

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ
ȘI INGINERIA MEDIULUI

TEZĂ DE DOCTORAT

EMAILURI DECORATIVE DE MENAJ COLORATE
CU IONI DE TRANZIȚIE ȘI DE
TRANZIȚIE INTERNĂ

ELABORATĂ DE:
ING. DOREL COR

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:
PROF. DR. ING. DUMITRU BECHERESCU

- TIMIȘOARA 1998 -

p21.495
181 D

1
1
2
5
8
8
2
3
7
8
9
9
21
27
27
27
28
29
30
33
37
39
42
49
49

CUPRINS

Capitolul 1 - Introducere	1
1.1. Caracterizarea generală a emailurilor	1
1.2. Evoluția emailului în decursul anilor	2
1.3. Compoziția chimică a emailului	5
Capitolul 2 - Ioni tranziționali - sursă de colorare a emailurilor	8
2.1. Elemente tranziționale-caracterizare	8
2.1.1. Starea de oxidare	12
2.1.2. Proprietăți fizico-chimice ale metalelor tranziționale	13
2.1.3. Caracterul metalic	17
2.1.4. Feromagnetismul elementelor tranziționale	18
2.2. Elementele tranziționale-bază a culorii emailurilor	19
2.2.1. Colorarea fritelor de email prin adăugarea elementelor sau combinațiilor tranziționale la topirea fritelor de email	19
2.2.2. Colorarea la măcinare a fritelor de email prin adaus de pigmenti termorezistenți	21
Capitolul 3 - Cauza culorii. Metode de măsurare a culorii emailurilor	27
3.1. Cauza culorii	27
3.1.1. Lumina	27
3.1.2. Culoarea	28
3.1.3. Ochiul	29
3.1.4. Formarea culorii	30
3.1.4.1. Simetria de coordinare octaedrică	33
3.1.4.2. Simetria de coordinare tetraedrică	37
3.2. Metode de măsurare a culorii	39
3.2.1. Tehnologie modernă de reproducere a culorii pe calculator	42
Capitolul 4 - Influența și acțiunea ionilor tranziționali asupra culorii emailurilor	49
4.1. Ionii tranziționali în matricea vitroasă a fritelor de email	49

4.1.1.	Structura oxizilor tranziționali. Date cristalografice	50
4.1.2.	Considerații privind cei mai importanți oxizi tranziționali în procesul de colorare a fritelor de email	53
4.1.2.1.	Oxid de cobalt	53
4.1.2.2.	Oxid de cupru	54
4.1.2.3.	Oxid de crom	55
4.1.2.4.	Oxid de fier	57
4.1.2.5.	Oxid de nichel	58
4.1.2.6.	Oxid de mangan	60
4.1.2.7.	Bioxid de titan	61
4.2.	Ionii tranziționali în structura unor pigmenți termorezistenți care vor reprezenta faza dispersă în matricea vitroasă	63
4.2.1.	Caracterizarea pigmenților termorezistenți	63
4.2.1.1.	Principiul I. Înlăturarea (suprimarea) defectelor de rețea	66
4.2.1.2.	Principiul II. Dirijarea coordinației ionilor cromofori	68
4.2.1.3.	Principiul III. Simetria poliedrului de coordinare a ionului cromofor	69
4.2.1.4.	Principiul IV. Stabilizarea elementelor tranziționale într-o valență neobișnuită pentru soluție apoasă și includerea lor într-o rețea gazdă	69
4.2.1.5.	Principiul V. Substituția cromoforilor cu altă valență decât cea a elementelor din rețeaua gazdă	70
4.2.1.6.	Principiul VI. Acoperirea unor cristale fine colorate de către cristalele mai mari ale unei structuri de bază termorezistente	72
4.2.2.	Sisteme de pigmenți termorezistenți	72
4.2.2.1.	Sistematizarea generală a pigmenților	72
4.2.2.1.1.	Pigmenți galbeni	72
4.2.2.1.1.1.	Pigment galben de Neapole	72
4.2.2.1.1.2.	Pigment galben de staniu-vanadiu	73
4.2.2.1.1.3.	Pigmenți galbeni pe bază de zirconiu-vanadiu	74
4.2.2.1.1.4.	Pigmenți galbeni pe bază de praseodim	74

4.2.2.1.1.5. Pigmenți galbeni pe bază de titan	75
4.2.2.1.2. Pigmenți verzi	76
4.2.2.1.2.1. Pigmenți verzi în sistemul Ca-Si-Cr	76
4.2.2.1.2.2. Pigmenți verzi pe bază de Cr-Co	77
4.2.2.1.3. Pigmenți albaștrii	78
4.2.2.1.3.1. Pigmenți albaștrii pe bază de Al-Co	78
4.2.2.1.3.2. Pigmenți albaștrii pe bază de Co-Si	79
4.2.2.1.3.3. Pigmenți albaștrii pe bază de Zn-Co	80
4.2.2.1.3.4. Pigmenți albaștrii pe bază de vanadiu	81
4.2.2.1.4. Pigmenți roz	82
4.2.2.1.4.1. Pigmenți roz pe bază de Al-Cr și Zn-Al-Cr	82
4.2.2.1.4.2. Pigmenți roz pe bază de Al Mn	83
4.2.2.1.4.3. Pigmenți roz pe bază de aur	84
4.2.2.1.5. Pigmenți roșii	85
4.2.2.1.5.1. Pigmenți roșii pe bază de oxid roșu de fier	85
4.2.2.1.5.2. Pigmenți roșii pe bază de cromat de plumb	85
4.2.2.1.5.3. Pigmenți roz pe bază de Cr-Sn	86
4.2.2.1.5.4. Pigmenți roșii pe bază de S-Se-Cd	87
4.2.2.1.6. Pigmenți maro	88
4.2.2.1.7. Pigmenți gri	89
4.2.2.1.7.1. Pigmenți gri pe bază de Zr-Co-Ni sau Sn-Co-Ni	89
4.2.2.1.7.2. Pigmenți gri pe bază de Sn-Sb	90
4.2.2.1.8. Pigmenți negri	90
4.2.2.2. Considerații privind obținerea unor pigmenți spinelici cu temperatura de sinteză joasă într-o gamă de culori variată	92
4.2.2.2.1. Fazele ternare în sistemul ZnO-Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	92
4.2.2.2.2. Considerații generale asupra culorii maselor oxidice care conțin ionul Cr ³⁺	93
4.2.2.3. Culoarea pigmentilor în sistemul ZnO-NiO-TiO ₂ -Sb ₂ O ₅ și comportarea lor în emailuri	96
4.2.2.4. Considerații privind culorile pe bază de pigmenți de sulfoseleniuri de cadmiu	101

Capitolul 5	<i>Contribuții privind fritele de email ca bază a obținerii emailurilor colorate</i>	106
5.1.	Frite pentru emailuri opacizate	106
5.1.1.	Frite pentru emailuri semiopace	106
5.1.2.	Frite pentru emailuri opace	107
5.1.3.	Frite pentru emailuri albe superopace	108
5.2.	Frite pentru emailuri colorate	110
5.2.1.	Frite pentru emailuri transparente colorate ionic	110
5.2.2.	Frite pentru emailuri colorate prin adaus de pigmenti termorezistenți la măcinare	111
5.2.3.	Frite pentru emailurile pastel	113
5.2.4.	Frite de email colorate prin separarea unor faze	113
5.3.	Influența transformării anatasului în rutil asupra stabilității culorii emailurilor opacizate la topire	114
5.3.1.	Cercetări privind influența ionilor tranziționali asupra transformărilor polimorfe ale bioxidului de titan utilizat ca opacizant la obținerea emailurilor albe	117
5.3.2.	Rezultate și discuții	119
5.3.2.1.	Rezultate	119
5.3.2.2.	Discuții	122
5.4.	Interacțiunea elementelor chimice în fritele de email	128
5.5.	Câteva noțiuni de bază ale modelului donor/acceptor pentru fritele de email	141
5.5.1.	Considerații despre originea chimică a fritelor și despre motivația concepției donor/acceptor	141
5.5.2.	Teoria acid-bază a lui Lewis	142
5.5.3.	Teoria "Screening" a lui Weyl	144
5.5.4.	Modelul donor/acceptor	147
Capitolul 6	<i>Cercetări asupra unor emailuri colorate ionic</i>	149
6.1.	Contribuții privind emailarea directă cu emailuri colorate	149
6.1.1.	Considerații teoretice	149

6.1.2. Partea experimentală	149
6.1.3. Rezultate și discuții	151
6.1.4. Concluzii	154
6.2. Cercetări asupra unor frite semiopace destinate obținerii emailurilor colorate	155
6.2.1. Considerații generale	155
6.2.2. Modul de lucru	156
6.2.3. Rezultate experimentale	158
6.2.4. Concluzii	160
6.3. Cercetare privind influența conținutului de opacizant asupra unui email de acoperire transparent	160
6.3.1. Considerații teoretice	160
6.3.2. Partea experimentală	161
6.3.3. Rezultate și discuții	166
6.3.4. Concluzii	167
6.4. Cercetare privind influența conținutului de molibden asupra unor emailuri grund	167
6.4.1. Considerații privind mecanismul procesului de aderență	168
6.4.2. Partea experimentală	169
6.4.3. Rezultate și discuții	171
6.4.4. Concluzii	175
Capitolul 7 Cercetări asupra unor pigmenți termorezistenți destinați obținerii emailurilor colorate	176
7.1. Cercetări asupra unor sisteme de pigmenți destinate colorării emailurilor la măcinare	176
7.1.1. Considerații teoretice	176
7.1.2. Partea experimentală	179
7.1.3. Rezultate și discuții	182
7.1.4. Concluzii	205

7.2. Cercetări privind obținerea unor pigmenți termorezistenți în sistemul ZnO-Al ₂ O ₃ cu adaus de diverși cromofori destinați colorării emailurilor	206
7.2.1. Considerații teoretice	206
7.2.2. Partea experimentală	207
7.2.3. Rezultate și discuții	209
7.2.4. Concluzii	214
7.3. Cercetări privind stabilizarea pigmentilor de sulfoseleniură de cadmiu	215
7.3.1. Considerații teoretice	215
7.3.2. Partea experimentală	216
7.3.3. Rezultate și discuții	218
7.3.4. Concluzii	220
7.4. Cercetări asupra obținerii unor coloranți pentru decorare ușor fuzibili	220
7.4.1. Considerații teoretice	220
7.4.2. Partea experimentală	223
7.4.3. Rezultate și discuții	225
7.4.4. Concluzii	227
7.5. Cercetări asupra obținerii unor coloranți sidefați destinați colorării emailurilor	228
7.5.1. Considerații teoretice	228
7.5.2. Partea experimentală	231
7.5.3. Concluzii	233
Capitolul 8 Concluzii generale	235
Bibliografie	239

CAPITOLUL 1.

INTRODUCERE

1.1 Caracterizarea generală a emailurilor

O emailare, este o acoperire aderentă, anorganic-sticloasă, în general silicatică, pe un metal, acoperire ce poate fi opacizată sau colorată prin diverse adausuri [1]. Conform limbajului uzual sticla este un material independent; glazura reprezintă un strat de acoperire sticlos pe un material ceramic, iar emailul este un strat de acoperire sticlos pe un metal [2]. Compozițiile lor se pot modifica în limite largi în funcție de scopul și domeniul utilizării.

Numeroși cercetători ca Stuckert [3], Vilhaber [4] sau Aldinger [5] încearcă să dea o definiție emailului. Cea mai completă definiție este dată de către Dietzel [6] a cărui formulare este: "emailul este o masă obținută prin topire și fritare, întărită preponderent sticlos, cu compoziție anorganică mai ales oxidică, care se aplică într-unul sau mai multe straturi pe piese din metal sau sticlă".

Trebuie făcută distincție între noțiunile "frită" de email și "strat" de email. Frita de email se obține prin topirea unui amestec de materii prime anorganice (cuart, feldspat, borax, carbonat de sodiu, azotat de potasiu, fluorină, fluosilicat de sodiu, agenți de aderență: CoO, NiO, CuO etc.), la 1100-1300°C, urmată de răcirea bruscă într-un curent de apă rece curgătoare proces denumit "fritare". În urma acestui proces, rezultă granule mici de sticlă ce poartă denumirea de "frită" de email.

Stratul de email se obține pornind de la granulele de frită care se macină umed sau uscat, urmând apoi a fi aplicat pe suportul metalic și fixat prin ardere la o temperatură de 800-900°C. Acest strat poartă efectiv denumirea de "email" spre deosebire de glazură, ce se fixează prin ardere la temperaturi cuprinse între 850-1410°C pe suport ceramic.

Conform ASTM [7] emailul este "o acoperire în esență sticloasă, care se leagă de metal prin ardere la o temperatură peste 800° F(425°C)

Standardul australian [8] definește noțiunea de "vitreous enamel" drept o sticlă fixată prin topire corespunzătoare pe un metal sau alt strat de email aplicat anterior.

1.2. Evoluția emailului în decursul anilor

Emailul și emailarea se cunosc încă dinaintea erei noastre dar nu se cunoaște exact cine a descoperit și utilizat pentru prima dată emailul. Se cunoaște în schimb faptul că mai întâi s-au emailat metale neferoase cum ar fi: Au, Ag, Cu și aliajele lor, emailul având doar scopuri artistice, fiind întrebuițat mai ales la împodobirea unor obiecte considerate sacre.

Leagănul emailării pare să fie după Berger [9] în Grecia, mai exact după Rozenberg [10] în Micena, în perioada 1600-1300 î.e.n.

După Higgins [11] se pare că primele emailuri albastre aplicate în Micena sunt localizate aproximativ în jurul anului 1425 î.e.n. În afară de aur se mai emailează și "electrum" un aliaj din aproximativ 80% aur și 20% argint și câteodată obiecte din bronz.

Rozenberg [12], într-o carte mai veche afirmă că, cele mai vechi opere de artă emailate sunt cu topire în celule, și anume descrie statueta Chum apărătoarea unei vechi zeități egiptene cu cap de bizon, care tronează pe o floare de lotus emailată, precum și o podoabă din mai multe piese de aur reprezentând omuleți cu lotuși emailați în două culori, care s-a găsit la Eritton (Cipru), fiind adusă însă din Egipt în timpul celei de-a XIX dinastii (1400-1300 î.e.n.) și care se păstrează la British Museum din Londra.

Afirmațiile lui Rozenberg, au fost însă controversate, specialiștii afirmând că în realitate nu este vorba de emailuri, ci de sticle colorate obținute eventual prin fasonare, șlefuire și lipire cu o rășină în celule și în forme din calcit.

În sprijinul acestei afirmații vin cercetătorii Lucas și Veronica Tatton Brain [13] cercetători la British Museum din Londra, departamentul antichități grecești și romane, care prin analize spectrale de laborator, examinând aceste

obiecte ajung la concluzia că nu este vorba de emailuri, concluzie susținută printre alții și de către Higgins.

Una dintre cele mai vechi și mai frumoase piese emailate este sceptorul găsit la Episkopi (Curiul vechi) în Cipru și care conform lui Mc Fadden [14] este una dintre cele mai valoroase de la Cyprus Muzeum din Nicosia. În 1932, această piesă a stârnit un interes deosebit fiind descrisă în câte un articol separat de către Buston, Casson și Myres [15]. Sceptorul este înalt de 17 cm, pe o sferă fiind plasate celule semicirculare de email alb, mov, verde.

În mod paradoxal, în perioada 1100-800 î.e.n., nu se găsesc urme de obiecte emailate. Acestea apar abia în secolul VII-î.e.n. și anume la început obiecte lucrate în filigram (rozetă într-un diadem - descoperită la Zwye - Aserbedshan).

După Higgins, încă din antichitate s-au cunoscut patru procedee de emailare:

- * Topirea în adâncituri
- * Topirea între stîngii de metal
- * Tehnica lucrului în filigram
- * Acoperirea metalului prin imersie în barbotină de email

Arta emailării atinge în Europa occidentală un nou apogeu în primul secol al împăraților romani. Emailări vechi germane provin de pe Rin din timpul împăraților Flavia din perioada 96-69 î.e.n. Emailul s-a aplicat mai întâi ca așa numitul "Grubenshmeltz" și mai târziu ca "Zellenschmeltz" acesta din urmă devenind important între sec. V--X e.n. în arta bizantină, iar între sec X-XI s-a extins în spațiul centro-european, "Tiefschinitschmeltz", atingând apogeul în sec XIV-XV

În sec XVI-XVII în Franța (Limoges) apare așa-numitul "email-paint" (familiile Pericoud și Limousiri). Pe un suport de cupru sau bronz se arde un email închis la culoare pe care se aplică și apoi se ard figuri din email alb.

În sec XVIII, în Europa a dispărut aproape total arta emailării, pentru ca în sec XIX să înceapă emailarea fierului, iar în sec XX să apară emailarea decorativă sau altfel spus artistică.

Istoria industriei emailării europene, a cărei ascensiune s-a produs în țări ca Germania, Suedia, Anglia a fost amănunțit tratată și cercetată de Vogel [16].

În 1761 V. Justi în cartea "Scrieri chimice alese" făcând aluzie la vasele de cupru emailate propune ca vasele de fier să fie acoperite cu strat sticlos. Prin această propunere, emailul a fost recunoscut ca mijloc de protecție și anticoroziune a metalului, impecabil din punct de vedere igienico-sanitar.

În anul 1782, siderurgul suedez Rimman, a descris unele încercări pentru obținerea acoperirilor de email pe tablă de oțel. În anul 1785 la uzina Lanchammer, s-au acoperit cu email gri-verde oale și castroane din fontă.

La începutul sec.XIX s-au înregistrat noi progrese în tehnica emailării prin trecerea de la procedeul de aplicare uscat prin pudră la procedeul de aplicare umed prin barbotină de email. Perfecționarea tehnicii de aplicare paralel cu îmbunătățirea procedeelor de ardere și îmbunătățirea calității oțelurilor la sfârșitul sec. XX, au dus la un nivel nesperat de ridicat al industriei emailului.

Până la nivelul anilor 1970-1975 emailarea obiectelor din tablă de oțel (laminată la rece, cu un conținut de max. 0,12%C), s-a realizat aplicând pe stratul de email grund (fundamental) ars în prealabil, unul sau mai multe straturi de acoperire opacizate în alb sau colorate în diverse culori. Paralel s-a dezvoltat și emailarea directă pe tablă specială (Ti-Namel) sau tablă decarburată (max.0,03%C), acest procedeu necesitând și o pregătire specială a suprafeței obiectelor înainte de emailare (nichelare chimică). În aceste cazuri aplicarea emailurilor se poate face prin procedeul umed prin imersie și/sau pulverizare manual sau robotizată.

Începând de prin anii 1970-1975 odată cu răspândirea tehnicii de emailare în câmp electrostatic și îmbunătățirea considerabilă a condițiilor de ardere prin introducerea cuptoarelor cu inerție termică redusă și tuburi și/sau panouri radiante, industria emailului cunoaște o evoluție deosebit de spectaculoasă [17÷18]. Astfel emailarea pătrunde în domenii neexplorate până acum, ca de exemplu în industria microelectrotehnicii și în tehnica captării energiei solare [19÷21].

Prin perfecționarea studiilor asupra fenomenelor care au loc la interfața oțel-email și elaborarea unor noi sorturi de tablă de oțel apt pentru emailare [22+24], au fost create condițiile pentru trecerea la aplicarea emailului în două straturi cu o singură ardere [25, 26], procedeu deosebit de economic din punct de vedere energetic.

În momentul de față procedeele de emailare în câmp electrostatic în două straturi cu monoardere se realizează în principal în trei variante [27+29]

- * aplicare grund "umed" / aplicare acoperire "umed"
- * aplicare grund "umed" / aplicare acoperire "pudră"
- * aplicare grund "pudră" / aplicare acoperire "pudră"
- * Pentru anii următori se are în vedere răspândirea procedurii "**LibertyCoat**" [30, 31], care prevede emailarea într-un singur strat a obiectelor din tablă de oțel nedecapată în prealabil.

1.3. Compoziția chimică a emailului

Emailul se poate considera ca o sticlă anorganică ușor fuzibilă comparativ cu celelalte sticle. Aceasta deoarece el trebuie legat de un suport metalic care nu are voie să se oxideze, deformeze sau să se topească în decursul fixării prin ardere a stratului de email. Dacă însă emailul este prea fuzibil implicând un conținut ridicat de alcalii și un conținut mai redus de SiO_2 , pe lângă alte inconveniente scade considerabil stabilitatea chimică. Din acest motiv pentru a atinge compromisul necesar trebuie să se introducă mai multe componente (corelate între ele) în compoziția chimică, ca de ex. BaO , SnO_2 , ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , fluoruri, Li_2O , etc.

Acest lucru s-a constatat empiric de-a lungul deceniilor, iar apoi în zilele noastre s-a confirmat practic prin cercetări și analize științifice sistematice. Multitudinea componentelor sistemului îngreunează în general o tratare științifică și din acest motiv se recurge la sisteme mai simple, importante de la caz la caz, care constituie criteriile pentru alegerea componentelor enumerate anterior.

La emailurile pentru tablă de oțel și fontă deosebit emailul grund și emailul de acoperire. Grundul are în principiu rolul de a asigura o bună aderență

a stratului de email prin topirea direct pe tablă, acționând deseori ca și tampon pentru mai multe defecte ce rezultă din interacțiunea stratului de email cu suportul metalic. Emailul de acoperire determină proprietățile exterioare ale obiectului metalic emailat: stabilitatea chimică, mecanică și termică, precum și un aspect estetic exterior plăcut.

Materiile prime necesare în acest caz, de cele mai multe ori oxizi și/sau săruri, se pot clasifica pe grupe. Este util de a clasifica acești oxizi după modul de acțiune asupra structurii emailului și a influenței asupra principalelor proprietăți ale emailului care sunt considerate a fi:

- * stabilitatea chimică
- * vâscozitatea (comportarea la topire)
- * tensiunea superficială (capacitatea de umețtare)
- * coeficientul de dilatare termică (comportarea la încălzire)

În tabelul 1 este prezentată sistematizarea generală a oxizilor uzuali din compoziția emailurilor, în funcție de efectul lor asupra proprietăților pe care le imprimă emailurilor.

Tabelul 1.

Proprietate	Materii prime		
	Agent de rezistență I	Agent de rezistență II	Agent de rezistență III
	SiO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃	BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, TiO ₂ , ZnO	B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , PbO, K ₂ O, Na ₂ O, CaF ₂ , NaF, Li ₂ O
Stabilitatea chimică	Crește	Crește	Scade
Vâscozitate	Crește	↔	Scade
Coeficient de dilatare termică	Scade	Scade puțin	Crește
Tensiune superficială	Scade	↔	Crește

Obs. ↔ Săgețile indică că materialele notate mai sus tind în general spre stânga și mai rar spre dreapta.

Prin împărțirea în trei grupe conform cu tabelul 1, doar pentru o singură grupă (agent de rezistență III) s-a găsit o expresie corespunzătoare de "fondant". Pentru celelalte grupe expresiile nu sunt atât de satisfăcătoare. Pentru

agenții de rezistență I se mai utilizează expresia de "refractari" iar pentru agenții de rezistență II, se mai utilizează și expresia de "intermediari" sau "amfoteri"

Agenții de rezistență I grupează acei oxizi care măresc nu doar vâscozitatea emailului dar îi conferă și o ridicată stabilitate chimică, termică și mecanică. A doua grupă cuprinde oxizii care fără a mări mult vâscozitatea cresc în schimb stabilitatea chimică și anume agenții de rezistență II.

Lucrarea de față care este structurată în opt capitole reflectă rezultatele cercetării unor emailuri decorative pentru producția articolelor de menaj care sunt colorate cu ioni ai metalelor tranziționale.

Aceasta are ca finalitate practică realizarea unor noi tipuri de emailuri cu efecte decorative deosebite care contribuie la diversificarea gamei coloristice a emailurilor de pe piață și la impulsivarea industriei emailului într-un moment în care se resimte puternic o concurență acerbă a produselor din inox și mase plastice.

CAPITOLUL 2

IONI TRANZIȚIONALI – SURSĂ DE COLORARE A EMAILURILOR

2.1. Elemente tranziționale - caracterizare

Elementele tranziționale ocupă în sistemul periodic grupele III b-Xb și I b și II b (32). Proprietățile acestor elemente fac trecerea (tranziția) între caracteristicile metalice ale elementelor alcaline și alcalino pământoase și cele nemetalice ale elementelor din grupele principale din dreapta sistemului periodic, motiv pentru care au fost denumite elemente tranziționale.

Pe măsura cunoașterii proprietăților fizico-chimice ale acestor elemente s-a constatat că, ele nu au caracter de "tranziție", ci dimpotrivă sunt metale tipice. Denumirea de elemente (metale) tranziționale s-a păstrat însă ea fiind justificată de locul pe care-l ocupă acestea în sistemul periodic al elementelor.

Examinând sistemul periodic se constată că elementele tranziționale au o pondere numerică deosebit de mare. Din totalul celor peste 100 de elemente cunoscute, 64 sunt tranziționale, dar ocupă ca pondere doar 5% din scoarța pământului. Singurul element tranzițional mai răspândit în scoarța terestră este fierul, majoritatea elementelor tranziționale au însă o abundență de sub 0,01% iar unele dintre ele formează rar zăcăminte, fiind dispersate neuniform în scoarța pământului.

Din punct de vedere al structurii electronice, elementele tranziționale în stare atomică sau în diferite stări de oxidare au orbitalii d sau f parțial ocupați, distingându-se astfel elemente tranziționale de tip "d" și elemente tranziționale de tip "f".

Elementele tranziționale de tip "d" sunt dispuse în 4 serii de câte 10 elemente și anume câte o serie în fiecare din perioadele 4, 5, 6 și 7. Elementele tranziționale de tip "f", formează două serii fiecare de câte 14 elemente. Prima

serie tranzițională de tip "f" cuprinde elementele denumite lantanide, fiind plasate în perioada 6, iar a doua serie cu elemente denumite actinide, plasate în perioada 7.

Toate actinidele sunt radioactive, fără nici un izotop stabil. Configurația elementelor tranziționale este redată în tabelele 2 și 3.

Tabelul 2

Orbital	Număr de electroni									
	III b	IV b	Vb	Vlb	Vllb	Vlllb	IXb	Xb	Ib	IIb
3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	1	2	4	5	5	7	8	10	10	10
5s	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10
6s	Ac	(104)	(105)							
	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
7s	1	2	3							
	2	2	2							

Tabelul 3.

Orbital	Lantanide													
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4f	2	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14
5d	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
6s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Actinide													
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Ed	Fm	Md	No	Lr
5f	0	2	3	4	6	7	7	8	10	11	12	13	14	14
6d	2	1	1	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1
7s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Ocuparea cu electroni a orbitalilor este determinată de nivelele de energie, electronii ocupând mai întâi nivelele mai joase de energie. Energiile orbitalilor scad odată cu creșterea numărului atomic. Această scădere nu este

uniformă, diferă de la un tip de orbital la altul. În fig.1 este prezentată variația energiei orbitalilor atomici în funcție de numărul atomic Z.

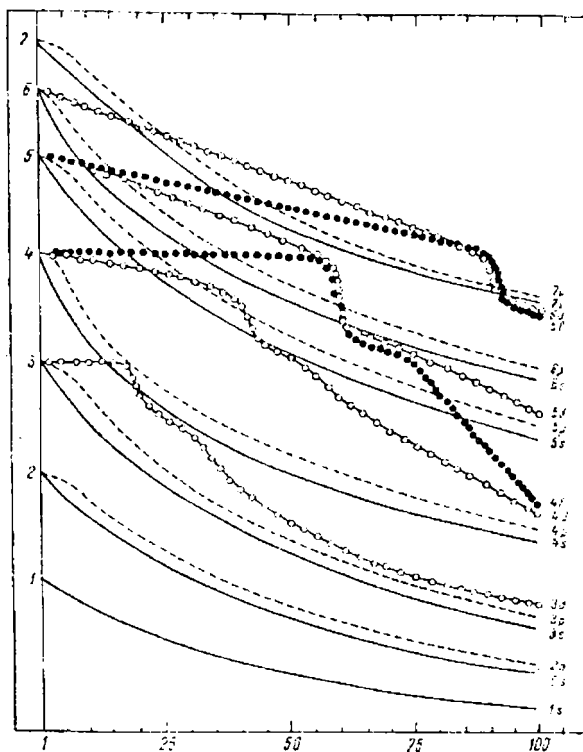


Fig.1 Energiile realizate ale orbitalilor atomici pentru atomii neutrii.

Din fig.1. se observă că până la numărul atomic 18 (Ar) orbitalii se completează în ordinea numărului cuantic principal n, adică se completează întâi orbitalii cu n=1 (1s) apoi cei cu n=2 (2s,2p) etc. La elementul Z=21 (Sc) ocuparea cu electroni a orbitalilor cu număr cuantic n=4 este întreruptă și se ocupă orbitalii cu numărul cuantic mai mic și anume orbitalii 3d, care au energie mai scăzută.

Atomul de scandiu are deci configurația electronică $[Ar] 3d^1, 4s^2$; în continuare se ocupă cu electronii cei 5 orbitali 3d, care pot primi maxim $10e^-$. Astfel se formează prima serie de 10 elemente tranziționale "d" (Sc-Zn). După ocuparea orbitalilor 3d începe ocuparea cu electroni a orbitalilor 4p și apoi 5s,

care se încheie la elementul cu $Z=38$ (Sr). La elementul 39 (Y), orbitalii 4d, devin mai stabili decât orbitalii 5p și se formează a doua serie tranzițională "d" ce cuprinde elementele de la Y la Cd. De la numărul atomic $Z=49$ începe ocuparea orbitalilor 5p și apoi 6s (elemente principale) pentru ca la elementul cu $Z=57$ (La), electronul distinctiv să ocupe un orbital 5d mai sărac în energie decât orbitalii 6p. Lantanul este primul element al celei de-a treia serie tranzițională "d" (La-Hg).

La elementul următor, ceriul, orbitalii 4f devin mai stabili ca orbitalii 5d, respectiv 6p, astfel seria tranzițională "d" este întreruptă. După acest element începe ocuparea orbitalilor 4f și formarea primei serii tranziționale "f" seria lantadelor. Aceasta se încheie cu elementul cu $Z=71$ (Lu) prin ocuparea celor 7 orbitali 4f cu 14 electroni seria Ce—Lu.

La elementul următor (Hf), orbitalii 5d sunt cei mai stabili fiind neocupați sau parțial ocupați, astfel se continuă cu cea de a treia serie tranzițională "d" care se încheie cu elementul cu $Z=80$ (Hg). Între elementele cu $Z=80-88$ apar elemente principale prin ocuparea cu electroni a orbitalilor 6p și 7s. Elementul $Z=89$ (Ac) este primul reprezentant al celei de-a patra serii tranziționale "d". În continuare se ocupă orbitalii 5f mai stabili decât 4d și se formează cea de a doua serie a elementelor tranziționale de tip "f" actinidele care se încheie cu $Z=103$ (Lr). Elementele cu $Z=104-109$, obținute în ultimii ani pe cale artificială, fac parte din cea de-a patra serie tranzițională "d" care este incompletă.

Din tabelele 2 și 3 precum și din fig.1, rezultă că configurația electronică a unui atom în stare fundamentală depinde de mai mulți factori. Neregularitățile semnalate pentru unele metale tranziționale "d" (Cr, Cu, Tc), indică doar stabilitatea deosebită a unui strat "d" pe jumătate ocupat (configurația "d" ca la Cr) sau a unui strat "d" ocupat în întregime (configurația d^{10} ca la Cu, Ag, Au). La fel se observă și la tranziționalele "f" ca de exemplu Gd, din seria lantanidelor și Cm din seria actinidelor.

Stabilirea configurației electronice pentru aceste elemente depinde de mai mulți factori și anume, atracția între nucleu și electroni, ecranarea dintre electroni, repulsiile interelectronice și forțele de schimb.

Elementele cele mai des întâlnite în domeniul colorării emailurilor, sunt metalele tranziționale de tip “d” și mai puțin cele din grupa “f”.

2.1.1.Starea de oxidare

Cea mai importantă caracteristică din punct de vedere chimic a metalelor tranziționale, este aceea de a exista în diverse combinații în mai multe stări de oxidare conform tabelelor.4 și 5.

Tabelul 4

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Observații Stările de oxidare cu o mai mică însemnătate sunt trecute în paranteză
	(II)	II	II	II	II	II	II	I	II	
III	III	III	III	III	III	III	(III)	II		
	IV	IV	(IV)	(IV)	(IV)	(IV)		(III)		
		V	(V)	(VI)	(VI)					
			VI	VII						
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
III	IV	III	III	IV	II	III	II	I	II	
		V	IV	(VI)	III	IV	(III)	(II)		
			V	VII	IV	(VI)	IV	(III)		
			VI		(V)					
					VI,VII (VIII)					
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
III	IV	(IV)	(II)	(III)	(II)	(II)	II	I	I	
		V	(III)	IV	(III)	III	(III)	III	II	
			IV	(V)	IV	IV	IV			
			V	VI	VI	(VI)				
			VI	VII	VIII					

Tabelul 5

LANTANIDELE													
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Hr	Er	Tm	Yb	Ln
III	III	II	III	II	II	III	III	III	III	III	II	II	III
IV	IV	III	-	III	III	-	IV	IV	-	-	III	III	-
-	-	IV	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ACTINIDELE													
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	-	-	-
IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV						
	V	V	V	V	V								
		VI	VI	VI	VI								




































Multiplicitatea stărilor de oxidare observată la metalele tranziționale este o consecință a faptului că energia necesară pentru îndepărtarea succesivă a electronilor este aproximativ de același ordin de mărime ca și energia ce rezultă din formarea unui număr mai mare de legături.

2.1.2. Proprietăți fizico-chimice ale metalelor tranziționale

În stare solidă metalele tranziționale cristalizează în rețele compacte ca de exemplu: cubică compactă, hexagonală compactă, cubică centrată intern. Ele prezintă în mod frecvent polimorfism, fiecare formă polimorfă fiind stabilă într-un anumit interval de temperatură.

În tabelul 6 sunt prezentate sistemele cristaline în care apar elementele tranziționale tip "d".

Tabelul 6

IIb Sc	IVb Ti	Vb V	VIb Cr	VIIb Mn	VIIIb Fe	IXb Co	Xb Ni	Ib Cu	IIb Zn
	 			(1)	 	 			
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	 		 						
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
 	 								(2)

Notă:



hexagonal compact



cubic compact



cubic centrat intern

(1) Mn-cristalizează în patru forme polimorfe cu structuri necompacte, neregulate, ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$ - cubic centrată intern) atomii de Mn sunt înconjurați de alți atomi de Mn la distanțe inegale

(2) Hg-structură cristalină complicată, fiecare atom de Hg este înconjurat de alți 6 atomi de Hg dispuși în colțurile unui hexagon regulat alți 6 atomi de Hg apropiați de atomul Hg din centru se găsesc câte trei deasupra și sub planul hexagonal.

Punctele de topire ale metalelor tranziționale cresc, de-a lungul unei serii, cu numărul atomic, atingând o valoare maximă la elementele din grupa VIIb, după care, cu excepția manganului și tehneciului, scad regulat.

În tabelul 7 sunt date punctele de topire și punctele de fierbere ale metalelor tranziționale tip "d".

Tabelul 7

Element	p.t. °C	p.f. °C	Element	p.t. °C	p.f. °C	Element	p.t. °C	p.f. °C
Sc	1539	2727	Y	1509	2927	La	920	3469
Ti	1680	3300	Zr	1850	4400	Hf	2000	5100
V	1920	3400	Nb	2420	5100	Ta	3000	6000
Cr	1900	2600	Mo	2620	4600	W	3390	5700
Mn	1250	2100	Tc	2140		Re	3170	
Fe	1539	2500	Ru	2400	3900	Os	2700	4600
Co	1492	2900	Rh	1960	3900	Ir	2443	
Ni	1453	2820	Pd	1552	3200	Pt	1769	3800
Cu	1083	2580	Ag	961	2180	Au	1063	2660
Zn	419	919	Cd	321	778	Hg	-39	357

În condiții normale, metalele tranziționale sunt în general puțin reactive față de nemetale ca: oxigenul, halogenii, sulf, azot, hidrogen, apă, etc. La temperaturi ridicate acestea reacționează mai mult sau mai puțin energetic. În serii primii membri sunt mai reactivi formând ușor compuși stabili, în timp ce ultimii membri sunt mai puțin reactivi.

Împreună cu azotul, hidrogenul și carbonul, metalele tranziționale, formează compuși interstițiali. Cu excepția cuprului toate elementele din prima serie se comportă ca agenți reducători față de ionul hidroniu, dezvoltând hidrogen din soluții acide. Cuprul este atacat numai de acizi cu caracter oxidant.

Ionii elementelor de la începutul celei de a II-a și a III-a serie de elemente tranziționale se caracterizează printr-o mare asemănare în comportarea lor generală (ex. Zr^{4+} și Hf^{4+}) deosebindu-se de elementele corespunzătoare din prima serie.

Combinările metalelor tranziționale în diversele lor stări de oxidare prezintă o serie de proprietăți caracteristice prin care se deosebesc de compușii

analogi ai metalelor reprezentative și care sunt generate de următoarele particularități ale ionilor lor:

-prezența unui nivel "d" parțial ocupat

-caracter slab (de clasă b) al majorității ionilor metalelor tranziționale, consecință a faptului că electronii "d" formează un nor difuz și foarte ușor deformabil.

Dintre proprietățile compușilor metalelor tranziționale care pot fi corelate cu numărul electronilor "d" prezenți în ionul metalului respectiv, pot fi menționate în primul rând paramagnetismul și culoarea acestora. Cele mai multe combinații ale metalelor tranziționale se caracterizează prin proprietatea de a fi colorate atât în stare solidă cât și în soluția apoasă.

În tabelul 8 se prezintă corelația dintre culoarea combinațiilor acestor elemente și numărul electronilor "d" prezenți în ionul metalic. Ionii care nu conțin nici un electron "d" (Sc^{3+} , Ti^{4+}) sau ionii cu nivel "d" complet ocupat (Cu^{2+} , Zn^{2+}), formează compuși asemănători cu cei ai metalelor reprezentative. Ionii cu nivel "d" parțial ocupat formează combinații caracteristice colorate. Apariția absorbției în regiunea vizibil a spectrului pentru compușii acestor elemente este o consecință a efectului câmpului exercitat de vecinătatea ionului metalic respectiv asupra nivelelor lui energetice.

Cea de-a doua particularitate a majorității ionilor metalelor tranziționale și anume caracterul lor ionic slab, poate fi corelată cu acțiunea polarizantă mult mai mare a acestora comparativ cu ceea ce a ionilor metalelor reprezentative.

Datorită acestui fapt relația dintre potențialul ionic (sarcina ionică - raza cristalină, care indică densitatea de sarcină a ionului) și tipul de legătură formată de ionii acestor elemente, nu este așa de evidentă ca în cazul metalelor reprezentative. În cazul metalelor tranziționale se constată o dependență specifică a acestora de structura electronică exactă a ionului metalic.

Tabelul 8

Configurația	Exemple	Electroni impuri	Culoarea
$3d^0$	Ti^{4+}	0	Incolor
$3d^1$	Sc^{3+}	0	Incolor
	Ti^{3+}	1	Purpur
	V^{4+}	1	Albastru
$3d^2$	V^{3+}	2	Verde
$3d^3$	Cr^{3+}	3	Verde
	V^{2+}	3	Violet
$3d^4$	Mn^{3+}	4	Violet
	Cr^{2+}	4	Albastru
$3d^5$	Mn^{2+}	5	Roz
	Fe^{3+}	5	Galben
$3d^6$	Fe^{2+}	4	Verde
$3d^7$	Co^{2+}	3	Roz
$3d^8$	Ni^{2+}	2	Verde
$3d^9$	Cu^{2+}	1	Albastru
$3d^{10}$	Zn^{2+}	0	Incolor

În acest sens se poate spune că în stări de oxidare inferioare și în special elementele din prima serie tranzițională, formează în general combinații cu caracter predominant ionic, în timp ce în stările de oxidare superioare, metalele tranziționale formează combinații cu caracter covalent și numai la elementele cele mai electronegative (fluor, clor), putem vorbi și despre caracter ionic.

În stări de oxidare inferioare metalele tranziționale se caracterizează printr-un caracter bazic. Stărilor de oxidare superioare le corespunde un caracter acid iar starea tetravalentă prezintă un caracter amfoter.

Oxizii și hidroxizii metalelor tranziționale în stare de valență superioară au unele asemănări cu compuși analogi ai elementelor reprezentative din aceeași grupă de ex. Mn_2O_7 și $HMnO_4$ cu Cl_2O_7 respectiv $HClO_4$.

2.1.3. Caracterul metalic

Elementele tranziționale sunt metale tipice. Au o conductibilitate termică și electrică mare, punctele de topire și fierbere sunt ridicate (vezi tabelul 7), formează combinații între ele sau cu alte metale aliaje. Densitatea lor este mai mare decât a metalelor din grupele principale.

624.495/1815

Comportarea chimică a elementelor tranziționale este de asemenea metalică. Stările de oxidare tipice sunt cele pozitive. Starea de oxidare negativă și starea de oxidare, "zero", apare mai rar și numai în complecși.

