% pigment din probele 3b și 4b, au prezentat culori albastre plăcute în concordanță cu culoarea pigmenților utilizați, ceea ce dovedește o comportare corespunzătoare a acestor pigmenți în colorarea emailurilor de menaj.

#### **III.7.1.4. Concluzii**

Utilizând metoda de preparare bazată pe calcinarea unor precursori hidrosilicatici s-a realizat obținerea compusului  $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$  la temperaturi între 850-900°C cu un palier de o jumătate de oră, în comparație cu metoda clasică a sintezei din oxizi pentru care nu s-a reușit sintetizarea compusului până la temperaturi de 1200°C.

Rezultatele experimentale cele mai bune din punct de vedere coloristic și pigmentar, au fost obținute pentru probele cu raport  $\text{CaO}:\text{CuO}:\text{SiO}_2 = 1:0,75:4$ . Proba corespunzătoare raportului stoechiometric din compusul  $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$  prezintă o impurificare a culorii albastre spre gri, fapt ce poate fi interpretat prin prezența în mici cantități (nedecelabile RX) a CuO de culoare neagră care modifică culoarea albastră a compusului. Compusul  $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$  are proprietăți pigmentare putând fi utilizat la colorarea unor emailuri de acoperire de menaj generând culori cu nuanțe de albastru deschis.

#### **III.7.2. Obținerea pigmenților ceramici în sistemul BaO-CuO-SiO<sub>2</sub>**

Studiul datelor din literatură asupra sistemului ternar BaO-CuO-SiO<sub>2</sub> a semnalat existența în acest sistem a unui singur compus ternar cu formula  $\text{BaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$ , silicatul respectiv fiind obținut pe calea sinterizării unui amestec de oxizi la 1000°C [142]. Compusul  $\text{BaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$  conține ionii Cu(II) într-o înconjurare planară tetracoordinată [144].

În general datele existente oferă puține informații asupra metodelor de obținere a acestui compus,

informațiile referindu-se mai ales la studiul compusului din punct de vedere structural și cristalografic.

Scopul prezentei lucrări l-a constituit obținerea de pigmenți ceramici în care compusul de bază este  $BaO \cdot CuO \cdot 4SiO_2$  utilizând materii prime și metode de obținere diferite.

### III.7.2.1. Modul de lucru

În scopul obținerii pigmenților s-au utilizat două metode de sinteză:

- a. metoda clasică a calcinării amestecului oxizilor respectivi;
- b. metoda precursorilor hidrosilicatici obținuți prin aducerea în contact a unor soluții ale sărurilor de bariu și cupru cu o soluție de silicat de sodiu.

S-a urmărit studierea comparativă a celor două metode, utilizând pentru aceasta probe cu aceleași rapoarte molare ale celor 3 oxizi dar preparate diferit. Rețetele studiate sunt prezentate în tabelul nr. 24.; notațiile "a" și "b" referindu-se la metoda de preparare.

Tabelul 24. Compozițiile probelor sintetizate

Nr. probei	Raportul molar		
	BaO	CuO	SiO <sub>2</sub>
1a, 1b	1	1	6
2a, 2b	1	1	4
3a, 3b	1	0,8	4
4a, 4b	1	0,6	4
5a, 5b	1	0,4	4

Materiile prime utilizate pentru prepararea rețetelor au fost:

- pentru metoda a): BaO p.a.; CuO p.a. și gel de silice (96% SiO<sub>2</sub>),

- pentru metoda b):  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Reactivul București p.a.) și  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  p.a. (Reactivul București) și sticlă solubilă (Ocna Mureș) cu  $m_{\text{Si}} = 3$ .

Prin metoda clasică materiile prime au fost dozate, omogenizate umed în moara cu bile uscate mojarate și apoi supuse calcinării.

Prin metoda precursorilor hidrosilicatici materiile prime au fost dozate, apoi soluția conținând silicat de sodiu s-a adăugat treptat și sub agitare continuă peste soluția conținând clorură de bariu și azotat de cupru. În cazul probelor 2b, 3b, 4b și 5b s-a efectuat în prealabil corecția de modul a silicaturii de sodiu la 2 ( $m_{\text{Si}}=2$ ) (la proba 2b); 1,8 (la proba 3b); 1,6 (la proba 4b), respectiv 1,4 (la proba 5b), prin adăugare de hidroxid de sodiu peste soluția de silicat.

Reacția de precipitare are loc practic instantaneu rezultând un precipitat de culoare albastru închis.

Suspensia obținută a fost încălzită la 70-80°C după care s-a separat precipitatul prin filtrare sub vid urmată de spălare cu apă fierbinte în două etape.

Precipitatul a fost uscat în etuvă la 105°C și apoi supus calcinării în cuptor electric la diferite temperaturi, în paralel cu amestecurile preparate prin metoda clasică.

Probele s-au supus calcinării la temperaturi între 600 și 900°C cu palier de o oră pentru probele din seria "b" și între 800-1000°C cu același palier de o oră pentru probele din seria "a".

După calcinare probele au fost supuse analizei fazale prin difracție RX și studiului spectrofotometric al culorii.

### III.7.2.2. Rezultate experimentale și discuții

Culoarea probelor după calcinare la diferite temperaturi este prezentată în tabelul 25.

Probele sintetizate au fost supuse analizei fazale prin metoda difracției RX.

Rezultatele analizei fazele a probelor sintetizate prin metoda "a" sunt prezentate în tabelul 26.

În toate probele din seria a) s-a pus în evidență compusul  $\text{BaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$  alături de  $\beta$ -cristobalit. Aceasta arată că compusul este format, lucrul evident și din culoarea probelor având în vedere că, compusul  $\text{BaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$  este singurul compus colorat albastru în sistemul studiat.

Tabelul 25. Culoarea probelor calcinate la diferite temperaturi

Nr. probei	Temperatura (°C)	Durata palierului la temp. maximă (min)	Culoarea
1a	800	60	gri închis
	900	60	albastru
	1000	60	albastru
2a	800	60	gri închis
	900	60	albastru-gri
	1000	60	albastru
3a	800	60	gri închis
	900	60	albastru cenușiu
	1000	60	albastru
4a	800	60	gri cenușiu
	900	60	albastru
	1000	60	albastru
5a	800	60	gri deschis
	900	60	albastru
	1000	60	albastru
1b	600	60	gri
	700	60	gri
	800	60	gri
	900	60	gri închis
2b	600	60	gri închis
	700	60	gri închis
	800	60	gri închis
	900	60	gri închis
3b	600	60	gri cenușiu
	700	60	gri cenușiu
	800	60	gri cenușiu
	900	60	gri închis
4b	600	60	gri cenușiu
	700	60	gri deschis
	800	60	gri albastrui închis
	900	60	gri
5b	600	60	gri deschis
	700	60	albastru
	800	60	albastru intens
	900	60	albastru deschis

În concluzie, la probele din seria "a" având în vedere culoarea acestora, considerăm că reacția nu este încă completă necesitând eventual o mărire a temperaturii de sinteză combinată eventual cu o mărire a duratei de calcinare.

Tabelul 26. Compoziția fazală a probelor 1a÷5a

Nr. probei	Temperatura de sinteză	Compoziția fazală	Culoarea
1a	1000°C	$\beta$ -cristobalit, BaO·CuO·4SiO <sub>2</sub>	albastru
2a	1000°C	$\beta$ -cristobalit, BaO·CuO·4SiO <sub>2</sub>	albastru
3a	1000°C	$\beta$ -cristobalit, BaO·CuO·4SiO <sub>2</sub>	albastru
4a	1000°C	$\beta$ -cristobalit, BaO·CuO·4SiO <sub>2</sub>	albastru
5a	1000°C	$\beta$ -cristobalit, BaO·CuO·4SiO <sub>2</sub>	albastru

De asemenea rezultatele analizei fazale a probelor sunt prezentate în figura nr. 44.

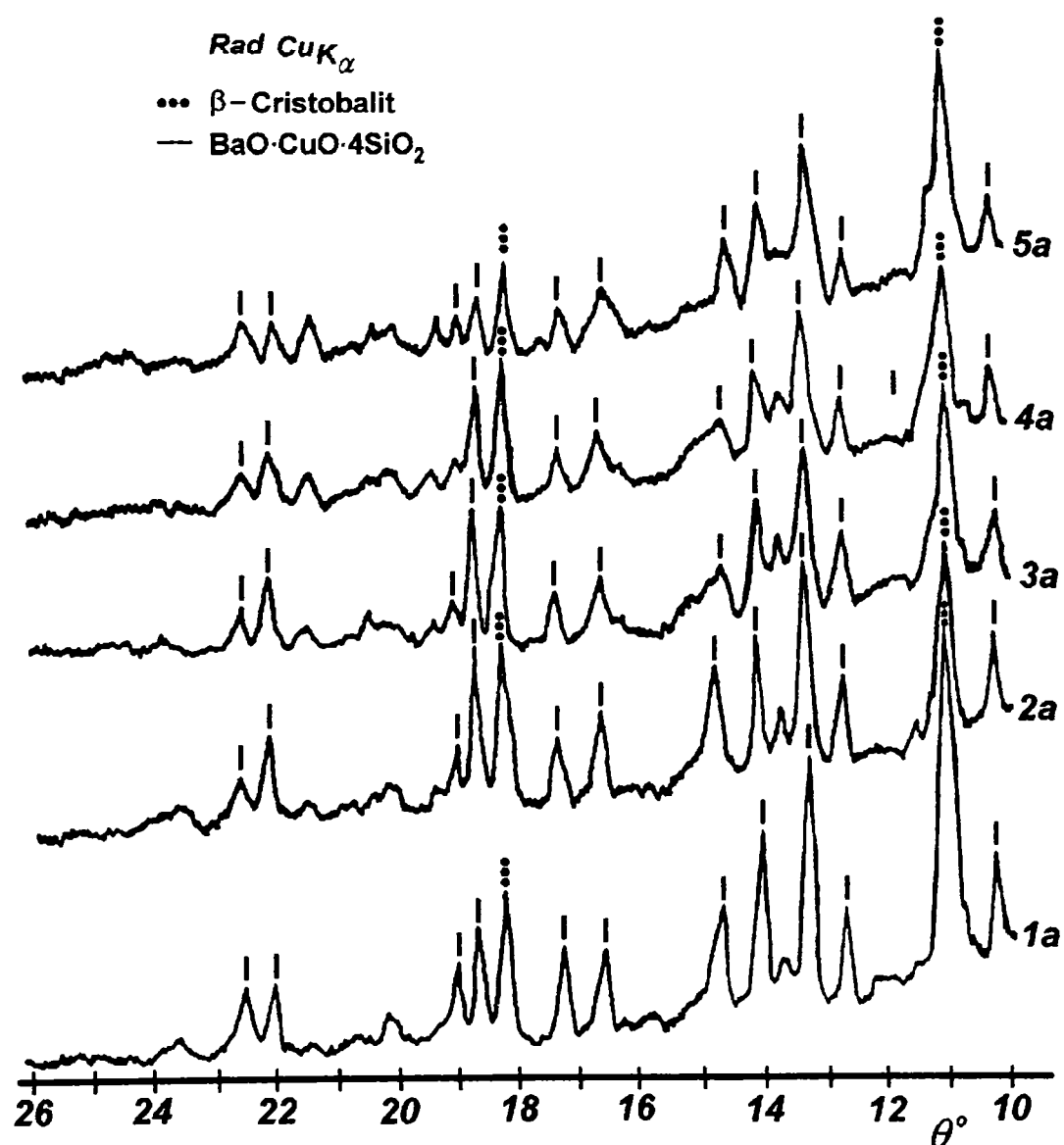


Figura 44. Spectrele de difracție RX ale probelor Sintetizate prin metoda "a"

Dintre probele sintetizate prin metoda "b" a fost supusă analizei fazale, proba 5b sintetizată la 800 și 900°C, singurele temperaturi la care probele din seria b) au prezentat o culoare albastră, spectrele de difracție RX fiind prezentate în figura 45.