Faptul că metalele tranziționale nu formează în combinațiile simple ioni negativi poate fi explicat astfel: pentru a-și completa stratul exterior până la configurația gazului rar următor (cum este cazul la ionii elementelor din grupele principale), zincul, cadmiul și mercurul ar trebui să accepte 6 electroni, iar celelalte elemente tranziționale mai mulți. În realitate chiar în grupele principale, starea de oxidare cea mai înaltă la anioni este patru.

Elementele tranziționale având potențiale de ionizare mici, pierd ușor electroni, dând ioni pozitivi. Unii dintre acești ioni au configurația electronică a gazului precedent (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ti^{4+}) sau configurația de gaz rar plus 10 electroni "d" (Cu^+ , Hg^{2+} , Zn^{2+})etc. În multe din stările de oxidare uzuale, ionii metalelor tranziționale nu au însă înveliș de gaz rar.

Variabilitatea stărilor de oxidare apare frecvent la metalele tranziționale. Multe dintre acestea au în combinațiilor lor o gamă largă de stări de oxidare, care diferă printr-o unitate. Se cunosc de exemplu compuși ai vanadiului în toate stările de oxidare, de la -1 la +5, ai cromului de la 0 la +6, ai manganului de la 0 la +7. Unele stări de oxidare ale metalelor tranziționale nu apar decât în complecși.

Metalele tranziționale ating cu puține excepții cele mai înalte stări de oxidare în acizi. Toate elementele din grupele III b-VII b formează oxizi în stări de oxidare egale cu numărul grupei. În grupa VIII b, Ru, Os dau oxizi RO_4 în starea de oxidare +8, telurul nu atinge însă decât starea de oxidare maximă +3. În grupele IXb și X b starea de oxidare este +4 (MnO_2) cu excepția platinei care formează un trioxid – starea de oxidare +6.

2.1.4.Feromagnetismul elementelor tranziționale

Se cunosc puține combinații paramagnetice ale elementelor din grupele principale. Paramagnetismul este foarte răspândit la compușii metalelor tranziționale și se datorează existenței electronilor "d" sau "f" necuplați. Unele metale tranziționale și anumiți compuși simpli ai acestora au proprietăți

feromagnetice sau antiferomagnetice. Mulți oxizi, sulfuri, nitruri ale elementelor tranziționale sunt semiconductori.

Elementele tranziționale formează compuși interstițiali care sunt combinații ale metalelor tranziționale în care elementul nemetalic ocupă golurile (interstițiile) din rețeaua metalică; ex: nitruri, hidruri, carburi și boruri.

2.2. Elementele tranziționale – bază a culorii emailurilor

Așa cum reiese din cele de mai sus, elementele tranziționale și compușii acestora, prin proprietățile fizico – chimice caracteristice pe care le prezintă, intervin în procesul de realizare a emailurilor colorate prin proprietatea lor caracteristică de generatori de culoare [33+38].

Utilizarea metalelor tranziționale, respectiv a compușilor acestora cu rol cromofor în realizarea emailurilor colorate se face prin două procedee:

-colorarea fritelor de email prin adăugarea elementelor tranziționale sau a combinațiilor acestora la topirea fritelor de email.

-colorarea la măcinare a fritelor de email prin adaus de pigmenți termorezistenți.

2.2.1. Colorarea fritelor de email prin adăugarea elementelor sau combinațiilor tranziționale la topirea fritelor de email

Așa după cum se cunoaște, atât pentru realizarea emailurilor de bază (grund) cât și a emailurilor de acoperire, se folosesc frite, având caracteristici fizico-chimice bine definite, care să asigure, obținerea unor emailuri de calitate. Fritele au la bază în general sisteme vitroase boro-silico-aluminoase alcaline și alcalino-pământoase cu diverse adausuri mai mult sau mai puțin cromofore. Tehnologia de realizare a fritelor de email cuprinde următoarele faze:

- * Stabilirea compoziției chimice oxidice și în materii prime a fritelor de email, respectiv a rețetei de fabricație
- * Pregătirea materiilor prime, pentru omogenizare
- * Dozarea amestecului de materii prime conform rețetelor de fabricație
- * Omogenizarea amestecului de materii prime dozat

- * Topirea amestecului de materii prime omogenizate
- * Fritarea topiturii (răcirea bruscă) într-un curent de apă rece curgătoare
- * Uscarea granulelor de frită
- * Ambalarea și depozitarea fritei

Elementele tranziționale dar mai ales compușii acestora colorează fritele de email prin adăugarea în diverse proporții, la amestecul de materii prime sub formă de oxizi (oxid de cobalt, nichel, titan, cupru, crom, etc.) sau de compuși ai acestor elemente ca de ex.: hidroxizi, azotați, carbonați, sulfuri, etc.

În tabelul 9 se dă un exemplu de câțiva oxizi și culoarea pe care o dezvoltă în matricea vitroasă a unor frite de emailuri transparente.

Rolul elementelor tranziționale în compoziția fritelor este acela de cromofor, respectiv purtător de culoare. Pe lângă rolul de cromofor având în vedere proprietățile fizico-chimice ale acestor elemente datorită poziției pe care o ocupă în sistemul periodic, elementele tranziționale îndeplinesc și rolul de agenți tensioactivi (agenți de udare), precum și acela de agenți de aderență a stratului de email de bază (grund) la suportul metalic.

Rolul de agenți de aderență este atribuit în special oxizilor de cobalt, nichel, mangan, cupru și molibden. Paralel cu rolul de oxizi de aderență ei acționează și ca cromofori colorând emailurile grund sau cele directe în diverse culori de ex.: gri, cenușiu, albastru, negru, maro, etc. [1, 3].

Rolul de agent cromofor al compușilor elementelor tranziționale în cazul fritelor pentru emailurile de acoperire, când asigură dezvoltarea unor culori deosebite, clare și intense cu aspect estetic și decorativ deosebit, se manifestă în cadrul procesului de topire a fritelor. În acest caz, ionii elementelor tranziționale intră în combinație cu alți compuși din structura matricei vitroase a fritei (alumino-silicați, alcalini și/sau alcalino pământoși, etc.) ,generând compuși cromatici stabili. Dezvoltarea culorii acestor frite se realizează în cadrul procesului de fixare prin ardere a stratului de email de acoperire, care are loc în jurul temperaturii de 800°C.

Tabelul 9.

Nr. crt.	Oxizi	Culoare
1	Cr_2O_3	Verde
2	CoO	Albastru
3	NiO	galben-verde-albastru.
4	Fe_2O_3	Maro
5	CuO	Verde-albăstrui
6	MnO_2	Roz, maro, violet
7	UO_2	Galben, roșu
8	TiO_2	Alb, crem, galben
9	SnO_2	Alb
10	Sb_2O_3	Alb
11	ZrO_2	Alb
12	CeO_2	Alb

2.2.2. Colorarea la măcinare a fritelor de email prin adaus de pigmenți termorezistenți.

Cei mai utilizați cromofori în procesul de colorare a emailurilor sunt pigmenții termorezistenți.

Pigmenții termorezistenți sunt de regulă compuși cristalini de natură anorganică, obținuți în urma unor reacții în fază solidă la temperaturi înalte (800-1300°C), unde de cele mai multe ori intervin și unii compuși chimici cu rol de accelerare a acestor reacții denumiți "mineralizatori".

Pigmenții termorezistenți au la bază sisteme chimice definite care în funcție de natura agentului cromofor, respectiv a elementului tranzițional generează o varietate bogată de culori. În tabelul 10 sunt prezentate cele mai importante sisteme chimice care stau la baza structurii principalilor pigmenți termorezistenți utilizați la colorarea emailurilor prin adaus la măcinarea fritelor.

Tabelul 10

Nr crt	CULOAREA	SISTEMUL CHIMIC	TIPUL DE STRUCTURĂ
1	Albastru	CoO-Al ₂ O ₃	Spinelic
2	Albastru	CoO-SiO ₂	Olivină
3	Albastru	CoO-ZnO-Al ₂ O ₃	Spinelic
4	Albastru verzui	CoO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Spinelic
5	Albastru închis	MgO-CoO-Al ₂ O ₃	Spinelic
6	Albastru deschis	ZnO-CoO-SiO ₂	Spinelic
7	Albastru cobalt	CoO-ZnO-SiO ₂	Spinelic
8	Albastru deschis	V ₂ O ₅ -SiO ₂ -ZrO ₂	Zircon
9	Verde albăstrui	Cr ₂ O ₃ -CoO-Al ₂ O ₃	Spinelic
10	Verde oliv	Cr ₂ O ₃ -CoO-MnO ₂ -F ₂ O ₃	Spinelic
11	Verde clar	CoO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Spinelic
12	Verde deschis	CaO-Cr ₂ O ₃ -SiO ₂	Granat
13	Verde albăstrui	CaO-Cr ₂ O ₃ -CoO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Mulito spinelic
14	Verde - verde oliv	CaO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Mulito spinelic
15	Verde pastel	V ₂ O ₅ -SiO ₂ -ZrO ₂	Zircon
16	Galben - lămâi	PbO-Sb ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Piroxenic
17	Galben pastel	V ₂ O ₅ -SnO ₂	Casiterit
18	Galben clar	V ₂ O ₅ -ZrO ₂	Adsorbiv
19	Galben lămâie clar	PrO ₂ -ZrO ₂ -SiO ₂	Zircon
20	Galben portocaliu	Cr ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₃ -TiO ₂	Rutil
21	Galben	Sb ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ -ZrO ₂ -SiO ₂	Zircon
22	Galben intens	S-Cd	Soluții solide de sulfuri
23	Galben muștar	TiO ₂ -NiO-CaO	Rutil
24	Maro	TiO ₂ -NiO-ZnO-Cr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	Rutil spinelic
25	Portocaliu-roșu- vișiniu	S-Se-Cd	Soluții solide de sulfuri și seleniuri
26	Roz clar	CaO-MnO ₂ -Al ₂ O ₃	Spinelic
27	Roz	CaO-SnO ₂ -Cr ₂ O ₃ -SiO ₂	Sfen de staniu
28	Roz	ZnO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Spinelic
29	Violet	Cr ₂ O ₃ -CoO-Pb ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SnO ₂	Casiterit și soluții solide de oxizi
30	Ocru-marou	ZnO-Cr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Spinelic
31	Marou	ZnO-Cr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	Spinelic
32	Marou	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Spinelic
33	Marou-închis	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -MnO ₂	Spinelic
34	Ocru	Sb ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	Rutil
35	Ocru	Cr ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₃ -TiO ₂	Rutil
36	Negru	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -MnO ₂ -Co ₂ O ₃	Spinelic
37	negru	CoO-Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	Spinelic

Pigmenții termorezistenți, obținuți în urma unor reacții chimice în fază solidă la temperaturi înalte sunt deosebit de stabili și rezistă în topituri până

la temperaturi de 1300-1350°C. Datorită acestor proprietăți ei se utilizează pe scară largă pe lângă obținerea emailurilor colorate și la colorarea glazurilor și/sau maselor ceramice, de unde provine și denumirea de "pigmenți ceramici" sau "pigmenți termorezistenți".

Spre deosebire de coloranți care se adaugă la topirea fritelor și a căror efect cromofor se realizează prin dizolvarea în matricea vitroasă, efectul cromofor al pigmenților termorezistenți se obține datorită insolubilizării lor în matricea vitroasă a stratului de email topit, respectiv a realizării unei faze disperse, deosebit de stabilă la temperatura de ardere a emailurilor și glazurilor ceramice.

Efectul cromofor dat de oxizii elementelor tranziționale tip "d", se realizează după cum se poate constata din tabelul 9, prin pătrunderea ionilor elementelor tranziționale cromofore (Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} , etc.), în structura cristalină a unor combinații de tip special, zircon, granat, rutil, casiterit, sfen, sau prin realizarea unor soluții solide de oxizi și mai rar a unor soluții solide de săruri (pigmenții roșii pe bază de sulfoseleniură de cadmiu).

Pentru obținerea pe cale industrială a acestor pigmenți se utilizează oxizi și/sau săruri ale metalelor tranziționale. În acest sens deosebim în principiu trei metode de sinteză a pigmenților termorezistenți:

1. sinteza pornind de la materii prime oxidice
2. sinteza pornind de la săruri ale metalelor tranziționale
3. sinteza prin metoda sol-gel

Fazele tehnologice ale procesului de obținere a pigmenților termorezistenți sunt următoarele:

- * pregătirea materiilor prime pentru dozare
- * dozarea materiilor prime
- * omogenizarea materiilor prime, care se realizează pe cale uscată sau pe cale umedă prin operații de măcinare sau reacții de precipitare.
- * calcinarea amestecului omogen de materii prime la temperaturi cuprinse între 800÷1300°C

- * spălarea pigmentilor calcinați
- * măcinarea umedă până la un reziduu de 0,1% pe sita cu dimensiunile ochiurilor de 40 μ
- * uscarea pigmentilor măcinați
- * dezintegrarea pigmentilor uscați
- * ambalarea și depozitarea.

Desigur că metoda de sinteză a pigmentilor termorezistenți pornind de la oxizi, este mai comodă și mai simplă și datorită faptului că omogenizarea amestecului de materii prime se realizează relativ ușor pe cale uscată. Această metodă prezintă însă dezavantajul că temperatura de calcinare se situează în jurul valorii de 1200-1300°C, uneori chiar mai ridicată, palierul la temperatură maximă de sinteză este cuprins între 5+10 ore, iar intensitatea culorii acestor pigmenți nu este atât de bună, respectiv puterea de colorare este mai redusă.

Metoda de sinteză a pigmentilor termorezistenți pornind de la săruri ale metalelor tranziționale este mai bună deoarece în acest caz elementele tranziționale se găsesc sub formă ionică, fiind mult mai reactive decât în starea de oxizi și în acest caz temperatura de sinteză se reduce cu aproximativ 50 – 100°C, ca și timpul de staționare la temperatura maximă de palier însă prezintă marele dezavantaj că în timpul reacției de sinteză are loc o degajare masivă de gaze rezultate din descompunerea sărurilor, care de cele mai multe sunt nocive și foarte corosive, ceea ce creează probleme de natură ecologică și tehnologică.

Însă, pigmenții obținuți prin această metodă de sinteză, au o intensitate și o putere de colorare mai mare decât cei rezultați în prima metodă.

În ultima perioadă sunt tot mai des citate metodele neconvenționale de sinteză a pigmentilor termorezistenți: metoda sol - gel și metoda bazată pe calcinarea unor compuși organo - metalici. Deocamdată însă, materiile prime necesare în aceste metode sunt prea scumpe în raport cu prețul pigmentilor obținuți.

În aceste cazuri, de obicei se renunță la prezența mineralizatorilor, temperatura de sinteză scade cu cca.150+200°C, iar timpul de sinteză este cuprins între 1+2 ore. Intensitatea culorii pigmentilor astfel obținuți este foarte

mare, ajungând uneori ca ei să fie adăugați la măcinare în proporție pe jumătate față de pigmentii obținuți prin metodele clasice.

Această intensitate și putere mare de colorare a emailurilor și glazurilor ceramice, se datorează în mod sigur dimensiunilor particulelor de pigment aflate în stare fin - dispersată în stratul de email topit, precum și stabilității ridicate față de stratul de email topit.

Rețeta de măcinare a emailurilor colorate exprimată în părți-greutate la 100 părți greutate frită este ilustrată mai jos:

- * frită 100
- * argilă 4÷8
- * pigment termorezistent 2÷4
- * agenți de reglare a consistenței barbotinei 0,5÷1,0
- * apă 45÷50 l

Cele mai utilizate frite pentru emailurile colorate sunt fritele transparente, semitransparente și opace. Fritele superopace pe bază de titan de culoare albă, practic nu se utilizează pentru obținerea emailurilor colorate deoarece datorită efectului de opacizare obținut prin recristalizarea TiO_2 la arderea stratului de email are loc o separație a pigmentului care se poate observa pe obiecte emailate sub forma unor puncte sau dîre de alte nuanță.

Fritele transparente și semitransparente se utilizează pentru obținerea unor emailuri intens colorate, cu nuanțe vii, stridente, iar fritele opace se utilizează pentru obținerea emailurilor colorate în nuanțe de pastel.

Argila are rol de suspensie a barbotinei de email, iar ca adausuri de reglare a consistenței barbotinei se utilizează diverse săruri ca de ex.: borax cristalizat, azotit de sodiu, clorură de potasiu, carbonat de magneziu, aluminat de sodiu etc., acestea acționând asupra proprietăților reologice ale suspensiei argiloase.

Pigmenții termorezistenți se adaugă în proporție de 2÷4% în funcție de intensitatea și nuanța de culoare dorită a stratului de email. În cazul în care se dorește un domeniu mai larg de ardere, la rețeta de măcinare, se mai poate adăuga :5÷15%, cuarț micronizat.

Amestecul conform rețetei de mai sus se macină umed în mori cu bile de porțelan și/sau alumină sinterizată până la un reziduu de 2÷4% pe sita de 3600 ochiuri/cm² și o densitate de aproximativ 1,72÷1,74g/cm³. După o perioadă de aproximativ 36÷48 de ore, necesară pentru îmbătrânirea (maturizarea) barbotinei de email, aceasta se aplică pe obiectele din tablă emailată și se arde timp de 4÷5 min. la o temperatură de 800÷840°C.

CAPITOLUL 3.

CAUZA CULORII. METODE DE MĂSURARE A CULORII EMAILURILOR

3.1.Cauza culorii

Culoarea este o senzație transmisă creierului, de către un organ senzorial, ochiul omenesc, atunci când acesta primește anumite radiații luminoase [39].

3.1.1. Lumina

Vorbind despre lumină ,este bine să dăm o definiție exactă a acesteia și să înțelegem percepțiile fizico-chimice ale acestei "senzații" [40].

Răspunsul la întrebarea: "Ce este lumina?", este destul de dificil. Știința a încercat să rezolve în mod serios acest mister al naturii până în sec. XX.

Se știe că lumina solară, numită lumina albă, se compune în realitate dintr-o asociație de mai multe culori care pot fi puse în evidență descompunând o radiație solară într-o prismă. Se obține spectrul curcubeului ale cărui culori vizibile sunt: violet, indigo, albastru, verde, galben, oranj, roșu.[39].

Fiecare dintre aceste culori corespund unei radiații de o anumită lungime de undă. Aceste lungimi de undă pot varia de la 400nm la 700nm, respectiv de la violet la roșu.

Astfel, se ajunge la o definiție foarte simplă a luminii și anume: "ansamblul radiațiilor electromagnetice la care este sensibil ochiul omenesc" [40].

O radiație de o anumită lungime de undă corespunde unei culori, iar ansamblul tuturor radiațiilor constituie lumina albă.

Intensitatea luminoasă receptată variază mult cu lungimea de undă. Curba de sensibilitate relativă a ochiului de sensibilitate medie, arată cum variază intensitatea funcție de lungimea de undă. Maximul de sensibilitate este obținut pentru verde, iar percepția este practic zero pentru roșu și violet.

Obiectele se comportă diferit atunci când sunt iluminate. Unele sunt colorate pentru că absorb o parte din lumina care cade pe ele sau mai bine zis, absorb un anumit număr de radiații. Ele reflectă numai o parte din radiațiile primite. Aceasta este diferența între totalitatea radiațiilor ce compun lumina incidentă și cantitatea radiațiilor absorbite. Radiațiile corespunzătoare culorii, adică suma culorii absorbite de obiectul de iluminat și a culorii reflectate de obiect, sau cea care va impresiona ochiul, este egală cu lumina incidentă.

În cazul luminii de zi, culoarea absorbită de obiect și culoarea vizibilă de către ochi sunt numite complementare, deci suma celor două culori complementare este egală cu lumina albă. Concluzionând, se poate spune că:

- * un obiect colorat absoarbe o parte din lumina pe care o primește.
- * un obiect alb reflectă toată lumina.
- * un obiect negru absoarbe toată lumina.
- * un obiect incolor permite trecerea luminii fără a absorbi nimic.

Este evident că dacă lumina este diferită, adică dacă numărul de radiații este diferit, obiectul care absoarbe întotdeauna radiații, va reflecta diferența care nu este absorbită, adică un număr diferit de radiații sau mai simplu o culoare diferită. Deci ochiul va recepționa o culoare diferită de natura luminii. Este binecunoscut faptul că obiectele nu au aceeași culoare în lumina artificială. Ochiul omenesc are senzația culorii datorită celulelor nervoase ale retinei. Aceste celule ar fi de trei tipuri:

- * celule sensibile la albastru – violaceu
- * celule sensibile la roșu
- * celule sensibile la verde – gălbui.

Daltoniștii prezintă anomalii ale celulelor sensibile și ca urmare nu disting între anumite culori, de ex: roșu și verde.

3.1.2. Culoarea

După cum am amintit anterior, un corp apare alb dacă, reflectă tot intervalul lungimilor de undă și negru, dacă absoarbe în întregime același

interval. Avem senzația de culoare atunci când unele lungimi de undă sunt absorbite iar altele reflectate.

În practică un alb pur sau un negru pur sunt valori ideale, care nu pot fi atinse. Același lucru este valabil și pentru celelalte culori.

Din punct de vedere tehnic este imposibilă obținerea unor culori pure cu pigmenți obținuți industrial. Culoarele spectrului fiind pure pot fi adoptate ca standard. Culoarea fiind o reflexie parțială a unor frecvențe de lumină, depinde foarte mult de iluminare. Aceasta duce la fenomenul de metamerism. Metameria este fenomenul prin care același corp pare să aibă nuanțe de culoare diferită, sub diferite tipuri de iluminări. Metamerismul poate deveni o problemă atunci când trebuie armonizate culorile unor materiale diferite de ex: emailul și masa plastică. Este aproape imposibil de a acorda aceste culori astfel încât să apară asemănătoare în lumina zilei sau în cea artificială. Unele culori sunt mai rele decât altele sub acest aspect și aceasta se datorează sensibilității diferite a ochiului omenesc la diferite frecvențe și culori [40].

Atunci când lumina este amestecată, vorbim de amestec aditiv de culori cu efecte neașteptate ca de ex: lumina roșie, plus lumina albastră dau lumina albă, lumina roșie, plus lumina verde dau lumina galbenă. Acest fenomen poate fi interpretat ca inversul refracției luminii albe în culorile spectrale.

La emailuri sunt mai importante așa zisele materiale colorate. Coloranții absorb o parte a lungimilor de undă și reflectă altele. Dacă de exemplu un corp absoarbe lungimile de undă albastru și verzi ale luminii și numai roșu este reflectat, corpul apare roșu.

Din această cauză la emailare, amestecul de culori se bazează pe un principiu de complementaritate. Spre exemplu, dacă se amestecă coloranții albaștri, roșii și verzi, toți acești componenți de bază ai luminii albe sunt absorbiți, nici unul nefiind reflectat, iar corpul apare negru.

3.1.3. Ochiul

Lumina este parțial reflectată de un corp, iar anumite reflexii sunt percepute de ochi și creează senzația de culoare.

Ochiul omenesc este structurat ca un aparat de fotografiat cu pupila care îndeplinește rolul de lentilă și retină ca pelicula sensibilă la lumină cu două tipuri de receptori: circa 120 milioane de bastoane și circa 6,5 milioane conuri. Diferențele de luminozitate între negru, alb și gri sunt percepute de bastonașe, în timp ce conurilor li se datorează percepția culorii. Acestea sunt mai puțin sensibile la lumină și acest lucru explică de ce este imposibil să se distingă culorile în întuneric. Numai bastonașele pot măsura lumina slabă, care dă imagini albe și negre.

Conurile sunt concentrate în trei zone și evaluează conținuturile respective de albastru, galben, verde și roșu ale luminii care sosește. Nervul optic transmite această informație de la bastonașe și conuri la creier, unde este transformată în percepție a nuanței de culoare de saturație cromatică și de luminozitate. Rolul important al conului în procesul vizual este demonstrat de faptul că acei care suferă de leziuni cerebrale orbesc, cu toate că ochii și nervul optic sunt perfect sănătoși.

Faptul că "imput-ul" ochiului este elaborat și emis de creier, dând astfel o idee individuală în ceea ce privește culoarea, face astfel încât culoarea să fie mai degrabă un factor subiectiv.

Aceasta înseamnă că poate fi implicat și un element psihologic. Aceași culoare este văzută în diferite feluri și chiar aceeași persoană are impresii schimbătoare funcție de ora, starea de sănătate, oboseală, etc.

3.1.4. Formarea culorii

Culoarea substanțelor se datorează absorbției selective a radiațiilor din domeniul vizibil al spectrului undelor electromagnetice 4000-8000Å.

După cum culoarea cristalelor este datorată structurii ideale sau structurii reale (defecte de impurități sau centre F) ele pot fi clasificate în idiocromatice (sulfat de cupru, magneziu), respectiv alocromatice (rubin - Al_2O_3 , impurificat cu 0,5-2% Cr_2O_3)

Combinările ionice sunt în general incolore cu excepția compușilor elementelor tranziționale. Culoarea conferită compușilor cristalini de către ionii tranziționali prezintă o diversitate remarcabilă.

Absorbția (respectiv emisia) discontinuă de energie radiantă în cazul unor sisteme de microparticule reprezintă o tranziție între două stări energetice proprii sistemului. În urma unei asemenea tranziții sistemul primește (cedează) o cantitate de energie a cărei frecvență este determinată de diferența de energie dintre cele două stări $\Delta E = h\nu$ ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Js - constanta lui Plank).

Deși conform acestei relații, spectrul oricărui sistem ar trebui să fie alcătuit din linii (corespunzând unor radiații monocromatice ale căror frecvențe sunt determinate de energia stărilor de staționare) în realitate spectre de linii nu se observă decât în cazul atomilor respectiv a moleculelor excitate cu frecvențe foarte scăzute (microunde). Chiar și în cazul spectrelor atomice se observă o lățire a liniilor determinată de mai multe cauze dintre care cele mai importante sunt: ciocniri între atomii care duc la perturbarea nivelelor energetice, interacțiunea dintre învelișul electronic al unui atom cu vecinii săi dintr-o moleculă sau fază condensată.

Lățirea liniilor duce la apariția spectrelor de benzi, care în unele situații și cu aparate de rezoluție foarte mare, pot fi descompuse în mulțimea liniilor foarte apropiate care înlocuiesc banda. Din aceste motive, în cazul spectrelor formate din benzi, o tranziție se caracterizează prin poziția benzii determinată de lungimea de undă (respectiv frecvența sau numărul de undă) a maximumului de intensități și prin semilățimea ei (mai precis lățimea benzii la semiînălțime) adică lățimea corespunzătoare unei valori a intensității egală cu jumătatea valorii maxime.

Intensitatea reprezintă o caracteristică experimentală fundamentală a spectrelor alături de datele poziționale (frecvența și semilățimea benzii).

Intensitatea unei tranziții este determinată de probabilitatea ei și de "populația" inițială a nivelelor între care are loc tranziția.

Prin "populația" unui nivel energetic într-un sistem de microparticule se înțelege numărul de microparticule care la un moment dat posedă energia corespunzătoare nivelului.

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

Tranzițiile electronice, în sensul discutat mai sus, corespund la realizarea unei stări excitate a solidului prin promovarea unui electron din banda de valență în banda de conducție. Spectrul de absorbție va urma deci să conțină o bandă largă și intensă.

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

Teoria spectrelor ionilor tranziționali elaborată pentru prima dată de Bethe (1929) și aplicată sub forma "teoriei câmpului cristalin" la studiul complexilor, consideră particulele ce alcătuiesc poliedrul de coordinare drept sarcini negative punctiforme, iar interacțiunea dintre ele și ionul tranzițional central ca fiind de natură pur electrostatică. Confruntarea datelor experimentale cu cele prevăzute teoretic a dus prin perfecționări continue la reprezentările acceptate astăzi sub denumirea "teoria câmpului liganzilor".[41+42]

Sediul culorii compușilor cu ioni tranziționali (cu înveliș "d" parțial ocupat) rezidă în tranziția electronilor "d" între nivelele energetice diferite, apărute în urma scindării din starea fundamentală a ionilor liberi sub acțiunea câmpului electrostatic înconjurător.

Numărul și poziția acestor benzi depinde atât de configurația electronică (numărul electronilor "d") din ionul cromofor cât și de simetria și intensitatea câmpului electrostatic înconjurător.

În acest sens, ionii tranziționali (exemplele se referă la prima serie tranzițională) se pot împărți din punct de vedere spectroscopic în trei grupe, după starea electronică fundamentală (notate cu literele S, D, și F.):

- ionii în stare spectroscopică fundamentală S: Mn^{2+} , Fe^{3+} ($3d^5$) caracterizați prin benzi de absorbție foarte slabe, întrucât tranziția $d^3_{\epsilon}d_{\gamma}^2 \rightarrow d^2_{\epsilon}d_{\gamma}^3$ este interzisă.

- ionii în stare spectroscopică D: Ti^{3+} ($3d^1$), Mn^{3+} ($3d^4$), Fe^{2+} ($3d^6$) și Cu^{2+} ($3d^9$) care prezintă o bandă largă de absorbție.

- ionii în stare F: V^{3+} ($3d^2$), Cr^{3+} ($3d^3$), Co^{2+} ($3d^7$) și Ni^{2+} ($3d^8$) care prezintă două sau mai multe benzi în domeniu vizibil respectiv în domeniul ultraviolet și infraroșu apropiat.

Pentru fiecare din aceste trei categorii de ioni, o importanță deosebită are cifra și simetria de coordinare, după cum rezultă din schema de scindare a orbitalilor "d" în câmpul cristalin de coordinare.

3.1.4.1. Simetria de coordinare octaedrică

Pentru a urmări mai ușor cum se schimbă energia orbitalilor "d" în câmpul de liganzi, să considerăm cazul cel mai simplu, al unui cation cu un singur electron "d", cum este cationul Ti^{3+} (sau V^{4+} ori Cr^{5+}) iar simetria câmpului de liganzi, respectiv simetria poliedrului de coordinare să fie cea octaedrică O_h . În $Ti(III)$ liber, sferic, electronul "d" este dispersat pe toți cei 5 orbitali "d" în mod uniform. În cazul coordonării octaedrice $[TiO_6]^{3-}$ schematic sarcinile electrice de interacțiune se pot reda ca în figura 2.

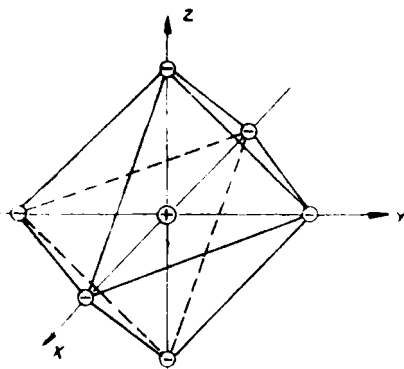


Fig. 2 Anturarea octaedrică a 6 sarcini punctiforme negative în jurul unui cation generator al câmpului de liganzi

Electronul "d" este respins pe direcția axelor de coordinare, dar pe aceste direcții se plasează lobi orbitalilor $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} , denumiți orbitali d_y sau e_g .

Restul de 3 orbitali "d" și anume d_{xz} , d_{yz} , d_{zx} , notați cu d_e sau t_{2g} , își au lobi pe direcția axelor C_2 ale octaedrului, deci pe muchiile (3x4 lobi pe cele 12 muchii). Ca urmare, electronul (sau electronii) "d" din generatorul de complex, în cazul nostru Ti^{3+} , preferă să-și disperseze norul pe cei trei orbitali d_e , de energie egală (de triplă degenerare) întrucât aceștia sunt mai egal depărtați de liganzi (și astfel respingerea electrostatică dintre electronii "d" și electronii liganzului este mai mică), decât să se plaseze pe orbitalii d_v (de dublă degenerare) supuși între ei la respingere electrostatică de aceeași intensitate, dar mai mare decât este în cazul cu orbitalii d_e . Diferențierea energetică ce apare "scindarea orbitalilor" se reprezintă grafic ca în figura 3.

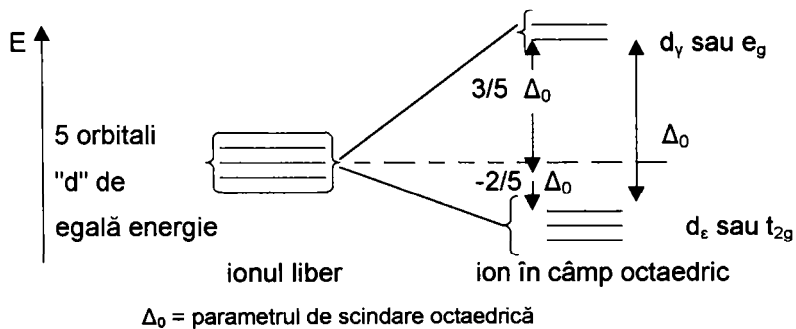


Fig. 3 Scindarea orbitalilor "d" într-un câmp octaedric

Deoarece energia orbitalilor în ansamblu nu se schimbă, creșterea în energie a orbitalilor d_v trebuie să fie egală cu scăderea în energie a orbitalilor d_e . Ținând seama deci că scindarea are valoarea Δ_0 (scindare octaedrică), în funcție de aceasta se poate exprima creșterea și scăderea relativă a energiei, față de orbitalii degenerați (de 5 ori) ai ionului liber, știind că produsul dintre variația energiei și numărul orbitalilor de fiecare parte este aceeași ("legea centrului de greutate" a energiei):

$$2(d_v)3/5 \Delta_0 - 3(d_e)2/5 \Delta_0 = 0$$

Această relație este valabilă pentru toate acele cazuri în care cei 5 orbitali "d" sunt liberi sau în același fel ocupați cu electroni, deci pentru configurațiile electronice d^0 , d^5 , și d^{10} . Dacă ionul ar conține un alt număr de electroni, atunci energia de stabilizare în câmpul cristalin a liganzilor se obține

prin însumarea algebrică a aportului tuturor electronilor. Pentru Ti^{3+} există un singur electron care aduce la complexarea octaedrică o stabilizare de $-2 \Delta_0/5$. Prin urmare Ti^{3+} din compusul octaedric conține electronul pe orbitalii 3 d_e , unde acesta se bucură de o triplă degenerare.

Electronul poate fi adus pe orbitalii 3 d_y dacă se absoarbe energia Δ_0 necesară tranziției $3d_e \rightarrow 3d_y$.

Dacă energia Δ_0 i se comunică complexului prin iluminare, frecvența absorbției ν (s^{-1}) este, conform legilor cuantice, de Δ_0/h unde h este constanta lui Planck (frecvența se exprimă și în număr de unde, ν/cm^{-1}). Această prevedere a teoriei este confirmată experimental de spectrul de absorbție al $[TiO_6]^{9+}$ care pentru această tranziție Δ_0 are un maxim la frecvența de $2 \times 10^4 cm^{-1}$ (5000Å). Sunt importante următoarele patru caracteristici ale unor asemenea spectre:

1. poziția lor în domeniul spectral
2. lățimea
3. intensitatea
4. forma lor

1. Maximul absorbției se plasează în regiunea vizibilă a spectrului, de aceea compusul titanului (III) este colorat în violet (figura 4).

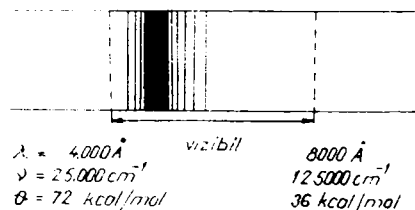


Fig. 4 Poziția maximului de absorbție pentru $[TiO_6]^{9+}$ în regiunea vizibilă a spectrului

Cunoașterea corespondenței dintre poziția benzii de absorbție în spectru dată ca număr de unde (20000) și unitățile de energie curent folosite în chimie este de cea mai mare importanță. Știind că $350 cm^{-1}$ este 1Kcal/mol, banda de absorbție a complexului de mai sus corespunde la aproximativ 57

kcal/mol, adică este de ordinul de mărime al energiei legăturii chimice. Prin urmare, există posibilitatea ca mărimea scindării orbitalilor să se determine experimental, din datele spectrului. În acest cel mai simplu caz, al electronului "d" singular, există o corespondență directă a numărului de unde cu energia Δ_0 . În sisteme cu d^n electroni, un calcul mai amplu permite de asemenea să se stabilească valoarea energiei de scindare prin prisma teoriei câmpului cristalin.

2. Dacă teoria câmpului cristalin ar fi pe deplin valabilă atunci tranziția $d_e \rightarrow d_v$ de energie Δ_0 , ce se petrece în ionul central ar trebui să corespundă unei linii, ca la un atom. Apariția unei benzi late în spectru denotă că tranzițiile în ionul central sunt puternic influențate de tranziția ce are loc în ionul central, tranzițiile electronice fiind cuplate cu cele de vibrație. Banda se întinde pe mai multe mii de numere de undă, după cum se arată în figura 4.

În general, cu cât o bandă este mai îngustă, cu atât dependența de vibrație este mai mică și invers, ponderea vibrației se citește din lățimea benzii de absorbție.

3. Intensitatea absorbției este o măsură a frecvenței tranzițiilor excitare - dezexcitare. Tranzițiile cele mai frecvente sunt acelea care se petrec de pe orbitalii centrosimetrice (s sau d) pe cei anticentrosimetrice (p sau f) și viceversa, conform unei reguli de selecție a mecanicii cuantice. Aceste tranziții "permise" au un coeficient molar de extincție de ordinul de mărime 10^4 . Maximul curbei de absorbție a ionului $[\text{TiO}_6]^{9-}$ este de intensitate cu mult mai mică, fiind de ordinul 10^0 , al unităților, după cum se vede în figura 5.

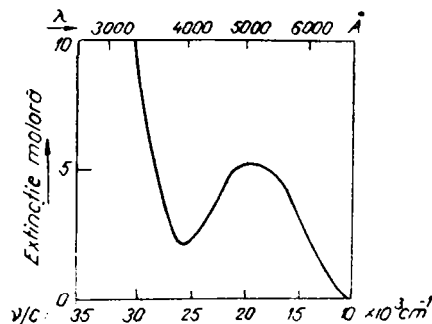


Fig. 5 Spectrul de absorbție în vizibil al $[\text{TiO}_6]^{9-}$

Faptul se datorează tranziției "interzise" de pe orbitalii centrosimetrice d_x pe alții tot centrosimetrice, d_y . În partea stângă a figurii se observă o ramură ascendentă către un alt maxim de absorbție care iese din scara dată și care reprezintă o tranziție permisă.

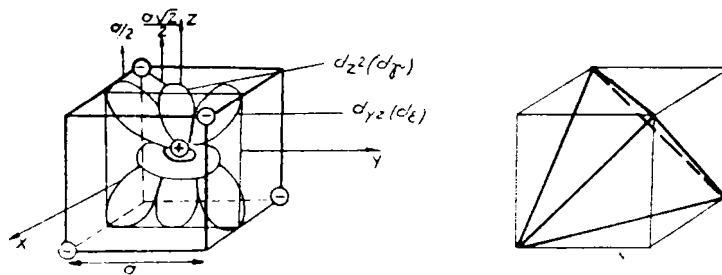
Dacă postulatul interacțiunii pur electrostatice al teoriei câmpului cristalin ar fi pe deplin valabil, deci dacă în compus ar avea loc numai interacțiuni coulombiene de atracție, atunci intensitatea acestei benzi ar fi nulă, ceea ce înseamnă că tranziția $d_x \rightarrow d_y$ nu s-ar petrece de loc.

Existența acestei benzi, ca și alte date experimentale, denotă existența unor interacțiuni electronice mai complexe, în legătura dintre metal și ligand. Este de reținut faptul că proprietatea de a da asemenea benzi "interzise", deci cam de aceeași intensitate, este caracteristică tuturor elementelor 3d cu d^1 - d^9 electroni.

4. Aspectul curbelor poate fi cu un singur maxim, ca în cazul compusului de Ti^{3+} , sau cu mai multe, în funcție de configurația electronică, așa cum se va vedea mai departe. Curba de absorbție, pe de altă parte, ar trebui să fie simetrică față de axa care trece prin maxim. Din figura 5 se observă că această simetrie nu este perfectă. Faptul se datorează abaterii de la simetria perfectă O_h în octaedrul compusului. Cu cât abaterea de la simetrie - în acest caz cea octaedrică - este mai mare, cu atât asimetria curbei de absorbție se accentuează mai mult.

3.1.4.2. Simetria de coordonare tetraedrică.

Este o altă simetrie frecvent întâlnită la compuși cristalini. Un ion central de această simetrie, având sarcinile negative ale liganzilor dispuse între lobi orbitalilor "d", produce o mai mică scindare a lor. Totodată acei orbitali cresc în energie, care se situează mai aproape de liganzi și anume orbitalii d_x pe când orbitalii d_y se stabilizează, după cum reiese din figura 6 a și b.



a) Poziția liganzilor față de orbitalii "d" în câmpul de coordinare tetraedric

b) Tetraedrul ca poliedru înscris în cub

Fig.6 Diferențierea energetică a orbitalilor d_e și d_v în coordonarea tetraedrică

Liganzii se plasează pe patru vârfuri alternative ale cubului care cuprinde tetraedrul de complexare. Planurile de simetrie ale orbitalilor d_e sunt σ_h , la distanța minimă $a\sqrt{2}/2 = a/\sqrt{2}$ de ei. Se vede astfel că la coordonarea tetraedrică liganzii nu sunt plasați pe direcția orbitalilor "d", și din această cauză respingerea electrostatică este mai mică decât în simetria octaedrică. Se mai observă că orbitalii d_e , se plasează mai aproape de liganzi decât orbitalii d_v , fapt care determină o scindare inversă a orbitalilor "d": cei trei d_e sunt mai bogați în energie decât cei doi orbitali d_v . Calculul arată că parametrul de scindare tetraedrică Δ_t este ceva mai mic de 50% din Δ_o (pentru același ion central și aceiași liganzi):

$$\Delta_t = 4/9 \Delta_o.$$

Reprezentarea scindării tetraedrice comparativ cu cea octaedrică este dată în schema din figura 7.