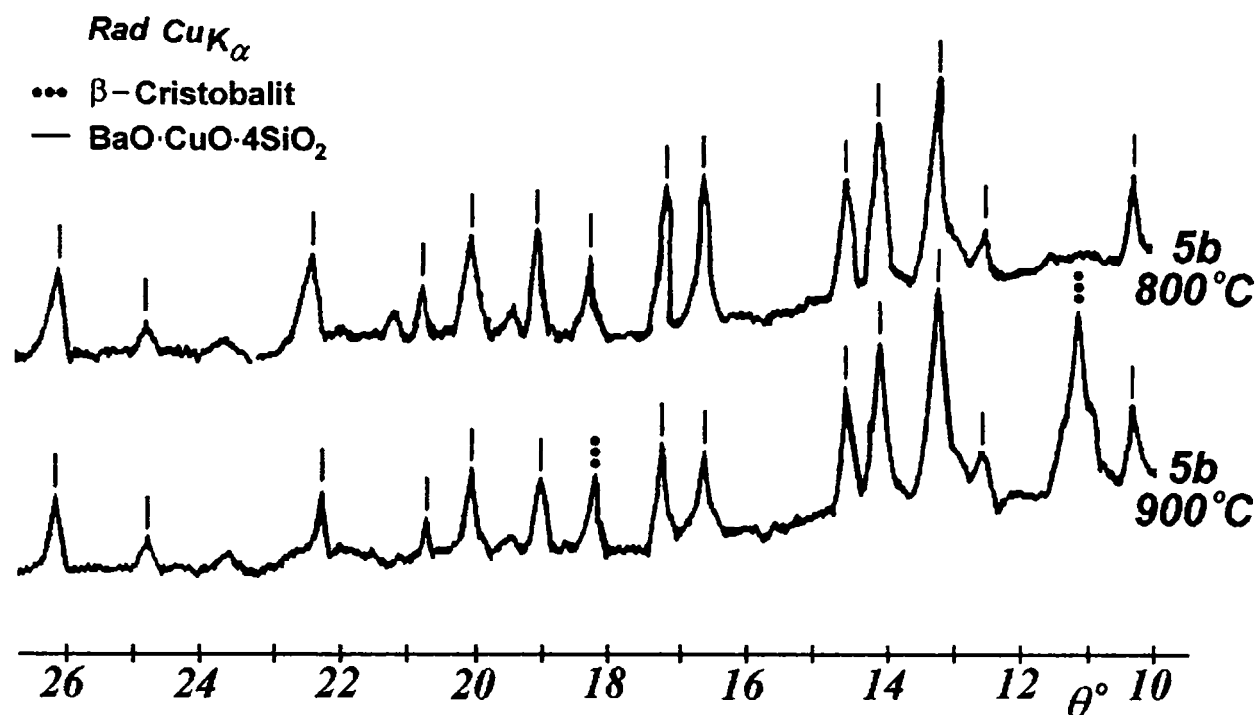


Figura 45. Spectrele de difracție RX ale probelor sintetizate prin metoda "b"

Proba 5b calcinată la 800°C prezintă linii de difracție caracteristice compusului  $BaO \cdot CuO \cdot 4SiO_2$ , iar proba 5b calcinată la 900°C prezintă pe lângă liniile de difracție a compusului  $BaO \cdot CuO \cdot 4SiO_2$  și  $\beta$ -cristobalit, fapt datorat cristalizării  $SiO_2$  nereacționat.

Faptul că în probele 1b, 2b, 3b, 4b obținute prin metoda b nu s-a reușit punerea în evidență a compusului  $BaO \cdot CuO \cdot 4SiO_2$  nici la temperatura de 900°C s-ar putea datora descompunerii compusului ternar cu formarea de  $CuO$  și silicați de bariu care determină o colorare negru-cenușie a probelor.

Pigmenții sintetizați au fost supuși verificării într-un email de acoperire de menaj folosit în producția curentă a S.C. METALICA S.A. Oradea. S-au utilizat pigmenții obținuți în concentrație de 5% pigment raportat la cantitatea de frită pentru probele din seria "a" și de 8% pentru probele de pigmenți din seria "b". Arderea emailului colorat s-a realizat la temperatura de 800°C timp de 3 minute, obținându-se nuanțe de culori albastru deschis pentru toți pigmenții utilizați ceea ce denotă o

comportare bună a pigmenților în colorarea emailurilor, cele mai bune rezultate fiind semnalate pentru probele 2a și 3a.

### III.7.2.3. Concluzii

- Utilizând atât metoda clasică a sintezei din oxizi cât și metoda precursorilor hidrosilicatici care se obțin la aducerea în contact a unei soluții de silicat de sodiu cu o soluție ce conține săruri de bariu și cupru urmate de calcinare se pot obține pigmenți de culoare albastră având ca și constituent principal tetrasilicatul de bariu și cupru  $BaO \cdot CuO \cdot 4SiO_2$ .

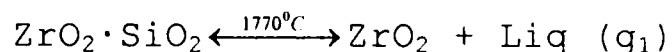
- Condițiile de sinteză pentru obținerea pigmenților pe bază de silicat de bariu și cupru sunt de 1000-1100°C cu palier de 1-3 ore pentru metoda sintezei din oxizi și temperatura de 900°C palier o oră pentru metoda precursorilor hidrosilicatici, cu avantaje economice pentru această ultimă metodă.

- Pigmenții sintetizați au fost utilizați la colorarea unor emailuri de acoperire de menaj rezultând culori albastru deschis ce sunt în concordanță cu culorile pigmenților.

## CAPITOLUL IV. SINTEZA PIGMENȚILOR CERAMICI PE BAZĂ DE SILICAT DE ZIRCONIU

### IV.1. Considerații generale

Pigmenții pe bază de silicat de zirconiu fac parte din categoria pigmenților în care rețeaua cristalină de bază aparține unui compus incolor, iar pentru obținerea pigmentului propriu-zis în rețeaua respectivă sunt incluși diverși ioni cromofori. În sistemul  $ZrO_2-SiO_2$  există un singur compus binar, ortosilicatul de zirconiu denumit și zircon, cu formula  $ZrO_2 \cdot SiO_2$  sau  $ZrSiO_4$  [89,145], care se topește incongruent:



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

Zirconul are un indice de refracție ridicat (1,94) în comparație cu glazura sau sticla, o solubilitate scăzută în fondanți, calități pe care le imprimă și pigmenților.

Compusul natural silicat de zirconiu cristalizează tetragonal [63]. Rețeaua cristalină a  $ZrSiO_4$  se caracterizează printr-o bună rezistență la agresivitatea topiturilor silicatică generatoare de emailuri sau glazuri și ca urmare este frecvent folosit ca rețea gazdă pentru obținerea pigmenților termorezistenți.

Din examinarea diagramei prezentate în figura 46 rezultă rolul excepțional de refractar al  $ZrO_2$ , față de  $SiO_2$ .

În sistemul  $SiO_2-ZrO_2$ , substituind din aproape în aproape  $SiO_2$  prin  $ZrO_2$ , se obțin refractare cu puncte de topire cuprinse între  $1715-2713^\circ C$ . Prin aceeași, sistemul prezintă interes pentru superrefractare zirconice. Este de relevat peritecticul de temperatură foarte înaltă  $g_1=1775^\circ C$  de care ascultă toate amestecurile din subsistemul I, ceea ce arată temperaturile foarte ridicate la care trebuie arse aceste mase.

O solubilizare limitată a silicei în dioxidul de zirconiu a fost găsită și marcată printr-o linie punctată aproape paralelă cu axa temperaturii, pe partea dioxidului de zirconiu.

Conform datelor lui Curtis și Sowman, zirconul începe să se descompună la  $1540^\circ C$ , în stare solidă, iar la  $1675^\circ C$  este complet dissociat [146]. Acest lucru e reliefat în figura 47:



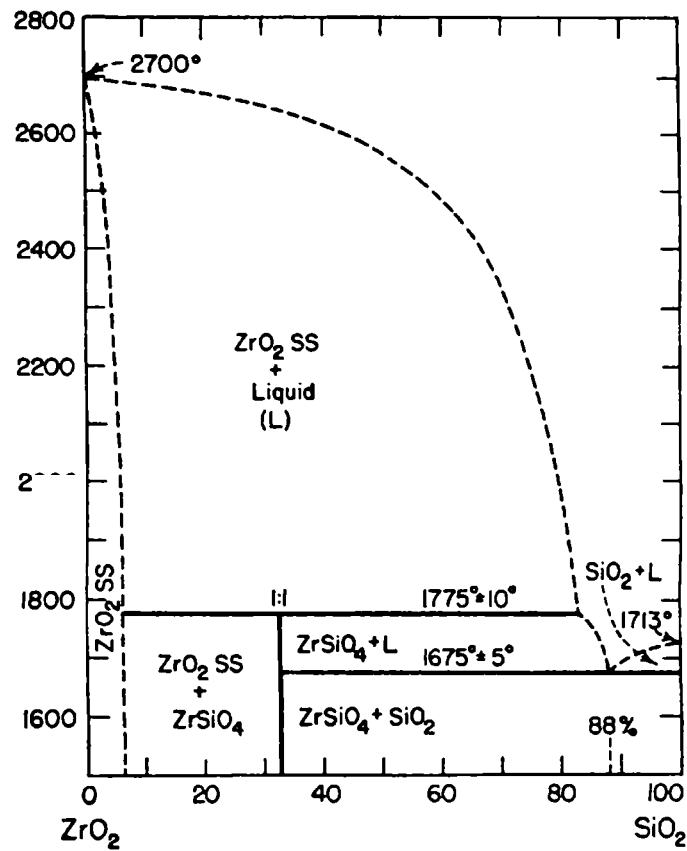


Figura 46. Diagrama de faze a sistemului ZrO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> după Geller și Lang

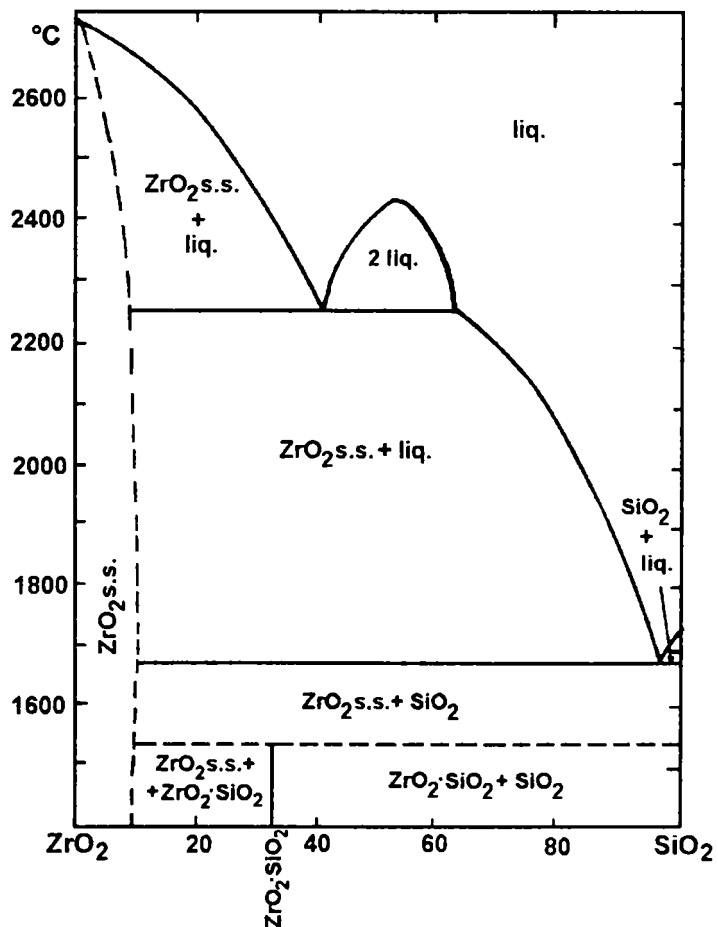


Figura 47. Diagrama de faze a sistemului ZrO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> după Curtis și Sowman (sub 1800°C) și Toropov și Galahov (peste 1800°C)

Zirconul nu se găsește la nici o temperatură în echilibru cu topitura, deoarece se descompune sub temperatura eutecticului ( $1675^{\circ}\text{C}$ ). Pe măsura descompunerii zirconului, în sistem se formează o soluție solidă de  $\text{ZrO}_2$  și  $\text{SiO}_2$ . Domeniul de cristalizare al soluției solide arătate cuprinde o mare parte a suprafeței diagramei.

Peste temperatura de  $1800^{\circ}\text{C}$ , sistemul a fost studiat de Toropov și Galahov, ale căror principale concluzii au fost următoarele:

- zirconul se topește prin descompunere în  $\text{ZrO}_2$  și fază lichidă;
- la temperaturi înalte, există un domeniu întins a două topituri, cuprins între 58,3 și 76,8 %molare  $\text{SiO}_2$  [147].

Temperatura la care începe formarea lor este de  $2250^{\circ}\text{C}$  cu punctul maxim de existență (critic) la  $2430^{\circ}\text{C}$ , pentru 53%mol.  $\text{SiO}_2$ .

Berejnoi a dat o nouă variantă a diagramei de stare pentru sistemul  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , care s-a format prin combinarea a trei studii, și anume: cel întreprins de Curtis și Sowman, de Toropov și Galahov și respectiv de Cocco și Schromek [148].

În figura 48 este redată diagrama de stare a sistemului  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , după Berejnoi [149].

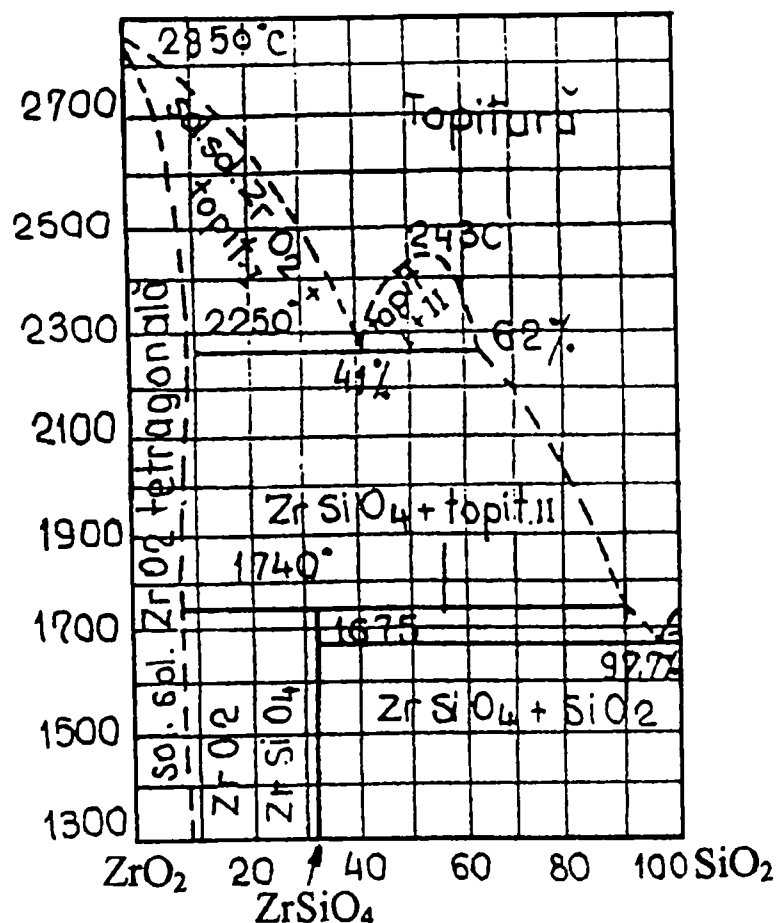


Figura 48. Diagrama de faze a sistemului  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  după Berejnoi.

Studii mai recente asupra comportării zirconului la temperaturi ridicate au fost făcute de Butterman și Foster, care completând concluziile proprii ale altor cercetători elaborează o diagramă de faze mai plauzibilă față de cele anterioare (figura 49) [150].

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

De menționat faptul că în prezența  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ThO}_2$  în cantități mici,  $\text{ZrO}_2$  formează așa-zisa modificare polimorfă „ $\text{ZrO}_2$  cubic”; aceasta este de fapt o soluție solidă stabilă și nu mai suferă modificări polimorfe, el fiind singura materie de bază de la care se pleacă pentru fabricarea refractarelor zirconice; se obține prin ardere  $\text{ZrO}_2$  cu cca. 4%  $\text{MgO}$  sau  $\text{MgCl}_2$  la 1700°C.

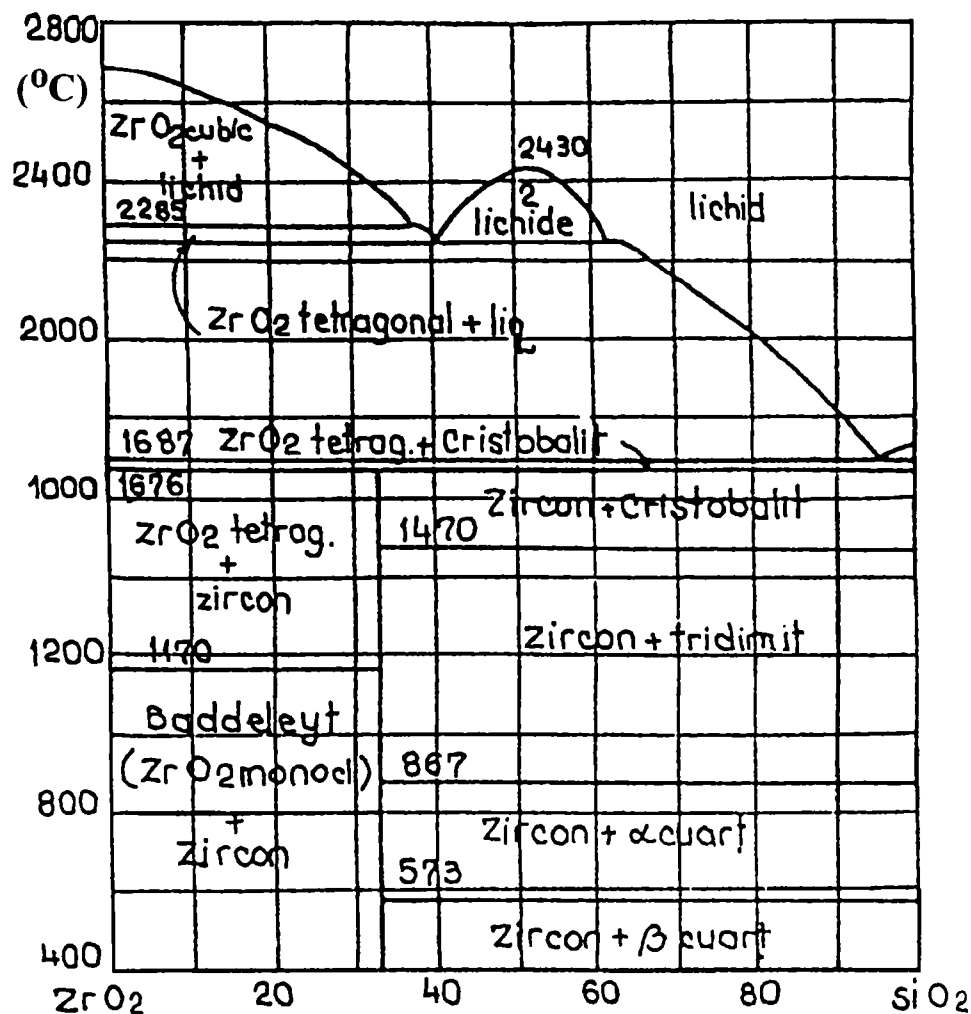
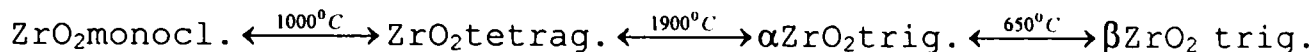


Figura 49. Diagrama de faze a sistemului  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  după Butterman și Foster.

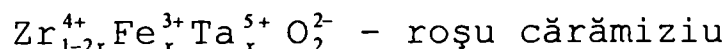
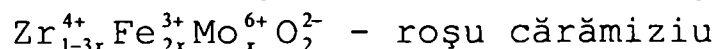
În tehnologia superrefractarelor zirconice trebuie ținut seama de faptul că  $ZrO_2$  ca și  $SiO_2$  prezintă multiple stări polimorfe. Studiul acestor stări polimorfe este dificil, din cauza temperaturii foarte înalte la care trebuie să se experimenteze. Se cunoaște că:



Compusul natural baddeleyit -  $ZrO_2$  monoclin trece reversibil la cca.  $1000^\circ C$  în starea polimorfă, cu mare variație de volum, ceea ce face ca produsele refractare să se spargă.  $ZrO_2$  tetragonal trece monotrop la cca.  $1900^\circ C$  în starea polimorfă  $\alpha$ - $ZrO_2$  trigonal; acesta, la rândul său trece reversibil la  $625^\circ C$  în starea polimorfă  $\beta$ - $ZrO_2$  trigonal.

Culoarea pigmenților pe bază de silicat de zirconiu depinde de ionul cromofor inclus în rețeaua cristalină a  $ZrSiO_4$ . Includerea cromoforilor în rețeaua cristalină a silicaturii de zirconiu se realizează printr-un mecanism de substituție izomorfă și este posibilă doar dacă rețeaua cristalină a  $ZrSiO_4$  se formează în prezența cromoforului respectiv.

Amestecurile de  $ZrO_2$  și  $Fe_2O_3$  determină obținerea unor produși maro la calcinare. Când se adaugă  $Ta_2O_5$  sau  $MoO_3$  se obțin culori roșcate cu formulele generale:



Prin introducerea vanadiului în rețeaua cristalină a zirconului, se obține un grup important de culori albastre pure, care au la bază ortosilicat de Zr ce conține ioni  $V^{4+}$  în loc de  $Zr^{4+}$ .

Prin introducerea  $Pr^{4+}$  în rețeaua cristalină a zirconului, se obține galbenul de praseodim, corespunzând formulei:  $Zr_{1-x}^{4+} Pr_x^{4+} Si^{4+} O_4^{2-}$

Important din punct de vedere practic este faptul că cei doi pigmenți cu structură de zircon:  $Zr_{1-x}^{4+} Pr_x^{4+} Si^{4+} O_4^{2-}$  (galben), respectiv  $Zr_{1-x}^{4+} V_x^{4+} Si^{4+} O_4^{2-}$  (albastru) se pot combina în orice proporții, obținându-se o paletă largă de culori.

Prin introducerea fierului în rețeaua cristalină a  $ZrSiO_4$  se obțin pigmenți roz [13,14].

Includerea cromoforilor în rețeaua cristalină a silicaturii de zirconiu se realizează printr-un mecanism de aduție izomorfă și este posibilă doar dacă rețeaua cristalină a  $ZrSiO_4$  se formează în prezența cromoforului

respectiv. În principiu se utilizează două căi de obținere a acestor pigmenți.

a) pornind de la amestecuri de  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ , oxidul cromofor dorit și diverși mineralizatori, care se supun tratamentului termic la temperaturi peste  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

b) pornind de la silicat de zirconiu, care se supune în prealabil unei dezagregări prin topire alcalină, urmată de insolubilizarea  $ZrO_2$  și  $SiO_2$ , după care se adaugă cromoforul dorit și apoi amestecul se supune tratamentului termic pentru reformarea  $ZrSiO_4$  colorat.

În general temperatura necesară sintezei pigmenților prin metoda b) este ceva mai joasă decât în metoda a), dar metoda b) este utilizată numai în cazul când se dispune de silicat de zirconiu natural și în plus prezintă dezavantajul unei tehnologii mai laborioase și cu consum suplimentar de hidroxid alcalin și acid clorhidric.

În cazul utilizării metodei a), în vederea reducerii temperaturii și a duratei de sinteză, se utilizează diverși mineralizatori indicați în literatură.