Starea fundamentală într-un câmp tetraedric corespunde situației electronului (sau electronilor) pe orbitalii d_v , mai stabili. Excitarea necesită numai 4/9 din energia necesară excitării într-un câmp octaedric, dacă este vorba de același ion central și de aceiași liganzi, și ea corespunde tranziției $d_v \rightarrow d_e$.

În general, fiecare simetrie de coordonare are o scindare caracteristică, ce se reprezintă prin scheme ca cele arătate.

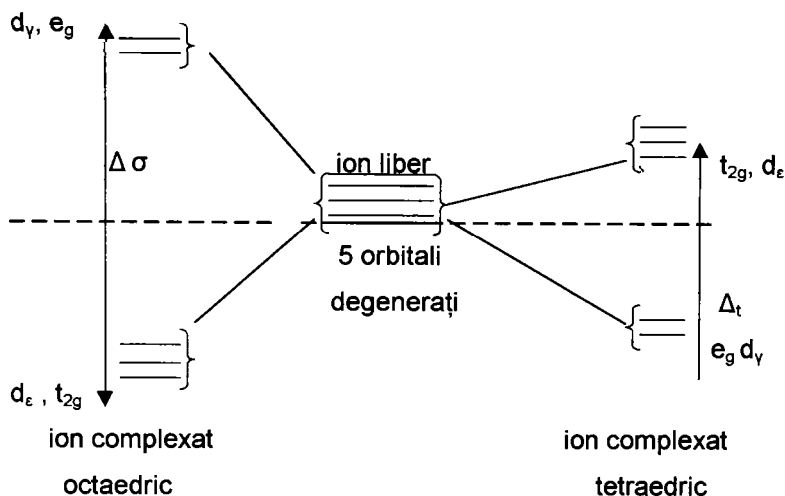


Fig. 7 Reprezentarea scindării octaedrice comparată cu scindarea tetraedrică.

3.2. Metode de măsurare a culorii

Constatarea că “culoarea” este o impresie mai degrabă subiectivă a dus la dezvoltarea unor metode și instrumente cu ajutorul cărora culoarea poate fi evaluată mai științific.

Scopul este acela de a caracteriza cantitativ o culoare, astfel încât culoarea să poată fi comparată chiar fără a dispune de o mostră, de exemplu și prin telefon. Desigur primul pas în această direcție a fost sistemul de comparare “arborele lui Munsel”, care constă în 20 de culori diferite, care sunt apoi subdivizate pe baza intensității și saturației până când se ajunge la un sistem de 427 de mostre [40].

Dezavantajele acestui sistem sunt următoarele:

- nu ține cont de toate posibilitățile
- metoda comparării e subiectivă, depinzând de ființa umană

Avantajul evident este acela că pot fi descrise cu ușurință culorile. În anii 30, sistemul Munsell a fost standardizat și chiar în zilele noastre este folosit în anumite industrii.

De atunci și până în zilele noastre au fost dezvoltate sisteme, care funcționează pe baza aceluiași principiu, cum ar fi "Pantone și Ral", care sunt valabile și în prezent și prezintă aceleași avantaje ca și "arboarele lui Munsell".

Situația s-a schimbat odată cu apariția primelor colorimetre [40]. Dintre acestea, două tipuri sunt esențiale și anume:

a) Colorimetrul cu trei filtre.

Acest aparat se compune în principiu dintr-un filtru roșu, unul verde și unul albastru. Mostra este iluminată de o lumină standard.

Lumina reflectată este făcută să treacă succesiv prin cele trei filtre și se măsoară intensitățile respective și reflectanța totală. Trei numere indică luminozitatea (L), intensitatea roșu-verde (a) și galben-albastră (b) și definesc în mod precis culoarea. Aparatul trebuie să fie calibrat cu un standard alb și unul negru cel puțin odată pe zi.

b) Spectrofotometrul

Acest aparat funcționează pe baza unui principiu diferit. Lumina albă este descompusă de către o prismă în spectrul său. Din aceasta pot fi selecționate până la 30 intervale diferite. Valorile corespunzătoare reflectate de mostră se compară cu valorile reflectate de standardul alb prin intermediul unei celule fotoelectrice. Abaterile de la reflectanta standardului sunt înregistrate într-o curbă tipică. (fig. 8b). Aceste aparate sunt mai scumpe decât cele de tip "tristimul", dar informația pe care o furnizează este mai completă (de ex. se poate măsura metamerismul).

Ambele aparate pot fi de un mare ajutor în compararea culorii și în controlul calității. Hotărârea în ceea ce privește alegerea între cele două aparate depinde de diferitele exigențe și disponibilități economice. Soluționarea măsurării valorilor ne readuce la problema scărilor de măsură adecvate. Sistemele principale se bazează pe patru valori fundamentale: roșu, galben, verde, albastru și pe luminozitate.

Valorile de reflectanță respective sunt conținute într-un sistem tridimensional de coordonare cu o axă roșu-verde (x sau a), o axă galben-albastru (y sau b) și o axa pentru luminozitate (z sau c). Aceasta din urmă deosebește punctele acromatice: alb, gri și negru. Punând toate culorile în acest sistem se creează volumul culorilor, care se aseamănă cu o minge uzată și dezumflată, deoarece ochiul omenesc este mai sensibil la unele culori decât la altele și pentru că tipul de iluminare și luminozitatea creează diferențe. Învelișul acestei "mingi" este format din culorile spectrului și toate culorile posibile sunt conținute în aceasta. Reprezentarea în plan a volumului culorilor este denumită "elipsa lui Mc Adam" și este redată în figura 8a.

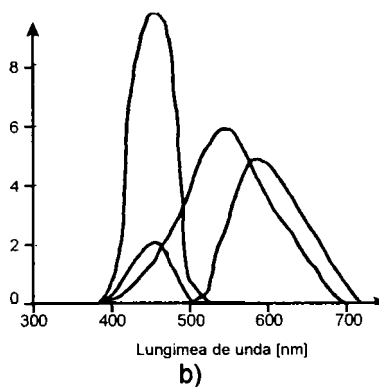
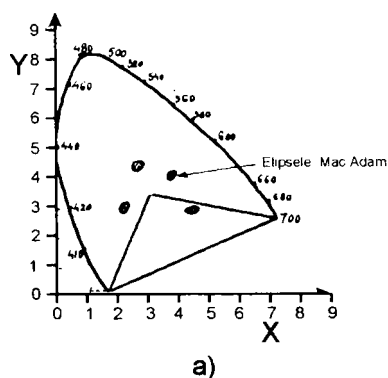


Fig.8 Reprezentarea grafică a parametrilor ce definesc culoarea cu ajutorul spectrofotometrului.

c) Sistemul CIE 1931

Acest sistem definește culoarea prin trei coordonate :Y, x, y. Avantajul constă în faptul că este o metodă corectă din punct de vedere matematic, din care cauză se pot calcula destul de ușor amestecurile de culori. Dezavantajul principal constă că distanțele egale în interiorul triunghiului cromatic nu sunt percepute egal de ochiul omenesc (de exemplu în zona albastru-violet pot fi distinse distanțe mici, în timp ce în zona lui verde nu pot fi distinse nici distanțe mai mari).

Din această cauză, în practică este utilizat mai mult sistemul L, a, b, a lui Hunter, de exemplu în industria ceramică, aceasta funcționează pe baza acelorași principii fundamentale ale sistemului CIE, dar valorile reale sunt adecvate impresiei cromatice a circa 90% din populație. Desigur, sistemul CIE nu este exact din punct de vedere matematic, dar diferențele egale rezultate prin calcul corespund unor diferențe egale în sistemele grafice. Sistemul L,a,b este foarte clar în determinarea unor diferențe cromatice (ΔE), care pot fi obținute prin intermediul ecuației:

$$\Delta E = (\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 \quad (1)$$

În 1976 CIE a publicat o nouă formulă pentru distanță cromatică (CIE-LAB), care produce distanțe exacte egale în grafic pentru toate diferențele matematic egale în orice zona cromatică. Respectivul valori sunt denumite L^*, a^*, b^* și nu trebuie să fie confundate cu valorile L,a,b, a lui Hunter, deoarece se bazează pe altele ecuații. Se pot compara numai valorile Δ , cu excepția ΔE .

Un alt avantaj al sistemului CIE-LAB este acela de a fi dezvoltat pentru a furniza informații ulterioare, deoarece dislocarea culorii nu este definită numai de L^*, a^*, b^* ci și de valoarea cromaticității C^* și unghiul pentru care se obține nuanța exactă de culoare. Sistemul lui Hunter, ar putea fi capabil prin urmare să producă aceste valori, dar în mod normal nu este dispus să o facă:

$$C^* = a^{*2} + b^{*2} \quad (2)$$

Cromaticitatea poate fi calculată cu ajutorul relației (2) și este descrisă ca saturarea unei culori, adică luminozitatea sau lipsa de luminozitate. Cu cât o culoare tinde mai mult spre gri, cu atât este mai scăzută valoarea de cromaticitate.

3.3.1. Tehnologie modernă de reproducere a culorii pe calculator

Culoarea unui obiect este determinată de mai mulți factori:

1. Tipul sursei de lumină.
2. Modul în care obiectul absoarbe, transmite sau reflectă lumina care îl atinge.
3. Starea fizică și psihică a privitorului.

Orice modificare a unuia sau mai multora dintre acești factori va schimba felul în care apare culoarea unui obiect.

Prin modificarea sursei de lumină, dintr-o lumină fluorescentă albă, într-o sursă de lumină incandescentă, culoarea unui obiect ar părea că este mai roșie. Lumina fluorescentă albă rece emite mai multă energie în gama culorii roșii. Luminile incandescente emit marea parte a energiei lor în gama culorii roșii și puțin în restul spectrului de culori. Există câteva surse de lumină diferite ce trebuie adăugate la această problemă [43].

Toate obiectele fizice au un efect asupra undelor luminoase și anume reflectă sau transmit undele luminoase numai într-o anumită gamă îngustă a spectrului, în același timp absorbându-le pe toate celelalte. Metamerismul, un fenomen obținut în domeniul reproducerii culorilor, rezultă atunci când două culori par la fel sub o sursă de lumină, mai ales în cazul mediului de culori deschise. Aceasta se întâmplă din cauza că, fără a ține cont de caracterul finisajului unei suprafețe, ochiul nu poate vedea culorile acesteia care nu sunt conținute în sursa de iluminare.

Factorul final și probabil cel mai greu de controlat, este starea fizică și psihică a privitorului. Factorul uman limitează, de exemplu culoarea aflată în partea centrală a retinei, care îngreunează percepția culorii. O persoană complet daltonistă nu poate distinge lungimile de undă diferite ale luminii, doar cantități variate de lumină. Pentru ei nu există culoare, doar negru și alb sau nuanțe dintre acestea. Un grad mai mic de daltonism este acela la roșu-verde. Persoana respectivă poate vedea nuanțele de galben și albastru în mod normal, însă are greutate în a face distincție între nuanțele de roșu și verde.

Un alt factor limitativ uman îl constituie receptorii de lumină din ochi denumiți celule de retină. Ele nu sunt implicate în culoare, însă sunt receptive la cantitățile de lumină ce intră în ochi. Celulele de retină sunt acelea care permit unei persoane să vadă noaptea [43]. Orice deficiență va stânjeni capacitatea unei persoane să vadă culoarea la lumina obscură.

Din cauza stării psihice a privitorului, culoarea reprezintă o parte din ceea ce gândim despre toate celelalte lucruri-obiecte, situații, atitudini, stări sufletești, condiții de mediu ambiant, etc.

Deși reacția unei persoane la culoare afectează preferința sa personală, generalitățile există. Unele culori sunt asociate cu anumite stări sufletești. Nuanțele de roșu, portocaliu și galben deschis sunt în general acceptate ca stimulatoare, în timp ce albastrul – violet și violetul sunt considerate cele mai puțin excitante.

O altă generalitate este modul în care oamenii percep verdele frunzișului ca fiind reconfortant și liniștitor, însă verdele ca sursă de lumină este nefiresc și sinistru. Mai sunt și alte exemple, dar se poate vedea că oamenii simt impactul psihologic al luminii și culorii fără să-și dea seama de acesta.

Datorită acestor variabile inerente ale factorilor implicați în producerea culorii, am căutat alte metode de tratare a culorii. Cu ajutorul tehnologiei moderne de calcul, incorporând o sursă intensă de lumină și o tehnologie modernă de calcul matematic, interpretarea umană este eliminată odată cu constatarea științifică nonlimitativă denumită reproducere computerizată a culorii.

Principiile acestora se cunosc de câteva decenii [44]. Totuși volumul calculelor este atât de mare și complicat încât a fost nevoie de un progres al calculatorului pentru a face tehnica de calcul practică.

La glazuri și emailuri suntem implicați într-o combinație complexă substractivă. Coloranții noștri difuzează și absorb lumina. Combinația complexă substractivă este descrisă în ecuația 3 a lui Kulbelka-Munk. Această ecuație este baza aproape a tuturor calculelor de reproducere a culorii.

$$K/S = (1-R)^{2/2R} \quad (3)$$

Unde: K este absorbția, S este difuziunea și R este reflectanța la o lungime de undă dată ca fracție zecimală.

Ecuația Kulbelka-Munk arată că ecuația nr.4 se aplică acolo unde există un amestec de coloranți.

$$(K/S)_{\text{amestec}} = \frac{C_1K_1 + C_2K_2 + C_3K_3 + \dots + C_wK_w}{C_1S_1 + C_2S_2 + C_3S_3 + \dots + C_wS_w} \quad (4)$$

Unde C1, C2, C3, sunt concentrațiile coloranților.

Se fac corecții la ecuația Kubelka-Munk de bază, pentru a calcula raportul K/S față de concentrațiile liniare. Aceste corecții justifică lumina care este reflectată la suprafața externă și cea internă a obiectului colorat.

Dacă trei coloranți necesari pentru a produce o culoare sunt cunoscuți, se pot determina cantitățile de colorant necesare rezolvând simultan ecuațiile 5, 6, 7. [43; 44].

$$a \frac{K_A}{S_A} + b \frac{K_B}{S_B} + c \frac{K_C}{S_C} = \frac{K_{\text{amestec}}}{S_{\text{amestec}}} - \frac{K_{\text{fond}}}{S_{\text{fond}}} \quad (5)$$

$$a \frac{K'_A}{S_A} + b \frac{K'_B}{S_B} + c \frac{K'_C}{S_C} = \frac{K'_{\text{amestec}}}{S_{\text{amestec}}} - \frac{K'_{\text{fond}}}{S_{\text{fond}}} \quad (6)$$

$$a \frac{K''_A}{S_A} + b \frac{K''_B}{S_B} + c \frac{K''_C}{S_C} = \frac{K''_{\text{amestec}}}{S_{\text{amestec}}} - \frac{K''_{\text{fond}}}{S_{\text{fond}}} \quad (7)$$

De exemplu, dacă o culoare pe care dorim să o reproducem este un verde care este alcătuit dintr-un albastru cu reflectanță maximă la 450 μm, un galben la 600μm și un negru la 550μm, vom rezolva ecuațiile 5, 6, 7, simultan la fiecare dintre aceste lungimi de undă.

Corecțiile la șarjă vor fi foarte probabil necesare pentru a regla formula originală calculată pentru a obține o reproducere adecvată a culorii. Modificarea concentrației coloranților necesari pentru a obține o reproducere, este direct proporțională cu diferența în ce privește raportul K/S dintre culoarea dorită și prima opțiune.

Atunci când coloranții folosiți pentru a produce culoarea nu sunt cunoscuți, sau atunci când dorim o culoare folosind coloranți diferiți, matematica devine în mod considerabil mai complicată. Pentru a obține o reproducere precisă a curbei de reflectanță a unei culori dorite, ecuațiile Kubelka-Munk trebuie rezolvate simultan la multe lungimi de undă dincolo de spectrul vizibil. Acest sistem măsoară reflectanta la 16 lungimi de undă și rezolvă ecuațiile folosind algebra matricială.

Tabelul 11 prezintă rețetele ce trebuie realizate cu fiecare pigment pentru a alcătui un fișier de date. K și S sunt determinate din rețete ce conțin 1% și 10% pigment. Precizia preparării este verificată cerând calculatorului să reproducă încercarea care conține 2% pigment. Dacă calculatorul nu prevede o reproducere între 1,80% și 2,20% rețetele trebuie refăcute.

Tabelul 11.

Material	Cantitate în formula (% greutate)			
	Nr.1	Nr.2	Nr.3	Nr3
Glazură de fond	90,00	90,00	90,00	90,00
Alb	10,00	9,00	8,00	-
Pigment	-	1,00	2,00	10,00

Primul pas în obținerea unei predicții de reproducere este să se măsoare reflectanța mostrei de culoare. Calculatorul oferă operatorului opțiunea de a folosi toți pigmentii din fișierul de date, sau de a selecta ce pigmenti preferă.

Avem de asemenea opțiunea de a selecta cantitatea totală de pigmenti ce urmează să fie folosiți în combinație pentru a formula reproducerea. De obicei, aceasta se stabilește la un total de patru coloranți pentru a defini un punct în spațiul culorilor. S-a demonstrat cu ajutorul experiențelor ca un total de patru coloranți dă formula cea mai controlabilă. [45].

Pentru predicția unei reproduceri, calculatorul efectuează următoarele calcule:

- citește R1, R2, ...R16 ale mostrei.
- transformă R în K/S
- face predicția reproducerii folosind teoria Kubelka-Munk.
- transformă în reflectanță
- calculează L, A, B și DE
- dacă DE este prea mare repetă reproducerea.

Diferența de culoare DE este exprimată în ecuația 8.

$$DE = (DL^2 + DA^2 + DB^2)^{1/2} \quad (8)$$

unde L este o măsură a luminozității, A este gradul de roșu sau verde și B este gradul de galben sau albastru al unei culori [46].

Calculatorului i s-a cerut să reproducă o culoare albastră folosind pigmentii albaștrii pe bază de $ZrSiO_4$ (cromofor V_2O_5), galben pe bază de ZrO_2 (cromofor V_2O_5) și roz pe bază de $ZrSiO_4$. (cromofor Fe_2O_3).

După predicția originală a reproducerii prezentată în tabelul 11, s-au făcut două corecții la șarjă pentru a aduce DE la mai puțin decât valoarea de 0,5 dorită. Exemplu de program inițial de reproducere pe calculator este prezentat cu ajutorul tabelului 12.

Tabelul 12

Nuanța LT Albastru STD Cod de sistem* 104A 10%			Observator de 10 grade		
Cod	Conc.	Denumire	Lab.CIE	DE**	Preț***
S 1864	8,3280	S 1864	D 65	0,0	-
PK 585	0,1020	PK 585	A	0,1	-
TU 96	1,4200	TU 96	CWF	0,0	-
ZE 470	0,1500	YE 470	-	-	0,00

Notă:

* Se referă la fișierul de date folosit

** Calculată pentru trei surse de lumină, D65 = lumina zilei, A = artificială și
CWE = albă fluorescentă rece.

*** Prețul șarjei poate fi de asemenea calculat.

Formulări ale predicției inițiale a reproducerii și corecțiile la șarja, precum și diferența de culoare sunt redată în tabelul 13.

Tabelul 13 prezintă compoziția predicției inițiale a reproducerii și cele două corecții la șarjă. Cea mai mare modificare în ce privește concentrația de pigment dintre reproducerea inițială și concentrația finală a fost doar de 1,108% la albastru TU – 96 [46].

Tabelul 13

Cantitate în formulă (% greutate)	Predicție	Prima corecție	A doua corecție
Glazura	90,000	90,000	90,000
Opacizant	8,328	8,278	8,261
Roz Pk-585	0,102	0,099	0,129
Albastru TU-96	1,420	1,502	1,528
Galben YE-470	0,150	0,121	0,082
DE	1,77	1,27	0,46

Această muncă demonstrează că reproducerea culorii pe calculator se poate aplica la multe dintre sistemele de emailuri și glazuri. Reproducerea culorii pe calculator oferă avantajul unor reproduceri și a unor corecții la șarjă mai rapide, cu cel mai mic preț de cost și o reproducere cu un metamerism minim. Aceste avantaje se adaugă la realizarea unei calități și productivități îmbunătățite.

CAPITOLUL 4.

INFLUENȚA ȘI ACȚIUNEA IONILOR TRANZIȚIONALI ASUPRA CULORII EMAILURILOR

După cum se cunoaște din experiența practică și din literatura de specialitate [47] matricea vitroasă a emailurilor de menaj poate fi colorată cu ajutorul ionilor tranziționali de tip "d" prin includerea acestora la topirea fritei de email, sau prin adaus sub formă de pigmenți la măcinarea fritelor în cadrul procesului de obținere a emailurilor de menaj colorate, când efectul cromofor se datorează dispersiei de faze cristaline în matricea vitroasă a stratului de email topit [48]. În cazul introducerii ionilor tranziționali la topirea fritei de email, colorarea se produce prin dizolvarea ionilor tranziționali în matricea vitroasă, cu formarea unor diverse combinații cromofore caracteristice, funcție de compoziția matricei vitroase, caz în care frita de email este transparentă, sau prin recristalizarea unor oxizi (TiO_2 , ZrO_2 , Sb_2O_3) din matricea vitroasă. În acest ultim caz, culoarea se realizează prin efectul de opacizare care poate fi albă sau colorată.

4.1. Ionii tranziționali în matricea vitroasă a fritelor de email

Ionii tranziționali își dezvoltă efectul cromofor prin intermediul "coloranților" care de regulă sunt oxizi ai metalelor tranziționale care au substratul "d" respectiv "f" incomplet ocupat cu electroni, și care colorează prin dizolvare în matricea vitroasă la topirea fritei de email.

Desigur că introducerea ionilor tranziționali de tip "d" și de tip "f" poate fi făcută și prin intermediul unor săruri, dar din unele considerente tehnologice privind omogenizarea materiilor prime precum și a unor condiții mai speciale de păstrare, având în vedere și caracterul higroscopic al unora dintre aceste săruri și nu în ultimul rând din considerente economice se evită utilizarea

sărilor de metale tranziționale, la elaborarea fritelor de email colorate la topire, de regulă fiind utilizați oxizii cromofori denumiți și coloranți.

4.1.1. Structura oxizilor tranziționali. Date cristalografice

Elementele tranziționale ale sistemului periodic formează de regulă oxizi în mai multe stări de oxidare. Variația mică a razei ionice pentru aceeași cifră de oxidare, determină ca oxizi de o anumită compoziție să prezinte de obicei structuri cristaline asemănătoare, indiferent de subgrupa din care fac parte.

În tabelul 14. sunt sistematizați oxizii cunoscuți ai acestor elemente.

Tabelul 14.

Nr. crt.	Oxizi	Metale tranziționale
1	Me ₂ O	Cu, Ag, Au, Ta
2	MeO	Eu, Th, Pa, U, Np, Pu, An, Ti, V, Nb, Ta, Pa, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg
3	Me ₂ O ₃	Sc, Y, La, Ln, Ac, Pu, Am, Cm, Cf, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Au
4	MeO ₂	Ce, Ce ₄ O ₇ , Pr ₆ O ₁₁ , Tb ₄ O ₇ , Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Te, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt
5	Me ₂ O ₅	Pa, U, Np, V, Nb, Ta, Mo, Re
6	MeO ₃	U, Cr, Mo, W, Tc, Re
7	Me ₂ O ₇	Mn, Tc, Re
8	MeO ₄	Ru, Os
9	Me _x O _y	(Mn ₃ O ₄), (Fe ₃ O ₄), (Co ₃ O ₄), (Ni ₃ O ₄), (U ₃ O ₈), (Np ₃ O ₈)- oxizi dubli
10	Me _n O _{2n-1}	Serie omoloagă (Me=Ti, V)- faze "Magneli"
11	Me _n O _{3n-1} , Me _n O _{3n-2}	Serii omoloage (Me=Mo, W)

În tabelul 15 se prezintă datele cristalografice cunoscute pentru oxizii elementelor tranziționale, în ordinea cifrei de oxidare, a grupei respectiv a perioadei din care fac parte în sistemul periodic.

Tabelul 15

Oxidul	Parametrii rețelei [Å]				Sistemul cristalografic	Grupă spațială	Tipul structural
	a	b	c	a/β			
1	2	3	4	5	6	7	8
Ta ₂ O	5,29	6,92	3,05		Rombic	-	-
Cu ₂ O	4,2696				cubic	Pn3m	C3
Ag ₂ O	4,727				cubic	Pn3m	C3
EuO	5,1439				cubic	Fm3m	B1
UO	4,93				Cubic	Fm3m	B1
NpO	5,01				Cubic	Fm3m	B1
PuO	4,958				Cubic	Fm3m	B1
AmO	4,95				Cubic	Fm3m	B1
TiO	4,18				Cubic	Fm3m	B1
VO	4,093				Cubic	Fm3m	B1
NbO	4,2013				Cubic	Fm3m	B1
TaO	4,439				Cubic	Fm3m	B1
PaO	4,961				Cubic	Fm3m	B1
MnO	4,444				Cubic	Fm3m	B1
FeO	4,3088				Cubic	Fm3m	B1
CoO	4,2603				Cubic	Fm3m	B1
NiO	4,1946				Cubic	Fm3m	B1
CdO	4,6943				Cubic	Fm3m	B1
FeO	3,049				Hexagonal	-	-
PdO	3,036		5,34		tetragonal	P4 ₂ mmc	B10
PtO	3,046		5,348		tetragonal	-	B10
CuO	4,684	3,425	5,129	99,46°	Monoclinic	B2/b	B26
ZnO	3,249		5,205		Hexagonal	P6 ₃ mc	B4
HgO	6,608	5,518	3,519		Rombic	Pnma	B10
HgO	3,577		8,681		Hexagonal	P3 ₁ 2	-
Ti ₂ O ₃	5,454			59,10°	romboedric	R3c	D5 ₁
V ₂ O ₃	5,467			53,75°	Romboedric	R3c	D5 ₁
Cr ₂ O ₃	5,3613			55,10°	Romboedric	R3c	D5 ₁
α-Fe ₂ O ₃	5,4271			55,27°	Romboedric	R3c	D5 ₁
Co ₂ O ₃	3,294			89,92°	Romboedric	R3c	D5 ₁
Rh ₂ O ₃	5,47			55,72°	Romboedric	R3c	D5 ₁
La ₂ O ₃	3,93		6,12		Hexagonal	C3 _m	D5 ₂
Ce ₂ O ₃	3,88		6,06		Hexagonal	C3 _m	D5 ₂
Pr ₂ O ₃	3,85		6,00		Hexagonal	C3 _m	D5 ₂
Nd ₂ O ₃	3,84		6,01		Hexagonal	C3 _m	D5 ₂
Ac ₂ O ₃	4,08		6,30		Hexagonal	C3 _m	D5 ₂
Sc ₂ O ₃	9,79				Cubic	Ia3	D5 ₃
Y ₂ O ₃	10,6				Cubic	Ia3	D5 ₃
Sm ₂ O ₃	10,85				Cubic	Ia3	D5 ₃
Eu ₂ O ₃	10,84				Cubic	Ia3	D5 ₃
Gd ₂ O ₃	10,79				Cubic	Ia3	D5 ₃
Tb ₂ O ₃	10,70				Cubic	Ia3	D5 ₃
Dy ₂ O ₃	10,64				Cubic	Ia3	D5 ₃

1	2	3	4	5	6	7	8
Ho ₂ O ₃	10,58				Cubic	Ia3	D5 ₃
Er ₂ O ₃	10,54				Cubic	Ia3	D5 ₃
Tm ₂ O ₃	10,52				Cubic	Ia3	D5 ₃
Yb ₂ O ₃	10,39				Cubic	Ia3	D5 ₂
Lu ₂ O ₃	10,37				Cubic	Ia3	D5 ₂
Mn ₂ O ₃	9,41				Cubic	Ia3	D5 ₃
α-Mn ₂ O ₃	8,85		9,95		Tetragonal		
γ-Fe ₂ O ₃	8,35				Cubic		
δ-Fe ₂ O ₃	5,09		4,41		Hexagonal		
Rh ₂ O ₃	5,149	5,436	14,69		Rombic		
Ag ₂ O ₃	9,84				Cubic		
CeO ₂	5,40				Cubic	Fm3m	C1
PrO ₂	5,36				Cubic	Fm3m	C1
Pr ₆ O ₁₁	5,468				Cubic	Fm3m	C1
TgO ₂	5,213				Cubic	Fm3m	C1
ThO ₂	5,57				Cubic	Fm3m	C1
PaO _{2,2}	5,05				Cubic	Fm3m	C1
UO ₂	5,47				Cubic	Fm3m	C1
NpO ₂	5,436				Cubic	Fm3m	C1
PuO ₂	5,397				Cubic	Fm3m	C1
AmO ₂	5,388				Cubic	Fm3m	C1
CmO ₂	5,372				Cubic	Fm3m	C1
TiO ₂ -rutil	4,5929		2,9591		Tetragonal	P4 ₂ /mnm	C4
TaO ₂	4,709		3,065		Tetragonal	P4 ₂ /mnm	C4
CrO ₂	4,41		2,86		Tetragonal	P4 ₂ /mnm	C4
β-MnO ₂	4,395		2,87		Tetragonal	P4 ₂ /mnm	C4
RuO ₂	4,519		3,116		Tetragonal	P4 ₂ /mnm	C4
OsO ₂	4,51		3,19		Tetragonal	P4 ₂ /mnm	C4
IrO ₂	4,50		3,15		Tetragonal	P4 ₂ /mnm	C4
VO ₂	5,743	4,517	5,375	122,61°	Monoclinic	P2 ₁	C4 _s
MoO ₂	5,610	4,843	5,526	119,62°	Monoclinic	P2 ₁	C4 _s
WO ₂	5,560	4,884	5,546	118,93°	Monoclinic	P2 ₁	C4 _s
TeO ₂	5,53	4,79	5,53	120°	Monoclinic	P2 ₁	C4 _s
ReO ₂	5,562	4,838	5,561	120,87°	Monoclinic	P2 ₁	C4 _s
TiO ₂ -anatas	3,783		9,51		Tetragonal	I4 ₁ amd	
TiO ₂ -brookit	5,436	9,166	5,135		Rombic	Pbca	
ZrO ₂ monoclinic	5,17	5,26	5,30	80,170°	monoclinic	P2 ₁ /b	
ZrO ₂ cubic	5,07				Cubic		
NbO ₂	13,71		5,985		Tetragonal		
HfO ₂ -monoclinic	5,11	5,14	5,28	99,82°	Monoclinic	P2 ₁ /b	
HfO ₂ -tetragonal	5,14		5,25		Tetragonal		
U ₂ O ₅	8,29	31,71	6,73		Rombic		
V ₂ O ₅		3,559	4,371		Rombic	Pmnm	
α-Nb ₂ O ₅		3,816	19,47		Monoclinic		
γ-Nb ₂ O ₅			3,925		Hexagonal		
Nb ₂ O ₅		3,65	3,94		Rombic		
Ta ₂ O ₅		3,67	3,90		Rombic		

1	2	3	4	5	6	7	8
UO ₃					Cubic		
UO ₃			4,16		Hexagonal		
UO ₃		10,72	7,51		Rombic		
CrO ₃		8,557	5,743		Rombic	Aba	
MoO ₃		13,8	3,7		Rombic	Pbmm	
WO ₃		7,517	3,835	90,90°	Monoclinic	P2 ₁ /b	
WO ₃			3,915		Tetragonal	P4/nmn	DO ₉
ReO ₃					Tetragonal	P4/nmn	DO ₉
OsO ₄			3,21		Tetragonal	P4 ₂ /mnm	C4

4.1.2. Considerații privind cei mai importanți oxizi tranziționali în procesul de colorare a fritelor de email

Cei mai importanți oxizi "coloranți" utilizați la colorarea fritelor de email precum și a celor ceramice sunt oxidul de cobalt, oxidul de nichel, oxidul de cupru, oxidul de fier, oxidul de mangan, oxidul de crom și bioxidul de titan [2,49,50,51,56+61]

4.1.2.1.Oxidul de cobalt

Cobaltul are valențele (0), 2 și 3 și cifrele de coordinare (2), 4, (5), 6, 8, 12. În stare metalică cobaltul cunoaște numai structurile compacte cubică și hexagonală.

Cobaltul, în combinațiile simple are starea de oxidare 2+. În starea de oxidare 3+ sub care se găsește în unele săruri cobaltice este foarte instabil. Starea de oxidare +3 a cobaltului poate fi stabilizată prin completare cu diferiți liganzi.

Cobaltul se găsește în natură sub formă de minerale, dintre care cele mai importante sunt smaltina, (CoAs₂), cobaltina (CoAsS) și lineita (Co₃S₄). Acestea însă sunt rare și prelucrarea lor nu este economică. Cobaltul se obține în cea mai mare parte din mineralele de nichel și cupru. La prelucrarea acestora rezultă un concentrat de cobalt care este trecut în soluție prin dizolvare în acizi. Din aceste soluții, printr-un procedeu complicat pe cale umedă se obțin oxizii de cobalt.

Hidroxidul cobaltos, $\text{Co}(\text{OH})_2$ se formează din săruri de Co^{2+} și hidroxizi alcalini, ca un precipitat albastru, a cărei culoare devine repede roz. Se poate obține și cristalizat și are rețeaua brucitei. Hidroxidul cobaltos este amfoter, iar la aer se închide la culoare datorită oxidării la oxid cobaltic hidratat cu o compoziție nedefinită. Prin calcinarea hidroxidului cobaltos se obține oxidul cobaltos, CoO de culoare verde măsliniu. Acesta se formează și din Co și O_2 la temperatură înaltă, sau prin calcinarea carbonatului. Încălzit în oxigen, CoO trece în oxidul cobalto-cobaltic Co_3O_4 , analog Fe_3O_4 cu structură de spinel ca și acesta.

În industria emailării și a ceramicii se folosesc doi oxizi și anume:

- oxid de cobalt negru, Co_3O_4 , cu un conținut de aproximativ 71-72% Co
- oxid de cobalt gri-măsliniu, CoO , cu un conținut de 74-75% Co

Oxidul de cobalt introdus la topirea fritelor dă o tonalitate de nuanțe albastre, de la albastru deschis la albastru închis, în funcție de proporția de oxid introdusă în rețetă. Pentru colorarea matricilor vitroase ale fritelor se utilizează concentrații cuprinse între 0,5-2,5%. Prin acest procedeu se obțin frite de email cu o repartiție omogenă a colorantului care prin mici adaosuri de pigmenți albaştrii sau verzi la măcinarea fritei duc la o gamă foarte bogată de nuanțe.

Pe lângă efectul cromofor, oxidul de cobalt în proporție de 0,5-1% este utilizat ca agent de aderență la emailurile grund sau la cele cu aplicare directă pe tablă de oțel de culoare neagră sau albastră.

4.1.2.2. Oxidul de cupru

Cuprul are valențele 1, 2, (3), și cifrele de coordinare 4, 5, 6, (7), 8, 12. Rețeaua cuprului metalic este cubică compactă, după topire însă pare să predomine coordinația 8. Stabilitatea relativă a stărilor de oxidare +1 și +2 depinde în mare măsură de natura liganzilor.

În stare naturală, cuprul se găsește mai rar ca metal liber, cristalizat sub formă de octaedre sau cuburi, și sub formă de minerale de cupru cum sunt: calcosina, (Cu_2S) , calcopirita (CuFeS_2) , bornita $(\text{Cu}_3\text{FeS}_3)$, cuprita (Cu_2S) , malachita $(\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2)$ sau azurita $(2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2)$. Cuprul se găsește și

În silicați, cum este diopiazul ($\text{CuSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) hexagonal, verde folosit și ca piatră de podoabă.

Oxidul cupros, Cu_2O , se precipită din soluția unei sări cuprice (de exemplu CuSO_4), în care se adaugă mai întâi un agent reducător (ex.: hidrazină sau glucoză) și apoi NaOH . Se depune mai întâi sub forma unui precipitat galben, care mai apoi, treptat, la rece sau prin încălzire, trece în roșu arămiu.

Oxidul cupric de culoare neagră se poate obține ușor din hidroxid cupric ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) de culoare albastră, rezultat prin precipitarea sărurilor cuproase cu baze. Prin încălzire slabă chiar în prezența soluției apoase din care provine, hidroxidul de cupru se transformă ireversibil în oxid negru de cupru.

La topirea fritelor de email, oxidul de cupru dă o colorație puternică de verde-albastru sau roșu, în funcție de starea de oxidare a cuprului (Cu^{2+} sau Cu^+) precum și de natura matricei vitroase.

În practică se utilizează de obicei CuO de culoare neagră, cu un conținut de aproximativ 78% Cu . Oxidul de cupru se volatilizează la aproximativ 1000°C și datorită acestei slabe stabilități termice, nu se recomandă a fi utilizat la colorarea fritelor pentru porțelan. Poate fi introdus în schimb la elaborarea fritelor pentru emailuri unde se introduce în proporție de până la 6%.

În condiții de atmosferă oxidantă dă o tentă de verde a emailării cu alcalinitate redusă (bogate în bor și plumb) și o tentă albastră în emailuri cu alcalinitate mărită. Dacă se depășește procentul de 10% se obțin emailuri metalizate, deoarece nu se dizolvă tot oxidul de cupru.

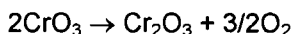
În condiții de ardere reducătoare, oxidul de cupru dă o frumoasă culoare roșie, datorită depunerii de cupru metalic coloidal. Prin această metodă au fost produse celebrele porțelanuri chinezești.

4.1.2.3. Oxidul de crom

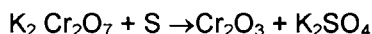
Cromul are valențele (0, 2), 3, (4), (5), (6) și cifrele de coordinare 4, (5), 6, 7, 8. Cristalizează în rețeaua cubică cu interior centrat. Compușii cromului se caracterizează în general prin cifra de coordinare 6, octaedrică la gradul de oxidare 3 și coordinația 4 la gradul de oxidare 6

În natură, cromul se găsește în cel mai important minereu, care este cromitul (FeCr_2O_4), în care fierul poate fi înlocuit izomorf cu Mg, iar cromul cu Al. Cromitul este un oxid mixt ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) cu structura cristalină cubică, analoagă cu a magnetitei (Fe_3O_4). Cromul se mai găsește și în unele minerale de aluminiu, pe care îl poate înlocui izomorf ca în spineli și în unii silicați ca de exemplu: mică. O oarecare însemnătate ca și mineral de crom o are și crocoita (PbCrO_4) care este un mineral de plumb.

În starea de oxidare +3 se găsește ca oxid în Cr_2O_3 care este și cel mai stabil dintre oxizii cromului. Se obține prin calcinarea anhidridei cromice:



sau prin reducerea bicromatului de sodiu sau potasiu la calcinare cu cărbune sau sulf.



Oxidul de crom astfel obținut se prezintă sub forma unei pulberi de culoare verde.

În starea de oxidare +6 se găsește ca oxid în anhidrida cromică, CrO_3 , care se precipită din soluțiile dicromaților la adăugarea în exces a H_2SO_4 sub formă de cristale aciculare cu o frumoasă culoare roșie închis. Încălzite însă la temperaturi mai mari de 400°C , cristalele de anhidridă cromică se descompun în oxid verde de crom (Cr_2O_3) cu degajare de oxigen.

În industria emailului și în industria ceramică se utilizează de obicei oxidul verde de crom (Cr_2O_3), care în general dă o colorație verde.

Descoperit prin secolul XIII, acest oxid de culoare verde este destul de stabil și culoarea sa se menține până la temperaturi ce pot atinge chiar 1300°C . Oxidul verde de crom este ușor solubil în matricile vitroase ale fritelor de email utilizat ca și colorant la elaborarea (topirea) acestora, când rezultă emailuri verzi transparente, dar în același timp el poate fi utilizat singur și ca pigment, când introdus la măcinarea unor frite transparente sau semitransparente se obțin emailuri opace de culoare verde. Efectul cromofor al Cr_2O_3 în acest ultim caz se datorează faptului că oxidul verde de crom este insolubil, fiind în stare de suspensie, fin dispersat în email [49, 50, 51].

Deci, la fel ca și oxidul de cobalt sau nichel, oxidul verde de crom are o mare putere de pigmentare, dar acțiunea sa este diferită față de cea a celorlalți doi oxizi. El poate fi adăugat în proporție de până la 5% când se obțin nuanțe verzi foarte închise.

Oxidul verde de crom fiind foarte refractar în concentrații ridicate, are tendința de a refractariza frita de email. Deși este refractar, la obținerea fritei în prezența unor fondanți puternici, Cr_2O_3 la temperaturi de 1100°C are tendința de a se volatiliza.

În fritele cu conținut ridicat de plumb, oxidul verde de crom are tendința de a da o colorație roșie, datorită formării unor cristale de cromat de plumb roșii.