Scopul determinărilor experimentale l-a constituit sinteza unor pigmenți pe bază de  $ZrSiO_4$ , prin adaosul diverșilor oxizi cromofori, precum și utilizarea precursorilor hidrosilicatici pentru reducerea temperaturii de sinteză a acestor pigmenți.

#### IV.2. Modul de lucru

Pornind de la  $ZrO_2$  (Fluka A.G.) și gel de silice cu 96 %  $SiO_2$  (Reahim Leningrad) s-au preparat amestecuri cu raport molar  $ZrO_2/SiO_2$  variabil și cu adaos de diverși oxizi cromofori ( $V_2O_5$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ). Compoziția amestecurilor studiate este prezentată în tabelul 14.

$SiO_2$  s-a introdus sub formă de gel de silice cu scopul asigurării unei reactivități maxime a acestuia, ținând cont că reacția de formare a silicatulului de zirconiu se desfășoară în fază solidă.

Pornind de la datele din literatură, ca mineralizator s-a utilizat un amestec de  $CaF_2$  și  $3NaF \cdot AlF_3$ .

După dozare, amestecurile au fost supuse omogenizării umede în moara cu bile (Pulverisette), timp de 30 minute, apoi au fost uscate, mojarate și brichetate. Ca liant pentru brichetare s-a folosit o soluție 10% de alcool polivinilic, care s-a adăugat în proporție de 3%. Brichetele au fost calcinate în cuptorul cu bare de SiC, la temperatura de  $1150^\circ\text{C}$ , cu palier de 45 minute. Condițiile de calcinare au fost alese pe baza datelor din literatură.

Tabelul 14. Compozițiile și culoarea probelor studiate

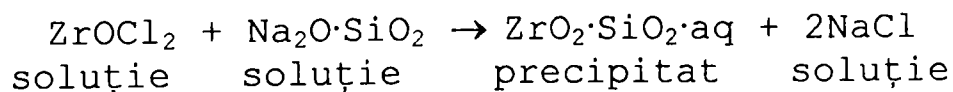
Nr. probă	Compoziția amestecurilor [părți masă]								Culoarea după ardere la 1150°C
	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3NaF·AlF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	67,2	32,8	4	-	5	5	-	-	albastru
2	60	40	4	-	5	5	-	-	albastru deschis
3	70	30	4	-	5	5	-	-	albastru deschis
4	67,2	32,8	3	-	5	5	2	-	gri deschis
5	67,2	32,8	3	-	5	5	-	2	verde
6	67,2	32,8	3	-	5	5	2	2	maroniu
I	67,2	32,8	-	5	5	5	-	-	galben
II	60	40	-	5	5	5	-	-	galben deschis
III	71	29	-	5	5	5	-	-	galben deschis
IV	67,2	32,8	-	3	5	5	-	2	galben-bej
V	67,2	32,8	-	3	5	5	2	-	cafeniu
VI	67,2	32,8	-	2	5	5	2	1	bej

Răcirea brichetelor s-a făcut prin imersare în apă. După măcinare pigmenții obținuți au fost supuși analizei fazale prin difracție RX, caracterizării colorimetrice prin înregistrarea spectrelor de reflexie difuză și testării în colorarea unor glazuri.

Pentru reducerea temperaturii de sinteză a pigmenților pe bază de ZrSiO<sub>4</sub> s-a apelat la metoda precursorilor hidrosilicatici bazată pe reacții de precipitare, pornind de la un compus solubil al zirconului și silicat de sodiu. În acest scop s-a folosit ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O și silicat de sodiu industrial, tipul SD (Ocna Mureș). Caracteristicile silicaturii de sodiu sunt: ρ=1,47 g/cm<sup>3</sup>, modulul de silice (m) = 3.

Într-o primă etapă s-a trecut la corecția de modul a silicaturii de sodiu, prin adaos de NaOH, în raport molar Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub>/NaOH = 1/4.

Dozarea reactanților s-a făcut conform următoarei stoechiometriei:



Reacția de precipitare are loc practic instantaneu. Suspensia rezultată a fost încălzită la 50-60°C, după care s-a trecut la separarea precipitatului prin filtrare sub vid, spălare și apoi uscare.

Oxidul cromofor care se dorește să fie inclus în rețeaua silicatulului de zirconiu se poate adăuga la precipitatul obținut prin intermediul unei sări solubile (așa cum s-a procedat cu  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) sau se poate introduce sub formă de oxid, care se adaugă la soluția de  $\text{ZrOCl}_2$ , astfel încât reacția de precipitare să se desfășoare în prezența oxidului cromofor, pentru a asigura o omogenitate maximă a amestecului (așa cum s-a procedat cu  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ).

### IV.3. Rezultate și discuții

Pentru a urmări formarea silicatulului de zirconiu, precipitatul obținut cu adaosul corespunzător de  $\text{V}_2\text{O}_5$  respectiv  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , a fost supus analizei termice prin metoda derivatografică și analizei fazale prin difracție RX.

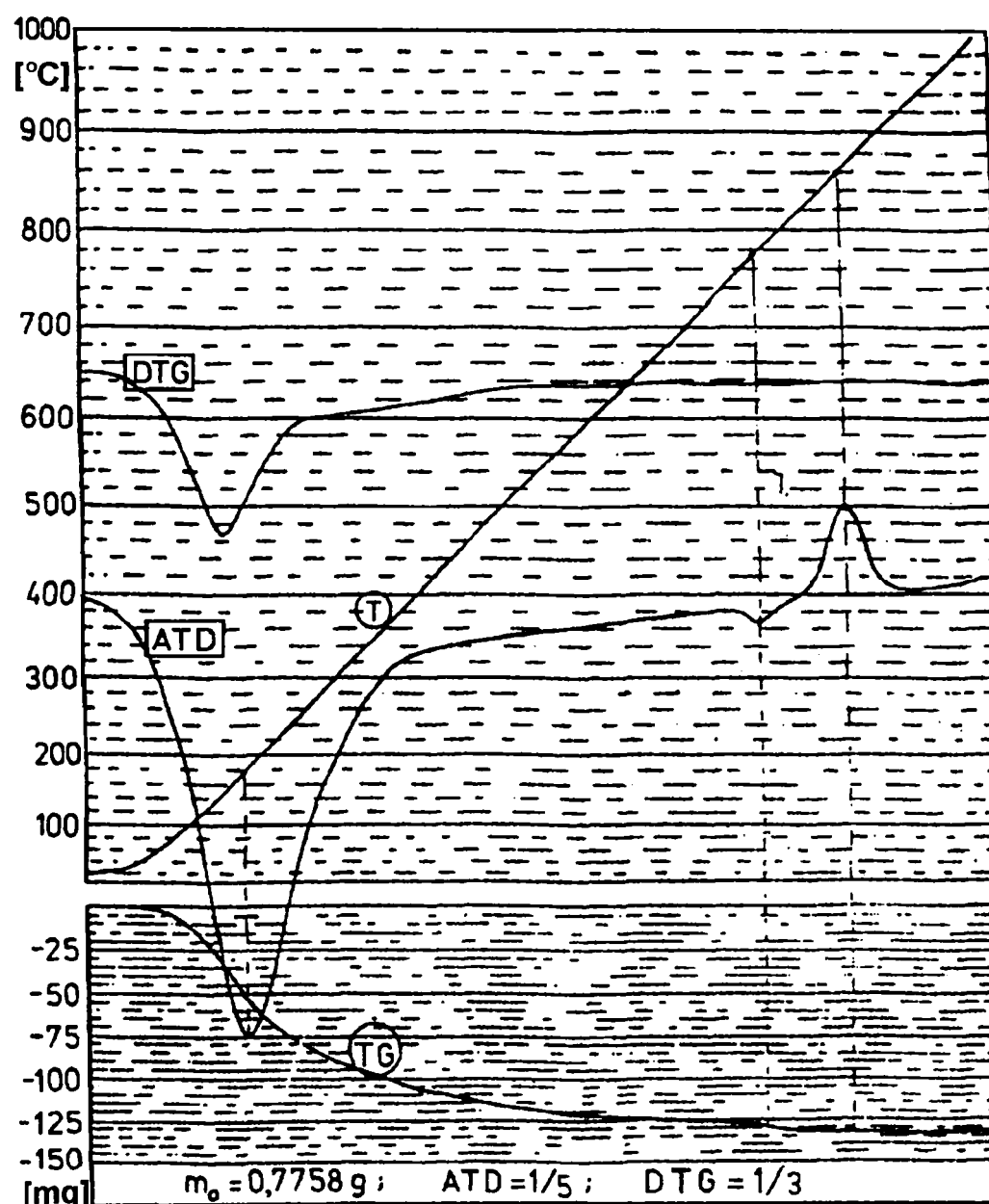


Figura 50. Derivatograma precipitatului obținut metoda precursorilor hidrosilicatici

În cazul pigmenților obținuți din oxizi (metoda a) prin calcinare la 1150°C culoarea variază în funcție de cromoforul conținut; pigmenții cu conținut de  $V_2O_5$  prezintă culoarea albastru-turquoise, a cărei intensitate este maximă în compoziția 1, caracterizată prin raportul celor doi oxizi corespunzător stoechiometriei silicatului de zirconiu. Prin asocierea  $V_2O_5$  cu  $Fe_2O_3$  și/sau  $Cr_2O_3$  se obțin pigmenți de culoare gri, verde sau maroniu.

Pigmenții cu conținut de  $Pr_6O_{11}$  prezintă culoare galbenă; intensitatea culorii este mai mare în cazul pigmentului I, care prezintă stoechiometria corespunzătoare silicatului de zirconiu. Prin asocierea  $Pr_6O_{11}$  cu  $Fe_2O_3$  și/sau  $Cr_2O_3$  se obțin nuanțe de bej.

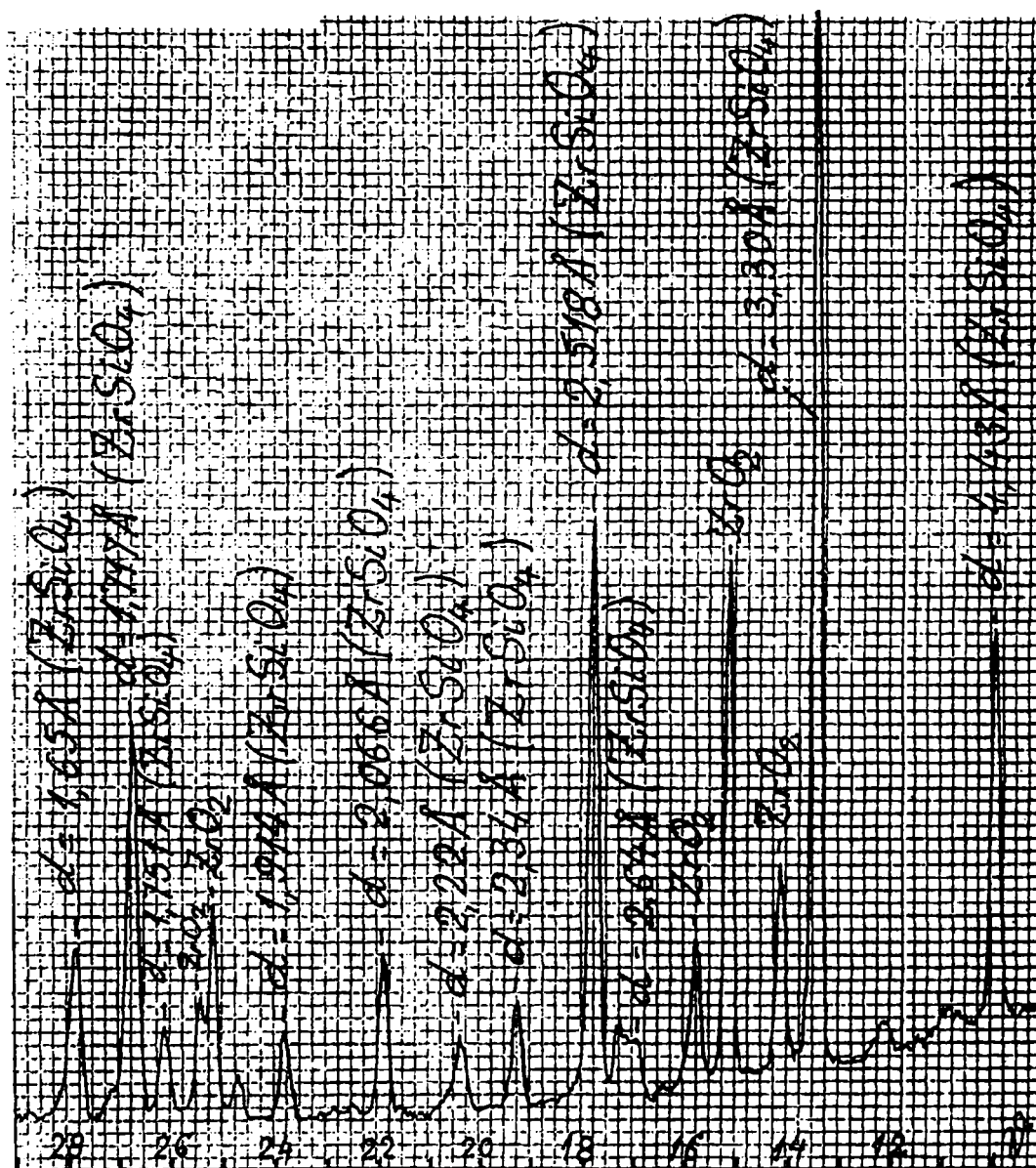


Figura 51. Spectrul de difracție RX al precipitatului calcinat la 800°C



În cazul precipitatului obținut prin metoda precursorilor hidrosilicatici, analiza derivatografică (figura 50) evidențiază un prim proces endoterm, care se desfășoară cu viteză maximă la 180°C și este însoțit de o pierdere de masă de 15%. Acest proces corespunde îndepărtării apei din precipitat.

Caracterul gelic al  $\text{SiO}_2$  din acest precipitat face ca îndepărtarea apei să decurgă treptat, iar ultimele resturi de apă se eliberează în jur de 780°C concomitent cu reacția de formare a  $\text{ZrSiO}_4$ .

Efectul endoterm slab de la 780°C îl atribuim tocmai formării  $\text{ZrSiO}_4$ , într-o primă fază foarte slab cristalizat, iar în continuare acesta suferă un proces de ordonare cristalină (efect exoterm).

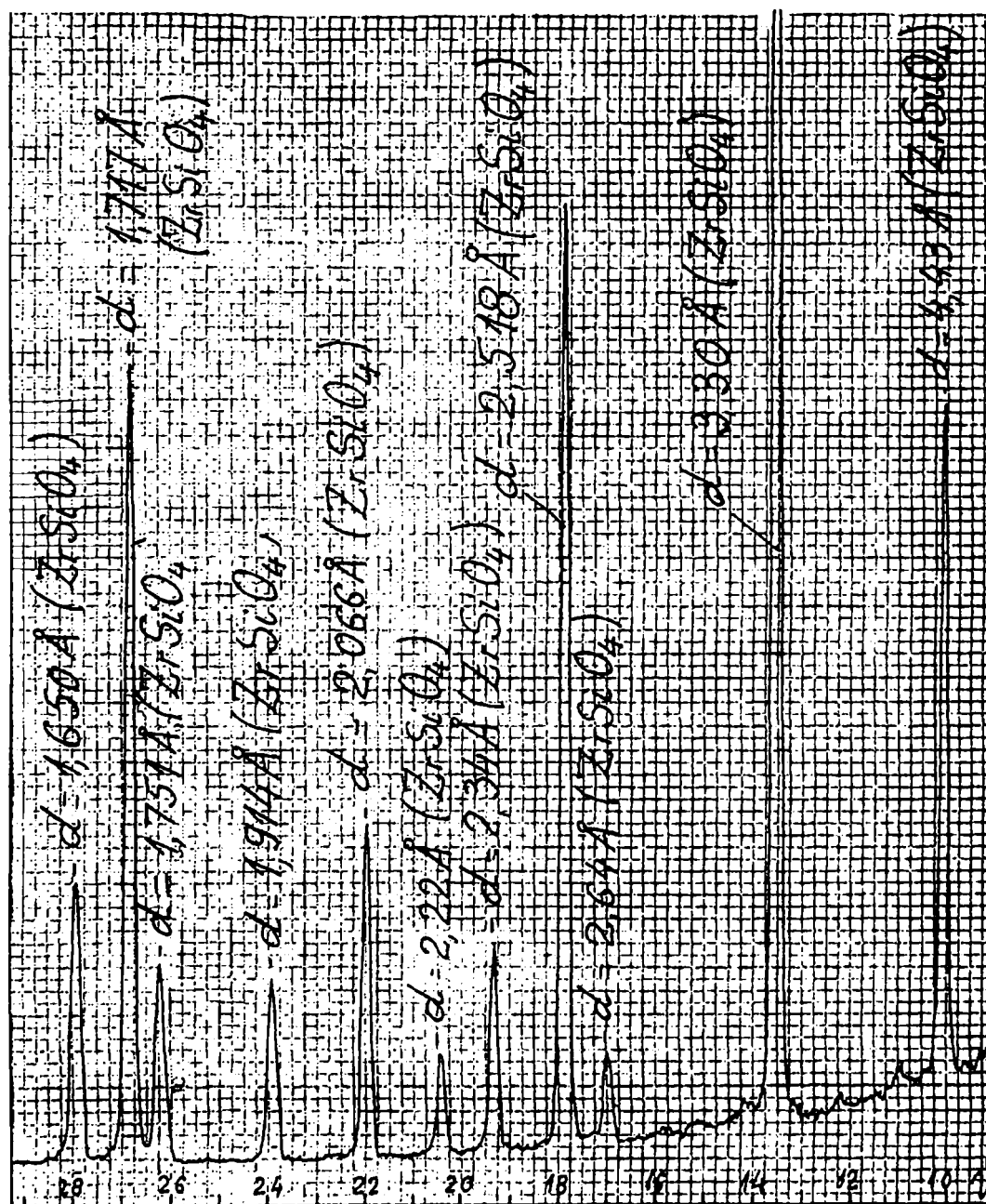


Figura 52. Spectrul de difracție RX al precipitatului calcinat la 900°C

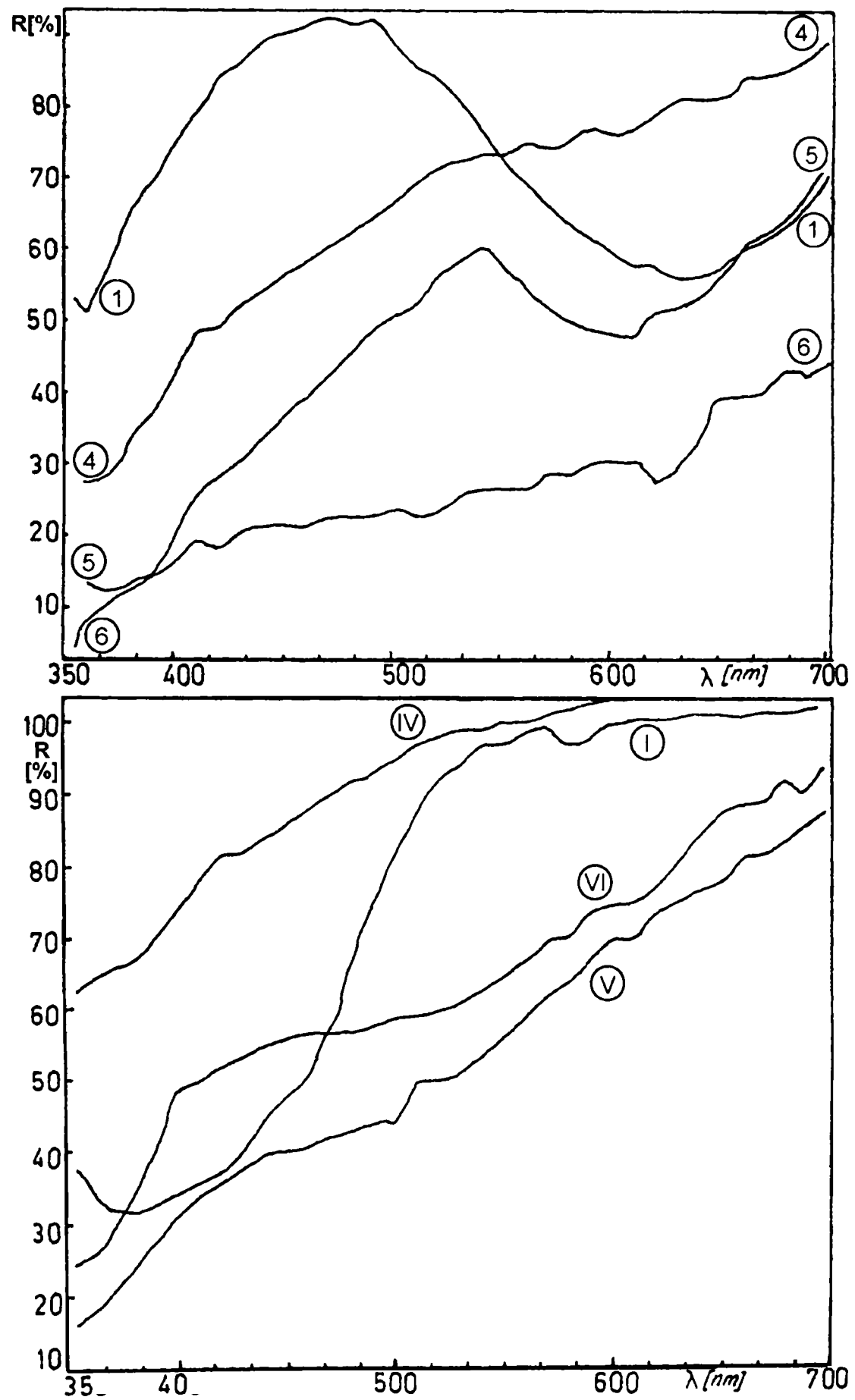


Figura 53. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentilor obținuți

Analiza fazală RX a unor probe din precipitat, calcinate la 800°C și 900°C timp de 30 minute, confirmă prezența  $ZrSiO_4$  alături de  $ZrO_2$  încă nereacționat în proba calcinată la 800°C, precum și creșterea gradului de ordonare a rețelei cristaline în proba calcinată la 900°C (figura 51, figura 52).

Analiza fazală prin difracție RX, a pus în evidență o singură fază,  $ZrSiO_4$ , în toți pigmenții.

Aceste rezultate dovedesc că metoda precursorilor hidrosilicatici, bazată pe reacții de precipitare permite reducerea temperaturii de sinteză a  $ZrSiO_4$ , respectiv a unor pigmenți pe baza acestuia, ca urmare a contactului intim dintre reactanți și a prezenței acestora într-o stare cu reactivitate maximă.

Chiar în lipsa unor mineralizatori  $ZrSiO_4$  este format deja la 800°C, iar la 900°C este foarte bine cristalizat. Urmele de NaCl, eventual rămas în precipitat la spălare îndeplinesc rolul de mineralizator.

Caracterizarea colorimetrică a pigmenților s-a făcut prin înregistrarea curbelor de reflexie difuză, prezentate în figura 53.

Curbele de reflexie ale pigmenților I și II sunt în concordanță cu cele prezentate în literatură [39] pentru pigmenții albaștri, respectiv galbeni pe bază de silicat de zirconiu.

Testarea pigmenților obținuți în colorarea unor glazuri pentru vitrus de menaj în condiții industriale la S.C."APULUM" S.A. Alba Iulia, a dat bune rezultate, dovedind posibilitatea obținerii unor glazuri albastre, respectiv galbene de calitate corespunzătoare.

Se impune însă precizarea că acești pigmenți prezintă o putere de acoperire relativ redusă, motiv pentru care este necesar un conținut ridicat de pigment în glazură (8-10 %) și chiar în acest caz se obțin culori puțin intense.