4.1.2.4.Oxidul de fier

Fierul are valențele 2, 3, 6 și numerele de coordinare 4, 6, 7, 8, (12). Fierul este la temperatură ordinară cubic cu interior centrat. La ridicarea temperaturii trece în alte forme ($\text{Fe}\beta$, $\text{Fe}\gamma$, $\text{Fe}\delta$)

Cele două forme de fier, α și β sunt cristalografic aceleași, astfel că de fapt fierul este dimorf. În formă cubică compactă $\text{Fe}\gamma$, metalul este practic lipsit de proprietăți magnetice, dar intervalul de temperatură pentru ele este mai larg decât al formei γ fiind între 766 și 1401°C . În stare lichidă coordinația medie este tot 8 pentru ca la temperaturi mai înalte densitatea să crească și N.C. se admite a fi 12.

În natură fierul este metalul greu cel mai răspândit de pe glob. În stare nativă se găsește rar, dar miezul planetei este compus cel mai probabil dintr-un aliaj de fier și nichel. Fierul este mult mai răspândit în minerale: magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), limonita ($\text{FeO}(\text{OH})$), sideroza (FeCO_3) și pirita (FeS_2). Cantitățile cele mai mari de fier din scoarța pământului se găsesc în silicați. Fierul se găsește în cantități mici în toate mineralele.

Dintre oxizii fierului cei mai răspândiți sunt: FeO în care întâlnim fierul în starea de oxidare +2 și care se prezintă sub forma unei pulberi negre

rezultată cel mai adesea prin descompunerea termică a oxalatului de fier în absența aerului și oxidul feric în care regăsim fierul în starea de oxidare +3.

Oxidul feric, Fe_2O_3 , există în două modifi cații întocmai ca Al_2O_3 și are aceeași structură cu acesta. Mineralul hematită este modifi cația stabilă α hexagonală. Hematita există în două varietăți compacte negre, care dau însă toate la frecare o urmă roșie, iar prin măcinare se obține o pulbere roșie.

Așa numitul oxid fero-feric Fe_3O_4 , care apare în natură sub formă de magnetită, se obține și artificial prin arderea fierului metalic, sau prin calcinarea la temperaturi mai mari de 1000°C a celorlalți oxizi. Magnetita este un oxid mixt FeOFe_2O_3 conținând în rețea ambele tipuri de ioni ai fierului: Fe^{2+} și Fe^{3+} alături de ioni de O^{2-} .

Produsele naturale pe bază de fier sunt cei mai vechi coloranți utilizați în ceramică încă din antichitate. Ocrul galben, roci și nisipuri feruginoase, fin măcinate, aplicate pe piese înainte de ardere au dat o colorație galbenă mai mult sau mai puțin brună, prin redizolvarea de către email a oxidului de fier obținut. Acest procedeu este foarte rar întrebuițat în zilele noastre, la obținerea angobelor, precum și pentru colorarea pe și sub glazură și email.

Culoarea dată de oxizii de fier în diferitele produse ceramice, este foarte sensibilă la temperatură, la compoziția fritelor și a glazurilor și la condițiile de utilizare, în special atmosfera de ardere. În mediul oxidant, fierul rămâne sub formă ferică (Fe^{3+}) în timp ce în atmosferă reducătoare, fierul trece sub formă feroasă (Fe^{2+}). Această proprietate este utilizată în special în industria ceramică la arderea porțelanului, unde pe parcursul arderii se creează premeditat o zonă de ardere cu scopul reducerii sărurilor ferice care sunt în general roșii, la săruri feroase respectiv FeO care dă o colorație slab verzuie. În acest caz se obțin cioburi mai albe decât în cazul în care arderea ar fi fost condusă în atmosferă oxidantă pe toată durata ei.

4.1.2.5.Oxidul de nichel

Nichelul are valențele:(0), 2, (3, 4, 6), și numere de coordinare:4, 5, 6, (7), 8, 12.Rețeaua nichelului metalic se prezintă în cele două forme compacte, cubic și hexagonal, dar în stare topită se pare că predomină octocoordinanța

acestui element. Singura stare de oxidare mai importantă este +2, iar ca și proprietăți nichelul seamănă mai degrabă cu omologii săi precedenți din perioada 4 (Fe,Co) decât cu omologii săi din grupa IXb paladiul și platina.

În natură, nichelul se găsește combinat cu sulf, arsen sau antimoniu, de exemplu în milerită, NiS, nichelină, NiAs, chloantită, NiAs₂, gersdorfită, NiAsS și ulmanită, NiAsSb. Cele mai importante sunt însă garnieritele, care sunt silicați de magneziu și de nichel cu compoziție variabilă și mai ales magnetopirita, FeS, care conține nichel și ceva cupru.

În stare oxidică, în cea mai mare parte nichelul se găsește în starea +2 sub formă de NiO, care se găsește sub forma unei pulberi de culoare verde fiind obținută prin calcinarea hidroxidului, carbonatului sau azotatului de nichel.

Oxidul de nichel (III), Ni₂O₃, se obține prin încălzirea carbonatului sau azotatului de nichel în contact cu aerul la temperaturi relativ joase (300°C). Se prezintă sub forma unei pulberi de culoare neagră care are și proprietăți oxidante.

Nichelul este un colorant foarte puternic. Totuși, în funcție de temperatura de ardere, natura matricei vitroase, condițiilor de ardere, nichelul prezintă o mare instabilitate cromatică, el putând da naștere de nuanțe de la brun, verde și chiar albastru.

În practica industrială se utilizează frecvent oxidul de nichel (ex: oxidul de nichel gri-verde cu un conținut de aproximativ 97,5%NiO).

Pentru o mai bună stabilitate a culorii se recomandă utilizarea oxidului de nichel ca și colorant la topirea fritelor de email. Cea mai bună stabilitate se obține în emailuri cu un conținut ridicat de plumb.

În fritele cu un conținut ridicat de zinc se pot obține tente albastre cu procente de ordinul a 2% NiO. Prin creșterea conținutului de bariu și calciu și scăderea conținutului de zinc, tenta variază către violaceu.

Oxidul de nichel este utilizat la fel ca și oxidul de cobalt, drept agent de aderență în emailurile de grund, fiind mai slab decât oxidul de cobalt, proporția în care se introduce la elaborarea fritelor de grund este de 0,8÷1,2%.

4.1.2.6.Oxidul de mangan

Manganul are valențele 2, 3, 4, (5), 6, 7, și numerele de coordinare 4, (5), 6, (7),8.

În natură, manganul apare ca și piroluzită, (MnO₂),sub formă rombică sau tetraedrică și ca și manganomelan, gel amorf, conținând apă. Se mai găsește și sub formă de manganită, MnO(OH), braunită, 3Mn₂O₃·MnSiO₃, hausmanita,Mn₃O₄, precum și rodocrozita (dialogita),MnCO₃.

În oxizi se găsește în starea de oxidare +2, în oxidul manganos MnO, obținut prin reducerea oxizilor cuprici cu hidrogen, sau prin descompunerea termică a carbonatului în atmosferă inertă, când rezultă o pulbere verde, ușor oxidabilă. Cristalizează în sistemul cubic cu rețeaua tip NaCl.

În starea de oxidare +4 îl regăsim sub formă de bioxid de mangan, MnO₂, care este și cel mai stabil. Se obține artificial prin descompunerea termică a azotatului manganos sau prin oxidarea acestei sări dizolvată în acid azotic concentrat, cu clorat de potasiu la cald. Bioxidul de mangan cristalizează în rețeaua rutilului.

Minerurile de mangan sunt destul de răspândite în natură. Măcinate fin, ele pot fi utilizate la decorarea ceramicii. Aceasta este și cauza pentru care s-au descoperit decoruri brune până la negru pe ceramicile din antichitate și pe olăria evului mediu.

Industrial, se utilizează bioxidul de mangan (MnO₂), denumit uzual și piroluzită, având culoarea neagră și un conținut de 85÷90% MnO₂.

Bioxidul de mangan dă o culoare brun închis în fritele pe bază de plumb și un brun violaceu în fritele opacizate cu staniu.

Nu se recomandă utilizarea bioxidului de mangan la măcinarea fritelor de email, deoarece sub influența temperaturii se descompune conform reacțiilor:



Această descompunere nu este niciodată completă și din această cauză stratul de email ars, apare cu bule.

În fritele cu plumb fără bor și cu puține alcalii, se obține o culoare brun - roșu intensă, iar în fritele bogate în alcalii culoarea virează către purpuriu.

Bioxidul de mangan este un foarte slab agent de aderență pentru emailurile grund, dar în prezența lui, are loc o creștere însemnată a acțiunii CoO și NiO ca și agenți de aderență și din această cauză este frecvent utilizat în compoziția fritelor de grund.

4.1.2.7. Bioxidul de titan

Titanul are valențele (2), 3, 4 și numerele de coordinare 4, 5, 6, 7, 8, 12. În stare elementară titanul are două structuri, cea hexagonală compactă și cea cubică centrată interior.

Titanul, în ordinea abundenței, este al zecelea element în scoarța pământului. Zăcămintele de titan însă, sunt rare căci răspândirea acestui element este uniformă (orice sol nobil conține cca. 0,5%Ti) Mineralele de titan cele mai importante sunt: rutilul, (bioxid de titan) și ilmenita (titanat de fier, FeTiO_3). Mai rar, în natură se găsește sub alte forme cristaline (anatas, brookita) sau sub formă de CaTiO_3 în mineralul perovskită și sub formă de silicați: $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ (benitoită).

Bioxidul de titan este cel mai utilizat oxid pentru obținerea fritelor albe. Bioxidul de titan există la presiunea atmosferică sub forma a trei faze: anatas (tetragonal), brookit (rombic) și rutil (tetragonal), care sunt întâlnite și în natură. Alături de acestea se mai cunoaște și o modificare de presiune ridicată, de simetrie rombică, (grup spațial PbCn ($a=4,53$; $b=5,50$; $c=4,90$) °A) care se obține din rutil între $40000\div 120000$ atm. și $400\div 1500^\circ\text{C}$. Unii autori contestă existența anatasului și brookitului ca varietăți polimorfe propriu-zise ale TiO_2 arătând că acestea nu se formează decât în prezența unor impurități cu efect stabilizator. În prezența impurităților, transformările de faze între cele trei modificări de presiune normală, au loc conform schemei:

Anatas → brookit → rutil

Bioxidul de titan spectral, pur, obținut pe cale chimică (din titan metalic foarte) pur și uscat în final sub 200°C , conform analizei difractometrice RX este alcătuit exclusiv din anatas.

Industrial, se utilizează două modificații ale bioxidului de titan și anume anatas și rutil.

În emailuri, anatasul dă culoare de alb neutral (pur), iar rutilul dă o culoare alb cu tentă puternică de crem. Culoarea albă a TiO_2 în emailuri se datorează efectului de opacizant al acestuia. În fritele albe de email se utilizează de obicei TiO_2 sub formă de anatas.

Datorită solubilității mari a TiO_2 în matricile vitroase ale fritelor, adăugat în proporții de până la 10%, efectul opacizant al TiO_2 a fost multă vreme necunoscut. Astfel, pentru fritele albe, cei mai uzuali opacizanți au fost: ZrO_2 , Sb_2O_3 sau SnO_2 .

Începând de prin anii 1945-1950 s-a descoperit efectul opacizant al TiO_2 , dar adăugat în proporții de 15+16%. S-au obținut astfel emailuri albe, cu cel mai ridicat grad de alb (92+94%) prin utilizarea drept opacizant a TiO_2 forma anatas.

Deși la obținerea fritei de email, TiO_2 se dizolvă complet în matricea vitroasă, iar la răcirea rapidă, frita este complet transparentă, culoarea albă rezultă în urma procesului de ardere a emailului obținut prin măcinarea fritei, când are loc un proces rapid de recristalizare a TiO_2 în toată matricea vitroasă.

La temperatură de peste 800°C, în prezența impurităților are loc procesul de transformare a TiO_2 anatas în forma rutil, ceea ce duce la îngălbenirea emailurilor. Pentru prevenirea acestui fenomen, topirea fritei de email alb pe bază de TiO_2 anatas are loc în prezența unor agenți oxidanți foarte puternici ($NaNO_3$, KNO_3) și în atmosferă superoxidantă (exces foarte mare de aer).

Arderea stratului de email se face în atmosferă oxidantă și într-un interval de timp foarte redus (4+5 minute) la o temperatură cuprinsă între 800+820°C, tocmai pentru a preveni transformarea anatasului în rutil.

4.2 Ioni tranziționali în structura unor pigmenți termorezistenți care vor reprezenta faza dispersă în matricea vitroasă

4.2.1. Caracterizarea pigmenților termorezistenți.

Pigmenții utilizați în industria emailului și ceramicii sunt de obicei combinații de doi, trei, sau chiar mai mulți oxizi ai metalelor tranziționale: Cr, Ni, Mo, Cu, Ti, Zr, Fe, etc. În general de tip spinelic, obținute prin calcinare la diferite temperaturi, cuprinse de obicei între 800+1300°C și care în stratul de email sau glazuri trebuie să îndeplinească condiții asemănătoare cu cele ale opacizantilor în fritele pentru emailuri și glazuri ceramice:

- distribuție cât mai fină (particule cu un diametru mediu de cca. 5 μm)
- rezistență și stabilitate la temperaturi ridicate
- solubilitate cât mai redusă în email
- indicele de refracție al luminii să fie mai mare (peste 2,0)

Compoziția fritelor joacă un rol hotărâtor în dezvoltarea culorii de către pigmenți. Astfel, este cunoscută regula că o matrice vitroasă bazică, dizolvă mai ușor un pigment acid, decât unul bazic. Prin creșterea proporției de argilă, adăugată la măcinare sau prin adaos de 2+3% SiO₂, solubilitatea pigmentului poate fi mult diminuată.

Pigmenții se obțin prin calcinarea oxizilor bine omogenizați, sau sărurilor derivate ale acestor oxizi în creuzete sau capsule acoperite. Sărurile solubile nedescompuse rezultate în urma procesului de calcinare trebuie îndepărtate prin spălare.

Durata și temperatura procesului de calcinare, determină nuanța și stabilitatea culorii, precum și solubilitatea pigmentului. Cu cât rețeaua pigmentului este mai dezordonată (crește numărul defectelor de rețea), cu atât solubilitatea pigmentului este mai mare.

Culorile mai deschise nu se pot obține prin reducerea proporției de colorant, întrucât sub o anumită valoare limită, pigmentul nu mai are putere de opacizare suficientă. Deschiderea culorii se poate obține doar prin amestecarea

nuanței mai închise cu alb sau cu o nuanță mai deschisă, obținându-se așa-zisele nuanțe pastel.

Conform clasificării DCMA (Dry Color Manufacturer's Association), pigmentii oxidici pot fi clasificați în 14 clase din punct de vedere al structurii cristalografice (tabelul 16) [91].

Clasificarea pigmentilor oxidici din punct de vedere al structurii cristalografice este redată în tabelul 16.

Tabelul 16.

Nr. crt.	Clasa cristalografică	Formula chimică de bază	Culoare
0	1	2	3
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
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	Pirocolor	$Pb_2Sb_2O_7$	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

0	1	2	3
12	Sfen	$\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	Roz
13	Spinel	CoAl_2O_4	albastru
		Co_2SnO_4	albastru cenușiu
		$(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$	albastru
		$\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	albastru verzui
		CoCr_2O_4	verde
		Co_2TiO_4	verde
		$\text{Zn}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	roz
		$\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	maro
		Fe_2TiO_4	maro
		NiFe_2O_4	maro
		$(\text{Zn}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$	maro
		$(\text{Zn}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	maro
		CuCr_2O_4	negru
		$(\text{Fe}, \text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$	negru
		$(\text{Co}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	negru
		$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$	negru
		$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_2\text{O}_4$	maro
$\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Co}_2\text{SnO}_4$	albastru		
$(\text{Ni}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$	negru		
$(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$	maro		
14	Zircon	$(\text{Zr}, \text{V})\text{SiO}_4$	albastru
		$(\text{Zr}, \text{Pr})\text{SiO}_4$	gaiben
		$(\text{Zr}, \text{Fe})\text{SiO}_4$	roz

Obținerea de pigmenți oxidici aparținând unor noi clase cristalografice permite completarea acestei clasificări cu următoarele structuri cristaline, prezentate în tabelul 17.

Tabelul 17

Nr. crt	Clasa cristalografică	Formula chimică	Culoare
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	$\text{K}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5})\text{O}_{16}$	oliv
		$\text{K}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{1,0}\text{Ti}_{1,5})\text{O}_{16}$	galben verzui
		$\text{K}_2(\text{Al}_{1,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Ti}_{1,2})\text{O}_{16}$	brun roșcat
		$\text{Rb}_2(\text{Mn}_{1,0}\text{Ti}_{1,0})\text{O}_{16}$	brun roșcat
		$\text{Ba}(\text{Ni}_{1,0}\text{Ti}_{1,0})\text{O}_{16}$	galben verzui

Această clasificare este totuși incompletă pentru că nu ține seama și de compușii neoxidici reprezentați de pigmentii galbeni pe bază de sulfură de cadmiu și roșu – oranj pe bază de sulfoseleniură de cadmiu precum și a unor pigmenti cu volum mare ca de exemplu galbenul de crom sau portocaliul de crom.

Culoarea ia naștere ca rezultat al încorporării ionilor metalelor tranziționale într-o rețea cristalină și este datorată interacțiunii orbitalilor de tip "d" a cromoforilor din cadrul rețelei gazdă. Încorporarea cromoforilor se realizează mai ușor în faza apariției rețelei gazdă stabile termic, sau în domeniul temperaturilor modificărilor de fază. Sunt cunoscute șase principii de bază privind introducerea cromoforilor în rețeaua gazdă. [52, 53, 54]

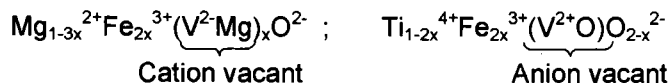
4.2.1.1. PRINCIPIUL I - Înlăturarea (suprimarea) defectelor de rețea

Oxizii tranziționali având orbitalii "d" și "f" incomplet ocupați cu electroni, formează structuri cristaline cu defecte de rețea. Spre exemplu, oxidul de cobalt formează o structură cristalină cu defecte deoarece ionul de cobalt se găsește sub formă de Co^{2+} și Co^{3+} . Prezența acestui element în două stări de oxidare duce la o largă absorbție de lumină, oxidul de cobalt având astfel culoarea neagră.

Dacă acest oxid de cobalt se calcinează cu un mic adaus de oxid de magneziu, are loc formarea unei soluții solide de CoO.MgO . Polarizabilitatea scăzută a ionului de Mg^{2+} având configurația neonului împiedică un cristal de MgO (care are aceeași structură ca și CaO) să formeze o concentrație mare de goluri. Deci, prezența Mg^{2+} duce la scăderea numărului de goluri generate de structura oxidului de cobalt.

Ionii de Mg^{2+} , manifestă o afinitate mare pentru simetria hexagonală, fiind înconjurați simetric de șase ioni O^{2-} iar prezența acestora în structura oxidului de cobalt, duce la o structură care este mai aproape de cea a unui cristal perfect. O soluție solidă de CoO și MgO este de culoare roz-roșie (roșu Berzelius) și își datorează culoarea prezenței în special a ionilor de Co^{2+} hexacoordinați.

Fe^{3+} preferă simetria octaedrică, apare o soluție solidă după modelele de mai jos:



4.2.1.2. PRINCIPUL II - Dirijarea coordinației ionilor cromofori

Hantzsh în cercetarea sa sistematică asupra sărurilor anorganice complexe, a constatat că ionul cobaltos dă naștere la culori roșii atunci când este înconjurat de șase liganzi și la culori albastre când este înconjurat de patru liganzi. Numărul de coordinare al unui centru de culoare determină tipul de scindare al nivelelor energetice ale substraturilor electronice "d", având în același timp și o mare influență asupra absorbției și fluorescenței ionilor tranziționali.

Această legătură a fost studiată în mod sistematic pentru nichel (Ni^{2+}). Prin introducerea ionilor de Ni^{2+} în sticle, se pot observa echilibrele dintre grupurile $[\text{NiO}_4]$ și $[\text{NiO}_6]$ care pot fi schimbate. Absența unui șir lung ordonat în sticle, permite cationilor să-și stabilească echilibrele dintre coordinarea octaedrică preferată la temperatură scăzută (în sticlele cu polarizabilitate joasă) și coordinarea tetraedrică preferată la temperaturi mari (în sticlele cu polarizabilitate ridicată).

Glazurile gri cu nichel își datorează culorile lor neutre unei suprapuneri de două centre de culoare, grupele $[\text{NiO}_4]$ purpurii și cele $[\text{NiO}_6]$ galbene. Aceste glazuri devin purpurii la încălzire. Înlocuind Na_2O cu Rb_2O sau K_2O crește polarizabilitatea ionilor O^{2-} care face ca centrele de culoare galbene să se schimbe în purpurii.

Înlocuirea Na_2O cu Li_2O are efectul opus, glazurile gri devin galbene, pentru că substituția lui Na^+ cu ionii Li^+ descrește polarizabilitatea ionilor O^{2-} . Aceeași schimbare de culoare poate fi de asemenea realizată lăsându-se o astfel de glazură să se răcească sub presiune hidrostatică. Diminuarea volumului sub presiune, scade polarizabilitatea anionilor și modifică structura în direcția uneia cu o coordinare mai mare.

Cobaltul se comportă în același fel ca nichelul. Roșul Berzelius conține ioni Co^{+2} hexacoordinat, și albastrul Thenard (spinelul CoAl_2O_4), conține ionii Co^{+2} în coordinație tetraedrică.

4.2.1.3. PRINCIPIUL III - Simetria poliedrului de coordinare a ionului cromofor

Într-o serie de cazuri, simetria liganzilor în jurul ionului central, este perturbată. Acest lucru depinde de deformarea orbitalilor și de posibilitatea deplasării absorbției până în partea vizibilă a spectrului. Un exemplu cunoscut îl pot constitui combinațiile plumbului Pb^{2+} : În soluție sau în masa sticloasă, Pb^{2+} este incolor, oxidul PbO este însă galben cafeniu, PbI_2 este galben. În oxid, ionul Pb^{2+} este înconjurat de 8 ioni de oxigen, din care 4 sunt la distanță de 0,23 nm, 4 la distanță de 0,429 nm. PbO se caracterizează printr-o structură stratificată.

Acest contrast dintre glazurile incolor și soluțiile apoase de săruri de plumb și culorile PbO și PbI_2 , dezvăluie importanța simetriei poliedrului de coordinare asupra absorbției luminii. Aceasta nu este nici o particularitate a legăturii Pb-I care produce culoarea, fiindcă aducând ionul Pb^{+2} într-o înconjurare mai simetrică a ionilor I^- prin producerea unei soluții solide de PbI_2 cu SrI_2 , se ajunge la dispariția culorii.

În același mod, o soluție solidă de PbO și SrO este incoloră deoarece ionii Pb^{+2} într-un astfel de cristal sunt înconjurați de 6 ioni O^{2-} , într-o simetrie, ca în rețeaua cristalină de tip NaCl .

De asemenea, la silicatul de zirconiu, nu toate legăturile Zr-O sunt la fel, patru legături au lungimea 0,025 nm, patru au 0,241 nm. Această împrejurare contribuie la colorarea ZrSiO_4 prin reținerea (închiderea) în rețeaua cristalină a unor elemente tranziționale.

4.2.1.4. PRINCIPIUL IV - Stabilizarea elementelor tranziționale într-o valență necaracteristică pentru soluție apoasă și includerea lor într-o rețea gazdă

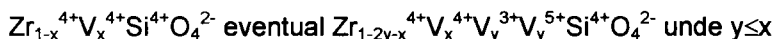
Schimbările echilibrului oxidare-reducere, schimbările coordinației și chiar ale simetriei de coordinare, pot modifica absorbția luminii de către soluțiile

apoase. Totuși, nu toate principiile ce pot fi aplicate sintezei pigmentilor termorezistenți au dublurile colorate și întotdeauna în soluții apoase.

În cristale e posibil să se stabilizeze stările valenței elementelor tranziționale care nu sunt stabile în sistemele apoase prin introducerea elementului cromofor într-o rețea gazdă a cărei cationi au aceeași valență.

Exemplul îl poate constitui includerea vanadiului în rețeaua $ZrSiO_4$, obținută de obicei prin sinteză de oxizi, când se formează pigmentul albastru (bleu). Această colorare o produce vanadiul în stare de valență +4, înlocuind practic numai ionii Zr^{4+} .

Pigmentul albastru se poate scrie formal astfel:



Întrucât nici ionii Zr^{4+} nici Si^{4+} nu sunt dispuși să-și schimbe starea de valență, vanadiul poate substitui numai valența 4 sau 3 și 5, pentru ca perturbațiile de substituție să se compenseze cu sarcini. Dacă avem de obținut pigmentul bleu, trebuie să se protejeze intrarea V^{4+} (3 și 5) și deci să se sprijine reducerea V_2O_5 la V_2O_4 .

Eficient din acest punct de vedere este adaosul de NaF ca mineralizator, NaF favorizând formarea unui produs de tranziție cu V^{4+} , care mai târziu eliberează V_2O_4 pentru intrarea în rețeaua nou apărută a $ZrSiO_4$.

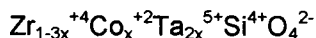
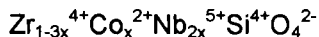
O situație similară este și la pigmentul galben cu conținut de praseodim, care are formula $Zr_{1-x}^{+4}Pr_x^{+4}Si^{4+}O_4^{-2}$.

Praseodimul atinge cea mai mare valență datorită entropiei de formare a soluției de substituție cu $ZrSiO_4$.

Posibilitatea aducerii unui atom într-o stare de valență neuzuală arată că, în sinteza pigmentilor, la temperaturi înalte, se pot întâlni reacții neașteptate față de cele bazate pe chimia temperaturii joase.

4.2.1.5. PRINCIPIUL V - Substituția cromoforilor cu altă valență decât cea a elementelor din rețeaua gazdă

Rețeaua gazdă a $ZrSiO_4$ are capacitatea să primească și alte elemente cu altă valență, trebuie însă să fie înlesnită compensarea cu sarcini a defectului:

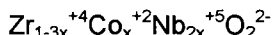


Folosirea ionilor străini fără culoare pentru influențarea valenței unui element poate fi întrebuințată pentru obținerea pigmentilor termorezistenți.

Substituirea unor ioni de Zr^{4+} prin ionii Co^{2+} necesită o compensație însemnată în sarcină, adică introducerea simultană a oxidului de cobalt și a unuia sau a mai multor oxizi ai elementelor tranziționale, care produc o treaptă de valență stabilă mai mare decât patru.

Acești pigmenti sunt roz, indicând că ionii de cobalt Co^{2+} ocupă pozițiile rețelei care dă interacțiunea cu ionii O^{2-} . Ionii Co^{2+} ocupă pozițiile ionilor Zr^{4+} , iar sarcinile pozitive care lipsesc sunt compensate de ionii Ta^{5+} sau Nb^{5+} .

O situație similară se poate obține și la ZrO_2 :



Cu aceeași metodă se pot substitui alte elemente de tranziție: Ni, Cr, Mn, Fe și se poate utiliza culoarea lor. O situație mai dificilă este la Fe^{3+} , și anume Fe_2O_3 se poate lega prin absorbție, obținându-se prin calcinare un produs maro, în prezența Ta_2O_5 , MoO_3 și datorită dizolvării parțiale se poate obține culori mai roșietice, care pot fi prezentate de următoarele formule:



În această grupă se pot include și pigmentii de tip rutil. În rețeaua rutilului sunt închiși ionii Ni, Cr, Mn, iar compensarea sarcinilor defectelor de substituție se poate realiza prin prezența ionilor cu valența mai mare Sb^{+5} , Mo^{+6} . Se obțin astfel pigmenti galbeni, ocru, cafeniu până la negru.

Introducerea vanadiului în rețeaua badeleytului sau zirconului, așa cum s-a arătat, conform condițiilor mai sus amintite, duce la defecte: V^xZr , V^0Zr și V^1Zr , deci la încorporarea vanadiului IV, V și III. Dacă rețeaua purtătoare a oxidului de staniu poate ajunge la compensarea sarcinilor ionilor V^{+5} , prin reducerea parțială a Sn^{4+} la Sn^{2+} , apare pigmentul galben $\text{Sn}_{1-3x}^{4+} \text{V}_{2x}^{+5} \text{Sn}_x^{+2} \text{O}_2^{2-}$.

În ultimul timp s-au descoperit așa numiții pigmenti de penetrație, formă închisă, care se pot considera practic o nouă grupă, iar prepararea lor se poate identifica cu principiul V.

4.2.1.6. PRINCIPIUL VI. - Acoperirea unor cristale fine colorate de către cristalele mai mari ale unei structuri de bază termorezistente

Acest principiu de formare a pigmentilor ceramici se bazează pe includerea (închiderea) particulelor fine de cristale colorate între cristalele structurii de bază termorezistente. Exemplul îl constituie granulele de $ZrSiO_4$, care includ (închid) cristalele colorate de $CdS.nCdSe$. Culoarea acestui pigment nu apare ca urmare a introducerii unui ion cromofor în rețeaua $ZrSiO_4$, sau prin formarea unor soluții solide între $ZrSiO_4$ și $CdS.nCdSe$. La acest tip de pigment cristalele responsabile pentru culoare sunt micile cristale de $CdS.CdSe$ închise, în timpul procesului de calcinare între granulele cristalelor de $ZrSiO_4$. Straturile de acoperire pot fi și alte structuri rezistente la temperatură ca SnO_2 , spinel, ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 ; cum de altfel pot fi incluse nu numai sulfoseleniuri de cadmiu, ci și oxizi cum ar fi: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 - rutil.

4.2.2. Sisteme de pigmenti termorezistenți

4.2.2.1. Sistematizarea generală a pigmentilor

În cadrul acestui subcapitol se încearcă o sistematizare generală a pigmentilor termorezistenți din punct de vedere a culorii dezvoltate în emailuri și glazuri ceramice

4.2.2.1.1. Pigmenți galbeni

4.2.2.1.1.1. Pigment galben de Neapole

Pigmenții galbeni de Neapole sunt antimoniați de plumb. Ei sunt stabili până la $1050^{\circ}C$ și se folosesc pentru colorarea emailurilor în proporție de 5÷8%, dar pot fi utilizați în același timp și ca pigmenti pentru colorarea pastelor și angobelor [39].

Nuanța pigmentilor galbeni de Neapole variază de la galben la portocaliu, în funcție de compoziție. Nuanțele închise de galben se obțin prin adăugarea de oxid de staniu. Nuanța de portocaliu se obține prin adaus de oxid de fier.

Pentru stabilizarea culorii și nuanței, care se realizează prin micșorarea la minim a solubilității pigmentului în email, se adaugă la rețeta de fabricație o serie de substanțe, dintre care cele mai importante sunt: oxidul de aluminiu, oxidul de staniu, stanatul de calciu, oxidul de zinc.

Emailurile cu plumb permit o bună dezvoltare a culorii. Nu se recomandă utilizarea pigmentilor galbeni de Neapole în emailurile cu conținut ridicat de bor și alcalii.

În tabelul 18 se dau câteva compoziții de pigmenti galben de Neapole:

Tabelul 18

Materii prime [%]	Culoarea		
	Galben	Galben deschis	Portocaliu
Sb ₂ O ₃	35	26	26,2
PbO	51	38	39,7
Fe ₂ O ₃	-	-	14,3
Al ₂ O ₃	14	11	-
SnO ₂	-	12	-
CaCO ₃	-	13	-
KNO ₃	-	-	19,8
Temperatura de sinterizare °C	950	950	1000

4.2.2.1.1.2. Pigment galben de staniu - vanadiu

Acești pigmenti se obțin prin calcinarea unui amestec de oxid de staniu și o sare de vanadiu, spre exemplu vanadatul de amoniu NH₄VO₃. Se presupune că nu există o reacție chimică între cei doi componenți ci mai degrabă o depunere coloidală a vanadiului pe cristalele de SnO₂. Acești pigmenti sunt sensibili la atmosfera reducătoare, putând da o decolorare completă.

În general se recomandă utilizarea pigmentilor galbeni pe bază de Sn-V, pentru colorarea emailurilor și mai puțin pentru decorații sub glazură. Emailurile trebuie să aibă o vâscozitate cât mai redusă, deci un conținut cât mai

ridicat de plumb și bor. În funcție de compoziția fritei și pentru o bună dezvoltare a culorii la măcinare este necesar să se adauge circa 1÷2% SnO₂ [39].

Se recomandă a se utiliza la măcinare în proporție de 3-10% la o frită transparentă cu una opacizată cu zircon sau cu SnO₂. Cele mai bune rezultate se obțin cu frite opacizate, când nuanța obținută este galben lămâi.

Acești pigmenti, deși au o putere de colorare mai scăzută decât galbenul de Neapole, au în schimb stabilitate termică mult mai ridicată, 1300°C față de 1050°C.

4.2.2.1.1.3. Pigmenți galbeni pe bază de zirconiu-vanadiu

Acești pigmenti au apărut destul de recent pe piață și prezintă marele avantaj față de galbenul de staniu-vanadiu că sunt insensibili la atmosfera de ardere. Dau însă intensități ale culorii mai puțin frumoase, cu nuanțe de brun [53, 57, 59].

Pigmentii galbeni de Zr-V se obțin de obicei prin calcinarea unui amestec de ZrO₂ și o sare de vanadiu și au o stabilitate termică ridicată până la 1300°C.

Se utilizează în general împreună cu frite care prezintă o vâscozitate ridicată, deci cu un conținut redus de B₂O₃ și PbO.

În cazul unei măcinări prea avansate nuanța de galben slăbește, din această cauză, atunci când sunt necesare barbotine de email sau glazuri cu o finețe mai avansată, este recomandat ca pigmentul să fie introdus pe la jumătatea timpului de măcinare umedă.

Se recomandă să fie utilizați la măcinare în proporție de 8÷12% la o frită transparentă și în proporție de 2÷8% la o frită opacizată cu SnO₂ sau ZrO₂.

4.2.2.1.1.4. Pigmenți galbeni pe bază de praseodim

Acest pigment, față de galbenul pe bază de Sn-V și cel pe bază de Zr-V, dă o tentă de galben-lămâi mult mai vie și este foarte stabil la condițiile de ardere (atmosfera arderii).

Se obține prin calcinarea unui amestec de PrO_2 , SiO_2 și ZrO_2 . efectul de colorare datorându-se prezenței oxidului de praseodim în rețeaua de silicat de zirconiu. [59]

Acești pigmenți sunt stabili până la 1350°C și servesc atât pentru colorarea emailurilor și glazurilor, cât și pentru colorări sub și peste glazură. În general se comportă bine în orice frită sau glazură.

Se recomandă a se utiliza la măcinare în proporție de 3+8% la o frită transparentă și 1+5% în frite opacizate cu ZrO_2 . S-a observat că în proporții de sub 2% există o puternică tendință de dezvoltare a pigmentului și diluare a culorii.

Pigmenții galbeni de praseodim se amestecă foarte bine cu următorii pigmenți:

- roz de Co-Sn, roz de Cr-Al sau Mn-Al când dă frumoase tente de corai
- cu albastru de vanadiu când dă un verde de o tonalitate foarte frumoasă.

4.2.2.1.1.5. Pigmenți galbeni pe bază de titan

Galbenul pe bază de Ti-Sb-Ni dă o culoare galben-lămâi foarte vie.

Temperatura de sinteză este cuprinsă între $1150-1200^\circ\text{C}$ la un palier de circa 4-5 ore.

Se obține de obicei prin calcinarea unui amestec de TiO_2 , Sb_2O_3 și NiO fin omogenizat în diferite proporții.

Se utilizează în proporții de 2-5% pentru colorarea fritelor de email opacizate cu TiO_2 precum și a pastelor și angobelor ceramice. Nu se recomandă ca pigment pentru colorarea glazurilor ceramice.

Galbenul pe bază de Fe-Zn-Ti se obține pornind de la calcinarea unui amestec de TiO_2 -rutil, ZnO; Fe_2O_3 la o temperatură de 1150°C cu un palier de 4 ore în atmosferă oxidantă.

Bendel recomandă următoarea compoziție pentru un astfel de pigment:

ZnO.....36,7%

Fe_2O_3 ... 18,1%

TiO_245,2%

Pigmenții pe bază de Ti-Sb-Cr dau o gamă de nuanțe de la galben portocaliu până la bej în funcție de proporția de Cr_2O_3 adăugată [60].

Singer dă o compoziție aproximativă pentru acești pigmenți după cum urmează:

TiO_275-90%

Sb_2O_310-20%

Cr_2O_32-5%

Acești pigmenți servesc atât pentru colorarea fritelor de email cât și a pastelor și angobelor ceramice. Sunt stabili până la 1300°C , se utilizează în orice frită de email în proporție de 2-5% și se recomandă mai puțin pentru colorarea glazurilor ceramice.

4.2.2.1.2. Pigmenți verzi

Pigmenții verzi se împart în trei mari categorii:

- 1.-Pigmenți verzi pe bază de Cr_2O_3
- 2.-Pigmenți verzi pe bază de Cr_2O_3 -CoO
- 3.-Pigmenți verzi pe bază de V_2O_5

4.2.2.1.2.1. Pigmenți verzi în sistemul Ca-Si-Cr

Culorile date de Cr_2O_3 sunt în general foarte închise, totuși în combinație cu CaO și SiO_2 se obțin nuanțe de verde iarbă, foarte vii, denumite "verde Victoria".

Verdele Victoria se obține prin calcinarea unui amestec de SiO_2 , CaO și Cr_2O_3 , la o temperatură de 1250°C cu un palier de 5 ore.

La baza pigmentului verde de Victoria stă granatul de calciu (uvarowit): $3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$.

În tabelul 19 se dau câteva compoziții pentru verdele de Victoria:

Tabelul 19

Materii prime	Retete[%]		
	A	B	C
CaCO ₃	14	21	25,9
CaCl ₂	50	-	-
SiO ₂	10	30	20
CaF ₂	8	13	15,5
K ₂ Cr ₂ O ₇	18	36	-
Cr ₂ O ₃	-	-	18,6
NaCl	-	-	20

Notă:

- A - compoziția dată de Munier
- B - compoziția dată de către Singer
- C - compoziție dată de CERASIL SA

Acești pigmenți servesc atât pentru colorarea fritelor de email, cât și a glazurilor ceramice. Sunt stabili până la 1200°C. Se recomandă ca fritele și glazurile ceramice să nu conțină ZnO, deoarece Cr³⁺ care se solubilizează formează împreună cu ZnO un compus brun care denaturează culoarea.

În fritele și glazurile ceramice cu conținut de plumb, tentele de verde sunt mai galbene datorită formării cromatului de plumb.

Se recomandă a se utiliza în proporție de 5-10% în fritele transparente și 3-5% în fritele opacizate cu SnO₂. Este de dorit a fi utilizat mai puțin, deoarece dă un ton de gri și o nuanță pastel palidă.

4.2.2.1.2.2. Pigmenți verzi pe bază de Cr-Co

Pigmenții pe bază de Cr-Co au o culoare verde intens. Tonalitatea poate varia de la verde deschis, în cazul compozițiilor care conțin mult crom, la albastru-verde intens pentru compozițiile bogate în cobalt. Acești pigmenți sunt cei mai intensi care pot fi obținuți în industria ceramică în special dacă în compoziția pigmentului există Al₂O₃. Prin adaosurile la compoziția de bază de ZnO, SiO₂ sau NiO se obține o gamă foarte variată de nuanțe [22].

Câteva exemple de compoziții după Singer [39] sunt prezentate în tabelul 20.

Tabelul 20

Materii prime%	Culoare					
	verde	verde	Albastru-verde	Verde-galben	Verde-oliv	Galben-verzui
Cr ₂ O ₃	30	21	15	12	16	32
Na ₂ Oal ₂ O ₃	20	15	15	-	-	-
SiO ₂	50	60	60	42	42	28
CoO	-	4	10	-	-	-
NiO	-	-	-	6	8	16
Na ₂ B ₄ O ₇ 10H ₂ O	-	-	-	40	34	24
Total	100	100	100	100	100	100

Acești pigmenți se utilizează atât pentru colorarea fritelor de email și a glazurilor ceramice, cât și pentru colorarea pastelor și angobelor ceramice, dar și ca pigmenți sub glazură. Pot fi amestecați la măcinare cu toate tipurile de pigmenți galbeni, formând nuanțe verzi foarte luminoase.

Se folosesc la colorarea tuturor fritelor, mai puțin a celor opacizate cu SnO₂ pentru a evita formarea unei nuanțe de roz (pink) care duce la denaturarea culorii verzi.

Se utilizează în proporție de 1+5% la colorarea unei frite transparente și 2+5% pentru colorarea unei frite opacizate de preferință cu ZrO₂.

4.2.2.1.3. Pigmenți albaștri

Pigmenții albaștri se împart în două mari categorii:

- pigmenți albaștri pe bază de cobalt
- pigmenți albaștri pe bază de vanadiu

4.2.2.1.3.1. Pigmenți albaștri pe bază de Al-Co

Prin calcinarea unui amestec de alumină și oxid de cobalt se obține un albastru cobalt foarte intens cunoscut sub denumirea de albastru "celest" sau albastru "Thénard". Acest albastru "Thénard" se poate obține și pe cale chimică pornind de la aluminat de sodiu și o sare de cobalt cum ar fi azotat de cobalt, prin calcinarea precipitatului de aluminat de cobalt format.