#### **IV .4. Concluzii**

- Pornind de la  $ZrO_2$  și  $SiO_2$ , împreună cu diverși oxizi cromofori se obțin pigmenți pe bază de silicat de zirconiu, prin calcinare la 1150°C.

- Utilizând metoda precursorilor hidrosilicatici bazată pe reacții de precipitare se poate obține silicatul de zirconiu, respectiv pigmenți cu structură pe baza acestuia prin calcinare la 900°C, deci cu 250°C mai puțin decât pornind de la oxizi.

## CAPITOLUL V. CONCLUZII GENERALE

Din materialul original prezentat în cadrul acestei lucrări de desprind următoarele contribuții:

1. Prin lucrările realizate s-a investigat metoda de preparare a pigmenților ceramici prin intermediul precursorilor hidrosilicatici. S-a realizat coprecipitarea componentelor folosind în acest sens soluții ale unor săruri metalice și o soluție de silicat de sodiu. Dispersia moleculară a reactanților asigură o foarte bună reactivitate a precipitatelor de hidrosilicați, folosite la obținerea în condiții mai avantajoase economic a pigmenților ceramici.

Această metodă puțin mai laborioasă pentru fabricarea pigmenților ceramici, a dus la reducerea temperaturii de sinteză cu 150 - 250°C față de metoda clasică cea a sintezei din oxizi.

2. Metasilicații obținuți din calcinarea hidrosilicaților reprezintă o sursă de  $\text{SiO}_2$  legat, utilă, și foarte potrivită pentru obținerea unor pigmenți termorezistenți cu conținut de  $\text{SiO}_2$  alături de alți oxizi potriviți, de exemplu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  în cazul uvarovitului  $3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  sau  $\text{SnO}_2$  în cazul sfenului de staniu  $\text{CaO}\cdot\text{SnO}_2\cdot\text{SiO}_2(\text{Cr}^{3+})$ . Faptul că prin această metodă se evită inertizarea  $\text{SiO}_2$  în timpul tratamentului termic al amestecului de reacție, respectiv se crează posibilitatea obținerii altor silicați sau compuși mai complecși cu conținut de  $\text{SiO}_2$ , la temperaturi mai joase decât prin metoda clasică, este dovedit într-o serie de lucrări [103,106,126,141]. În acest caz se poate utiliza hidrosilicat anterior preparat, sau hidrosilicat format în prezența oxizilor doriți ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , etc.) sau chiar silicat de calciu (wollastonit) format anterior prin calcinarea hidrosilicatului de calciu.

Metoda precursorilor hidrosilicatici poate fi utilizată la obținerea de silicați ai metalelor tranziționale care sunt ei înșiși pigmenți (compuși colorați).

3. Utilizarea hidrosilicatului de calciu rezultat prin precipitare, ca sursă de  $\text{SiO}_2$  și  $\text{CaO}$ , la obținerea unor pigmenți ceramici asigură reducerea temperaturi de sinteză cu circa  $150^\circ\text{C}$  față de alte materii prime indicate în literatură.

4. În sistemele  **$\text{MeO-SiO}_2$**  unde  $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ , utilizând metoda precursorilor hidrosilicatici, prin reacțiile de precipitare care au loc la aducerea în contact a unei soluții de silicat de sodiu cu soluții ale sărurilor unor metale alcalino-pământoase și tranziționale se obțin precursori hidrosilicatici care prin calcinare la  $900^\circ\text{C}$  permit sinteza unor pigmenți cu structură de olivine și piroxeni.

Pornind de la stoichiometria corespunzătoare diopsidului ( $\text{CaSi}_2\text{O}_6$ ) prin înlocuirea parțială a  $\text{MgO}$  cu  $\text{FeO}$  se obțin soluții solide metasilicaticice  $\text{C}(\text{M},\text{F})\text{Si}_2\text{O}_6$ , a căror culoare variază în funcție de conținutul de fier.

Pornind de la stoichiometria corespunzătoare diopsidului, respectiv forsteritului ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), prin înlocuirea parțială a  $\text{MgO}$  cu  $\text{CoO}$  sau  $\text{NiO}$  nu rezultă soluții solide nici meta și nici ortosilicaticice, ci  $\text{CoO}$  și  $\text{NiO}$  se regăsesc sub formă de  $2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$  respectiv  $2\text{NiO}\cdot\text{SiO}_2$ .

Pigmenții cu structură de olivine și piroxeni obținuți au prezentat o comportare bună în colorarea emailurilor de acoperire pentru obiecte de menaj.

5. În sistemul  **$\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$**  s-a reușit sintetizarea uvarovitului prin utilizarea metodei precursorilor hidrosilicatici. Temperatura de formare a compusului, ca fază principală în sistem s-a redus cu aproximativ  $200^\circ\text{C}$  în raport cu metoda clasică. S-a stabilit că introducerea cromului sub formă de  $\text{CrO}_3$  sau  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  favorizează formarea cromatului de calciu la  $500^\circ\text{C}$ , iar în cele din urmă (la  $1100^\circ\text{C}$ ) favorizează formarea uvarovitului. Temperatura optimă de obținere a pigmenților de culoare verde smarald cu structură de uvarovit este de  $1150^\circ\text{C}$ .

Testarea pigmenților în colorarea unui email a dat rezultate foarte bune obținându-se pelicule lucioase și intens colorate. Curba de reflexie a emailului este practic identică cu a pigmentului corespunzător dovedind astfel o rezistență chimică foarte bună la agresivitatea acestor topituri, pigmenții pe bază de

uvarovit fiind indicați pentru colorarea acestor emailuri.

6. În sistemul **CaO-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>** prin utilizarea hidrosilicatului de calciu rezultat prin precipitare, (metoda precursorilor hidrosilicatici) ca sursă de SiO<sub>2</sub> și CaO, s-au obținut pigmenți ceramici de culoare roz de calitate bună, cu structură de sfen. Metoda utilizată asigură reducerea temperaturi de sinteză cu circa 100°C față de utilizarea altor materii prime și metode indicate în literatură. Temperatura de ardere a fost de 1150°C iar compozițiile fazale ale pigmentilor sintetizați conțin malayait (sfen de staniu) sau malayait alături de casiterit (SnO<sub>2</sub>).

7. În sistemul **MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>** utilizarea metodei precursorilor hidrosilicatici, prin realizarea reacției de precipitare în prezența Al(OH)<sub>3</sub> aflat în suspensie, asigură o reducere importantă a temperaturii de formare a cordieritului (începând de la 1100°C). Asimilarea ionului cromofor Cr<sup>3+</sup> în rețeaua cristalină a cordieritului și dezvoltarea culorii roz specifice impune însă o temperatură de calcinare mai mare, în jur de 1300°C; Metoda clasică bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice MgCO<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, gel de silice precum și o sursă de ioni cromofori doriți, impune temperaturi ridicate (peste 1300°C) pentru formarea cordieritului. Chiar și în aceste condiții însă rezultatele obținute privind includerea ionului cromofor Cr<sup>3+</sup> în rețeaua cordieritului sunt nesatisfăcătoare.

Pentru comparație prin utilizarea metodei sol-gel s-au obținut pigmenți roz-pal (cu conținut de Cr<sup>3+</sup>) respectiv albaștri (cu conținut de Co<sup>2+</sup>), cu structură de cordierit, la temperaturi cu circa 250°C mai scăzute decât prin metoda clasică. S-a stabilit că prin calcinarea gelului de silice cu conținut de Mg<sup>2+</sup> și Al<sup>3+</sup> (în raport molar MgO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> = 2:2:5) la temperatura de 1100°C timp de 1 oră, se formează cordieritul, modificarea μ. Formarea μ-M<sub>2</sub>A<sub>2</sub>S<sub>5</sub> nu este precedată de apariția altor compuși oxidici binari sau ternari (spinel, silicați de magneziu, mullit). Prin substituția parțială a Al<sup>3+</sup> cu Cr<sup>3+</sup> respectiv a Mg<sup>2+</sup> cu Co<sup>2+</sup> din compoziția corespunzătoare cordieritului, la aceeași temperatură de calcinare, 1100°C, se formează modificarea β-M<sub>2</sub>A<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Aceste substituții sunt însoțite de modificări structurale minore în cazul Co<sup>2+</sup> și mai însemnate în cazul Cr<sup>3+</sup>.

8. În sistemul **CoO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** s-a obținut o gamă largă de pigmenți ceramici de culori variind de la roz la albastru-verzui și până la albastru deschis, în funcție de compoziția acestora. Prin analiză fazală s-au pus în evidență: spinelul de cobalt precum și ortosilicatul de cobalt.

Prin utilizarea metodei precursorilor hidrosilicatici, bazată pe reacții de precipitare pornind de la silicat de sodiu, aluminat de sodiu și o sare de cobalt, se obține o reducere a temperaturi de sinteză a pigmenților cu 150°C față de metoda clasică. Pigmenții realizați se comportă foarte bine în colorarea unor emailuri de acoperire pentru obiecte de menaj.

9. În sistemul **CaO-CuO-SiO<sub>2</sub>** utilizând metoda de preparare bazată pe calcinarea unor precursori hidrosilicatici s-a realizat obținerea compusului CaO·CuO·4SiO<sub>2</sub> (albastru egiptean) la temperaturi între 850-900°C cu un palier de o jumătate de oră, în comparație cu metoda clasică a sintezei din oxizi pentru care nu s-a reușit sintetizarea compusului până la temperaturi de 1200°C.

Rezultatele experimentale cele mai bune din punct de vedere coloristic și pigmentar, au fost obținute pentru probele cu raport CaO:CuO:SiO<sub>2</sub>=1:0,75:4.

Proprietăți pigmentare pe bază de CaO·CuO·4SiO<sub>2</sub> au fost testate cu succes în colorarea unor emailuri de acoperire de menaj generând culori cu nuanțe de albastru deschis.

10. În sistemul **BaO-CuO-SiO<sub>2</sub>** utilizând atât metoda clasică a sintezei din oxizi cât și metoda precursorilor hidrosilicatici care se obțin la aducerea în contact a unei soluții de silicat de sodiu cu o soluție ce conține săruri de bariu și cupru urmate de calcinare se pot obține pigmenți de culoare albastră având ca și constituent principal tetrasilicatul de bariu și cupru BaO·CuO·4SiO<sub>2</sub>.

Condițiile de sinteză pentru obținerea pigmenților pe bază de silicat de bariu și cupru sunt de 1000-1100°C cu palier de 1-3 ore pentru metoda sintezei din oxizi și temperatura de 900°C palier o oră pentru metoda precursorilor hidrosilicatici, cu avantaje certe pentru această ultimă metodă. Pigmenții sintetizați au fost utilizați la colorarea unor emailuri de acoperire de menaj rezultând culori albastru deschis ce sunt în concordanță cu culorile pigmenților.

11. S-au obținut pigmenți pe bază de **silicat de zirconiu** prin metoda precursorilor hidrosilicatici. Această metodă permite reducerea temperaturii de sinteză a  $ZrSiO_4$ , respectiv a pigmenților pe baza acestuia, prin calcinare la  $900^\circ C$ , ca urmare a contactului intim dintre reactanți și a prezenței acestora într-o stare cu reactivitate maximă.

Această temperatură este cu  $250^\circ C$  mai mică decât la obținerea pigmenților pornind de la oxizi în prezență de mineralizatori. Prin metoda precursorilor hidrosilicatici, chiar în lipsa unor mineralizatori,  $ZrSiO_4$  este format deja la  $800^\circ C$ , iar la  $900^\circ C$  este foarte bine cristalizat. Pentru comparare s-au sintetizat pigmenții prin metoda clasică, prin calcinare la  $1150^\circ C$ , pornind de la  $ZrO_2$  și  $SiO_2$ , împreună cu diverși oxizi cromofori și mineralizatori adecvați.

Culorile pigmenților obținuți sunt în concordanță cu cele prezentate în literatură pentru pigmenții albaștri, respectiv galbeni pe bază de silicat de zirconiu.

Testarea pigmenților obținuți în colorarea unor glazuri pentru vitrus de menaj în condiții industriale la S.C."APULUM" S.A. Alba Iulia, a dat bune rezultate, dovedind posibilitatea obținerii unor glazuri albastre, respectiv galbene de calitate corespunzătoare.

Se impune însă precizarea că acești pigmenți prezintă o putere de acoperire relativ redusă, motiv pentru care este necesar un conținut ridicat de pigment în glazură (8-10 %) și chiar în acest caz se obțin culori puțin intense.



**BIBLIOGRAFIE**

- [1] STOICESCU C., „Culorile în natură”, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1978.
- [2] BITTLER K., OSTERTAG W., *Angew. Chem.*, 93, 3, 1980, p.187
- [3] KIEFER C., ALLIBERT A., *L' ind. ceram.*, 607, 1968, p.395
- [4] BELENKI E.F., RIȘKIN I.V., „Himiia i tehnologiia pigmentov ”, Goshimizdat, Leningrad, 1960, p.551-568
- [5] KOHL H., „Ullmans Encyklopadie der technische Chemie”, Band IX, „Keramischen Farben”, Munchen - Berlin, 1957, p.425, p.434-435.
- [6] BELENKI, E.F., și RISKIN, I.V., „Himiia I tehnologiia pigmentov”, izd-vo Himiia, 1974, p.13
- [7] Pascal P., „*Traité de Chimie Minérale*” Tom 18, Ed. Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1956.
- [8] Weyl W.A., „*Coloured Glasses*”, Dawson of Pall Mall, London, 1959.
- [9] Weyl W.A., „*Coloured Glasses*”, Published by Society of glass Technology „Thornton”, Sheffield, 1986.
- [10] Eppler R.A., *Am. Ceram. Soc. Bull.* vol. 56, nr.2, (1977), p.213.
- [11] Seabright S.A., „*Ceramic Pigments*”, U.S. Pat. Nr.1, 441, 447, Mai 11, 1948.
- [12] Savii Cecilia, *Teză de doctorat*, Inst. Politehnic Timișoara, 1989.
- [13] Tcheichvili L., Weyl W.A., *Glass Ind.*, ian. 1963, p.24.
- [14] Eppler R.A., „*Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*”, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940, Weinheim, vol. A5, 1986, 545.
- [15] Shaw K., „*Ceramic Colours and Pottery Decoration*”, Mac Laren and Sons Ltd., Londra, 1968.
- [16] Kirk R. and Othmer D.F., „*Encyclopedia of Chemical Technologie*”, New York, vol. 10, 1953, 612.
- [17] Buxbaum G., „*Industrial Inorganic Pigments*” VCH, Weinheim, Germany, 1993
- [18] \*\*\* „*Encyclopedia of Science and Technology*”, McGraw-Hill, New York, 7th Ed., vol.13, 1992, 538.
- [19] Stuart M. Lee (editor), „*International Encyclopedia of Composites*”, VCH Publishers, vol.1, 1990, 422.
- [20] Orban N., „*Pigmenți anorganici pentru lacuri vopsele și cerneluri*”, Ed. Tehnică, București, 1974.

- [21] Regnier R., *L'ind. Céramique*, nr. 636, (1971), p.21.
- [22] \*\*\*14 Congresso Internazionale dello Smalto, Barcelona, 1986.
- [23] Evans W.D.J., *Trans.Brit.Ceram.Soc.*, sept.(1968), 397
- [24] Du Pont, U.S. Pat. 2,924,540, (1960).
- [25] Levin P.A., *Steklo Keram.*, 1, (1966), 26.
- [26] Gerasimovici N.F., *Steklo Keram.*, 3, (1968), 44
- [27] Levin P.A., *Steklo Keram.*, 3, (1968), 36
- [28] Tumanov S.G., Komarov V. P. și Bistrikov A.S., *Steklo Keram.*, 8, (1971), 35
- [29] Eroles A.J. and Friedberg A.L., *J. Am. Ceram. Soc.*, 48(5), (1965), 233.
- [30] Tumanov S.G., *Steklo Keram.*, 6, (1967), 33.
- [31] Speer D., Dissertation „*Synthese neuer glasur-stabiler anorganischer farbkörper*“ Universität Hannover, 1987.
- [32] Eppler R.A., *Ceram. Bull.*, vol. 60 no. 11 (1987), 1600.
- [33] Budnicov P.P., Berejnoi A.S., Bulavin I.A., Grissk B.M., Kukolev G.V. și Poluboiarihov D.N., „*Tehnologia produselor ceramice și refractare*“, Ed. Tehnică, București, 1960.
- [34] Tcheichvili L. și Weyl W.A., *Glass Ind.*, 3, (1963), 145.
- [35] Nenițescu C.D., „*Chimie Generală*“, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972.
- [36] Drăgulescu C. și Petrovici E. „*Introducere în chimia anorganică modernă*“, Ed. Facla, Timișoara, 1973, 329.
- [37] Greenwood N.N. și Earnshaw A., „*Chemistry of the elements*“, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [38] Atkins P. W., „*Physical Chemistry*“, Sec. Ed., Oxford University Press, 1983.
- [39] Shriver D.F., Atkins P.W. and Langford C.H., „*Inorganic Chemistry*“, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [40] Orgel L.E., „*Introduction to Transition Metal Chemistry*“, John Wiley, New York, 1960, 69.
- [41] Spacu P., Brezeanu M., „*Chimia combinațiilor complexe*“, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969.
- [41] Reinen D., *Angewandte Chemie*, nr. 24, (1971), 991.
- [42] Dietzel A., *Naturwissenschaften*, 29, 36/37, (1941), 537.
- [43] Macarovici C.Gh. și Macarovici D., „*Chimia oxizilor dubli și utilizările lor*“, Ed. Academiei, București, 1975.
- [44] Reed J.S. and Kay H.F., *J.Am.Ceram.Soc.*, 52(6), (1969), 307
- [45] Tcheichvili L. și Weyl W.A., *Glass Ind.*, 4(1963), 208.
- [46] Weyl W.A., U.S. Pat., 2,875,986 (1959).

- [47] Bally D., „Metode fizice în studiul corpului solid”, Ed. Didactică și pedagogică, București, 1966
- [48] Bally D., Beneș L., Mănăilă R., „Difracția razelor X și a neutronilor”, Ed. Tehnică, București, 1972
- [49] Luca E., Chiriac M., Strat M., Bărboiu V., „Analiză structurală prin metode fizice”, vol.2, Ed. Academiei, București, 1985
- [50] Becherescu D., Cristea V., Marx, Fr., Menessy, I., Winter, FR., „Metode fizice în chimia silicaților”, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977
- [51] Winter Fr., Menessy I., Lazău I., Marx Fr., „Metode de investigație și de analiză din chimia solidului”, Litografia Institutului Politehnic "Traian Vuia", Timișoara, 1983
- [52] Patton T.C. „Pigment Handbook”, vol. III, John Wiley and Sons, New York, 1973
- [53] Kittel H., „Pigmente, Herstellung, Eigenschaften, Anwendung”, Wissenschaftliche Verlags Gesellschaft, M.B.H., Stuttgart, 1960
- [54] Kiefer Ch., Bris L.E., *Bul.Soc.Fr.Ceram.*, 43, 5 (1969)
- [55] Martin D., *Rev. de Chimie miner.*, 4, 517, (1967)
- [56] Wendlandt W.Wm., Hecht H.G., „Reflectance, Spectroscopy”, Interscience Publishers, J.Wiley and Sons, New York, 1966
- [57] \*\*\* *Peintures-Pigments-Vernis*, vol.47, nr.7, (1971)
- [58] Patterson D., *Rev. Prog.Coloration*, vol.7, 46, (1976)
- [59] Wright W.D., „The measurement of colour”, Hilger and Wattes Ltd., London, 1964.
- [60] Becherescu D., Cristea V., Marx F., Menessy I. și Winter F., „Chimia Stării Solide”, vol.1, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983
- [61] Alarcon J., Escribano P., and Gargallo J.J., *Br. Ceram. Trans. J.*, 83, (1984), 81.
- [62] Carda J., G. Monros, P. Escribano and J. Alarcon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(1), (1989), 160.
- [63] Mastacan Gh. și Mastacan I., „Mineralogie”, vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1976.
- [64] Apostolescu R., „Cristalografie. Mineralogie”, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.
- [65] Eric-Antoniț S., Kosiç-Gvozdenoviç Lj., Filipoviç-Petroviç L. and Dimitrijeviç R., *Adv. Sci. Technol.*, 3A, (1995), 45.
- [66] Kvyatkouskaya K.K., Zazhigin A.G. și Kosorukova E. S., *Steklo i Keram.*, 4, (1987), 21.
- [67] Alarcon J., Escribano P., and Marin R.M., *Br. Ceram. Trans. J.*, 84(5) (1985), 81.

- [68] Escribano P., Guillem C., and Alarcon J. *Ceram. International*, 10(4), (1984), 153
- [69] Michel A., „Phenomenes magnetiques et structure”, Masson, Paris, 1966
- [70] Cedighian S., „Ferite”, Ed. Tehnică, București, 1966
- [71] Nedelcu Gh., Teză de doctorat, Inst.Politehnic București, 1980
- [72] Eppler R.A. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.66, 11, (1983), 794
- [73] Rennard R.J., Kehl W.L. *J. Catal.*, 21(1971), 282
- [74] Richerson D.W. „Modern Ceramic Engineering”, Sec. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York, 1992.
- [75] Maselennikova G. M., Pîrkov V.P. și Fomina N.P., *Steklo i Keram.*, 2, (1980), 21.
- [76] Stanka E., Gvozdenovic K., *Ceramics Silikaty*, 34(1), (1990), 61
- [77] Savii C., Tăvală T., Popăilă C., și Eremie L., *Revista de chimie*, 44(9), (1993), 810
- [78] Savii C., Tăvală T., Cocheci V., Florea V., Savii G., *Revue Roumaine de Chimie*, 39(8), (1994), 927
- [79] Carda J., Monros G., Tena M.A., Cantavella V., Alarçon J. and Escribano P., *Ceram. Inf.*, 326, (1993), 283.
- [80] Pauling L., „Chimie generală”, Ed. Științifică, București, 1972.
- [81] Lazău I., Fejer I. și Jurca R.M., Zilele Academice Timișene, Timișoara, 25-27 mai, 1995, 295.
- [82] Bolgiu O., „Cristalografie”, Ed. Tehnică, București, 1974.
- [83] Seabright C.A., Draker H.C. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 40, (1961), 1.
- [84] Eppler R.A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, (1970), 457.
- [85] Eppler R.A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 1-2 (1979), 47.
- [86] Gagea L., Teză de doctorat, Inst.Politehnic „T.Vuia”, Timișoara, 1981
- [87] Sillén L.G., *Arkiv Kemi, Min.Geol.* 12A(18), (1937), 1
- [88] Aurivillius B., and Sillén L.G., *Nature*, 155, (1945), 305
- [89] Levin E.M., Robins C.R., McMurdie H.F., „Phase Diagrams for Ceramists”, The American Ceramic Society, Ohio, 1964.
- [90] Abrahams S.C., Jamieson P.B. and Bernstein J.L., *J. Chem. Phys.*, 47(11), (1967), 4034.
- [91] Kargin Yu.F., *Izv.Akad.Nauk SSSR*, 18(10), (1982), 1605.
- [92] Kargin Yu.F., *Izv.Akad.Nauk SSSR*, 19(20), (1983), 278.
- [93] Gottow G., Fricke H., *Z.Anorg.Allgem.Chem.*, 324, (1963), 287.
- [94] Levin E.M., McDaniel C.L., *J. Am. Ceram. Soc.*, 45(8), (1962), 355.
- [95] Abriel W., *Z.Cryst.*, 176, (1986), 113.