În practica industrială, din considerente economice, precum și pentru diluarea culorii, alături de Al_2O_3 și CoO se utilizează în amestecul de materii prime în proporții de 15+30% ZnO .

În tabelul 21 se dau câteva compoziții clasice pentru obținerea pigmentilor pe bază de Al-Co:

Tabelul 21

Materii prime%	Compoziții			
	I	II	III	IV
Al_2O_3	58	52	-	44
$Al(OH)_3$	-	-	68	-
ZnO	-	24	11	34
CoO	42	24	21	22

Pigmenții albastru-cobalt pe bază de Al-Co se calcinează la 1300°C cu un palier de 4+5 ore. Se utilizează cu succes atât la colorarea fritelor pentru emailuri cât și a glazurilor ceramice. Se pot utiliza de asemenea pentru colorarea pastelor și angobelor și de asemenea pot fi utilizați pentru colorarea sub și peste glazură.

Sunt insensibili la atmosfera de ardere și se pot utiliza pentru orice tip de frită sau glazură ceramică. Se recomandă a se utiliza în proporții de 1-5% la măcinare pentru colorarea fritelor transparente și 1+2% pentru frite opacizate cu ZrO_2 sau SnO_2 când dau nuanțe de albastru pastel. Sunt stabili până la 1300°C.

4.2.2.1.3.2. Pigmenți albaștri pe bază de Co-Si

Acești pigmenți sunt cunoscuți de foarte multă vreme, fiind prezenți în decorurile ceramicii din antichitate. S-au folosit de asemenea mult și pentru decorarea celebrelor faianțe stanifere din sec.XV și XVII, cum este faianța de Delft din Olanda, Rouen și Sevres din Franța.

De-a lungul timpului, aceste culori sunt cunoscute sub diverse denumiri ca: albastru Mazarin, albastru regal, albastru Willow, albastru Sevres, etc.

În tabelul 22 se dau câteva compoziții de pigmenți pe bază de silicat de cobalt după Kenneth Shaw [62]. Compoziții de pigmenți pe bază de Co-Si:

Tabelul 22

Materii prime %	Compoziții			
	I	II	III	IV
CoO	45	30	40	50
Na ₂ OAl ₂ O ₃ .6SiO ₂	23	40	30	-
SiO ₂	10	20	20	50
CaCO ₃ (creta)	10	-	-	-
Al(OH) ₃	12	-	-	-
BaCO ₃	-	-	10	-
Total	100	100	100	100

Pigmenții albaștri pe bază de silicați de cobalt sunt foarte stabili la toate temperaturile și toate atmosferele. Se pretează atât la colorarea la măcinare a fritelor și glazurilor, precum și a pastelor și angobelor ceramice.

La compoziția silicatului de cobalt pot fi adăugați și alți diverși oxizi, ai căror ioni încorporați în rețeaua cristalină a silicatului de cobalt fac să varieze nuanțele. Astfel, zincul și în special magneziul, prezenți în rețeaua silicatului de cobalt fac ca nuanța de albastru cobalt să vireze către violet.

La măcinarea fritelor se adaugă în proporție de 0,5+5% la o frită transparentă și 1+2% la fritele opacizate cu staniu sau zirconiu pentru colorarea în tonuri pastel.

4.2.2.1.3.3. Pigmenți albaștri pe bază de Zn-Co

Acest pigment pe bază de ZnO-CoO, în literatura de specialitate și în practica industrială este cunoscut sub denumirea de "verdele de Riemann".

Se obține prin calcinarea la o temperatură de aproximativ 1200°C timp de 4 ore a unui amestec de CoO și ZnO sau a două săruri de cobalt și zinc.

În stare de pulbere are o frumoasă culoare verde, dar adăugat la măcinarea fritelor de email și a glazurilor ceramice, dezvoltă o intensă culoare albastră.

Se utilizează de asemenea și pentru colorarea pastelor și angobelor ceramice, precum și ca și colorant peste și sub glazură. Este stabil până la 1300°C și se adaugă la fritile transparente în proporție de 1+5% și 1+2% în fritile opacizate cu SnO₂ sau ZrO₂.

4.2.2.1.3.4. Pigmenți albaștri pe bază de vanadiu

Pigmenții albaștri pe bază de vanadiu se obțin de obicei prin calcinarea amestec de SiO₂, ZrO₂ și o sare de vanadiu în prezența unor mineralizatori. Culoarea albastră se datorează încorporării ionului de V⁴⁺ în rețeaua cristalină a silicatulului de zirconiu format prin substituția parțială a ionului de Zr⁴⁺.

Dintre mineralizatorii cei mai utilizați sunt NaCl și NH₄Cl. În tabelul 23 se dă o compoziție aproximativă a pigmenților albaștri pe bază de vanadiu. [39]

Tabelul 23

Denumire materiale	Compoziția (%)
Oxid de zirconiu	55+65
Cuarț	25+30
Metavanadat de amoniu	5+10
Clorura de sodiu	1+3

Temperatura de calcinare este de aproximativ 900°-980°C cu un palier de 4+5 ore. Acești pigmenți sunt stabili până la 1300°C, fiind insensibili la atmosfera de ardere. Se folosesc atât la colorarea fritelor de emailuri și a glazurilor ceramice, cât și pentru colorarea pastelor și angobelor, precum și ca pigmenți sub și peste glazură. Se pot utiliza pentru orice tip de frită, dând culori de albastru turquoise, dar cel mai bine își dezvoltă culoarea în frite cu puțin zirconiu.

Se recomandă a se utiliza în proporție de 5+10% pentru colorarea fritelor opacizate cu SnO₂ sau ZrO₂.

În anumite condiții de calcinare și în anumite matrici vitroase, în special în cele cu un conținut bogat de plumb, culoarea virează spre verde.

Pigmenții albaștri pe bază de vanadiu pot fi amestecați cu orice alt tip de pigment rezultând nuanțe foarte frumoase. Astfel, prin amestecarea unui galben de praseodim cu albastru de vanadiu rezultă un verde foarte frumos și aproape imposibil de obținut cu un singur pigment

4.2.2.1.4. Pigmenți roz

Din această gamă de pigmenți, cei mai cunoscuți și mai importanți sunt:

- pigmenți roz pe bază de Al-Cr și Zn-Al-Cr
- pigmenți roz pe bază de Al-Mn
- pigmenți roz pe bază de aur

4.2.2.1.4.1. Pigmenți roz pe bază de Al-Cr și Zn-Al-Cr

Acești pigmenți sunt de două tipuri: corindon - $(Al, Cr)_2O_3$ și spinel - $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$.

Pigmentul roz pe bază de corindon a fost descoperit și comercializat prin anii 1935. Combinațiile dintre Al_2O_3 și Cr_2O_3 dau nuanțe de roz și chiar roșu în funcție de structura cristalină formată, care are loc la temperaturi ridicate. Structura rubin dă culori roșii iar structura de spineli din $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ dă mai curând nuanțe roz [63, 64].

Valorile medii ale compozițiilor pigmentilor roz pe bază de Al-Cr se utilizează în limitele următoare [63]:

Al_2O_3	70+80%
H_3BO_3	15+10%
$K_2Cr_2O_7$	15+10%
ZnO	0+15%

Temperatura de calcinare a acestor pigmenți este de aproximativ 1300°C la un palier de 5 ore.

Acești pigmenți sunt foarte stabili și insensibili la condițiile de ardere putând fi utilizați până la temperaturi de 1400°C. De menționat că la temperaturi de ardere mai scăzute, culoarea roz are tenta de galben iar odată cu creșterea temperaturii de ardere tenta virează spre albastrui.

Acești pigmenți servesc în special pentru colorarea emailurilor și glazurilor din industria sanitară. Tentele obținute sunt de roz somon. Ele prezintă particularitatea de a-și modifica nuanța în funcție de natura luminii zilei.

Pentru o bună dezvoltare a culorii, se recomandă utilizarea unor frite fără calciu, bogate în zinc și alumină și sărace în plumb și bor. În acest sens se utilizează mai mult la colorarea fritelor opace.

În amestec cu galben de vanadiu sau praseodim dă nuanțe de somon, iar în amestec cu maro deschis pe bază de zinc se obțin nuanțe de corai.

Procentul de pigment utilizat la colorarea fritelor de email și glazurilor ceramice nu trebuie să depășească 10%. În caz contrar, suprafața emailată sau glazurată va prezenta defecte (matizări, diferențe de nuanță, coaja de ou, etc.)

4.2.2.1.4.2. Pigmenți roz pe bază de Al-Mn

Spinelul "aluminat de mangan" are o tentă de roz viu, cu o mare prospețime a tonului. Este un pigment nu foarte stabil la temperatură, insensibil la atmosfera de ardere și se folosește cu predilecție la colorarea pastelor și angobelor ceramice.

În tabelul 24 sunt date câteva exemple de compoziții de pigmenți roz pe bază de aluminat de mangan după Singer [39].

Tabelul 24

Denumire materiale	Compoziția (%)		
Fosfat de magneziu	17-20	-	25
Alumina calcinată	67-61	68-86	65
Fosfat de amoniu	12-14	-	-
Azotat de amoniu	4-5	-	-
Azotat de potasiu	-	-	10
Carbonat de mangan	2-3	8-10	4-5
Acid fosforic	-	12-20	-

Acești pigmenți obținuți prin sinterizare timp de 2-3 ore la 1100+1150°C se folosesc pentru colorarea fritelor pentru emailuri și a glazurilor

ceramice de compoziții speciale și anume cu conținut mare în alumină, fără conținut de plumb, bor sau zinc. Dacă compoziția chimică a fritei sau glazurii nu este corespunzătoare, are loc o dizolvare rapidă a pigmentului, rezultând o culoare brun-rozalie, caracteristică manganului.

Tenta de roz obținută cu pigmenții pe bază de aluminat de mangan este mai pură decât cea obținută cu aluminații de crom și în plus, prezintă avantajul de a nu-și modifica nuanța în funcție de natura sursei de iluminare.

Se adaugă în proporție de 5+10% la colorarea fritelor aluminoase și în proporție de 1+5% în paste și angobe albe.

4.2.2.1.4.3. Pigmenți roz pe bază de aur

Deși foarte scump, aurul este utilizat în industria emailului și ceramicii pentru obținerea culorilor de la purpur-violaceu la roz rubiniu. Aceste culori foarte frumoase, au tonalități speciale care nu pot fi obținute prin alte procedee.

Utilizarea aurului s-a datorat descoperirii către sfârșitul sec. XVII de către chimistul olandez "Cassius", a unui compus de culoare purpurie pe bază de staniu și aur de unde și numele sub care este cunoscut și azi de "purpura lui Cassius". Acest purpur al lui Cassius este practic un depozit de aur coloidal pe un precipitat de oxid de staniu.

Culorile vitrifiabile roz, carmin și purpur, ce servesc la colorarea și decorarea faianței, porțelanului și emailului sunt preparate prin adăugarea "purpurului lui Cassius" la fondanți adevărați.

Prin adăugarea acestui pigment în glazuri transparente se obțin glazuri rubinii care se ard la 1000°C.

Purpurul lui Cassius în combinații cu glazuri aluminoase adecvate, duce la obținerea unor glazuri roz ce rezistă la temperatura de ardere a porțelanului dur.

4.2.2.1.5. Pigmenți roșii

Din gama acestor pigmenți fac parte:

- pigmenții roșii pe bază de oxid roșu de fier
- pigmenții roșii pe bază de cromat de plumb
- pigmenții roz pe bază de Cr-Sn
- pigmenții roșii pe bază de Cd-Se

4.2.2.1.5.1. Pigmenți roșii pe bază de oxid roșu de fier

Acești pigmenți sunt soluții solide ale Al_2O_3 și Fe_2O_3 . Pentru obținerea unor combinații roșii frumoase este necesară realizarea unui amestec intim din cei doi componenți. Acest lucru se realizează cel mai des pe cale chimică prin coprecipitarea din soluțiile a două săruri de aluminiu și fier [64].

Reacția de sinteză a acestor pigmenți are loc la temperaturi cuprinse între 850-950°C timp de 1+2 ore.

Se utilizează în proporție de 5+10% numai pentru colorarea fritelor de email și a pastelor de joasă temperatură. Rezistă și sunt stabili până la temperaturi de max. 500°C.

4.2.2.1.5.2. Pigmenți roșii pe bază de cromat de plumb

Combinația dintre crom și plumb obținută reacție chimică de precipitare în soluții apoase conduce la o gamă de compuși de la galben-lămâi până la roșu închis. Aceste culori sunt în funcție de proporția dintre cele două elemente și condițiile de precipitare.

Pigmenții pe bază de cromat de plumb se pot utiliza pentru colorarea fritelor de email cu un conținut ridicat de plumb. În procente reduse, cromatul de plumb se dizolvă în frită, rezultând o colorație galben-auriu foarte plăcută. De asemenea, în anumite condiții speciale, se poate obține o cristalizare a cromatului de plumb în matricea vitroasă, rezultând frumoase nuanțe de roșu. Această culoare este însă foarte sensibilă la vaporii sulfuroși care produc înnegrirea ei.

Utilizarea acestor pigmenți în industria emailului și ceramicii este destul de limitată.

4.2.2.1.5.3. Pigmenți roz pe bază de Cr-Sn

Despre acești pigmenți există numeroase lucrări [39, 46] întrucât acești pigmenți sunt singurii de culoare roz care se pot utiliza la peste 1000°C, oferind o varietate de nuanțe de la roz până la roșu carmin foarte închis. Toate aceste culori sunt cu tentă violacee.

Mecanismul de formare al acestei culori este destul de controversat. Unii specialiști atribuie formarea culorii prin pătrunderea Cr³⁺ în rețeaua cristalină a sfenului de staniu sau a casiteritului.

Obținerea acestor pigmenți are loc prin sinterizarea în atmosfera oxidantă a unui amestec intim de CaCO₃, SiO₂, SnO₂ și Cr₂O₃ sau SnO₂, Cr₂O₃, la temperaturi de 1250÷1300°C timp de 3÷4 ore. Tenta variază în funcție de raportul Cr₂O₃/SnO₂ etc. Dacă acest raport este apropiat de valoarea 1/15, culoarea este purpurie, dacă este cuprins între 1/17 și 1/20, se obține roșu închis, iar dacă raportul se apropie de valoarea de 1/25, culoarea tinde către roz.

În tabelul 25 sunt date câteva compoziții de pigmenți roz după Singer.

Tabelul 25

Materii prime %	Culoarea					
	roșu	roz	roșu	roșu	roșu	lila
Oxid de staniu	60	45,5	52	65	84	70
Creta	31	32,7	26	28	9	20
Silice	3	14,6	19	4	6	3
Oxid verde de crom	3	3,6	-	-	-	-
Borax	-	3,6	-	-	-	4
Bicromat de potasiu	-	-	3	3	-	3
Cromat de plumb	.	-	-	-	1	-
Caolin	3	-	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100

Acești pigmenți se utilizează pentru colorarea fritelor de email și a glazurilor ceramice, precum și ca pigmenți sub și peste glazură. Nu se recomandă pentru colorarea pastelor și angobelor.

Sunt stabili până la 1300°C în atmosferă oxidantă. În atmosferă reducătoare, culoarea se distruge.

Pentru o bună dezvoltare a culorii este preferabil să se utilizeze la colorarea fritelor și glazurilor ceramice bogate în calciu, dar fără zinc, datorită afinității mari a zincului față de crom, cu care formează culoarea maro. Materialele vitroase alcaline și cu conținut ridicat de bor au tendința de a vira culoarea roșie spre violet.

Pentru o mai bună dezvoltare a culorii se recomandă adăugarea de 1+2% SnO₂ la elaborarea fritei sau la măcinare, când se obține și o ușoară tonalitate de violaceu.

Se utilizează în proporție de 10+15% pentru colorarea fritelor transparente și în proporție de 5+10% pentru colorarea fritelor opace, în special a celor opacizate cu SnO₂.

4.2.2.1.5.4. Pigmenți roșii pe bază de S-Se-Cd

Pigmenții roșii de sulfoseleniură de cadmiu se obțin prin calcinarea unui amestec de sulf coloidal, o sare de cadmiu și seleniu metalic la temperaturi de 500-600°C timp de 1,5+2 ore. Se obțin astfel culori extrem de vii care variază de la galben până la roșu-vișiniu.

Pigmenții roșii pe bază de sulfoseleniură de cadmiu sunt de fapt, din punct de vedere structural, soluții solide de CdS-CdSe. Cu cât proporția de CdSe crește, cu atât culoarea se deplasează de la galben-portocaliu spre roșu.

Acești pigmenți pot fi utilizați până la temperaturi de max. 850°C numai pentru colorarea fritelor pentru email și a pastelor de joasă temperatură cu ardere rapidă.

Cercetări mai recente, la nivelul anilor '80 au dus la stabilizarea acestor pigmenți în funcție de temperatură, astfel că, se pot obține culori galbene, portocalii și roșii pentru temperaturi de până la 1050°C cu pigmenți pe bază de sulfoseleniură de cadmiu. Pentru o bună dezvoltare a culorii sunt necesare compoziții deosebite ale fritelor pentru emailuri și glazuri ceramice [65+69].

Cu acești pigmenți s-au obținut cele mai frumoase culori roșii în industria emailurilor și a ceramicii.

4.2.2.1.6. Pigmenți maro

Fabricarea modernă a pigmenților maro s-a dezvoltat în special odată cu descoperirea oxidului de crom și a cromaților. Gama de culori și nuanțe de maro este extrem de largă. Ea merge de la bej și ocru la maro-roșcat și până la brun-negru. Toți acești pigmenți au un element comun care este cromul. Pentru obținerea diferitelor tente se adaugă alți diverși oxizi cromofori, ca de ex. Fe_2O_3 , MnO_2 sau alți oxizi care nu au efect cromofor ca spre exemplu Al_2O_3 sau ZnO .

Faza cristalină care stă la baza acestor pigmenți este reprezentată de o soluție solidă spinelică.

În tabelul de mai jos se dau câteva compoziții de pigmenți maro:

Tabelul 26

Materii prime %	Culori					
	ocru	roșu brun	roșcat deschis	bej ocru	maro închis	brun
Oxid de crom	42	33	11	16	41	14
Oxid de fier	4	33	11	15	-	20
Oxid de zinc	18	34	50	60	-	53
Alumină	-	-	28	9	-	-
Silice	36	-	-	-	-	-
Bioxid de mangan	-	-	-	-	51	-
Acid boric	-	-	-	-	-	13
Total	100	100	100	100	100	100

Amestecul de materii prime se calcinează la o temperatură de $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$ timp de 2-3 ore. Se obțin astfel pigmenți stabili până la temperaturi de 1300°C și insensibili la atmosfera de ardere.

Ei se pot utiliza atât la colorarea fritelor de email și a glazurilor ceramice, precum și a pastelor și angobelor ceramice precum și ca pigmenți sub și peste glazură ceramică fără fondant în compoziție. Stabilitatea tentelor de

culoare depinde foarte mult de compoziția chimică a fritei de bază sau a glazurii ceramice precum și de temperatura de ardere.

Astfel, pigmentii pe bază de Cr-Fe-Zn au o stabilitate a culorii mai bună dacă se folosesc pentru colorarea unor frite care au un conținut de 2+5% ZnO precum și nuanțe mai vii cu fritele care au în compoziție Al_2O_3 . Pigmenții fără ZnO adăugați la aceste frite dau o tentă mai deschisă mergând până la brun-galben.

Prezența SnO_2 , ca opacizant în compoziția fritei are tendința de a forma culori pink datorită prezentei cromului în structura pigmentului maro.

Odată cu creșterea temperaturii de ardere, emailurile și glazurile ceramice colorate cu acești pigmenți maro pe bază de crom, au tendința de a se îngălbeni și a pierde tenta de roșu prin solubilizarea cromului în masa vitroasă topită. Stabilitatea la temperatură va fi îmbunătățită prin adaosul de ZnO și Al_2O_3 atât la matricea vitroasă supusă colorării cât și la compoziția pigmentului.

La măcinare se adaugă în proporție de 5+10% la frite și glazuri transparente și în proporție de 2+5% la frite opacizate cu ZrO_2 .

4.2.2.1.7. Pigmenți gri

Majoritatea pigmentilor gri utilizați astăzi în industria emailului și a ceramicii sunt amestecuri calcinate ale anumitor oxizi metalici rezultând două mari familii după cum urmează:

- pigmenți gri pe bază de Zr-Co-Ni sau Sn-Co-Ni
- pigmenți gri pe bază de Sn-Sb

4.2.2.1.7.1 Pigmenți gri pe bază de Zr-Co-Ni sau Sn-Co-Ni

Acești pigmenți sunt foarte stabili și utilizați la toate temperaturile de ardere. Se obțin prin calcinarea unui amestec de ZrO_2, CoO, NiO sau SnO_2, CoO și NiO la o temperatură de $1250^{\circ}C \pm 1300^{\circ}C$ cu palier de 4+5 ore.

Se recomandă a fi utilizați în special pentru colorarea emailurilor și a glazurilor ceramice și mai puțin a pastelor și angobelor când pentru obținerea unor nuanțe de gri se preferă colorarea cu o proporție mai redusă a unui pigment negru mai puternic.

Stabilitatea nuanțelor și a culorii sunt în funcție de compoziția fritei utilizate. Astfel prezența ZnO în compoziția fritei sau a glazurii ceramice are tendința de a dezvolta culoarea albastră a cobaltului. Fondanții obișnuiți pe baza de plumb, bor, alcalii, etc. favorizează dizolvarea pigmentului ceea ce duce la denaturarea culorii. În fritele satinete cu ZnO și TiO₂, titanul are tendința de a se combina cu cobaltul din pigment rezultând o nuanță verde care este instabilă [70].

Efectul de colorare cu acești pigmenți este deosebit pentru fritele opacizate cu ZrO₂ sau SnO₂. În acest caz, procentul de utilizare raportat la condițiile de ardere variază între 1÷5%.

4.2.2.1.7.2 Pigmenți gri pe bază Sn-Sb

Acești pigmenți foarte frumoși, sunt utilizați din ce în ce mai puțin datorită prețului de cost foarte ridicat. Acești pigmenți gri se obțin prin calcinare la temperaturi de 1150÷1200°C, palier de aproximativ 2 ore a unui amestec de SnO₂ și Sb₂O₃. Se presupune că culoarea gri se atribuie unor depuneri coloidale de Sb metalic pe rețeaua cristalină a SnO₂. Alți cercetători atribuie culoarea gri formării casiteritului (Sn,Sb)O₂.

În funcție de raportul SnO₂/Sb₂O₃ tonalitățile de culoare, pot varia de la gri-deschis la gri-bleu și la gri închis.

Acești pigmenți sunt în general mai stabili decât pigmenții gri pe bază de cobalt, fiind stabili la toate temperaturile și condițiile de ardere.

Ei dezvoltă bine culoarea în toate matricele vitroase, dar în special în cele cu un conținut redus, 1÷2% SnO₂. Totuși, borul și alcaliile din compoziția matricelor vitroase au tendința de a le deschide culoarea și a vira spre gri-albăstrui.

Se adaugă în proporție de 1÷5% la măcinarea fritelor de email și a glazurilor ceramice.

4.2.2.1.8. Pigmenți negri

Pigmenții negri se obțin prin calcinarea unui amestec intim de diverși oxizi metalici; Cr₂O₃, Fe₂O₃, MnO₂, CuO.

Tenta obținută prin colorarea cu acești pigmenți variază în funcție de natura fritei de colorat sau în funcție de natura glazurii ceramice. Este foarte dificil de găsit un colorant negru universal pentru toate tipurile de frite și glazuri ceramice, știind faptul că, cobaltul prezent în structura pigmenților este foarte ușor solubil în topiturile vitroase odată cu creșterea temperaturii.

Baza pentru obținerea tuturor pigmenților negri este un amestec de oxizi pe bază de Fe_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 . Diversele nuanțe se obțin prin adaosul diversilor oxizi dintre care cei mai importanți sunt MnO_2 , CuO , NiO .

Acești pigmenți se obțin prin calcinarea la temperaturi de $1200\div 1250^\circ C$ cu palier de 2+3 ore.

Câteva compoziții de pigmenți negri sunt ilustrate în tabelul 27.

Tabelul 27

Materii prime%	Compoziții				
	I	II	III	IV	V
Oxid de fier	41,1	36,3	-	60	60
Oxid de crom	32,4	6,8	90	-	-
Oxid de cobalt	20,6	31,8	10	30	20
Bioxid de mangan	5,9	12,2	-	10	10
Oxid de nichel	-	12,9	-	-	-
Oxid de cupru	-	-	-	-	10
Total	100	100	100	100	100

Cele mai frumoase emailuri negre se obțin prin colorarea în negru a fritelor la topire și adaosul unui procent mic de pigment negru (0,5+1%) la măcinare.

În principiu, pigmenții negri sunt stabili la toate temperaturile de ardere, dar necesită atmosferă oxidantă. În atmosfera reducătoare are loc un proces de irizare sau metalizare la suprafața emailurilor.

Se recomandă să se utilizeze în proporție de 5+10% la emailuri transparente, 1+2% emailuri opace pentru obținerea unor nuanțe de gri; 5+10% în paste și angobe și 0,5+1% pentru paste și angobe gri.

În ceea ce privește colorarea fritelor de email și a glazurilor ceramice nu se recomandă folosirea unor proporții mai mari de 10%, deoarece dizolvarea unor oxizi metalici în matricea vitroasă ca spre exemplu CuO depășește limitele

de solvare ale matricei vitroase și în acest fel ia naștere o metalizare a suprafeței.

4.2.2.2. Considerații privind obținerea unor pigmenți spinelici cu temperatura de sinteză joasă într-o gamă de culori variată.

Având în vedere largă utilizare a pigmenților spinelici la colorarea fritelor și glazurilor ceramice s-au depus eforturi pentru găsirea unor metode de scădere a temperaturii de sinteză pornind de la unele materii prime ieftine și ușor fuzibile.

4.2.2.2.1. Fazele ternare în sistemul ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃

Formarea spinelilor binari de zinc ZnOM₂O₃ (M³⁺ = Al³⁺, Cr³⁺) a fost urmărită încă de către Bunting și Wagner [32], iar studiului mecanismelor de reacție între oxizii cristalini corespunzători îi sunt dedicate numeroase lucrări [71].

În reacția amestecului solid de ZnO și Al₂O₃, formarea spinelului începe de la 700°C, iar la 900°C după un palier de 2ore se poate atinge un randament de 50%. Formarea spinelului ZnAl₂O₄ are loc prin migrarea ionilor de Zn²⁺ și O²⁻. În cazul reacției dintre ZnO și Cr₂O₃ formarea spinelului ZnCr₂O₄ apare la 650°C, dar viteza de reacție devine apreciabilă abia la 800°C și depinde de mediul gazos al reacției [72].

În literatura de specialitate există date complete cu privire la structura acestor spineli [70]. Astfel celula elementară spinelică are parametrul a₀=8,087Å în cazul ZnCr₂O₄ [72]. În schimb, datele asupra dependenței proprietăților structurale de compoziție sunt foarte sumare.

Pentru sistemul ZnO-Cr₂O₃ literatura de specialitate nu oferă nici o informație clară despre dependența proprietăților structurale de compoziție, iar sistemul ZnO-Al₂O₃ este caracterizat doar printr-o diagramă orientativă [73, 74] redată în figura 9.

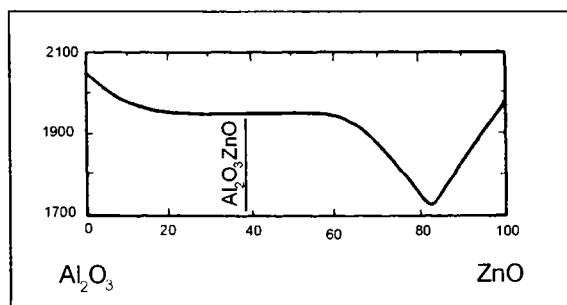


Fig. 9 Diagrama de stare orientativă a sistemului ZnO-Al₂O₃ după Bunting [74]

Diagrama pune în evidență formarea fazei spinelice într-un domeniu larg de omogenitate cu un exces posibil al oricăruia din cei doi componenți față de spinelul stoichiometric.

O astfel de interpretare a diagramei ZnO-Al₂O₃ este justificată de analogia cu alte sisteme MO-M₂O₃ la care se remarcă posibilitatea formării fazelor spinelice cu exces MO (de ex. NiO-Fe₂O₃ [73]) sau exces de M₂O₃ (de ex. MgO-Al₂O₃ [76]).

4.2.2.2.2. Considerații generale asupra culorii maselor oxidice care conțin ionul Cr³⁺

Variatatea culorilor conferite de ionul Cr³⁺, diferitelor mase oxidice, în care este certă menținerea constantă a hexacoordinației cromoforului, iar omogenitatea rețelei dopate este asigurată prin substituție izo sau heterovalentă a cationilor rețelei gazdă cu ioni cromofori, a determinat numeroase încercări de interpretare a relației compoziție-structură-culoare în aceste sisteme.

Cele mai multe studii s-au axat pe interpretarea culorii maselor din sistemul Al₂O₃-Cr₂O₃.

Astfel Stillwell [77] consideră că soluțiile solide (Al, Cr)₂O₃ pot exista sub forma a două modificații hexagonale având raportul molar al celulei elementare diferit: mai mare în cazul modificației verzi decât în cazul celei roșii.

Pentru a explica variația culorii maselor din sistemul amintit, Thillo și colaboratorii [78] propune luarea în considerație a celei de a doua sfere de coordinare a cromului în rețeaua corindonului. În aceste structuri, în care se ocupă doar două treimi din golurile rețelei compacte de oxigen, sfera de coordinare a oricărui cation cuprinde alți 13. Substituția izomorfă a Al^{3+} cu Cr^{3+} (admițând o distribuție omogenă a cromoforului în rețea) face ca între doi ioni de crom să existe o punte Cr-O-Al-O-Cr.

Concentrația limită, pentru care între doi cromofori sunt posibile numai astfel de punți, corespunde la 7,2% moli de Cr_2O_3 . Culoarea roșie a maselor cu un conținut de Cr_2O_3 mai mic decât această limită se atribuie deci, suprimării interacțiunii de schimb între cromofori, în timp ce culoarea verde caracteristică Cr_2O_3 , este pusă pe seama existenței punților Cr-O-Cr ce permit această interacțiune. Conform modelului propus de către acești autori, stabilirea concentrației Cr_2O_3 de la care culoarea verde devine pură corespunde de la o valoare de aproximativ 30% mol (concentrația ionilor de crom izolați sub 1%).

Sugano și Tanabe [79] interpretează culoarea roșie, respectiv spectrul de absorbție al rubinelor, ca fiind determinate de deformarea trigonală a poliedrului de coordinare, luând în considerare și un posibil cuplaj "spin orbital".

Culoarea roșie a rubinelor este considerată de Orgel [80], ca o consecință a comprimării ionului Cr^{3+} când acesta substituie ionul Al^{3+} în rețeaua corindonului.

Comprimarea datorată diferenței de rază a celor doi ioni ($r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,57\text{Å}$), conduce conform relației date de Ilse și Hartman la creșterea parametrului de schimbare și deci la o deplasare hipsocromă a benzilor de absorbție în raport cu cele ale ionului de crom necomprimat.

Spre deosebire de masele din sistemul $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ unde schimbarea de culoare este determinată de variația concentrației cromoforului în sistemul $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, în domeniul de compoziție, în care se formează faze spinelice, se constată același viraj de culori, de data aceasta la concentrație constantă, scăzută de Cr_2O_3 . Masele din sistemul $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, cu un conținut constant de 0,5÷1% moli Cr_2O_3 își modifică culoarea în funcție de compoziție de

la roșu ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}=1\div 2$) la verde ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}=2\div 10$) și din nou la roșu ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}>10$) [42÷44].

Pentru a explica variația de culoare a soluțiilor spinelice, cu un conținut constant de Cr_2O_3 Arlett [75] ia în considerare modelul propus de Orgel. După părerea sa, dublul viraj se datorează comprimării diferite a ionului de crom în rețeaua spinelului stoichiometric în raport cu cea din rețeaua formelor oxidate.

El consideră că rețeaua formelor spinelice oxidate prezintă vecinătăți mai relaxante ca urmare a nestoichiometriei.

În ipoteza substituției simple, această explicație este contrazisă de variația parametrului rețelei spinelice care scade continuu cu creșterea raportului $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$. Preluând ipoteza comprimării diferențiate a cromului ca factor determinant pentru virajul culorii, ca o explicație satisfăcătoare și completă se ia în considerare neechivalența pozițiilor octaedrice din rețeaua spinelului stoichiometric (figura 10).

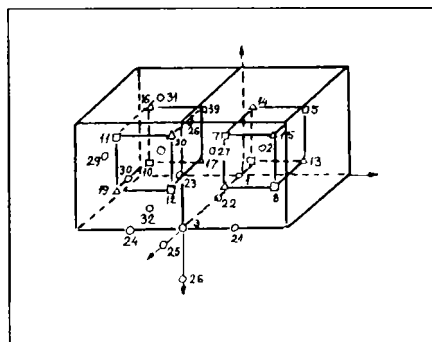


Fig. 10 Rețeaua octaedrică a spinelului.

Formarea rețelei spinelice determină diferențierea golurilor octaedrice ca mărime, cele ocupate cu ioni Al^{3+} se micșorează iar cele vacante cresc în comparație cu dimensiunea lor, nediferențiată, în rețeaua compactă a ionilor de oxigen. Pe de altă parte, ocuparea golurilor tetraedrice cu ioni de Mg^{2+} determină comprimarea laterală a golurilor octaedrice vacante vecine și prin aceasta o micșorare a dimensiunilor lor.

Creșterea raportului $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ peste valoarea 1 determină deci de la început prin ambele efecte o creștere a volumului golurilor octaedrice vacante.

Conform acestui model, culoarea roșie a maselor cu raportul $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ apropiat de unitate, se datorează substituției ionilor de Al^{3+} cu Cr^{3+} nu printr-o substituție simplă de divizare prin care se distribuie pe golurile octaedrice neechivalente ocupate de aluminiu.

Creșterea volumului golurilor octaedrice, vacante, neechivalente ca urmare a creșterii raportului $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ în anumite limite determină o scădere a comprimării cromului ducând astfel la virajul culorii de la roșu la verde. Creșterea în continuare a conținutului de Al_2O_3 micșorează concentrația golurilor octaedrice vacante și prin aceasta determină schimbarea tipului de substituție, de la cea de divizare la cea simplă. Substituția simplă $\text{Al}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ înseamnă o comprimare mai puternică a Cr^{3+} și are drept consecință al doilea viraj al culorii, de la verde la roșu.

În concentrații scăzute în Cr^{3+} toate soluțiile solide spinelice corespund formelor oxidante, păstrează în sistemul studiat, culoarea și spectrul de reflexie caracteristice spinelului stoichiometric. Stabilitatea culorii roșii manifestă și în raport cu creșterea concentrației cromoforului, până la concentrații de cca.30% Cr_2O_3 neconstatându-se un viraj net spre verde. Prin urmare se afirmă că mărirea raportului $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MeO}$ influențează într-o măsură mult mai mică dimensiunea golurilor octaedrice neocupate ale rețelei gazdă în cazul când $\text{Me}=\text{Zn}$ decât atunci când $\text{Me}=\text{Mg}$.

Trebuie să remarcăm că, în conformitate cu modelul propus poliedrul de coordinare a cromoforului prezintă o simetrie trigonală, ca urmare a deformării prin comprimare după fețele (axa A^3) octaedrului $[\text{CrO}_6]$ analog cu interpretarea oferită de Sugano și Tanabe, pentru culoarea roșie a rubinelor.

4.2.2.3. Culoarea pigmentilor în sistemul $\text{ZnO-NiO-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ și comportarea lor în emailuri

Prin calcinarea compozițiilor din sistemul $\text{ZnO-NiO-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ se obține o gamă variată de culori: galben → verde → alb

Literatura de specialitate [81], tratează pigmentul de culoare verde sub formă $(\text{Ni,Zn})\text{TiO}_4$, fără să trateze relația dintre culoare și variația componenților oxidici.

Birbaum și Scott [81] au studiat roetgenostructural sistemul Zn_2TiO_4 - NiTiO_3 și au descoperit că nichelul a substituit parțial zincul în ortotitanatul acestuia, dând soluția solidă $(\text{Ni, Zn})_2\text{TiO}_4$ de culoarea verde, cu un conținut de nichel până la 45%.

Navrotsky și Muan [88], au studiat echilibrul de fază și energiile libere de formare a compusului $\text{Zn}_x\text{Ni}_x(\text{NiTi})\text{O}_4$ pentru valorile lui $x < 0,5$ la temperatura de 1050°C .

Întrucât sistemul dezvoltă nuanțe verzi, s-a impus studiul variației acestor nuanțe în sistemul ZnO-NiO-TiO_2 în prezența și în lipsa Sb_2O_5 în funcție de variația raportului cationilor $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ constituit în grupare cu caracteristici cromofore. Acest fenomen, precum și comportarea acestor pigmenti la prepararea emailurilor cu compoziții chimice diferite, a fost studiată de un grup de cercetători conduși de către Dr. ing. Tănase Tăvală [82].

Pentru prepararea pigmentilor s-a folosit metoda ceramică, toți reactanții fiind oxizi și de puritate p.a. cu excepția mineralizatorului NaCl adăugat în proporție de 3% din masa compoziției oxidice.

Mecanismul transformărilor fizico-chimice în compozițiile supuse arderii și temperaturile la care se lucrează, au fost determinate prin metoda derivatografică. S-a folosit derivatograful tip Paulik-Erdey, cu viteza de încălzire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Prin studiu termic, s-a stabilit temperatura de ardere la 1000°C , cu un palier de 3 ore pentru toate compozițiile.

Variația nuanțelor pigmentilor și a emailurilor colorate, arse pe tablă din oțel la temperatura de 800°C , timp de 3min., a fost studiată prin metoda colorimetrică tricromatică. S-a folosit colorimetrul tristimul Mommcolor.

Măsurarea culorii s-a efectuat cu așa numita metodă de nul: iluminarea cu iluminatul C în condiții difuze, iar geometria de măsurare a aparatului a fost aceea stabilită de CIE – 1931, și anume unghi de observație 45° ; câmp 2; etalon de culoare acromatică MgO .

În scopul realizării unei suprafețe difuze a pulberilor presate de pigmenți s-a confecționat un dispozitiv de pastilat cu suprafața de contact sablata. Astfel, probele supuse colorimetrării au fost pregătite în condiții identice, iar lumina parazită a fost eliminată. Presiunea de pastilare a fost de $2,4 \times 10^7 \text{ N/m}^2$.

La aparat s-au citit componentele culorii x, y, z pentru fiecare probă de pigment și plăcuța emailată. Ca bază de calcul pentru coordonatele tricromatice și luminozitate s-a folosit valoarea medie a trei citiri. Nuanța este precizată prin valoarea lungimii de undă dominantă (λ_d). Formulele de calcul sunt recomandate de CIE 1931. Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelele 28 și 29.

Tabelul 28

Nr. crt	Simbolul pigmentului	Raport molar (NiO;Zn)O:TiO ₂	Sb ₂ O ₃	Coordonate tricromatice				luminozitatea
				x	y	z	nm	
1	4001-1	0,50:0,50:1,00	5,00	0,3660	0,4268	0,2062	436,0	38,5
2	4108-1	0,50:0,50:1,00	-	0,3335	0,4175	0,2490	563,7	48,3
3	3371-1	0,15:0,00:1,00	5,00	0,3954	0,4266	0,1780	471,2	62,4
4	4102-1	0,15:0,10:1,00	5,00	0,3721	0,4232	0,2047	455,9	48,6
5	4104-1	0,15:0,05:1,00	5,00	0,3855	0,4344	0,1801	463,0	58,6
6	4105-1	0,08:0,10:1,00	5,00	0,3859	0,4096	0,2045	472,9	59,09
7	4103-1	0,67:1,33:1,00	5,00	0,3503	0,4263	0,2234	567,1	50,0
8	4106-1	1,34:0,66:1,00	5,00	0,3255	0,4237	0,2508	560,4	30,2
9	3367	1,00:0,00:1,00	5,00	0,4041	0,4413	0,1546	470,3	49,1
10	3360	1,00:0,00:1,00	-	0,4007	0,4455	0,1538	563,7	48,1
11	3371-1	0,25:0,00:1,00	5,00	0,3901	0,4265	0,1834	469,4	59,0
12	4107-1	0,00:1,00:1,00	5,00	-	-	-	-	92,3

Tabelul 29

CULOAREA PIGMENTILOR ÎN SISTEMUL ZnO-NiO-TiO ₂ -Sb ₂ O ₃ ȘI COMPORTAREA LOR ÎN EMAILURI								
Simbolul		Conținut pigment	Coordonate tricromatice				Luminozitatea y	Obs
Pigment	Frită		x	z	y	nm		
4101-1	F3	3	0,3497	0,3981	0,2522	424,6	23,8	-
4101-1	F4	3	-	-	-	-	66,1	Alb
4102-1	F3	3	0,3526	0,4002	0,2472	438,8	34,5	-
4102-1	F4	3	-	-	-	-	71,1	Alb
4103-1	F3	3	0,3373	0,3678	0,2949	448,8	26,0	-
4103-1	F4	3	-	-	-	-	71,0	Alb
4105	F3	3	0,3447	0,3766	0,2787	456,7	37,3	-
4105	F4	3	-	-	-	-	75,4	Alb
3371-1	F4	3	-	-	-	-	71,4	Alb
3371-2	F4	3	-	-	-	-	65,9	Alb

Pigmenții care au făcut obiectul prezentului studiu sunt prezentați în tabelul 28. Sunt menționate compozițiile care au dezvoltat nuanțe de la galben la verde, în funcție de raportul Ni^{2+}/Zn^{2+} , precum și de prezența și lipsa antimonului. În scopul urmăririi efectelor termice în compozițiile sistemelor NiO-TiO₂ și ZnO-NiO-TiO₂, în lipsa sau prezența Sb₂O₃, s-au executat derivatogramele pigmentului 3360 (figura 11) și al pigmentului 4101 (fig. 12) [82].

Efectele termice înregistrate pe curba DTA pentru compoziția pigmentului 4101-1, diferă de al pigmentului 3360 prin efectele marcate la 470 și 650°C. Cele două efecte sunt datorate oxidării Sb₂O₃ la Sb₂O₅ și formării culorii galbene caracteristică NiO.TiO₂ cu degajare de căldură. Compoziția pigmentului 3360 nu conține Sb₂O₅. Celelalte fenomene înregistrate pe curbele DTA ale celor doi pigmenți sunt identice marcate prin două efecte, primul endoterm la 710°C, al doilea exoterm la 850°C.

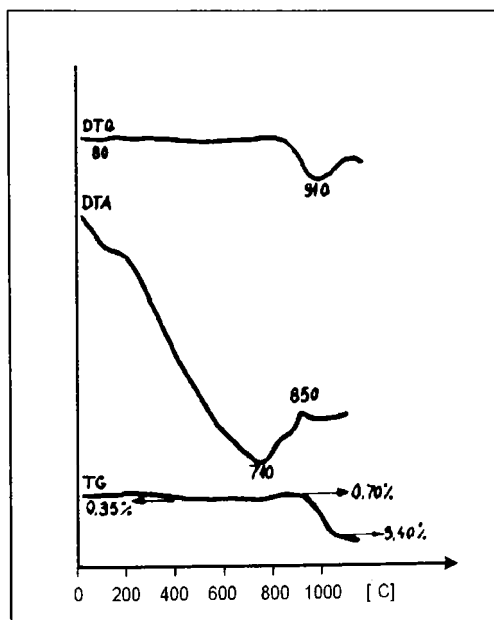


Fig. 11
Derivatograma pigmentului 3360

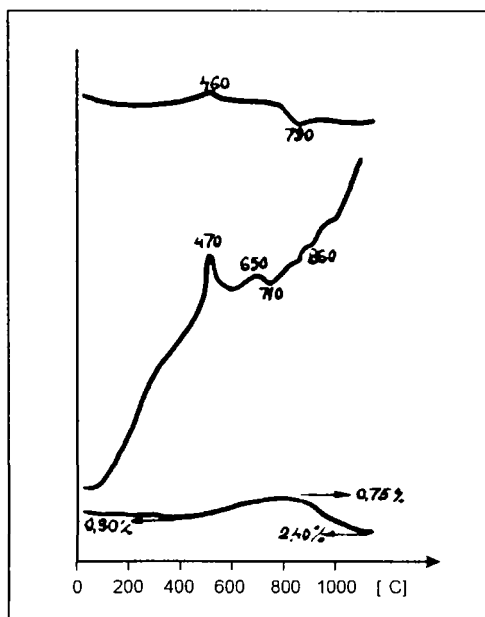


Fig. 12
Derivatograma pigmentului 4101-1

Compozițiile primare ZnO-NiO-TiO₂-Sb₂O₅, au generat nuanțe verzi (pozițiile 1+8, tabelul 28), iar compozițiile NiO-TiO₂-Sb₂O₃, nuanțe galbene (pozițiile 9+11, tabelul 28). Compoziția ZnO-TiO₂-Sb₂O₃ poziția 12 nu s-a colorat. Dezvoltarea acestor culori are loc în principal datorită cromoforului Ni²⁺, singurul cation din sistem care are stratul "d" incomplet (3d⁸).

Culoarea galbenă este consecința capacității cationului Ni²⁺ de a-și menține preferința pentru simetrie octaedrică în complexitatea cristalogeometrică a sistemului NiO-TiO₂-Sb₂O₅.

În sistemele ZnO-TiO₂-NiO-Sb₂O₅ și ZnO-NiO-TiO₂, nuanțele verzi sunt consecința unor efecte locale în rețeaua cristalină provocată de substituția unui număr de ioni de Zn²⁺ cu ioni de Ni²⁺.

Preferința ionilor de Zn²⁺ pentru simetria tetraedrică impusă ionilor de Ni²⁺, condiționează culoarea verde a acestor pigmenti. Se constată că variația raportului de Ni²⁺/Zn²⁺ are o influență limitată, efect ce se reflectă asupra nuanțelor.

Nuanțele verzi ale pigmentilor care conțin sau nu Sb₂O₅, având același raport Ni²⁺/Zn²⁺, sunt diferite. Este cazul pigmentilor 4101-1 (pozițiile 1 și 2 tabelul 28). Pigmentul 4101-1 are nuanțe vernil gălbui = 436,0μm, iar 4108-1 are nuanța verde = 563,7μm. Raportul componentilor de culoare este altul, ceea ce se datorează rolului Sb₂O₅, de a influența preferința simetriei octaedrice a cationilor Ni²⁺ din sistem.

Structura cristalină a acestor compuși și nestoichiometria compoziției joacă, de asemenea un rol anumit în condiționarea nuanțelor verzi.

În ceea ce privește luminozitatea se constată o valoare mai mare pentru compozițiile nestoichiometrice ale compușilor cu zinc: pigmentii 4105-1, 4101 și 4102-1 datorită rutilului în exces și conținutului mai mic de nichel. Pigmentul 4108-1 fără Sb₂O₅ are o luminozitate cu 20% mai mare decât pigmentul 4101-1, la același raport Ni²⁺/Zn²⁺, dar cu 5% Sb₂O₅.

Variația nuanțelor pigmentilor studiați, în emailuri colorate, este prezentată în tabelul 28. Se poate constata că un adaos de 3% pigment în fritele F₃ și F₄ nu este suficient pentru o culoare corespunzătoare. În frita F₄

caracterizată prin indice de aciditate mare, nuanța este fildeș pentru pigmenții care nu conțin ZnO și alb murdar pentru cei care-l conțin.

În frita F₃, mai puțin acidă, nuanțele pigmenților cu ZnO nu se distrug. Cu mărirea conținutului de pigment până la 5% se pot obține nuanțe verzi și verzi-gălbui, cu proprietăți de pigmentare bune.

Explicația conservării nuanțelor verzi în fritele cu caracter mai bazic, se datorează stabilizării simetriei tetraedrice a pigmenților cu ZnO și acțiunii polarizante mai mari a fritei. Luminozitatea emailurilor preparate cu pigmenții din sistemul ZnO-NiO-TiO₂, este mai mică decât a celor care nu conțin ZnO.

Luminozitatea emailurilor preparate cu frite F4 este mai ridicată, tocmai datorită nuanțelor de fildeș albe rezultate după ardere.

În concluzie, se poate spune că nuanța pigmenților sintetizați din compozițiile oxidice ZnO-NiO-TiO₂ și ZnO-NiO-TiO₂-Sb₂O₃, suferă un efect batocrom cu atât mai pronunțat cu cât raportul Ni²⁺/Zn²⁺ se micșorează în limita compatibilității de substituție izomorfă. Adausul de Sb₂O₃, în compozițiile studiate, are efect hipsocrom asupra nuanțelor pigmenților din sistemul ZnO-NiO-TiO₂.

Compoziția fritei F₃ conservă cel mai bine nuanțele verzi ale pigmenților verzi caracterizați prin cuplaj ionic Ni²⁺/Zn²⁺.

4.2.2.4. Considerații privind culorile pe bază de pigmenți de sulfoseleniuri de cadmiu.

Utilizarea pigmenților de sulfoseleniură de cadmiu în industria emailului și ceramicii, este foarte răspândită în primul rând, datorită faptului că o culoare roșie adevărată, vie se poate obține numai cu un pigment de acest tip, în al doilea rând, pe baza acestor pigmenți, se poate realiza o gamă largă de culori cu nuanțe diferite, de galben, portocaliu, roșu, vișiniu.

Din punct de vedere cristalochimic, sulfoseleniurile de cadmiu sunt soluții solide de tip substituționar. Sulfura de cadmiu, respectiv seleniura de cadmiu, au aceeași structură cubică de tip sferlit mai stabilă la temperaturi joase, forma β sau hexagonală de tip wurtzit mai stabilă la temperaturi ridicate, forma α. Ele pot forma cristale mixte soluții solide cu miscibilitate totală [83], exprimată

prin formula $CdS_{(1-x)} Se_x$. În cazul dat sunt îndeplinite condiții cristalochimice [84] cerute pentru o substituie continuă și anume diferența dintre dimensiunea particulelor de sulf și seleniu (tabelul 30), care se înlocuiesc reciproc, se încadrează în limitele admise, iar polaritatea legăturilor Cd-Se și Cd-S este practic aceeași, legăturile având circa 60% caracter ionic [85].

Tabelul 30

Element raza (Å)	Cd	S	Se
Covalentă	1,48	1,02	1,16
Atomică	1,54	1,27	1,40
Ionică	0,97	1,87	1,98
	(2+)	(2-)	(2-)

Tabelul 31

Compus	Parametrii de rețea, Å	
	a_o	c_o
α -CdS	4,10689	6,7096
α -CdSe	4,30552	7,0253

Ca urmare a structurii cristalochimice date, sulfoseleniurile de cadmiu au proprietăți care variază, paralel cu schimbarea compoziției chimice (în ceea ce privește raportul S/Se) și pot fi calculate aditiv ținând seama de proprietățile extremelor: sulfura, respectiv seleniura de cadmiu, precum și de raportul dintre ele.

Astfel, parametrii de rețea ai sulfoseleniurilor de cadmiu, forma α , variază liniar, supunându-se legii lui Vegard, între valorile corespunzătoare pentru parametrii de rețea ai sulfurii, respectiv seleniurii de cadmiu tabelul 30 Greutatea lor specifică are valori cuprinse între 4,5 și 4,8g/cm³, iar indicele de refracție între 2,64+2,77 [53].

Variația culorii în funcție de compoziție este dată în tabelul 32.

Tabelul 32

Nr. crt	Compus	Culoare
1	CdS	Galben
2	CdS _{0,90} Se _{0,10}	Galben-portocaliu-deschis
3	CdS _{0,85} Se _{0,15}	Galben-portocaliu-închis
4	CdS _{0,80} Se _{0,20}	Roșu-portocaliu-deschis
5	CdS _{0,75} Se _{0,25}	Roșu
6	CdS _{0,70} Se _{0,30}	Vișiniu
7	CdS _{0,65} Se _{0,35}	Vișiniu-închis
8	CdSe	Brun-închis

În general, principala cerință față de proprietățile pigmentilor folosiți în culori ceramice este ca aceștia să aibă, pe lângă stabilitatea termică ridicată și o stabilitate ridicată în fondanți-chiar la o granulație fină, - adică să prezinte rezistența chimică mare față de acțiunea topiturilor silicatic.

În ceea ce privește stabilitatea termică, sulfoseleniurile de cadmiu ca atare, nu corespund cerințelor menționate. Ele se degradează termic începând cu 400°C. Între 400°C+700°C are loc oxidarea lor cu formare de sulfați, seleniți, seleneți de cadmiu, iar peste 700°C, începe descompunerea produșilor de oxidare, în final rezultând oxid de cadmiu și parțial cadmiu metalic

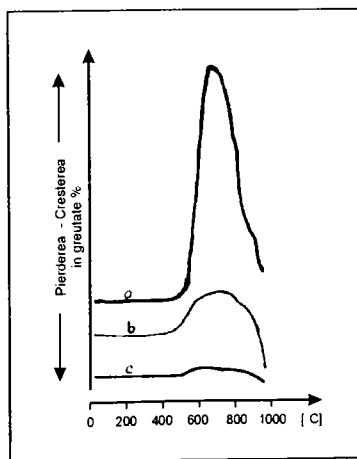


Fig. 13 Comportarea termică a pigmentului de sulfoseleniură de cadmiu

- a) - comportarea termică a unui pigment cu compoziția chimică în tabelul 32, poziția 5
- b) - comportarea aceluiași pigment stabilizat
- c) - comportarea termică a unui amestec sinterizat compus dintr-un amestec de 14% pigment și 86% fondant.

Printr-o topire rapidă, la circa 800°C, a amestecului bine omogenizat de sulfoseleniură de cadmiu cu un fondant silicatic adecvat (topire realizată în cazul culorilor ceramice în cursul unei fritări prealabile), granulele de sulfoseleniură de cadmiu sunt învelite [87] de un strat silicatic protector de stabilitate ridicată.

În figura 13, este prezentată comportarea termică a unui pigment de sulfoseleniură de cadmiu (curba a) cu compoziția chimică dată în tabelul 32, comparativ cu comportarea aceluiași pigment stabilizat (curba b). Datele necesare trasării curbei b au fost calculate din datele analizei termogravimetrice (curba c) a culorii ceramice obținute prin sinterizarea la 780°C a unui amestec de 14% pigment și 86% fondant. Sulfoseleniurile de cadmiu, greu solubile în apă (circa 1×10^{-14} moli/l), rezistente la acțiunea soluțiilor alcaline, sunt rezistente la acțiunea topiturilor sticloase silicaticice, chiar și a unora care conțin oxid de plumb și deci au o mare reactivitate chimică, ceea ce face posibilă utilizarea lor în culori ceramice.

Referitor la fondantul folosit în culorile ceramice date, pe lângă "inerția" chimică discutată anterior, față de sulfoseleniurile de cadmiu, acesta trebuie să corespundă unui interval de topire de 700÷850°C, adică să aibă o vâscozitate de $10^2 \div 10^3$ poise, în timpul arderii produsului decorat la aceasta temperatură. Este necesar de asemenea, ca fondantul să prezinte o capacitate redusă de cristalizare, elasticitate mare, coeficient de dilatare termică cu o valoare apropiată de cea a glazurii sau emailului suport, proprietăți superficiale corespunzătoare etc., astfel încât să se realizeze o suprafață de culoare ceramică fără fisuri sau alte defecte și cu aderență perfectă pe stratul de email sau glazura suport.

Există posibilitatea de a calcula mărimile caracteristice diferitelor proprietăți ale fazei sticloase, pe baza unor formule aditive, dar acestea dau numai niște informații orientative, alegerea compoziției optime necesitând mai multe încercări experimentale, deoarece în literatura de specialitate [88, 89] există puține indicații referitoare la fondații adecvate pentru culorile ceramice cu conținut de sulfoseleniuri de cadmiu.

Ca o concluzie generală ce se poate desprinde, este faptul că pentru stabilizarea culorilor pe bază de sulfoseleniuri de cadmiu, problema fondațiilor rămâne deschisă, știut fiind faptul că pe plan mondial există cerința eliminării oxidului de plumb din compozițiile fritelor și glazurilor ceramice, datorită toxicității ridicate a acestuia.

CAPITOLUL 5

CONTRIBUȚII PRIVIND FRITELE DE EMAIL CA BAZĂ A OBȚINERII EMAILURILOR COLORATE

În capitolul 4 am tratat despre cromoforii care dau culoarea emailului fără să tratăm problematica mediului în care ionii tranziționali își manifestă efectul cromofor, respectiv matricea vitroasă a fritei de email.

Emailurile convenționale de acoperire elaborate cu ocazia prezentei cercetări sunt utilizate – în afară de protecția anticorozivă - cu scop decorativ. Este vorba în primul rând despre emailurile albe opace și colorate. Emailurile transparente reprezintă o suprafață de rezistență și cu un efect estetic deosebit aplicate pe emailuri de acoperire opace sau pe cele vitro-cristaline (de exemplu panourile pentru reclamă).

Aceste frite nu au în compoziție opacizanți (tabelul 33).

5.1. Frite pentru emailuri opacizate

În aceste frite pentru emailuri accentul se pune pe gradul de alb. Opacizarea se realizează fie prin adăugarea de opacizanți la moară, fie prin adăugarea lor la topirea fritei urmată de recristalizarea în matricea vitroasă la arderea stratului de email. În ambele cazuri, fritele rezultate în urma procesului de topire și fritare sunt transparente. În funcție de gradul de alb, deosebit:

- emailuri semiopace (semitransparente) - cu conținut de fluoruri
- emailuri opace - sunt opacizate cu SnO_2 sau Sb_2O_3
- emailuri super opace - sunt opacizate cu TiO_2 și mai rar cu ZrO_2

5.1.1. Frite pentru emailuri semiopace

Fritele opacizate cu fluoruri introduse la topire (NaF , AlF_3 , Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , CaF_2 etc) și la care se cristalizează în matricea vitroasă de preferință NaF (uneori și CaF_2), sunt utilizate pentru emailarea obiectelor de menaj și mai

puțin pentru cele de uz casnic, cum ar fi mașinile de spălat, aparatele electrice și cu gaz pentru bucătărie etc.

Ele se utilizează ca bază pentru emailurile colorate în culori pastel sau emailurile albe opace cu adaus de opacizanți la moară, conținutul de alb în acest caz fiind de max 70%.

Cristalizarea de NaF are loc la conținuturi de peste 3% fluor și temperaturi de max 800°C. Conținuturile mai mari de fluor influențează negativ rezistența chimică și pot duce la matizarea emailurilor. Exemple de compoziții pentru astfel de frite se dau în tabelul 33.

5.1.2. Frite pentru emailuri opace

Frita opacizată cu SnO₂ este considerată ca standard (conținut de ≈8% SnO₂). Ele sunt folosite (tot mai rar) pentru emailuri opacizate prin dispersie cu CeO₂ și ZrO₂. Emailurile de acoperire opacizate cu antimoniu se obțin prin adaus la topirea fritei de Sb₂O₃ sau NaSbO₃, respectiv adaus de Sb₂O₃ la moară. Opacizarea se bazează pe recristalizarea Sb₂O₅-parțial, și parțial a antimoniatilor de sodiu, calciu sau bariu. În tabelul 33 sunt prezentate câteva compoziții clasice pentru obținerea unor frite, elaborate cu ocazia prezentei cercetări și aplicate industrial la CERASIL S.A. Oradea.

Tabelul 33.

Oxizi	Compoziție oxidică [%]							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	56	35+45	40,5	45	38+40	46	25+35	45+55
Al ₂ O ₃	7	Max 5	1,5	7	10+12	7	8+15	1
B ₂ O ₃	7	14+20	10	20	10+12	8	15+25	3+5
R ₂ O	22,5	15+18	15	16,5	14+20	19	15+20	15+18
CaO	7	-	-	-	-	5	5+10	Max.3.
TiO ₂	-	16+22	15	7	7,5+12	-	-	5+10
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	12+15	-
P ₂ O ₅	-	1+4	3,5	4	8+12	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-	5+10	Max.3.
MgO	-	-	1	1	1+3	-	-	-
F	9	1+4	10	10	-	8	3+6	1+2
Na ₂ SiF ₆	-	-	4	-	-	-	-	-
Na ₃ AlF ₆	-	-	9	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	5	-	-
Sb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	8	-	-

Obs.:

*R₂O-reprezintă K₂O+Na₂O

- | | |
|---|---|
| 1.-frită opacizată cu fluor | 5.- frită opacizată cu titan fără fluor |
| 2.- frită opacizată cu titan | 6.- frită opacizată cu stibiu |
| 3.- frită opacizată cu titan | 7.- frită opacizată cu zirconiu |
| 4.- frită opacizată cu conținut redus de TiO ₂ | 8.- frită transparentă |

Emailurile sunt stabile în prezența a 3÷12 CaO, 6÷12% fluor și 2÷4 TiO₂ și sunt intens opacizate având un conținut de alb de 75÷85%. Emailurile albe din frite opacizate cu zirconiu se folosesc mai rar la emailarea tablei și mai frecvent la emailarea fontei. În tabelul 32 este dată compoziția unei frite albe de zirconiu pentru tablă. ZrO₂ mărește puternic vâscozitatea emailurilor și glazurilor, din această cauză recristalizarea ZrO₂ este favorizată de prezența B₂O₃ și a fluorurilor care măresc fluiditatea glazurilor.

Emailurile obținute din frite opacizate cu CeO₂, ating un grad de alb până la 80%. Conținutul de CeO₂ în frite este de aproximativ 15% și trebuie adăugat la topirea fritei. Adaosul de CeO₂ la moară este mai puțin eficient. Emailurile opacizate cu CeO₂ au o ridicată rezistență la acizi și prezintă o înaltă stabilitate a culorii. De asemenea, coeficientul de dilatare termică al acestor emailuri crește odată cu cantitatea de CeO₂ recristalizat.

5.1.3. Frite pentru emailuri albe superopace

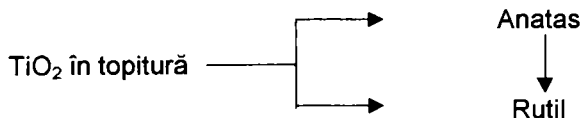
Etalonul emailurilor albe superopace este emailul alb pe bază de frită de titan (opacizare prin recristalizare) cu un conținut de alb de peste 85%. Aceste emailuri au început să fie aplicate tehnic la începutul anilor 40 și conțineau mult ZnO. Peste circa 10 ani ele au fost înlocuite cu emailurile albe pe bază de bor- titan. Emailurile de azi, practic nu mai conțin ZnO. În tabelul 32 sunt date câteva compoziții de emailuri albe superopace de titan.

Solubilitatea TiO₂ în topitura stratului de email este de circa 18÷30%, iar în emailul solidificat mai puțin de 8%. Micșorarea solubilității se datorează în special prezenței de SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, P₂O₅, ZnO, MgO și fluorurilor ceea ce

este ușor de înțeles din considerente de natură cristalochimică dar și prin prezența unor mici cantități de Nb_2O_5 și WO_3 [90].

S-au găsit empiric câteva reguli pentru compoziție, reguli ce se referă la cote părți de oxid. Ele indică un raport de $Na_2O:K_2O$ de 2:1 până la 3:1, $Na_2O:B_2O_3$ de 1:2 și fluor de cca 5%. Aceste indicații, în ultimul timp au fost corectate de către alți cercetători, susținute și de către subsemnatul, care indică $K_2O > Na_2O$, iar fluorul nu este necesar, cum de altfel s-au obținut frite de emailuri cu un conținut redus de bor.

Rutilul este stabil, iar anatasul metastabil, el trece în rutil la temperaturi mai mari de $800^\circ C$. În practică se dorește însă recristalizarea anatasului de un alb albăstrui în locul rutilului care dă o nuanță de alb-crem. Cristalizarea începe la $650^\circ C$ și poate fi demonstrată prin analiză termodiferențială. Ea este precedată de o separare de faze, aceasta fiind favorizată de prezența în compoziția fritei a P_2O_5 și a fluorurilor. Unii cercetători au cercetat detaliat formarea germenilor de recristalizare, Eppler [90] redă de exemplu următoarea schemă de separare a TiO_2 :



În consecință, după Eppler, la arderea stratului de email cristalizează atât anatas cât și rutil. Alți cercetători precum Tkalcec, Albert, Rendetzky etc. [] presupun că în cazul transformărilor polimorfe de TiO_2 , mai întâi apare brookit la $680^\circ C$ care se transformă în anatas pe la $720^\circ C$, care apoi la rândul său se transformă în rutil la temperaturi peste $800^\circ C$.

Raportul și prezența fazelor polimorfe, poate fi reglat în funcție de compoziția chimică a fritei și de temperatura de ardere a stratului de email. Plecând de la compoziția chimică a fritei, în prezența P_2O_5 și a unui raport molar P_2O_5/Al_2O_3 de aproximativ 1:1 se separă preferențial anatasul. În lipsa P_2O_5 și K_2O și în prezența numai a Na_2O conjugată și de prezența ZnO , deci în condițiile în care topitura stratului de email este mai fluidă, se separă de preferință rutil.

Unii cercetători ca Shannon, Pask, precum și Houston și Florke [90] susțin că în prezența unui conținut ridicat de alcalii (Na^+ , K^+ , Li^+) are loc transformarea rapidă a anatasului în rutil, rețeaua cristalină a anatasului prezentând mai multe defecte de rețea decât cea a rutilului.

După părerea autorului prezentei lucrări în baza a numeroase cercetări efectuate în decursul anilor pe mai multe compoziții de frite albe opacizate cu TiO_2 și fabricate de către Cerasil S.A. Oradea, dacă procesul de topire a fritei a fost corect condus, inițial se separă brookit, care apoi trece în anatas sau rutil în funcție de compoziția chimică a fritei. Peste 820°C indiferent de compoziția chimică a fritei începe transformarea anatasului în rutil. De asemenea, am constatat că și în cazul separării rutilului la palier scurt de ardere a stratului de email, culoarea albă este similară cu cea a emailului în care a cristalizat forma anatas.

Pentru a favoriza o opacizare cu anatas, trebuie să se realizeze o ardere cât mai joasă (sub 800°C) a emailurilor de titan. În plus, vâscozitatea stratului de email este redusă prin prezența TiO_2 dizolvat și astfel temperaturile de cristalizare ale anatasului și rutilului se situează departe una de alta, producând o mărire a gradului de alb. Astfel, unii cercetători ca Eppler, Shanonn, Mustafa, Melnick, etc., [90] indică emailuri albe de titan cu temperaturi de ardere cuprinse între $720\text{-}750^\circ\text{C}$.

În ultimul timp, se fac eforturi susținute pentru scăderea conținutului de TiO_2 în frite la $12\text{-}14\%$, ba mai mult, au fost obținute frite de emailuri albe cu conținut ridicat de CaO , opacizate cu $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$. (sfenul de titan).

5.2. Frite pentru emailuri colorate

Numărul de oxizi coloranți este mare rezultând o gamă largă de emailuri colorate, gamă care se lărgeste mult prin combinația cu emailurile opace de culoare albă [90].

5.2.1. Frite pentru emailuri transparente colorate ionic

Colorarea la topire a fritelor de email se folosește în general în cazul nuanțelor închise, vii (puternice) ca de exemplu albastru, negru, verde etc.

Efectul "majolica" se obține la acoperirile cu frite transparente, colorate la topire și aplicate pe un email cu un fond de culoare deschis. Compoziția de bază a acestor emailuri este aceeași ca și pentru emailurile de acoperire semiopace, dar în acest caz se renunță la concentrațiile mari de fluoruri, Al_2O_3 , CaO și ZnO , iar pentru argilă este indicat să se înlocuiască cu alți agenți de suspensie sintetici ca de exemplu silice coloidală. Compoziția unor astfel de frite de email obținute în cadrul prezentei cercetări și care se pot utiliza cu preponderență pentru producția de firme și panouri de reclamă, este redată în tabelul 34.

Tabelul 34

Oxizi	Compoziția oxidică %					
	1	2	3	4	5	6
SiO_2	45,0	45,5	47,7	46,5	55,5	48,0
Al_2O_3	8,5	4,5	5,0	4,5	6,5	5,5
B_2O_3	8,0	20,0	15,0	11,0	7,0	12,0
ZnO	-	8,0	3,0	-	-	2,0
R_2O	17,5	18,0	19,5	16,0	21,5	23,5
F	3,0	4,0	1,5	5,0	1,5	1,5
CoO	-	-	0,8	-	2,0	3,5
Cr_2O_3	-	-	-	2,0	-	-
BaO	2,0	-	-	-	-	-
TiO_2	-	-	-	13,0	-	2,0
MgO	-	-	-	2,0	-	-
CaO	6,0	-	4,0	-	6,0	2,0
Fe_2O_3	-	-	2,0	-	-	-
MnO_2	-	-	1,5	-	-	-

Notă:



- | | |
|--|---|
| 1. frită pentru email de culoare roșu - brun | 4. frită pentru email de culoare pastel |
| 2. frită pentru email de culoare galbenă | 5. frită pentru email de culoare albastră |
| 3. frită pentru email de culoare neagră | 6. frită pentru email de culoare albastră |

5.2.2. Frite pentru emailuri colorate prin adaus de pigmenți termorezistenți la măcinare

Matricea vitroasă a fritelor pentru emailurile de culori saturate, colorate cu pigmenți termorezistenți la măcinare, corespunde în general matricelor vitroase pentru emailurile semitransparente care sunt colorate prin

adaus de pigmenți termorezistenți sau oxizi coloranți la topire. Spre deosebire de acestea din urmă, aceste frite sunt semiopacizate prin conținut ridicat de fluoruri, Al_2O_3 , CaO sau ZnO . Pigmenții termorezistenți, în general sunt foarte stabili la aceste temperaturi de ardere ($780+820^{\circ}C$), dar mai sunt unii dintre aceștia ca de exemplu Fe_2O_3 sau pigmenți pe bază de Fe_2O_3 care dau culori foarte frumoase de roșu – vișiniu dar care au tendința de a se dizolva în matricea vitroasă a stratului de email topit, în cadrul procesului tehnologic de ardere a acestor emailuri. Pentru a se evita acest lucru trebuie ca aceste frite să fie saturate cu Fe_2O_3 la topire (10÷15%), iar matricea vitroasă trebuie să conțină 10÷15% fluoruri și 4÷5% Al_2O_3 .

Pigmenții pe bază de sulfură de cadmiu și sulfoseleniură de cadmiu necesită frite speciale cu conținut ridicat de SiO_2 , semitransparente, care pentru o mai bună fixare a culorii și o bună rezistență chimică trebuie să conțină și cantități reduse (3÷4 %) de TiO_2 și/sau ZnO_2 .

Oxidarea pigmentilor de sulfură de cadmiu și sulfoseleniură de cadmiu, care după cum se știe este mult accelerată la temperaturi peste $700^{\circ}C$ este împiedicată de emailurile ușor fuzibile (temperatura de ardere $770+790^{\circ}C$) cu conținut ridicat de fluoruri Al_2O_3 și K_2O și care prezintă o vâscozitate ridicată la aceste temperaturi. Exemplu de aceste frite elaborate în cadrul acestei cercetări și aplicate de către CERASIL S.A. sunt redată în tabelul 35.

Tabelul 35

Oxizi	Compoziție oxidică [%]					
	1	2	3	4	5	6
SiO_2	44,5	40,5	51,0	48,5	55,0	58,5
B_2O_3	16,5	18,5	19,5	20,5	17,5	15,5
Al_2O_3	6,5	5,5	4,5	5,5	4,0	3,5
CaO	3,0	5,5	1,5	0,5	5,0	2,0
ZnO	3,5	3,0	1,5	0,5	2,0	2,5
TiO_2	-	-	4,5	5,5	-	-
Na_2O	10,0	11,0	9,0	12,0	8,0	14,0
K_2O	6,0	5,0	7,0	6,5	7,0	4,0
MgO	1,0	1,5	1,5	0,5	1,5	-
Fe_2O_3	10,0	15,0	-	-	-	-
F	10,0	9,0	14,0	15,0	11,0	12,0

Notă:

- fritele 1 și 2 sunt pentru culori pe bază de Fe_2O_3 și pigmenți termorezistenți pe bază de Fe_2O_3
- fritele 3 și 4 sunt în special pentru culori de la galben, oranj și până la roșu aprins pe bază de pigmenți termorezistenți de sulfură de cadmiu sulfoseleniură de cadmiu
- fritele 5 și 6 se pot colora cu orice tip de pigment termorezistent

5.2.3. Frite pentru emailurile pastel

Emailurile de culori pastel se obțin prin colorarea la topire a fritelor albe, opacizate sau prin măcinarea cu pigment termorezistent a unei frite opacizate cu TiO_2 , Sb_2O_3 , ZrO_2 sau prin adaus la măcinare de pigment termorezistent la frite opacizate la topire cu fluoruri și/sau TiO_2 . În tabelul 36 se indică câteva din aceste frite elaborate în cadrul prezentei cercetări .

Tabelul 36

Oxizi	Compoziția oxidică [%]					
	1	2	3	4	5	6
SiO_2	41,0	37,5	46,5	44,8	53,5	49,0
Al_2O_3	3,0	2,5	1,5	4,5	1,0	1,0
B_2O_3	12,0	10,0	15,0	12,5	11,0	14,0
CaO	-	-	-	2,2	-	3,0
SrO	5,0	14,5	-	-	-	-
BaO	15,0	10,5	-	7,0	3,5	-
R_2O	-	1,0	13,0	18,5	16,0	20,0
Li_2O	-	-	-	-	-	4,0
Na_3AlF_6	8,0	10,0	-	-	-	-
Na_2SiF_6	-	-	-	4,5	-	-
TiO_2	8,0	2,0	19,0	-	-	-
ZrO_2	8,0	12,0	-	-	-	-
SnO_2	-	-	9,0	-	-	-
Sb_2O_3	-	-	-	-	15,0	-

Notă:



Emailurile pe bază de frite opacizate cu bioxid de titan pot fi colorate pastel la topire prin adaus de mici cantități de Cr_2O_3 (fildes, bej), CuO (verde pastel), NiO (galben pastel), CaO (albastru pastel), MnO_2 (roz pastel).

Pigmenții termorezistenți care se adaugă la măcinare sunt pe bază de ZrO_2 cu structură de zircon, în emailurile opacizate cu antimoniu și cei pe

bază de Cr_2O_3 cu structură de spineli, precum și galben de Neapole în emailuri opacizate cu bioxid de titan și conținut redus de fluoruri (Antonova [90]). Unii dintre pigmentii termorezistenți, adăugați la măcinare în proporții de peste 0.5% devin instabili la ardere în emailurile pe bază de TiO_2 și dau colorații inestetice (separări de pigmenti sub formă de dâre sau puncte). Astfel se comportă pigmentii pe bază de spineli de Cr_2O_3 , CoO , Fe_2O_3 precum și pigmentii galbeni și roșii pe bază de sulfură de cadmiu și sulfoseleniură de cadmiu. Este de preferat ca la culorile pastel obținute cu emailuri pe bază de TiO_2 , să se favorizeze recristalizarea TiO_2 – rutil la arderea stratului de email, fapt care ar rezolva multe din problemele colorării în pastel a emailurilor.

5.2.4. Frite de email colorate prin separarea unor faze

Colorarea unor emailuri prin separarea unor faze cristaline, în urma unui proces de recristalizare, care are loc la arderea stratului de email, este un procedeu mai puțin cunoscut și mai rar aplicat. În acest caz se utilizează aur sau cupru în stare coloidală, sau se uzează de reducerea unor combinații de aur sau cupru adăugate la topirea fritelor de email urmate de recristalizarea acestor metale la arderea stratului de email, când se obțin spre exemplu culori frumoase de roșu-rubiniu.

Emailuri negre-oglină s-au obținut prin adăugare la topirea unor frite de culoare neagră (colorate la topire) de cantități cuprinse între 5÷10% de sulfură de fier.

5.3. Influența transformării anatasului în rutil asupra stabilității culorii emailurilor opacizate la topire

După cum se știe, pentru emailurile de menaj culoarea albă deține o pondere de circa 70% din producția mondială de frite destinate obiectelor de menaj și de uz casnic. Aceste frite care dau culoarea albă sunt în proporție de peste 90% opacizate cu TiO_2 . Piața cere în general culori de un alb – pur sau cu nuanță de alb – albăstrui. Această nuanță trebuie să fie stabilă la temperatura de

ardere a emailurilor. În România până în momentul de față nu s-a reușit obținerea unor astfel de emailuri pe bază de TiO_2 . Acest fapt a determinat ca una dintre orientările de bază ale prezentei cercetări să fie studiul transformării anatasului în rutil, în cadrul procesului de ardere a fritelor de email, în vederea obținerii unor emailuri albe cu nuanță de alb – albăstrui.

Proprietățile optice – culoarea, opacitatea, luciul – ale unui email, alături de stabilitatea sa chimică, influențează în mod hotărât prețul unui produs emailat. Sub acest aspect, culoarea emailului conferă un interes comercial ridicat. Tendința spre creații noi de culori, induce permanent problematica variantelor de culori potrivite, care în pofida caracteristicilor materiilor prime (compoziție, impurități), cât și a variațiilor tehnologice condiționate de parametrii din producție (temperatura de topire, temperatura de ardere, timpul de ardere), fac posibilă reproducerea emailurilor colorate. După cum rezultă din practică, constanța acestor parametrii are o importanță mare asupra efectului de colorare și a reproductibilității acestuia.

Deoarece pe parcursul procesului tehnologic este dificilă asigurarea menținerii exacte a acestor parametrii, este necesară dezvoltarea și utilizarea acelor emailuri care au în mare măsură stabilitatea nuanței de culoare, ceea ce înseamnă ca proprietățile optice (opacitate, culoare, luciul) sunt influențate foarte puțin de variațiile parametrilor mai sus menționați.

Dezvoltarea și fabricarea emailurilor cu stabilitate a culorii, impune cunoașterea cu exactitate a proceselor care se desfășoară în acele emailuri, care în timpul arderii influențează negativ proprietățile optice, ceea ce înseamnă instabilitate a culorii emailurilor respective.

Din cercetările asupra emailurilor albe cu titan rezultă că principalele cauze ale instabilității culorilor se datorează următoarelor procese dependente de temperatură și timp.

- Cristalizarea agentului de opacizare – (TiO_2) [92+97]
- Transformarea anatasului în rutil [97+102]
- Maturarea Oswald a cristalelor de TiO_2 [92+97]

- Formarea cristalelor mixte între TiO_2 (anatas, rutil) și oxizii cromofori (oxizi tranziționali) ai matricei vitroase, respectiv al barbotinelor de email [98][103+105] care sunt dependente de:
 - * Compoziția chimică a fritei de email
 - * Condițiile de topire a fritei
 - * Condițiile de ardere a emailului (temperatura de ardere, timpul de ardere și atmosfera cuptorului).

In comparație cu emailurile cu titan colorate cu pigmenți la măcinare, cercetările asupra emailurilor cu titan colorate la topire sunt cunoscute mai puțin, totuși dau confirmări precise asupra stabilității culorii acestor emailuri. Experiențele specifice au drept scop, ca, prin cercetări sistematice, să se caracterizeze influența pe care o exercită tipul și concentrația ionilor tranziționali utilizați ca și cromofori asupra stabilității culorii. In plus, a fost necesar să se cerceteze influența oxizilor cromofori asupra:

- cristalizării și transformărilor de faze ale opacizantului TiO_2 ;
- comportamentului de difuzie și absorbție a opacizantului ;
- raporturilor coordinative și de oxido-reducere a ionilor tranziționali ai oxizilor cromofori în stratul de email.

Mai departe, având la bază cercetările efectuate de Hellmhold și Stuchlik [106], sunt prezentate câteva preocupări și determinări experimentale despre influența ionilor tranziționali asupra transformărilor polimorfe ale TiO_2 utilizat ca opacizant.

Pentru caracterizarea datelor cantitative și calitative ale probelor de email au fost efectuate analize de difracție RX cu ajutorul unui aparat DRON III; iar pentru determinarea cifrelor de oxidare și a sistemului de coordinare a ionilor tranziționali s-au utilizat metode spectroscopice și anume rezonanța electronică de spin și spectroscopia de remisie UV/VIS.

5.3.1. Cercetări privind influența ionilor tranziționali asupra transformărilor polimorfe ale bioxidului de titan utilizat ca opacizant la obținerea emailurilor albe

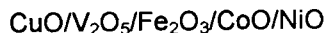
În acest sens s-a utilizat un email alb, având la baza o frită opacizată cu bioxid de titan forma anatas, care este simbolizat în continuare "E.O." (email opac). Această frită a fost "dopată" la topire prin adaosul unor diverși oxizi tranziționali.

Compoziția matricei vitroase a emailului de bază ("E.O.") este prezentată mai jos, în tabelul 37.

Tabelul 37

Nr. crt.	Denumire oxizi	(%) molare
1	SiO ₂	47
2	B ₂ O ₃	16
3	TiO ₂	14
4	Al ₂ O ₃	1
5	P ₂ O ₅	2
6	MgO	1
7	Na ₂ O	8
8	K ₂ O ₃	5
9	F	6
10	TOTAL	100

Pentru dopare, au fost folosiți oxizii elementelor tranziționale după cum urmează:



în următoarele proporții: 0,1/0,3/1,0/2,0/3,0% molare raportate la conținutul de TiO₂ din matricea vitroasă a "E.O."

Topirea fritelor s-a realizat într-un cuptor cu bare de silită de laborator timp de 2 ore la temperatura de 1250°C. Pentru omogenizarea topiturii în aceasta s-a amestecat cu o baghetă din oțel inoxidabil. După terminarea topirii, topitura s-a fritat în apă rece, după care s-a uscat într-o etuvă de laborator la 100°C timp de 30 minute.