- [96] Kesson S.E., White T.J., *J.Sol.State Chem.*, 63, (1986), 122.
- [97] Weber H.P., Schulze H., *J. Chem. Phys.*, 85(1), (1986), 475.
- [98] Schmitz-DuMont O., *Z.Anorg.Allgem.Chem.*, 330, (1964), 259.
- [99] Becherescu D., Lazău I., Menessy I., Vlaicu S., Winter F., Brevet RSR nr. 93.046/1986
- [100] Becherescu D., Lazău I., Menessy I., Vlaicu S., Winter F., Brevet RSR nr. 94.694/1987
- [101] Becherescu D., Lazău I., Menessy I., Vlaicu S., Winter F., Brevet RSR nr. 94.695/1987
- [102] Becherescu D., Lazău I., Menessy I., Vlaicu S., Winter F., Brevet RSR nr. 94.696/1987
- [103] Lazău I., Menessy I., Vlaicu S., - Al 2-lea Colocviu Național "Fundamente în știința silicaților", București, aprilie 1986, p.182.
- [104] Fazekas P., Brevet RSR nr. 62524/1977
- [105] Hints M., Bîcu F., Suciuc I., Brevet RSR nr. 74625/1980
- [106] Becherescu D., Jurca M., Lazău I., Menessy I., - Al III-lea Colocviu Național "Fundamente în știința silicaților", București, 11 septembrie 1990, p.109.
- [107] Teoreanu I., Moldovan V., Georgescu M., Muntean M., Puri A., „Bazele fizico-chimice ale întăririi lianților anorganici”, Ed. Didactică și pedagogică, București, 1972.
- [108] Gorșkov V.S., Timașev V.V., Savaliev V.G., Metodî fizichimiceskovo analiza viajuščih veščestv Vîșșaiia Skola, Moskva, 1981, p.307
- [109] Lazău I., Jurca R. M., Martin O. - *Materiale de Construcții* vol.20, nr.4/1990, p.223
- [110] Cristea P., Zsupun B., Negruț G., Martin O., Lazău I., Brevet RSR nr. 100210/1990
- [111] Lazău I., Jurca R.M., Simon S. - *Materiale de Construcții*, vol.22, nr.4/1992, p.286
- [112] Lazău I., Jurca R.M., Șimon S. - A II-a Sesiune de Comunicări Științifice, Arad, Univ. "Aurel Vlaicu", 5-6 mai, 1994, p.201
- [113] \*\*\* JCPDS - file no. 11-0696
- [114] \*\*\* JCPDS - file no. 39-0213
- [115] \*\*\* JCPDS - file no. 38-0293
- [116] Solacolu Ș., *Chimia fizică a silicaților tehnici*, Ed.Tehnică, București, 1968.
- [117] Wells A. F., „*Structurnaia neorganiceskaia himia*”, vol. 3, Izd. Mir, Moskva 1988, p.134.
- [118] Morosin B., *Acta Cryst.*, B 28, part 6/1972, p.1899.

- [119] Winchell A.N., Winchell H., „Opticeskie svoistva iscustvenîh mineralov” Izd. "Mir", Moskva 1967, p.352.
- [120] \*\*\* JCPDS - file no. 13-0294
- [121] \*\*\* JCPDS - file no. 13-0293
- [122] \*\*\* JCPDS - file no. 14-0249
- [123] Cerepanina L.I., Pîrkov V.P., Bizir L.A., Denisov A.N., *Steklo i keramika*, nr. 12/1978, p. 27.
- [124] Pîrkov V.P., Cerepanina L.I., Denisov A.N., Bizir L.A., Soldatova G.M., *Steklo i keramika*, nr. 5/1981, p. 22.
- [125] Lazău I., *Materiale de Construcții*, vol.23, nr.4/1993, p.281
- [126] Lazău I., Becherescu D., Iovan V., Gabriela Samuilă, *Materiale de Construcții*, vol.24, nr.3/1994, p.186
- [127] Păcurariu C., Lazău I., Bârzescu M., Becherescu D., Adămuț C., *Materiale de Construcții*, vol.24, nr.3/1994, p.194
- [128] Păcurariu C., Lazău I., Todincă A., Becherescu D., *Materiale de Construcții*, nr. 2, 1997, p.97-102
- [129] Lazău I., Păcurariu C., Becherescu D., *Materiale de Construcții*, nr.4, 1996. p.278-283
- [130] Păcurariu C., Lazău I., Becherescu D., I. Boboș, *Revue Roumaine de Chimie*, nr.42 (6), 1997, p. 447-454
- [131] Lazău I., Păcurariu C., Maracu C., *Materiale de Construcții*, nr.3, 1997, p.177-183
- [132] Păcurariu C., Lazău I., Ștefănescu M., *Materiale de Construcții*, nr.1,1998, p.9-14
- [133] Păcurariu C., *Teză de doctorat*, Univ. "Politehnica" Timișoara, 1997.
- [134] Lazău I., Păcurariu C., Davidescu C., Brandl W., Toma D., *World Ceramics Congress*, Florence, Italy, 14-16 June, 1988.
- [135] Lazău I., Păcurariu C., Jurca R.M., Kovacs G., *Materiale de Construcții*, nr.2,1999, p.85
- [136] \*\*\* JCPDS - file no. 19-0768
- [137] Toropov N.A., Barzakovskii V.P., Lapin V.V., Kurteva N.N., *Diagramî sostoiania silikatnîh sistem*, Izd. Nauka, Leningrad, 1969, p.61, 122
- [138] Winchell A.N., Winchell H., *Opticeskie svoistva iskustvenîh mineralov*, Izd. Mir, Moskva, 1967, p.366, 383
- [139] Aurkust E., Muan A., *J.Amer.Ceram.Soc.*, vol.46, nr.7, 1963, p.358
- [140] Cristea P. Martin O., Lazău I., Brevet RSR, nr.100210
- [141] Jurca R.M., Lazău I. Menessy I., *Materiale de Construcții*, vol.23, nr.2/1993, p.125

- [142] Ford, J.R., Hitehman, M.A., *Inorg. Chim. Acta*, 1979, 33, (2), 2167-2170
- [143] Brever K.H., Eysel W., Behruzi M., *Z. Kristallogr.*, 1986, 176, (34), 219-232
- [144] Botto, I.L., Barov E.J., Minell G.  
*An.Asoc.Quin.Argent* 1987, 75(4), 429-437
- [145] Hinz W., „Silikate”, VEB Verlag für Bauwesen, vol.2, Berlin, 1963, p.136
- [146] Curtis E.C., Sowman H.G. *J.Amer Ceram.Soc.* 12, (1949)
- [147] Toropov N.A. Galahov *Izv.AN SSSR*, 2, (1956)
- [148] Cocco A., Schromek N. *La Ceramica*, 42, (1957)
- [149] Berejnoi A.C., *MnogoKomponentiie, sistemî okislo* Iz Naukova Dumka, Kiev, (1972)
- [150] Butterman W.C., Foster W.R. *Amer.Miner.*, 52, (1967)880

## CUPRINS

	Pagina
INTRODUCERE	1
I. CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA PIGMENȚILOR CERAMICI	5
I.1. Definiția pigmentilor	5
I.2. Clasificarea pigmentilor	6
I.3. Principii chimice utilizate în obținerea pigmentilor ceramici	13
I.3.1. Alegerea rețelei "gazdă"	15
I.3.2. Indicele de refracție al rețelei "gazdă"	15
I.3.3. Principiul "asocierii" unor oxizi	16
I.3.4. Numărul de coordinare al ionului cromofor	17
I.3.5. Simetria vecinătății centrilor de culoare	17
I.3.6. Stabilizarea stării de valență a elementelor de culoare	18
I.3.7. Modificarea stării de valență a ionului cromofor cu ajutorul atomilor străini incolori	19
I.4. Metode de investigație utilizate în caracterizarea pigmentilor ceramici	20
I.4.1. Metoda analizei structurale prin difracția razelor X pe pulberi cristaline	20
I.4.2. Metode termice de analiză	22
I.4.3. Metode microscopice de analiză	23
I.4.4. Metode de măsurare a culorii	24
I.4.4.1. Spectrofotometria	24
I.4.4.2. Colorimetria	25
II. STRUCTURILE CRISTALINE ALE PIGMENȚILOR CERAMICI ȘI METODE DE SINTEZĂ	28
II.1. Pigmenți ceramici cu structură de corindon	28
II.2. Pigmenți ceramici cu structură de granat	28
II.3. Pigmenți ceramici cu structura olivinei	29
II.4. Pigmenți ceramici cu structură de periclaz	29
II.5. Pigmenți ceramici cu structură de fenacit	30
II.6. Pigmenți oxidici cu structura rutil-casiteritului	30



II.7. Pigmenți ceramici cu structură spinelică	31
II.7.1 Clasificarea structurilor spinelice	32
II.7.2 Factorii care determină formarea structurii spinelice	33
II.8. Pigmenți ceramici cu structura zirconului	35
II.9. Pigmenți ceramici cu structură de sillenit	36
II.10. Pigmenți ceramici cu structură de hollandit	38
II.11. Metode de sinteză ale pigmentilor ceramici	38
II.11.1. Calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi sau săruri de metale	39
II.11.2. Descompunerea termică a coprecipitatelor de hidroxizi, carbonați, oxalați, etc.	41
II.11.3. Metoda precursorilor organometalici	42
II.11.4. Metoda sol-gel	43
II.11.4.1. Natura alcoxidului metalic	44
II.11.4.2. Influența catalizatorului	44
II.11.4.3. Influența solventului	45
II.11.4.4. Influența raportului molar al reactanților	47
II.11.5. Metoda precursorilor hidrosilicatici	47
II.12. Fluxuri tehnologice de fabricare a pigmentilor ceramici	49
III. STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND SINTEZA PIGMENTILOR CERAMICI PRIN METODA PRECURSORILOR HIDROSILICATICI	52
III.1. Principii fundamentale care stau la baza metodei precursorilor hidrosilicatici	52
III.2. Sinteza pigmentilor ceramici în sisteme MeO-SiO <sub>2</sub> cu structură de olivine și piroxeni	59
III.2.1. Considerații generale	59
III.2.2. Modul de lucru	59
III.2.3. Rezultate și discuții	61
III.2.4. Concluzii	65
III.3. Sinteza pigmentilor ceramici în sistemul CaO-SiO <sub>2</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66
III.3.1. Modul de lucru	66
III.3.2. Rezultate experimentale	68
III.3.3. Concluzii	70

III.4.Obținerea pigmentilor ceramici în sistemul $\text{CaO-SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$	72
III.4.1. Considerații generale	72
III.4.2. Modul de lucru	72
III.4.3. Rezultate experimentale și discuții	74
III.4.4. Concluzii	77
III.5.Obținerea pigmentilor ceramici în sistemul $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cu structură de cordierit	78
III.5.1. Considerații generale	78
III.5.2. Modul de lucru	80
III.5.3. Rezultate și discuții	84
III.5.4. Concluzii	96
III.6.Obținerea pigmentilor ceramici în sistemul $\text{CoO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	98
III.6.1. Considerații generale	98
III.6.2. Modul de lucru	99
III.6.3. Rezultate și discuții	102
III.6.4. Concluzii.	105
III.7. Obținerea pigmentilor ceramici în sistemele $\text{MeO-CuO-SiO}_2$ (Me =Ca, Ba)	106
III.7.1. Obținerea pigmentilor ceramici în sistemul $\text{CaO-CuO-SiO}_2$	106
III.7.1.1. Considerații generale	106
III.7.1.2. Determinări experimentale	106
III.7.1.3. Rezultate obținute și discuți	108
III.7.1.4. Concluzii	112
III.7.2. Obținerea pigmentilor ceramici în sistemul $\text{BaO-CuO-SiO}_2$	112
III.7.2.1. Modul de lucru	113
III.7.2.2. Rezultate experimentale și discuții	114
III.7.2.3. Concluzii	118
IV. SINTEZA PIGMENTILOR CERAMICI PE BAZĂ DE SILICAT DE ZIRCONIU	119
IV.1. Considerații generale	119
IV.2. Modul de lucru	124
IV.3. Rezultate și discuții	126
IV.4. Concluzii	130
V. CONCLUZII GENERALE	131
BIBLIOGRAFIE	136
Cuprins	143