Pentru cercetarea transformării anatasului în rutil, au fost utilizate epruvete din table emailate cu email de grund, cu dimensiunea de

(55x35x0,8)mm. Aplicarea barbotinei de email pe plăcuțe s-a realizat prin pulverizare, după care plăcuțele au fost uscate timp de 20 minute într-o etuvă de laborator la 100°C. Arderea plăcuțelor emailate s-a efectuat la 820°C, timp de 2/3/4/5/6/8/10 minute

Cercetările röntgenografice asupra plăcuțelor emailate s-au realizat cu un difractometru RX tip DRON III prevăzut cu dispozitiv HZG. Determinarea cantitativă a raportului anatas - rutil în probele cercetate se calculează în baza relației (1)

$$\frac{I_A}{I_R} = k \frac{C_A}{C_R}$$

I_A - intensitatea picului de anatas ($d=3,51 \text{ \AA}$) măsurată ca suprafață [cm^2]

I_R - intensitatea picului de rutil ($d=3,24 \text{ \AA}$) măsurată ca suprafață [cm^2]

$k = k_A/k_R$ - raportul coeficienților de atenuare a masei anatasului și a rutilului

C_A - cantitatea de anatas în bioxidul de titan cristalizat (% molare)

C_R - cantitatea de rutil în bioxidul de titan cristalizat (% molare)

După efectuarea determinărilor conținutul în anatas a bioxidului de titan cristalizat rezultă din intensitățile picurilor probelor de tablă emailate cu conținutul în anatas și rutil cunoscut.

La efectuarea probelor de verificare, s-a utilizat aceeași matrice vitroasă ca și pentru emailul "E.O", a cărui conținut în TiO_2 (14%) a fost redus până la limita de solubilitate (3,5% TiO_2), pentru a se evita cristalizarea bioxidului de titan în timpul procesului de ardere a stratului de email. La 90g din această frită s-a adăugat 10g TiO_2 , având raportul anatas-rutil bine definit, până când, amestecul (frită + bioxid de titan) devine asemănător ca și compoziție cu compoziția matricei vitroase a emailului "EO".

Din acest amestec se iau 100g, la care se adaugă 4g agenți de suspensie, 0,5g NH_4VO_3 și 45 ml apă distilată și se macină timp de 30 minute într-o moară cu bile.

Prin adăugarea vanadatului de amoniu se micșorează tensiunea superficială la suprafața fritei, astfel că particulele de TiO_2 fiind mai bine umectate, rezultă o suprafață emailată foarte netedă.

Aplicarea barbotinelor de email pe epruvetele emailate cu grund se realizează prin imersare, deoarece prin pulverizare se pot observa fisurări datorită fenomenului de stratificare a barbotinei în timpul aplicării acesteia.

După uscare epruvetele se ard în cuptorul cu mufă, la temperatura de $820\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 3 minute. Calcularea raportului de intensități a fazelor de bioxid de titan se realizează prin determinarea planimetrică a suprafeței celei mai mari a picului (100%) de anatas ($d=3,51\text{ \AA}$) și de rutil ($d=3,24\text{ \AA}$)

Raportul anatas - rutil a fritei de amestec "EO" modificată prin adăugare de TiO_2 , a fost variat după cum urmează:

$$A/R=12,5/87,5; 25/75; 50/50; 75/25; 87,5/12,5.$$

Anatasul care s-a recristalizat este cantitativ lipsit de rutil. La cantitate de cca. $0,3\%$ fosfat trisodic adăugat la măcinare în timpul procesului de ardere a epruvetelor de 3 minute, nu se observă nici o transformare sesizabilă.

5.3.2. Rezultate și discuții

5.3.2.1. Rezultate

În figura 14 se indică dependența de timp a gradului de cristalizare în procesul de transformare a anatasului în rutil în emailul "EO" fără adaus de oxizi tranziționali ("nedopat"). După cum se observă din figură, conținutul de anatas rămâne constant în epruvetele emailate și arse la 820°C într-un interval de timp de 20 minute, ceea ce înseamnă că nu are loc nici o transformare a anatasului în rutil.

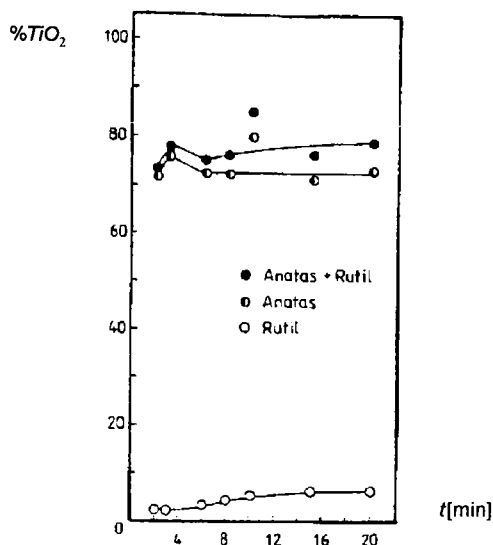


Fig.14. Dependența gradului de cristalizare a TiO_2 , funcție de durata arderii

Dimpotrivă însă, la rutil se poate observa o ușoară creștere a gradului de cristalizare, cu o creștere corespunzătoare a timpului de ardere.

În timp ce anatasul nu se poate forma decât prin recristalizarea din rețeaua sticlei, pentru rutil sunt luate în vedere două posibilități de formare, conform cu modelul de cristalizare Eppler ($100 \rightarrow 101$) și anume:

- cristalizarea prin separarea din matricea vitrosă a emailului E.O.
- formarea rutilului ca urmare a transformării polimorfe a anatasului

în rutil.

Deoarece gradul de cristalizare al anatasului nu scade pe durata procesului de ardere, cauza creșterii conținutului de rutil este cristalizarea acestuia în matricea vitrosă.

Din cele expuse, se trage concluzia că, emailul "EO" în baza stabilității termice a anatasului, este adecvat ca bază de "dopare" pentru cercetarea privind influența exercitată de oxizii tranzitoriali asupra transformării polimorfe a anatasului în rutil. Schimbările intervenite în compoziția de fază cristalină a celor două modificații polimorfe ale bioxidului de titan din emailul

dopat "E.O." dependente de timpul de ardere, se pot pune exclusiv pe seama oxizilor tranziționali (cromofori) introduși.

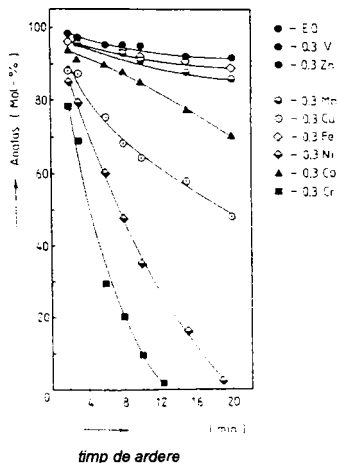


Fig. 15 Influența adaosului de oxizi tranziționali asupra transformării anatasului în rutil (concentrația de dopație: 0.3% moli)

Din figurile 15, 16 și 17 rezultă că în emailul "E.O." dopat, conținutul în anatas a bioxidului de titan recristalizat scade odată cu creșterea concentrației oxizilor tranziționali de la 0,3÷2% (raportată la proporția de bioxid de titan din email).

Se observă astfel că ionii tranziționali, exercită o influență caracteristică asupra procesului de transformare a anatasului în rutil pe durata arderii stratului de email.

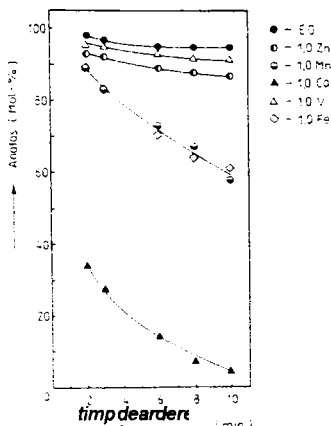


Fig. 16 Influența adaosului de oxizi tranziționali asupra transformării anatasului în rutil (concentrația de dopație: 1% moli)

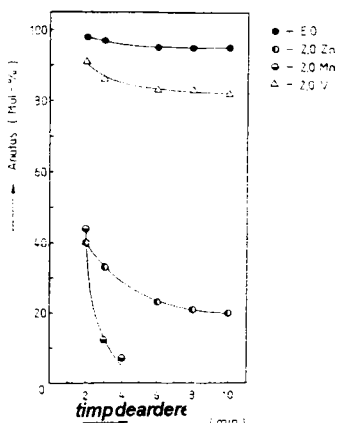


Fig.17 Influența adaosului de ioni tranziționali asupra transformării anatasului în rutil (concentrația de dopație – 2% moli)

5.3.2.2. Discuții

Din rezultatele cercetărilor röntgenografice rezultă că ionii tranziționali adăugați emailului "E.O.", provoacă o destabilizare a modifației polimorfe anatas, producând transformarea acesteia în rutil (vezi fig.15-16). Prin studiul mecanismului de formare a cristalelor de anatas și rutil pe perioada procesului de ardere a stratului de email, se deduce că transformarea anatasului

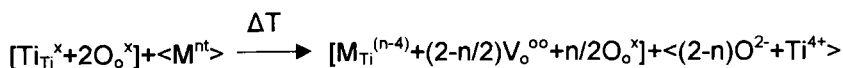
În rutil este favorizată de încorporarea ionilor tranziționali adăugați la matricea vitroasă a emailului în structura anatasului. Cu ajutorul metodelor spectroscopice UV/VIS și a E.S.R. s-a demonstrat că încorporarea ionilor tranziționali în rețeaua bioxidului de titan decurge fără modificarea cifrei de oxidare (tabelul 38).

Cifrele de oxidare și coordinare ale ionilor tranziționali în matricea vitroasă și în structura TiO_2 - rutil sunt redată în tabelul 38.

Tabelul 38

Oxidul tranzițional	Cifră de coordinare în matricea E.O.	Cifră de oxidare în rutil
TiO_2 Nedopat	-	$T^{3+}(6)$
CuO	$Cu^{2+}(6)$	$Cu^{2+}(6)$
V_2O_5	$VO^{2+}(6)$	$V^{4+}(6)$
Cr_2O_3	$Cr^{3+}(6)$	$Cr^{3+}(6)$
MnO	$Mn^{2+}(6)$ $Mn^{3+}(6)$	$Mn^{2+}(6)$
Fe_2O_3	$Fe^{3+}(4)$ $Fe^{3+}(6)$	$Fe^{3+}(6)$
CoO	$Co^{2+}(4)$	$Co^{2+}(6)$
NiO	$Ni^{2+}(6)$	$Ni^{2+}(6)$

Procesul de formare a cristalelor de anatas și rutil se poate pune în evidență prin următoarea relație stabilită de către Kröger:



Obs:

\square - cristal de TiO_2

$\langle \rangle$ matricea vitroasă a emailului E.O.

M^{n+} - ion tranzițional cu valența $n \leq 4$

Ti_{Ti}^X - ocuparea unui gol (vacantă) în rețeaua de TiO_2 de către un ion de titan

X - gol de rețea neutru (fără exces de sarcină)

O_o^X - ocuparea unui gol (vacantă) în structura TiO_2 de către un ion de oxigen

$M_{Ti}^{(n-4)}$ - ocuparea unui gol (vacantă) în rețeaua de TiO_2 de către ionul metalului tranzițional

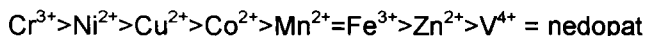
$(n-4)$ - sarcină negativă în exces, rezultată din diferența cifrelor de oxidare ale ionilor tranziționali de substituție și ionul de și ionul de Ti^{4+}

V_o^{oo} - loc liber de oxigen (vacantă)

oo - sarcină 2^+ în exces a unui gol de rețea (vacantă)

Prin înglobarea ionilor tranziționali (M^{n+}) cu cifrele de oxidare <4 din matricea sticlei în rețeaua bioxidului de titan, rezultă formarea unor vacanțe neocupate cu oxigen în cristalul de TiO_2 , ajungându-se astfel la electroneutralitatea rețelei prin cedarea unor cantități stoichiometrice de ioni de titan ($[TiO_x^{(4-2x)+}]$, $x = f(n)=[1/2, 3/2]$) care înconjoară matricea vitroasă.

După cum rezultă din figurile 15+17, transformarea anatasului în rutil depinde de tipul structurii matricei vitroase, de structura TiO_2 și de concentrația ionului tranzițional adăugat la compoziția emailului. Cu privire la efectul de accelerare pe care îl imprimă dopantul asupra transformărilor anatasului în rutil, s-a găsit următoarea succesiune:



Pentru explicitarea cauzelor acestor relații, s-a pus mai întâi problema verificării relației dintre valența ionilor tranziționali și intensitatea efectului de transformare.

Ida și Ozaki [131], Shannon și Pask [132] precum și Mackenzie [133] au găsit că la interacțiunile dintre anatasul din matricea sticloasă și cationii elementelor tranziționale există de regulă o relație reciprocă între cifra de oxidare a cationilor tranziționali și viteza de transformare a anatasului în rutil.

Astfel cationii tranziționali cu cifra de oxidare $n < 4$ (care reprezintă cifra de oxidare a ionului de Ti^{4+}) accelerează transformarea anatasului în rutil, pe când cationii tranziționali cu cifra de oxidare $n > 4$ încetinesc transformarea anatasului. Cauza acestor transformări o constituie locurile libere (vacanțele) de oxigen din rețeaua anatasului, care se formează pe baza substituirii parțiale a ionilor de Ti^{4+} , prin cationii tranziționali care migrează din matricea vitroasă. În cazul în care $n < 4$, concentrația vacantelor va crește, iar dacă $n > 4$, concentrația vacantelor scade. Drept urmare, scade stabilitatea anatasului când $n < 4$, respectiv crește când $n > 4$.

Influența cationilor tranziționali introduși în emailul "E.O." asupra transformării anatasului în rutil (timpul de ardere 10 minute) este redată în tabelul 39.

Tabelul 39

1 Email E.O. cu conținut de	2 Conținutul de oxid tranzitional [%]			3 M^{n+}/TiO_2	4 $3d^x$	5 LFSE (Dq_0)	6 M^{n+}/TiO_2 LFSE Kj/mol	7 M^{n+}/H_2O LFSE Kj/mol
	0,3	1,0	2,0					
Cr_2O_3	9	0	0	Cr^{3+}	d^3	-12	-200	-250
NiO	35	0	0	Ni^{2+}	d^8	-12		-122
CuO	64	0	0	Cu^{2+}	d^9	-6	-81	-93
CoO	85	4	0	Co^{2+}	d^7	-8		-71
MnO	92	58	0	Mn^{2+}	d^5	0		0
Fe_2O_3	91	61	0	Fe^{3+}	d^3	0		0
ZnO	94	87	20	Zn^{2+}	d^{10}	0		0
V_2O_5	96	92	82	V^{4+}	d^1	-4	-86	n.b....>0

Specificațiile rubricilor din tabelul 39

1. Conținutul emailului "E.O." în oxizi tranzitionali
2. Concentrația oxizilor tranzitionali raportată la conținutul de TiO_2 din emailul E.O. precum și conținutul de anatas în funcție de concentrația oxizilor tranzitionali
3. Cifra de oxidare a ionilor tranzitionali ce se regăesc în structura TiO_2
4. Configurația nivelului $3d$ ai ionilor tranzitionali (high spin)
5. Energia relativă de stabilizare a câmpului de legătură LFSE a ionilor tranzitionali în câmp de simetrie octaedrică
6. Energia absolută de stabilizare a câmpului de legătură a ionilor tranzitionali $M^{n+}O_6(TiO_2)$ care se găsesc în rețeaua bioxidului de titan.
7. Energia absolută de stabilizare a câmpului de legătură a ionilor tranzitionali complexul hexacoordinat $[M(H_2O)_6]^{n+}$ [136]

(n.b): nu se cunoaște, întrucât în soluție apoasă nu apare ionul de vanadiu V^{4+} ci ionul de VO_2^{2+} .

O creștere a numărului vacanțelor de oxigen conduce astfel la o destabilizare a rețelei anatasului, pe când o micșorare a lor conduce la o creștere a stabilității rețelei. Din tabelul 39 reiese că, dependența indirectă dintre cifra de oxidare a ionilor metalelor tranzitionale din rețeaua TiO_2 și viteza de transformare a anatasului în rutil, se referă în special la ionul de vanadiu V^{4+} . Emailul cu adaos de pentaoxid de vanadiu, în comparație cu emailurile "E.O.", cu conținut din ceilalți ioni tranzitionali după un timp de ardere de 10 minute prezintă conținutul în anatas cel mai ridicat, care se recunoaște foarte ușor în special la concentrația de 1,0 și 2,0% (raportată la cantitatea de TiO_2 din emailul E.O.).

Viteza mică de transformare a anatasului în rutil în emailul cu conținut de vanadiu, se explică prin faptul că ionii de vanadiu V^{4+} analog celor de Ti^{4+} din rețeaua bioxidului de titan, prezintă aceeași cifră de oxidare și astfel, la înglobarea în rețeaua anatasului nu produc vacanțe (goluri) de oxigen care ulterior ar conduce la scăderea stabilității rețelei de anatas. Referitor la ceilalți ioni tranziționali din tabelul 39, nu se cunoaște o relație clară între cifra de oxidare și viteza de transformare a anatasului în rutil.

Contrar așteptărilor ionul de Cr^{3+} accelerează transformarea anatasului în rutil, mai mult decât de exemplu ionul de Zn^{2+} . Chiar în interiorul grupei cu ioni tranziționali bivalenți (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) sunt deosebiri sesizabile în ceea ce privește influența ionilor tranziționali asupra transformării anatasului. Având în vedere aceste exemple precum și în pofida rezultatelor cercetărilor de specialitate [107, 109] nu există o legătură fără echivoc între viteza de transformare a anatasului în rutil și cifra de oxidare a ionilor tranziționali. Acest lucru se poate explica probabil și datorită volumului diferit al cationilor tranziționali care ocupă vacanțele de oxigen.

O altă mărime de corelație cercetată a fost "energia de stabilizare a câmpului de legătură" (LFSE) a ionilor tranziționali prezenți în emailul "E.O", care în privința ordinului de mărime este comparabilă cu entalpia de reacție chimică, astfel că ne putem aștepta la o influență caracteristică asupra vitezei de transformare a anatasului în rutil în cadrul emailului.

Determinarea "LFSE" se stabilește pe baza configurației electronilor de valență periferici (high spin) precum și a coordinației ionilor tranziționali din rețeaua rutilului, în timp ce valorile absolute ale "LFSE" au fost deduse din spectrele de remisie ale cristalelor de rutil având în rețea ioni tranziționali. La evaluarea spectrelor de remisie s-a observat că numai LFSE a ionilor de Cr^{3+} , Cu^{2+} și V^{4+} poate fi determinată experimental. În cazul ionilor de Co^{2+} și Ni^{2+} , dimpotrivă, datorită unor suprapuneri parțiale ale benzilor de absorbție din spectrul de remisie a rutilului cu conținut de ioni de Co^{2+} și N^{2+} în rețea nu s-a putut realiza determinarea "LFSE".

Deoarece în acest caz nu a fost posibilă determinarea "LFSE" pentru înlocuire s-a apelat la "LFSE" a ionilor tranziționali proveniți dintr-o soluție apoasă de complex octaedric, hexacoordinat $[M(H_2O)_6]^{n+}$ (vezi tabelul 39).

Deși aceste energii de stabilizare a câmpurilor de legătură (LFSE) a ionilor tranziționali se deosebesc între ele, pe baza condițiilor diferite existente în matricile hexaacvocomplexului, cât și a celor existente în cristalul de rutil, se pleacă de la premiza unor succesiuni asemănătoare a mărimilor din cele două matrici. Cauza acceptării acestei premize este că atât cifra de oxidare, cât și coordinația ionilor tranziționali, precum și tipul legăturilor primei sfere de coordinație în ambele matrici sunt egale. În ipoteza că succesiunea "LFSE" din hexaacvocomplex și succesiunea "LFSE" a ionilor tranziționali conținuți în rețeaua rutilului, se constată că, exceptând ionii de vanadiu V^{4+} , viteza de transformare a anatasului în rutil, este direct proporțională cu "LFSE" a ionilor tranziționali proveniți din matricea vitroasă a emailului "E.O." și înglobați în rețeaua cristalină bioxidului de titan (vezi tabelul 39).

Din corelația dintre viteza de transformare a anatasului în rutil, concentrația ionilor tranziționali în matricea vitroasă și "LFSE" se pot trage următoarele concluzii:

1. Odată cu creșterea "LFSE" a ionilor tranziționali crește și viteza de transformare a anatasului în rutil. Deosebit de relevant se prezintă comportamentul ionului de Cr^{3+} , care dintre ionii tranziționali studiați prezintă cea mai mare "LFSE", și accelerează cel mai puternic transformarea anatasului în rutil. Dimpotrivă, în cazul ionului de vanadiu (V^{4+}) există o contradicție însemnată între valoarea "LFSE" și gradul de transformare a anatasului în rutil în emailul dopat cu vanadiu. Deși "LFSE" a ionului de vanadiu $V^{4+} > 0$, și ionul se situează în ceea ce privește "intensitatea acțiunii de transformare" între ionul de Mn^{2+} și ionul de Co^{2+} , practic ionul de vanadiu V^{4+} ocupă după ionul de Zn^{2+} ultimul loc. Această contradicție aparentă rezultă din faptul că la înglobarea ionilor de V^{4+} din matricea vitroasă în rețeaua anatasului nu rezultă vacanțe de oxigen și transformarea anatasului în rutil decurge cu aceeași viteză ca și în cazul emailului fără conținut de V^{4+} . Acest fapt conduce la concluzia că, există o corelație între "LFSE" și viteza de

transformare, numai în cazul în care cifra de oxidare a ionului tranzițional este mai mică decât 4. Pe lângă ionii de vanadiu și ionii de zinc, prezintă o particularitate în seria ionilor tranziționali cercetați. Analog ionilor de Fe^{3+} și Mn^{2+} , ionii de Zn^{2+} nu prezintă "LFSE", astfel că transformarea anatasului în rutil ar trebui să decurgă cu aceeași viteză. După cum reiese din tabelul 39 deducem totuși că transformarea anatasului în rutil în "E.O." cu conținut de Zn decurge mai încet decât în "E.O." cu conținut de Fe^{3+} respectiv Mn^{2+} . Cauza trebuie pusă pe seama coordinației acestor ioni tranziționali matricea vitroasă. În timp ce ionii de Fe^{3+} și Mn^{2+} se găsesc în matricea vitroasă coordinați octaedric, dimpotrivă, ionii de Zn^{2+} din matricea vitroasă, sunt în cea mai mare măsură coordinați tetraedric. Inchiderea ionilor de Zn^{2+} din matricea vitroasă în anatas decurge ca urmare a unei transformări (schimbări) coordinative. $[\text{ZnO}_4] \rightarrow [\text{ZnO}_6]$, care are influență asupra stabilirii vitezei de migrare a ionilor de Zn^{2+} din matricea vitroasă în rețeaua bioxidului de titan.

2. Cu creșterea "LFSE" a ionilor tranziționali, crește și viteza de înglobare a acestor ioni în rețeaua anatasului. Această legătură dintre "LFSE" a ionilor tranziționali și viteza de înglobare decurge din faptul că viteza de transformare a anatasului în rutil este direct proporțională cu numărul de vacanțe de oxigen din rețeaua anatasului. Acesta la rândul lui este direct proporțional cu concentrația ionilor tranziționali înglobați în rețeaua anatasului, precum și invers proporțional cu cifra de oxidare al acestora.
3. Viteza de transformare a anatasului în rutil nu este determinată de cifra de oxidare a ionului tranzițional în cazul în care $n < 4$, ci numai de către configurația electronilor de valență, respectiv numărul electronilor de valență.
4. Forța principală de acționare pentru înglobarea ionilor tranziționali din matricea vitroasă în rețeaua cristalină de bioxid de titan, este tocmai energia de stabilizare a câmpului de legătură "LFSE". Valabilitatea acestui enunț este delimitată totuși de procesul de ardere al emailului ($T=820^\circ\text{C}$). La temperatura camerei, "LFSE" prezintă o forță minimă de acționare, întrucât ionii tranziționali sunt stabiliizați nu numai în rețeaua cristalină bioxidului de titan, dar și în matricea vitroasă prin câmpul de legătură a ionilor de oxigen (O^{2-}). Diferența dintre "LFSE" a ionilor tranziționali din cristalul de TiO_2 și matricea

vitroasă este foarte mică, din această cauză și puterea de înglobare a ionilor tranziționali din matricea vitroasă în rețeaua TiO_2 este foarte slabă. În timpul procesului de ardere a emailului sub influența temperaturii au loc perturbații locale puternice ale sferei de coordinație ale ionilor tranziționali "migratori" din matricea vitroasă, a căror rezultat este micșorarea "LFSE". Contrar acestui proces, în rețeaua cristalină a TiO_2 , sferele de coordinație ale ionului tranzițional sunt foarte puțin deranjate, ca urmare a energiei de rețea foarte mari a rețelei bioxidului de titan, astfel că la temperatura de ardere de $820^\circ C$, "LFSE" a ionului tranzițional din rețeaua bioxidului de titan, depășește substanțial "LFSE" a ionilor tranziționali din matricea vitroasă.

5. Plecând de la modelul Eppler de transformare a anatasului în rutil, rezultă două posibilități:

- * Transformarea directă a anatasului în rutil: Anatas \rightarrow Rutil
- * Transformarea indirectă a anatasului în rutil:
Anatas \rightarrow topitură \rightarrow Rutil

Cu privire la înglobarea ionilor tranziționali din matricea vitroasă în rețeaua bioxidului de titan deosebim patru mecanisme posibile :

a) Înglobarea ionilor tranziționali decurge paralel cu cristalizarea bioxidului de titan, ceea ce înseamnă că ionii tranziționali vor fi înglobați în rețeaua anatasului și/sau în a rutilului.

b) Înglobarea ionilor tranziționali decurge după încheierea procesului de cristalizare a bioxidului de titan, ceea ce înseamnă că ionii tranziționali vor difuza din matricea vitroasă în rețeaua de anatas și/sau de rutil.

c) Înglobarea ionilor tranziționali decurge în timpul maturării Ostwald a cristalelor de bioxid de titan.

d) Înglobarea ionilor tranziționali decurge în timpul transformării anatasului în rutil (reactivitate mare a bioxidului de titan, efectul Hedvall) .

Importanța acestor mecanisme depinde la rândul ei de:

- Compoziția emailului
- Condițiile de topire a fritei
- Condițiile de ardere ale emailului

În legătură cu înglobarea ionilor tranzitionali din matricea vitroasă a emailului în rețeaua bioxidului de titan există mai multe păreri emise de diferiți autori [134, 135], dintre care una ar fi că anatasul în comparație cu rutilul se comportă inert față de ionii tranzitionali cercetați. Această părere ar fi susținută de experiența practică, după care emailurile albe obținute cu bioxid de titan forma anatas la topire, în comparație cu emailurile albe obținute cu bioxid de titan forma rutil la topire prezintă o sensibilitate mai mică la alterarea gradului de alb, respectiv un grad de alb mai ridicat.

6. Majoritatea producătorilor de frite albe pentru email utilizează bioxid de titan forma anatas. Este indiferent ce formă de bioxid de titan folosim la topire deoarece în matricea vitroasă la temperatura de topire avem TiO_2 complet dizolvat. Pentru a favoriza însă recristalizarea bioxidului de titan – anatas, este foarte important ca în matricea vitroasă să avem mici cantități de ioni tranzitionali cu $n \geq 4$ (V^{4+} , As^{5+} , Mo^{6+}).

De altfel în ultimul timp s-a constatat că producătorii de bioxid de titan stabilizează forma anatas prin înglobarea în rețeaua bioxidului de titan a unor mici cantități de ioni tranzitionali cu $n > 4$. Acești ioni tranzitionali se introduc prin intermediul bioxidului de titan adăugat la topirea fritei în matricea vitroasă, iar la recristalizarea bioxidului de titan din matricea vitroasă, favorizează formarea anatasului prin înglobarea lor din nou în rețeaua bioxidului de titan recristalizat.

5.4. Interacțiunea elementelor chimice în fritele de email

Considerațiile legate de interacțiunea elementelor chimice în fritele de email, ar trebui să se oprească la comparația cu o orchestră, în care există o multitudine de diferite instrumente: de percuție, cu coarde, etc. Instrumentele intră în interacțiune și determină calitatea sunetului. Într-un mod asemănător se comportă și elementele unei frite de email. Interacțiunea lor determină profilul proprietăților. Toate fritele de email au un element comun și anume oxigenul. El este răspunzător de faptul că fritele nu au proprietăți asemănătoare cu ale metalului. Mai sunt necesare o sumedenie de alte elemente pentru a îndeplini multitudine de cerințe. Aceste elemente pot fi cuprinse sub denumirea de "elemente ne-oxigen".

Figura 18 redă compoziția unei frite de email care cuprinde aproape toate elementele ne-oxigen, uzuale în domeniul fritelor de email. Pentru a înțelege interacțiunea acestor elemente trebuie să pornim de la cel mai mic component de construcție al elementului care este, după cum se știe atomul. De aici rezultă necesitatea cunoașterii compoziției atomice a unei frite de email. În exemplul folosit liniile îngroșate indică câți atomi revin unui singur element, dacă ne referim la 10.000 de atomi ne-oxigeni din frită.

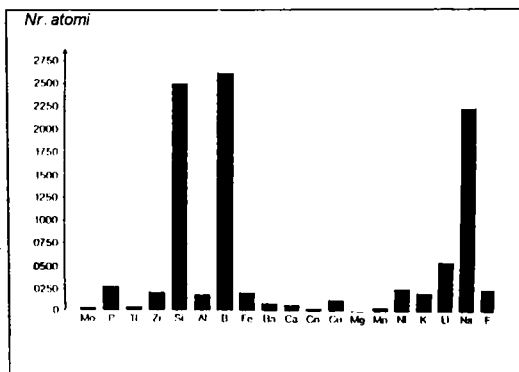


Fig. 18 Repartizarea elementelor referitor la: 10.000 atomi neoxigeni din frită.

Elementele chimice se deosebesc între ele prin construcția lor atomică. Construcția atomică diferită se exprimă în limbajul chimic prin noțiunea de "valență a unui element". Valența este direct legată de comportarea chimică. În concluzie elementele fritei de email pot fi împărțite în grupe cu elemente de valență 1, 2, 3, 4, 5, și 6

- grupa 1: Na, Li, K
- grupa 2: Ni, Mn, Mg, Cu, Co, Ca, Ba
- grupa 3: Fe, B, Al
- grupa 4: Si, Zr, Ti
- grupa 5: P
- grupa 6: Mo

Elementele cromofore Fe, Co, Cu, Mn, Ni au o comportare pregnantă de reacție redox, putându-și modifica cifra de oxidare și deci încadrarea într-o grupă anume este mai dificilă.

Exemplul din figura 18 este tipic pentru fritele de email pentru că elementele Si și B sunt cele mai abundente. Atomii de Si și B intră în interacțiune cu oxigenul. Interacțiune înseamnă o influențare reciprocă, a cărei urmare constă în formarea legăturilor între atomi și realizarea unor anumite poziții unul față de celălalt.

Să analizăm mai întâi interacțiunea între siliciu și oxigen, cum o găsim la sticla de cuarț. Sticla de cuarț (fig.19) conține numai două elemente și anume siliciu și oxigen.

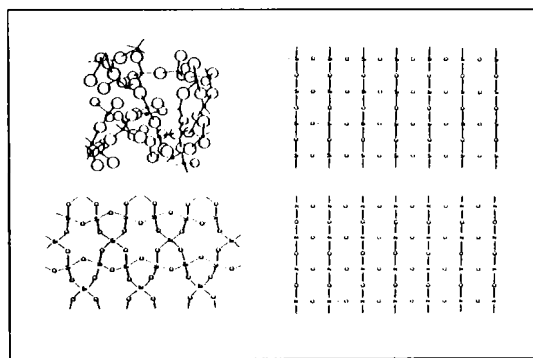


Figura 19. Interacțiunea între Si tetracoordinat și O în sticla de cuarț

Interacțiunea între atomii de bor și oxigen conduce la formarea unui sistem de legătură tip rețea, cum se arată schematic în figura 20.

Această rețea redă modul de legare a unei sticle de oxid de bor simplă. Componentele de construcție a acestei rețele trivalente sunt atomii de bor, care au legături prin trei atomi de oxigen.

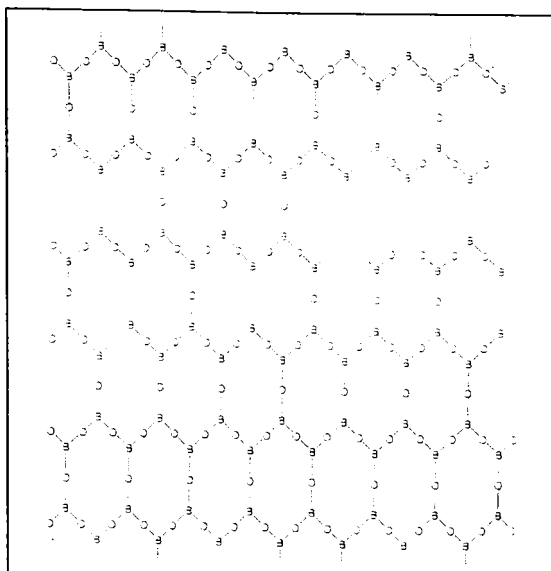


Fig. 20. Interacțiunea dintre B-tricoordinat și O în cadrul sticlei de bor

Rețeaua tetragonală a sticlei de cuarț și cea trigonală a sticlei de oxid de bor nu au înclinație spre o îmbinare reciprocă. Aceasta se poate constata foarte bine atunci când se topesc împreună cuarț și acid boric. Cele două componente nu reacționează între ele. Sub 1000°C acidul boric se dehidratează. Topitura formată de B_2O_3 învelește particulele libere de cuarț, care la rândul lor se topesc la temperaturi mai înalte (peste 1700°C).

La topirea fritelor are totuși loc o reacție între cuarț și oxidul de bor, reacție datorată alcaliilor și metalelor alcalino-pământoase precum și altor elemente bivalente. Această interacțiune are o importanță hotărâtoare în chimia fritelor de email.

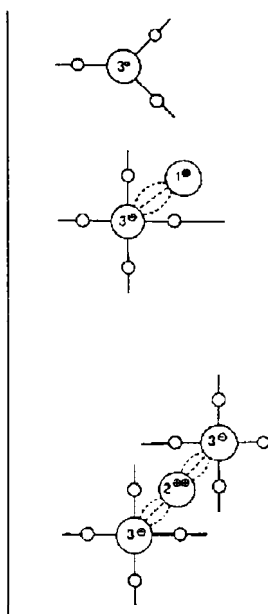


Fig. 21 Coordinația elementelor din grupa III

Figura 21 arată mecanismul de tricoordinare pe care l-am văzut în rețeaua bor/oxigen - (a).

În prezența unui atom alcalin, borul devine tetracoordinat, situație pe care o știm de la structura sticlei de cuarț - (b).

Același fenomen are loc și în prezența elementelor bivalente cum ar fi cele alcalino-pământoase cu diferența că un atom alcalino-pământos produce tetracoordinarea a doi atomi de bor care se leagă astfel între ei - (c).

Compensările dintre sarcinile electrice care însoțesc transformarea nu sunt discutate aici. Elementele alcaline și alcalino-pământoase pot interacționa nu numai cu elementele trivalente ci și cu cele tetra, penta sau hexavalente, precum și cu fluorul. În figura 22 sunt cuprinse toate interacțiunile produse de elementele alcaline și alcalino-pământoase, precum și alte elemente bivalente.

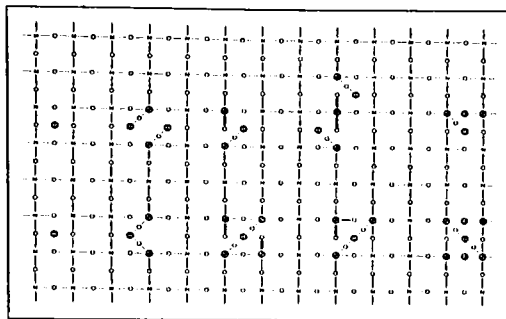


Fig. 22 Elementele fritei de email în rețeaua tetragonală a sticlei de cuarț.

Rețeaua tetragonală a sticlei de cuarț formează un eșafodaj structural. Cercurile marchează interacțiunile. Litera H indică elementele mono și bivalente. Ele se găsesc între ochiurile rețelei cu patru legături. Rândul superior redă, de la stângă la dreapta interacțiunea alcaliilor cu elemente tri, tetra, penta și hexavalente, precum și fluorul. În aceeași direcție, dar pe rândul inferior, este redată influența substanțelor alcalino-pământoase.

Funcțiile elementelor alcaline și alcalino-pământoase în frite rezumate pe baza diferitelor interacțiuni sunt:

1. Alcaliile și alcalino -pământoasele introduc elemente trivalente în locurile din rețea notate cu N. Mecanismul se vede în figura 16. Pe această bază are loc o reacție chimică între cuarț și oxidul de bor în prezența oxidului alcalin sau alcalino-pământos.

2. Alcaliile și alcalino - pământoasele introduc elemente penta și hexavalente ca: fosfor și molibden pe locurile din rețea, fluorul însă este introdus pe locurile oxigenului. Alcaliile și alcalino-pământoasele sunt legate în rețea prin oxigen; se produce astfel o rupere de legătură în rețea.

3. Alcaliile, care nu sunt necesare integrării de elemente în rețea, interacționează cu elementele tetravalente, de preferință siliciul. Acestea se leagă perechi de rețea, provocând o fisură analog silicaților alcalini. În consecință se micșorează temperatura de înmuiere și vâscozitatea.

4. Elementele alcalino-pământoase, care sunt necesare pentru integrarea altor elemente în rețea, vor interacționa de asemenea cu elementele tetravalente. Ele au în acest caz o funcție de legare a rețelei, mărindu-se în consecință temperatura de topire și vâscozitatea topiturii silicaticе.

Interacțiunea alcaliilor și alcalino-pământoaselor cu elementele tri, penta și hexavalente precum și cu fluorul, hotărăște caracterul de donor sau acceptor al fritei de email. Această stare de fapt este redată în figura 23.

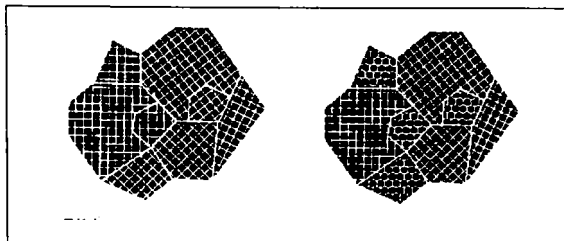


Fig. 23 Donor și acceptor; comparația rețelelor.

O frită este donor atunci când toate elementele tetravalente sunt introduse în rețeaua cu patru legături a structurii sticlei de cuarț. În caz contrar vorbim de acceptor. Într-un acceptor se regăsesc una lângă alta rețele cu patru și trei legături. Interacțiunile în donor și acceptor sunt cheia înțelegerii unei multitudini de efecte de care trebuie să se țină cont la elaborarea fritei. Un exemplu concludent îl constituie introducerea unor cantități egale de alcalii într-un donator și acceptor.

În cazul donatorului, alcaliile care interacționează cu elementele tetravalente, de preferință siliciul, provoacă o fisurare a rețelei și conduc la micșorarea vizibilă a temperaturii de topire și a vâscozității.

Comportarea la topire se modifică insignifiant în cazul introducerii alcaliilor într-un acceptor. Aici are loc interacțiunea alcaliilor cu elementele rețelei cu trei legături, provocând transformarea în elemente de construcție cu patru legături. Se mărește cota-parte de rețea cu patru legături și scade cea a rețelei cu trei legături; per total dimensiunea rețelei nu se modifică.

Un alt exemplu pentru eficiența interacțiunilor este comportarea diferită a substanțelor alcalino-pământoase în fritele donor.

Există frite în care elementele alcalino-pământoase acționează ca fondant, dar există și frite donor în care se poate observa contrariul. Pentru această diferență, este hotărâtor dacă alcaliile interacționează cu borul trivalent. În acest caz alcalino-pământoasele preiau rolul alcaliilor.

Deci alcaliile sunt libere, interacționează cu siliciul tetravalent are loc fisurarea rețelei și deci micșorarea temperaturii de topire și a vâscozității. Dar dacă este vorba de frite donor în care nu are loc interacțiunea dintre alcalii și bor, atunci interacționează substanțele alcalino-pământoase cu siliciul și se mărește temperatura de topire și vâscozitatea datorită alipirilor în rețea.

Este posibilă o clasificare donor/acceptor așa cum s-a discutat până acum, dar numai cu ajutorul programelor pe calculator.

Figura 24 indică structurarea unei frite donor așa cum o exprimă computerul. Diagrama cu linii groase redă repartizarea frecvenței elementelor de structură, cunoscută de noi din figura 22.

Distribuția frecvenței este o rețea cu o suprafață mare, care este întinsă pe 100 x 100 puncte de legare (=locuri de tip N).

Referitor la funcția fiecăruia linii (N,H,L) elementele de construcție din figura 22 și liniile corespunzătoare din figura 24 au aceeași culoare. Ultimele două câmpuri din dreapta figurii indică elementele care n-au mai avut loc în rețeaua cu patru legături. Ambele câmpuri sunt anulate, adică aici există un donor.

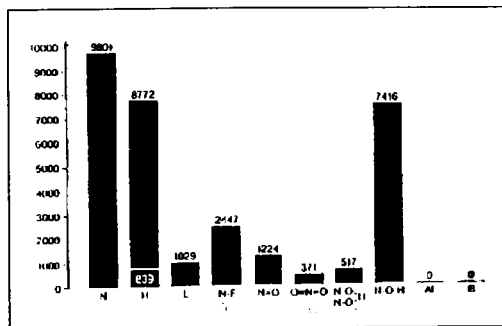


Fig. 24 Structura unei frite de email tip donor.

Figura 25 arată structurarea unei frită de tip acceptor. În cazul de față este vorba de o frită albă bor-titan, fapt exprimat prin coloană "bor". Înălțimea coloanei "bor" reprezintă numărul atomilor de bor. Aceștia formează cu oxigenul o rețea cu trei legături pentru că n-au fost alcalii suficiente, respectiv alcalino-pământoase. Un acceptor este ca o sticlă dezamestecată.

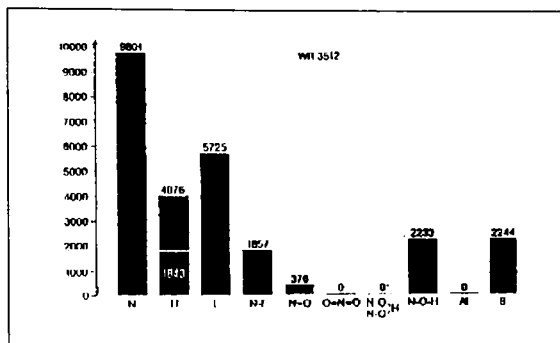


Fig. 25 Structura unei frită de tip acceptor

Fritele acceptor au proprietatea de-a cristaliza la emailare. Cel mai cunoscut exemplu îl constituie fritele de bor-titan, din care recrystalizează la ardere bioxid de titan. Cu cât coloana "bor" este mai înaltă, cu atât este mai intensă cristalizarea.

Sistemul multicompus al frită de email poate fi fixat, într-un sistem de coordonate (figura 26) cu ajutorul relațiilor de interacțiune, s-au trecut în triunghi frită standard de la "Email Brugge.

- frită normală de grund pentru oțel - GR
- frită specială de grund pentru oțel - GS
- frite albe pentru oțel - WR
- frită pudră de zirconiu pentru fontă - PZ
- frite pentru aluminiu - AT

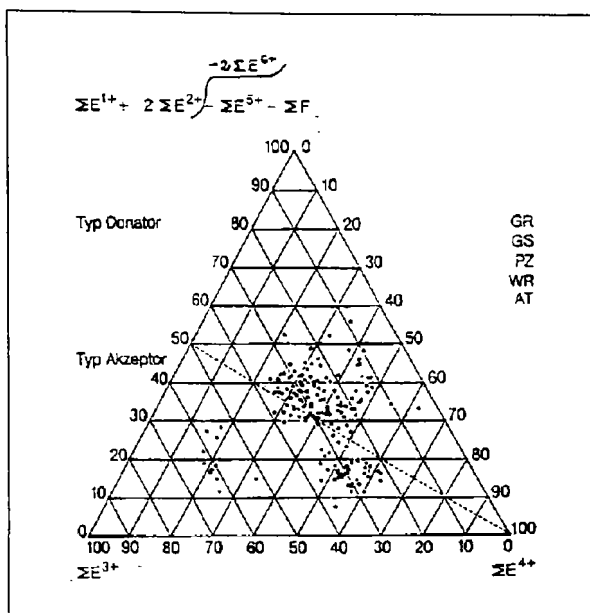


Fig. 26 Sistem de coordonate pentru fritele de email.

Relația matematică indică partea elementelor mono și bivalente. Această cotă stă la dispoziție după introducerea elementelor hexa și pentavalente, precum și a fluorului în rețeaua cu patru legături. Ele interacționează cu elementele trivalente (colțul stâng) respectiv cu cele tetravalente (colțul drept).

Linia întreruptă din interiorul triunghiului marchează granița între donori și acceptori. Aici sunt necesare toate elementele mono și bivalente, rezultate din relația matematică, pentru interacțiunea cu elementele trivalente.

În domeniul situat deasupra liniei se află donori, sub linie acceptori. În domeniul donurilor stau la dispoziție elementele mono - respectiv bivalente pentru interacțiunea cu elementele tetravalente. În domeniul acceptorilor, interacțiunea elementelor trivalente cu oxigenul conduce la formarea unor rețele cu trei legături, pentru că există un deficit de elemente mono-respectiv bivalente.

În cadrul acestor corelații se poate arăta că, de exemplu aderența emailului pe oțelul nedecapat este în strânsă legătură cu interacțiunile din frita de

email. După cum se știe cobaltul și nichelul conferă fritei de email aderență. S-a ajuns la concluzia că influența nichelului asupra aderenței este foarte mare în special la fritele de email care se situează în centrul triumghiului sau în imediata apropiere.

Contribuția nichelului la aderență scade cu atât mai mult cu cât alcaliile interacționează mai intens cu siliciul. Dacă trecem în sistemul de coordonate pe partea donatorului deci în domeniul bogat în siliciu, vom întâlni frite de email puternic antiacid. Aici contribuția nichelului la aderență scade aproape la zero. Și cu aceste frite se poate obține aderență pe oțelul nedecapat dar numai datorită unor interacțiuni speciale, derulate între elementele cobalt, litiu și fluor. Ele arată faptul că, contribuția la aderență a cobaltului este puternic influențată de litiu și fluor. Ar mai fi de făcut o observație legată de fritele albe de bor-titan, care aparțin grupei de acceptori. Interacțiunea dintre alcalii și fluor influențează conținutul de bor tricoordinat, care la arderea emailului dirijează cristalizarea TiO_2 . Cunoașterea acestui amănunt a condus la fritele albe de email fără fluor.

Până acum am discutat de interacțiunile din frita de email. Dacă amestecăm două frite și le ardem împreună, atunci ele se influențează reciproc.

Figura 27 arată interacțiunea dintre un donator și un acceptor. La ardere alcaliile din frita donator trec în frita acceptor. Aici are loc o interacțiune cu borul tricoordinat și introducerea lui în rețeaua cu patru legături a acceptorului. După ardere rezultă din amestecul inițial de frite un nou sistem de email. În acest mod se pot obține rezultate neprevăzute, de ex. două frite fără aderență conferă prin amestecare aderență; amestecul a două frite foarte dure, care individual nu pot fi utilizate la emailare, este apt pentru acest proces.

Corelațiile aflate sunt rezultatul unei multitudini de încercări, care au ca scop realizarea de noi frite de email. Ele contribuie la punctul de plecare pentru înțelegerea corelațiilor complexe dintr-un sistem compus din mai multe componente.

Astfel, cresc șansele din chimia fritelor de email, șanse pentru găsirea unor rețete a căror produs final să se concretizeze pe viitor într-un profil de proprietăți deosebite.

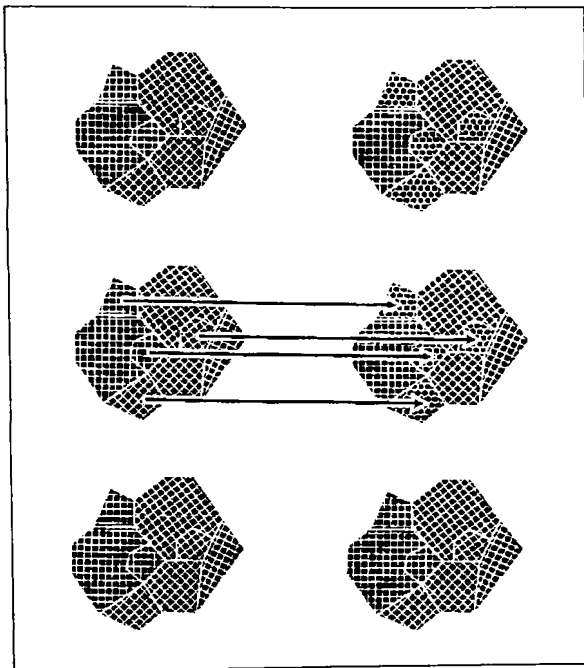


Fig. 27. Interacțiunea donor - acceptor.

Difuzia alcaliilor între donor - acceptor

5.5 Câteva noțiuni de bază ale modelului donor / acceptor pentru fritele de email

5.5.1. Considerații despre originea chimică a fritelor, și despre motivația concepției donor / acceptor.

Acum vreo câțiva ani, H.J.Schittenhelm a prezentat în cadrul a două expuneri modelul donor/acceptor ca și cheia dezvoltării emailului [118], [117]. Prima expunere a fost detaliat explicată de către H.Benninghoff [119]; a doua expunere, prezentată în 1991 la o sesiune de comunicări despre email, existentă

În prezent doar sub forma unui referat scurt [118]. W.Podesha face câteva adnotări [120]. Observațiile ce urmează, au apărut din punct de vedere al acestei concepții, care are o origine istorică, științifico-tehnică. Ideile care stau la baza acestei concepții, s-au ivit încă de la sfârșitul anilor 30, dar ele nu au fost dezvoltate până în anii 50, când au putut fi valorificate prin metodele cantitative moderne.

Ele au avut un efect mobilizant și de ele se va ține cont și în noile observații structurale. Autorul mai sus numit nu aprofundează această problemă în tratatele sale. Este vorba de ex. despre teoria acid-bază elaborată de G.H.Lewis [121], care mai târziu, a fost explicit valorificată de către H.Sun și A Silvermen [122] la sticlă. Această teorie a fost mai târziu (1939) modificată de către H.Lux; H.Flood (1947), precum și de V.Gutman și I.Lundquist (1945). Este vorba și de lucrările fundamentale ale lui A.Dietzel despre structura sticlei și a proprietăților lor, datând din 1941 și despre teoria ecranării (screening) expusă cu aproximativ 40 de ani în urmă de către W.A.Weyl [123], bazată pe modelele lui K.Fajans.

Toate punctele de vedere ale acestor concepte sunt într-o anumită legătură cu modelul de donator/acceptor al emailului.

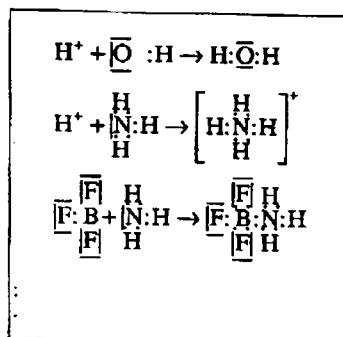
5.5.2 Teoria acid-bază a lui Lewis

În 1938 G.H.Lewis a elaborat teoria perechilor de electroni donori și acceptori ai compușilor acizi și bazici pentru că referitor la aciditatea și bazicitatea corpurilor solide nu se poate aplica nici teoria lui Arhenius nici teoria lui Bronsted despre modelul ionilor H^+ și OH^-

Așa cum am menționat, aceste modele au fost folosite la silicați și sticle mai întâi de către K.H.Sun și A.Silvermann [128], apoi de către W.A.Weyl și alții.

Le regăsim în cărțile de specialitate a lui P.Beyersdorfer [124], A.Petzold și W.Hinz [125], A.Petzold [126] precum și A.Petzold și H.Poschmann [127]. Conform teoriei lui Lewis acizii sunt perechi de electroni acceptori și bazele sunt perechi de electroni donori folosite la formarea legăturilor covalente și semipolare respectiv a grupărilor atomice stabile.

Exemple:



: perechi de electroni de legătură

— perechi de electroni liberi

Pe lângă Sun și Silvermann au făcut constatări asemănătoare și L.F.Audrieth și T.Rveller [126]. În cadrul amplelor lucrări ale lui W.Stegmaier și Dietzel [127], s-au efectuat cercetări despre bazicitatea ionilor de oxigen ca o măsură a caracterului bazic.

Conform teoriei lui Lewis (screening) în topitura de silicați SiO_2 , respectiv rețeaua $[\text{SiO}_4]$ a sticlei, siliciul funcționează ca acceptor (acid), în timp ce ionii de oxigen introduși în rețeaua bazică au rol de donor.

Acest fenomen trebuie considerat ca un fel tipic de reacție de neutralizare. Procesul care conduce la neutralizare constă dintr-o interacțiune donor/acceptor între oxizi, respectiv, compuși oxidici, formând legături covalente sau semipolare. Tendința se îndreaptă spre punerea la dispoziția ionilor acizi (de ex. Si^{4+}) de perechi de electroni și să nu se împartă anionii cu alți cationi (adică fără "Sharing") cum ar fi de ex. la atomii de oxigen din punțile prezente în rețeaua silicatică

De altfel și schimbul de coordinație $[\text{BO}_3] \leftrightarrow [\text{BO}_4]$ poate fi inclus în fenomenele donor/acceptor. Conform acestei teorii acid-bază formatorii de rețea (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2) sunt perechi de electroni acceptori, deci acizi, iar

modificatorii tipici de rețea (oxizii metalelor alcaline, BaO, PbO) sunt perechi de electroni donori, deci baze.

Oxizii intermediari (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO și de la caz la caz MgO) sunt în funcție de anturaj, atât acceptorii cât și donatori, deci amfoteri. Lux și Flood au avut păreri asemănătoare despre rolul ionilor de oxigen în sistemele acido-bazice.

Modelele sunt valabile și pentru halogenuri, cum ar fi sistemul BeF_2 (MF , MF_2) (M=metal alcalin respectiv alcalino-pământos) sau pentru sistemele compuse din silicați și fluoruri.

Acest lucru corespunde transpunerii generale a teoriei acizi-baze asupra unor transferuri generale de ioni, așa cum au propus Gutman și Lundquist.

5.5.3. Teoria "Screening" a lui Weyl

Teoria Screening a fost elaborată la începutul anilor 50 de către Weyl [168], având ca bază teoria Lewis și lucrările respective, cunoștințele despre chimia solidelor a lui W.Kossel, J.J.van Laar, A.E.van Arkel și în special a lui K.Fajans.

La baza teoriei stă conceptul despre existența nucleului încărcat pozitiv din materia condensată și tendința lor de-a se înconjura optim cu electroni sau cu anioni polarizabili (de obicei de mari dimensiuni),adică să se ecraneze. Această tendință de ecranare are o serie de consecințe în special pentru proprietățile corpurilor solide, dar și pentru caracterul acid-bază și pentru reactivitatea substanțelor solide și lichide.

Desfășurarea reacțiilor chimice este explicată de teoria "Screening" prin tendința de îmbunătățire realizată prin ecranare reciprocă a nucleelor și a partenerilor.

Dacă substanțele sunt bine ecranate cum ar fi de exemplu $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sau $[\text{SiF}_6]^{2-}$ atunci reacțiile au loc încet, dacă ecranarea este mică, cum ar fi de ex. la SO_3 , SiO_2 , $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{2-}$, atunci reactivitatea este mai mare.

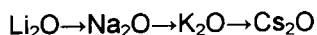
Referitor la relațiile acid-bază în domeniul oxizilor și a silicaților se poate spune că acizii sunt combinații slab ecranate ale oxigenului deci de obicei

polarizate, iar bazele sunt compuși ai oxigenului bine ecranati, slab polarizati, dar polarizabili. În orice caz, o "neutralizare" conduce la o îmbunătățire a ecranării, adică la formarea unor poliedre anionice, individuale de coordinație a cationilor acizi prezentând o cifră optimă de coordinație (de regulă patru, în unele cazuri chiar șase).

Neutralizarea solidelor poate fi considerată și ca o echilibrare a gradelor de polarizare a anionilor oxizi, acizii posedă anionii puternic polarizați și deci "imobili" (anionii sunt deja solicitați de unul sau mai multe nucleee pozitive), cum ar fi ionii de oxigen ai punților din SiO_2 , B_2O_3 sau SO_3 , dimpotrivă oxizii bazici posedă anionii polarizabili, deformabili. În cadrul formării compușilor se tinde și se realizează o stare medie a gradului de polarizare a ionilor de oxigen.

Aciditatea și bazicitatea sunt relative în condițiile corpurilor solide, atunci când sunt cercetate în lumina modelelor lui Dietzel și a seriei ecranării pentru că ele depind de gradul de ecranare a cationilor respectiv de polarizarea ionilor de oxigen a partenerilor. În consecință nu există un acid sau o bază absolută (în sistemul $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ și oxidul de siliciu joacă rolul bazei). În principal predomină caracterul amfoter și practic toți oxizii ar fi amfoteri în condițiile descrise mai sus chiar și cel mai tare și mai acid oxid Cl_2O_7 și cel mai tare și mai bazic oxid Cs_2O_7 .

Cât de acidă sau bazică este o topitură sau o sticlă respectiv un email depinde nu numai de faptele prezentate mai sus, cum ar fi de ex. cantitatea de SiO_2 sau de alcalii ci și de gradul de polarizare al atomilor de oxigen din rețeaua sticloasă și deci de felul oxizilor bazici: bazicitatea crește conform șirului:



Creșterea bazicității se constată și la combinațiile formei generale:



R= metal alcalino pământos respectiv alcalin

Polarizabilitatea ionilor determină pe de altă parte la oxizii tipici amfoteri includerea lor în structura sticlei (sub formă de $[\text{AlO}_4]$, $[\text{MgO}_4]$ etc. în rețea și ca $[\text{AlO}_6]$, $[\text{MgO}_6]$ etc., ca poliedre de coordinație în afară de rețea). Tendința foarte pronunțată de ecranare a unui nucleu pozitiv poate să conducă la

retragerea de către acesta a tuturor ionilor disponibili de oxigen, să se formeze un aglomerat poliedric, iar ionii parteneri sunt incluși în coordinația proprie fără legare și fără împărțiri, ceea ce nu permite respectiv, exclude formarea unui corp omogen. Urmarea firească este o separare a topiturilor respectiv a corpurilor solide în domenii separate de dezamestecare, adică o microseparare de faze, cunoscute în special de la sticlele cu bor și emailuri (emailuri cu titan).

Aciditatea unui oxid este o consecință a rigidizării anionilor și este invers proporțională cu polarizabilitatea. Efectul de polarizare poate conduce la substanțele mai slab bazice la preluarea caracterului acid, de ex. includerea CaO în rețeaua sticlelor silicatică, ca urmare a rigidizării atomilor de oxigen inițial nelegați prin punți prin Ca^{2+} ($\text{NC}>6$) și transformarea lor în atomi legați prin punți ($\text{NC}>6$). Atomii de oxigen din rețeaua $[\text{SiO}_4]$ nu pot ecrana singuri ionul Ca^{2+} , dar în prezența alcaliilor este posibil așa ceva.

Urmarea constă în efectul favorabil a CaO asupra rezistenței la acizi pentru că atacul apei și a protonilor se îndreaptă în primul rând asupra ionilor polarizabili de oxigen.

În cazul rigidizării atomilor de oxigen nu se oferă o ecranare mai bună a protonului decât însăși apa lichidă, astfel încât atacul diminuează.

Cifra de coordinație se poate modifica prin temperatură. Ionii de O sunt mai ușor de polarizat la temperaturi înalte de aceea grupa $[\text{MO}_4]$ poate fi mai ușor realizată. La temperaturi joase, atomii rigizi de oxigen, care pătrund adânc în rețea, permit doar hexa-coordinația $[\text{MO}_6]$. Aceste treceri se pot vedea prin exemplul sticlelor fosfatice cu un conținut de fier. De regulă aceste sticle sunt rozalii datorită prezenței poliedrului $[\text{FeO}_6]$, la încălzire la 200°C ele devin maro (prin formarea de $[\text{FeO}_4]$). Conform lui Weyl, teoria ecranării are în primul rând un caracter calitativ, până acum nu s-au putut aplica formulări matematice. Teoria ecranării este explicită și este aptă pentru interpretarea multor fenomene ce au loc în solide și în topituri, deci este bună și pentru explicarea interacțiunilor din email.

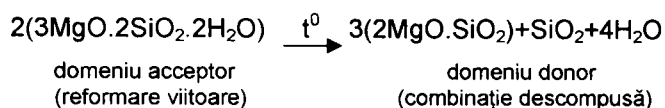
Se pare că este posibilă și o cuantificare prin modelul donor/acceptor.

5.5.4. Modelul donator/acceptor

Donorii și acceptorii sunt în general noțiuni binecunoscute în chimia solidelor.

Semiconductorii au donori care cedează electroni și acceptorii care preiau electroni. La legăturile chimice se vorbește despre elemente de construcție, care sunt donori și acceptorii de electronii, respectiv de perechi de electroni (vezi mai sus), iar în chimia reacțiilor topotactice ale solidelor se deosebesc domenii de donori și de acceptori.

Se dă și un exemplu: formarea topotactică de forsterit din serpentin, conform ecuației sumare



Modelul donator/acceptor al emailului pornește de la faptul că în structura sticloasă de silicat, elementele trivalente (bor, aluminiu, etc.) sunt total incluse în rețeaua $[\text{SiO}_4]$ sub formă de $[\text{BO}_4]$ sau $[\text{AlO}_4]$, tendința lor de ecranare este total anihilată, (frită donator) pe de altă parte această ecranare poate fi insuficientă sau nu se poate realiza din cauza minusului de alcalii, deci există numai trivalență și în concluzie există și necesitatea de ecranare (\rightarrow frită acceptor).

În primul caz, "moleculele" de M_2O respectiv de MO sunt legate numai electric (am putea spune coordinativ sau semipolar) de rețea.

În cel de-al doilea caz, există rețele de $[(\text{Si}, \text{Al}, \text{B})\text{O}_4]$ pe lângă grupările de $[\text{BO}_3]$ și $[\text{AlO}_6]$.

Deci, o frită este un donator cu atât mai mult cu cât cota parte de $[\text{Si}, \text{Al}, \text{B}]$ O-M este mai mare, adică numărul de modificatori de rețea și cel de formatori de locuri vacante este mai mare. Alcaliile au capacitatea de-a pătrunde în anumite condiții, în email, factor foarte important pentru compoziția și sinteza emailului.

O frită acceptor (de ex. alb pe bază de bor-titan) este caracterizată de numărul de atomi de bor, care formează între ei o rețea cu trei legături

respectiv o rețea plană pentru că ei sunt insuficienți prin lipsa alcaliilor și prin atomii rigizi de O ai grupelor de bază $[\text{SiO}_4]$.

Ecranarea diferențiată a anumitor domenii a acestor emailuri mărește tendința spre separare de faze. Din acest motiv fritele acceptori sunt de obicei neamestecate și înclinate spre cristalizare (separarea cunoscută ca prefază a cristalizării TiO_2 în emailuri de titan). Dacă se amestecă frite donori și acceptori potrivite între ele atunci se formează un echilibru prin difuzarea alcaliilor din domeniul de donori în cel de acceptori (figura 27), polaritățile se echivalează iar ecranarea atinge un nivel care prezintă o valoare optimă pentru proprietățile emailului.

Așa cum s-a văzut din expuneri, modelul donor/acceptor poate fi ușor dedus din bazele teoriei Lewis, din prezentările lui Dietzel și din conceptul ecranării. În contradicție cu acestea, modelul acesta permite un mod de lucru matematic și pe calculator: se pornește de la o suprafață de 100×100 puncte nodale ale rețelei și se determină numărul de suprafețe intermediare legate de modificatorii de rețea și de alte elemente de compunere. Dacă se indică parametrii necesari se poate sintetiza în acest mod o combinație optimă pentru frittă. Fără îndoială că aici este avantajul modelului donor/acceptor dezvoltat.

CAPITOLUL 6

CERCETĂRI ASUPRA UNOR EMAILURI COLORATE IONIC

6.1. Contribuții privind emailarea directă cu emailuri colorate

[128]

6.1.1. Considerații teoretice

Emailarea directă cu un singur strat exterior are multiple aplicații practice în industria emailării mașinilor de gătit cu gaze și electrice.

În general pe plan mondial, pentru protejarea suprafețelor exterioare și interioare a aparatelor electro-casnice împotriva agenților corozivi externi, se aplică unul sau mai multe straturi de email. În acest scop, piesele confecționate din tablă de oțel se emailează prin imersie în email grund iar apoi pe suprafața exterioară grunduită și arsă în prealabil se aplică prin pulverizare un strat de email de acoperire. Acest strat are atât rol de protecție anticorozivă cât și acela de a conferi un aspect estetic superior.

În general pe plan mondial se cunoaște emailarea directă fără email fundamental, dar pentru acest procedeu sunt necesare table din oțeluri speciale, cu un conținut de C sub 0,01% (ARMCO) sau oțeluri speciale cu conținut de titan (Ti-Namel), precum și o pregătire specială a suprafeței în vederea emailării. Elaborarea acestor oțeluri este foarte costisitoare și din această cauză acest procedeu nu se aplică în România.

Această cercetare are drept scop elaborarea unor emailuri directe colorate, în condițiile utilizării unor table normale (max. 0,15% C) apte pentru emailare, elaborate la Combinatul Siderurgic "Sidex" din Galați, în condițiile păstrării aspectului estetic plăcut și a reducerii unor consumuri tehnologice la energie, manoperă și materii prime.

6.1.2. Partea experimentală

La elaborarea fritelor pentru emailurile directe s-au utilizat următoarele materii prime: cuarț, feldspat, borax, salpetru, carbonat de sodiu,

carbonat de potasiu, calcită, fluorină, oxid de cobalt, oxid de nichel, carbonat de bariu și molibdat de amoniu.

În vederea încercărilor experimentale, s-au elaborat două emailuri și anume: email maro direct și email verde direct. Ambele emailuri se obțin din măcinarea umedă a două frite colorate ionic la topire în culorile maro respectiv verde. Compozițiile acestor frite sunt date în tabelul 40.

Tabelul 40

Nr. crt.	Oxizi [%]	Frite maro		Frite verzi	
		M1	M2	V1	V2
1	SiO ₂	60,6	53,6	61,4	51,9
2	B ₂ O ₃	15,2	12,4	14,2	12,4
3	Al ₂ O ₃	3,8	2,5	3,9	2,8
4	Na ₂ O	10,5	12,5	10,8	13,2
5	K ₂ O	1,5	1,5	1,5	1,5
6	NiO	0,5	0,8	0,5	0,8
7	CoO	0,3	0,3	0,3	0,3
8	MnO	2,0	3,5	-	-
9	Cr ₂ O ₃	-	-	2,0	2,5
10	CaF ₂	3,2	3,0	2,8	3,5
11	CaO	2,3	2,3	2,5	3,5
12	BaO	-	7,5	-	7,5
13	MoO ₃	0,1	0,1	0,1	0,1
14	Total	100	100	100	100

Caracteristicile fizico-chimice ale acestor frite: densitatea, coeficientul de dilatare termică - determinat cu ajutorul unui dilatometru - UBD-TYPE, domeniul de ardere determinat cu ajutorul unui microscop cu masă de încălzire tip Leitz - Wetzlar sunt redate în tabelul 41.

Tabelul 41.

Proprietăți	Frite maro		Frite verzi	
	M1	M2	V1	V2
Densitate(g/cm ³)	2,50	2,45	2,55	2,50
CDT×10 ⁴ /°C	285	328	278	323
Domeniul de ardere(°C)*	660-840-980	620-780-880	650-830-960	620-800-890

*Domeniul de ardere este compus din trei temperaturi:

- temperatura de început de înmuiere a fritei
- temperatura de înmuiere a fritei
- temperatura de curgere a fritei

Cu aceste frite s-au elaborat două emailuri maro direct respectiv verde direct. Pentru o mai bună dezvoltare a acestor culori la măcinare s-a utilizat pigment maro pentru emailul maro direct și un pigment verde pentru emailul verde direct.

Rețetele de măcinare (exprimate la 100 părți greutate frită) sunt redată în tabelul 42.

Tabelul 42.

Nr. crt.	Denumire componenți	Rețetele de măcinare umedă	
		Email maro direct (pg)	Email verde direct (pg)
1	Frita M1	30	-
2	Frita M2	70	-
3	Frita V1	-	30
4	Frita V2	-	70
5	Cuarț	3	3
6	Argilă	8	8
7	Pigment maro	2	-
8	Pigment verde	-	1
9	Azotit de sodiu	0,15	0,15
10	Carbonat de magneziu	0,15	0,15
11	Borax	0,3	0,3
12	Finete de măcinare (°B)	1,5+2	1,5+2
13	Densitate	Măcinare(g/cm ³)	1,72+1,74
		Aplicare (g/cm ³)	1,66+1,68

Barbotina de email astfel pregătită a fost aplicată prin pulverizare pe o singură față pe plăcuțe din tablă de oțel laminat la rece, de 100x100 mm, nichelată chimic în prealabil. După uscare la 80+90°C timp de 20 minute, plăcuțele au fost arse la temperaturi de 800°C timp de 3 minute.

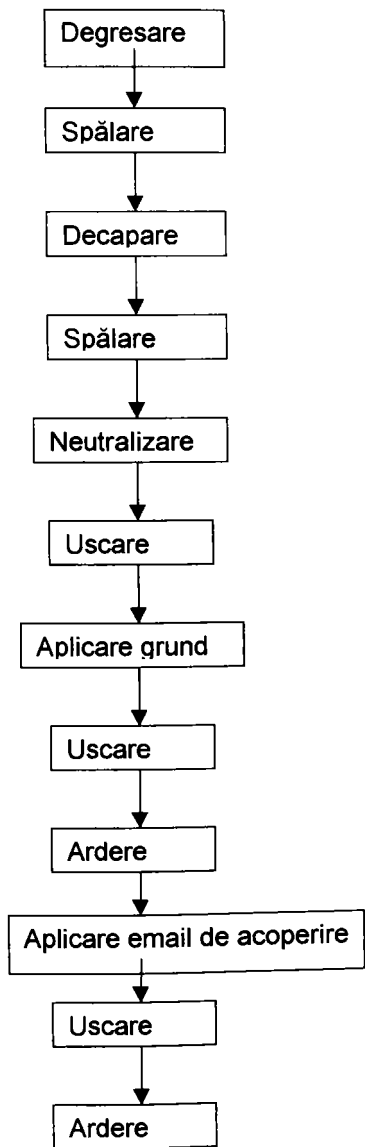
6.1.3.Rezultate și discuții

După aplicare și ardere, mostrele au fost studiate din punct de vedere al aderenței. Aderența s-a determinat prin metoda rezistenței la șoc mecanic conform DIN 51145 cu un aparat PEI la o forță de lovire cuprinsă între 0,1+10N. Rezistența mecanică a fost evaluată la forța minimă la care stratul de email lovit s-a desprins complet de pe suportul metalic.

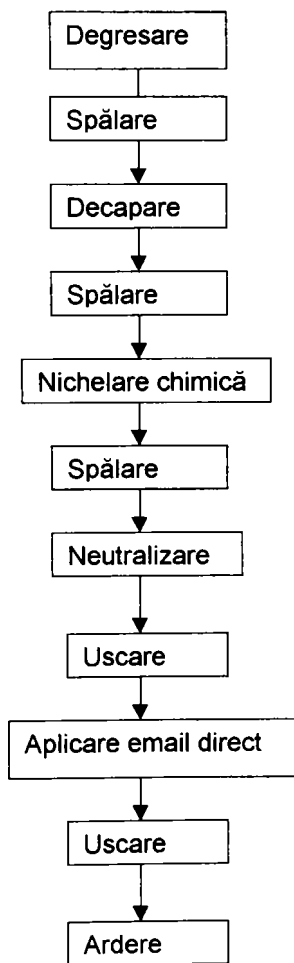
Valorile forței de șoc mecanic determinate experimental pe eșantioanele supuse testării sunt cuprinse între 50 și 60N./cm² Acestea indică o aderență foarte bună, comparabilă cu cea obținută prin emailarea în mai multe straturi pe ambele suprafețe.

Fluxurile tehnologice comparative date pentru cele două metode; emailarea tradițională și emailarea cu email direct sunt redată în cele ce urmează:

A. Emailarea tradițională



B. Emailarea cu email direct



Din examinarea celor două fluxuri tehnologice rezultă o diminuare a operațiilor și fazelor tehnologice dar apare o fază nouă în cadrul procesului de pregătire a suprafeței pieselor pentru emailare și anume "nichelarea chimică". Aceasta se realizează după operația de decapare și spălare, parametrii și compoziția băii de nichelare chimică fiind redați mai jos.

NiSO₄.7H₂O 15g/l

H₃BO₃ 2g/l

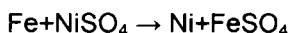
PH 3,5+5

- Temperatura băii de nichelare chimică:60+70°C

- Timpul de menținere în baie:4+6 minute

- Grosimea stratului de nichel depus: max. 0,0002 mm

- Nichelarea chimică este posibilă deoarece la interfața metal/soluție de NiSO₄ are loc un proces de oxido-reducere redat mai jos:



În urma acestor procese suprafața tablei devine rugoasă, datorită trecerii de Fe metalic în soluție sub formă de FeSO₄, iar din soluție Ni²⁺ se depune sub formă de Ni metalic într-un film subțire pe suprafața metalului, ceea ce duce mai departe, datorită efectului de "ancorare mecanică" a stratului de email în timpul procesului de ardere la o îmbunătățire considerabilă a aderenței.

Fritele pentru emailarea directă sunt colorate ionic la topire, cele maro cu MnO₂, iar cele verzi cu Cr₂O₃. După cum se observă din tabelul nr. 1 toate fritele conțin și agenți de aderență, respectiv CoO și NiO. Fritele M1 și V1 sunt mai greu fuzibile, iar fritele M2 și V2 sunt mai ușor fuzibile cu o bună capacitate de udare a suprafeței metalice. Acest efect este îmbunătățit și de prezența în compoziția chimică a fritelor a unui procent de 0,1% MoO₃.

La elaborarea rețetelor de măcinare ale acestor emailuri directe s-a optat pentru varianta combinației dintre două frite cu fuzibilități diferite pentru a mări intervalul de ardere a emailurilor și implicit evitarea unor supra arderi locale ale stratului de email, precum și pentru îmbunătățirea aderenței stratului de email pe tablă.

Pentru a obține un aspect estetic deosebit, aceste frite la măcinare au fost colorate prin adaus de pigmenți ceramici, respectiv pigment maro din

sistemul $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pentru emailul maro direct și pigment verde din sistemul $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ pentru emailul verde direct în proporții cuprinse între 1+2%.

Creșterea în continuare a proporției de pigment nu este recomandată, deoarece reduce aderența emailului. Nu sunt necesare, însă, cantități suplimentare de pigment, deoarece fritele sunt colorate ionic încă de la topire. Adăosul de pigmenți la măcinare, are doar rolul de a intensifica culoarea acestor emailuri.

6.1.4. Concluzii

Emailarea directă cu un singur strat exterior, este posibilă și pe table de oțel normale pentru emailare în condițiile în care la pregătirea suprafeței pieselor metalice în vederea emailării se mai introduce operația de nichelare chimică.

Nichelarea chimică, duce la îmbunătățirea considerabilă a aderenței, cu condiția ca grosimea stratului de nichel metalic depus să nu depășească 0,001mm.

În cazul acestui procedeu, efectul cromatic cu un aspect estetic deosebit se obține prin combinarea celor două metode de colorare a emailurilor, respectiv fritele sunt colorate ionic la topire cu MnO_2 , respectiv Cr_2O_3 , dar și cu pigmenți la măcinare.

Pentru intensificarea efectului de aderență, fritele acestor emailuri directe conțin și agenți de aderență adăugați la topire, dar în cantități mai reduse decât la emailurile grund, deoarece ionii de Ni^{2+} și Co^{2+} având acțiune cromoforă, prezența lor în proporții mai mari duce la denaturarea acestor culori.

Suprafața interioară a mostrelor rămasă neaplicată cu email, datorită prezenței pe suprafața metalică a unui film subțire de nichel metalic, la arderea stratului de email, care se realizează în condiții de atmosferă oxidantă, duce la formarea unui strat de NiO foarte aderent și cu o rezistență deosebită la acțiunea agenților corosivi externi.

Aplicarea pe scară industrială a procedurii de emailare directă cu un singur strat exterior cu emailuri colorate, după cum se poate deduce din

compararea celor două fluxuri tehnologice, generează o reducere cu cca. 50% a costurilor prin eliminarea unor faze și operații tehnologice, reducerea la jumătate a personalului muncitor, reducerea cu cca. 70% a consumului de email și cu cca. 50% a consumului de energie.

6.2 Cercetări asupra unor frite semiopace destinate obținerii emailurilor colorate [129].

6.2.1. Considerații generale

Emailarea produselor din tablă de oțel are ca scop protecția acestora față de coroziunea chimică și în același timp asigurarea unui aspect estetic plăcut. În general produsele din tablă de oțel se acoperă cu două straturi de email: un prim strat numit email de grund (de bază), care are ca scop principal asigurarea aderenței la suportul metalic, iar un al doilea strat numit email de acoperire, se aplică peste emailul de grund și are ca scop să "mascheze" emailul de grund, deci să fie opac și să permită realizarea unor culori variate, care să asigure aspectul plăcut. În plus, emailul de acoperire vine în contact direct cu alimentele, majoritatea având caracter acid, deci trebuie să prezinte rezistență la coroziunea chimică a acestora și în plus să fie lipsit de toxicitate.

Opacizarea emailurilor de acoperire se realizează prin introducerea în compoziția lor a bioxidului de titan în proporție ridicată (10-20%) care la răcire cristalizează sub formă de anatas sau rutil [130÷134]. Pe această cale se realizează emailurile de culoare alb intens. Întrucât bioxidul de titan este scump s-au căutat alte soluții, mai avantajoase economic, de opacizare a emailurilor de acoperire. Rezultate bune s-au obținut prin utilizarea compușilor cu fluor, rezultând emailuri semiopace, care în general nu sunt adecvate pentru obținerea unor emailuri albe de calitate, dar sunt foarte potrivite pentru obținerea emailurilor divers colorate, prin introducerea la măcinare, a unor pigmenți adecvați [135÷141].

Se cuvine să precizăm faptul că utilizarea emailurilor semiopace (semitransparente) cu conținut de fluoruri are chiar avantajul unui consum mai redus de pigment decât în emailurile opacizate cu TiO_2 și mai mult, obținerea unor culori mai intense.

În plus, compușii cu fluor manifestă o acțiune de accelerare a procesului de topire și limpezire a topiturii, generatoare de frită. Datorită acestei acțiuni, fluorurile se utilizează de obicei la obținerea tuturor fritelor pentru email, atât pentru emailuri de grund, cât și pentru emailuri de acoperire, inclusiv în cazul fritelor opacizate cu TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 etc. Proporția în care se adaugă compușii cu fluor este însă mai mare în cazul în care se urmărește obținerea unor frite semiopace, în care fazele cristaline sunt fluorurile.

Scopul determinărilor experimentale l-a constituit studiul acțiunii opacizante a unor compuși cu fluor, în vederea obținerii unor frite semiopace pe baza cărora să se poată obține emailuri de acoperire colorate.

6.2.2. Modul de lucru

Pornind de la datele din literatură [159+166] privind compoziția fritelor semiopace cu un conținut de fluor s-a ales următoarea compoziție oxidică: $\text{SiO}_2 = 54\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 7\%$, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 19\%$, $\text{B}_2\text{O}_3 = 16\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 2\%$, $\text{MgO} = 2\%$. La această compoziție s-au adăugat diverși compuși cu fluor (CaF_2 , NaF , AlF_3) în proporții și rapoarte variabile. Compușii cu fluor utilizați provin de la Combinatul Chimic Târnăveni. Compozițiile compușilor cu fluor utilizați au fost: - pentru aluminatul fluorurat: $\text{Al} = 18,31\%$, $\text{Na} = 23,31\%$, $\text{F} = 38,65\%$, $\text{Fe} = 0,078\%$, $\text{HF} = 3,2\%$, SO_4 urme: - pentru fluorura de calciu: $\text{CaF}_2 = 98\%$, $\text{CaCO}_3 = 0,66\%$, $\text{SiO}_2 = 0,53\%$, umiditate = $0,02\%$.

Materiile prime utilizate pentru realizarea amestecurilor destinate obținerii fritelor au fost cele uzuale pentru industria emailului, și anume: feldspat de Muntele Rece, borax, nisip cuarțos, sodă calcinată.

Rețeta de materii prime calculată pe baza compoziției chimice a fiecărei materii prime, este următoarea: feldspat = 35,00 g, nisip cuarțos = 29,85g, borax = 43,66g, sodă calcinată = 13,50g, fosfat monosodic = 3,93g, carbonat de magneziu = 4,71g.

Utilizând această rețetă de bază s-au elaborat amestecuri pentru obținerea unor frite cu un conținut variabil de compuși cu fluor. Pornind de la unele rezultatele obținute anterior, privind efectul opacizant și accelerator al

procesului de topire al NaF , CaF_2 și $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ s-a ales amestecul CaF_2 , $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ =1:3. Compozițiile fritelor elaborate sunt prezentate în tabelul 43.

Tabelul 43.

Oxizi	Compoziții oxidice			
	F1	F2	F3	F4
SiO_2	54	54	54	54
Al_2O_3	7	7	7	7
$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	19	19	19	19
B_2O_3	16	16	16	16
P_2O_5	2	2	2	2
MgO	2	2	2	2
Suma	100	100	100	100
+ Fluoruri (p.m.)	4	8	12	15

Pentru rețeta de frită utilizată s-a făcut calculul proprietăților acesteia pe baza regulii aditivității și fără a se ține cont de conținutul în fluoruri, care urmează să fie variabil. Valorile calculate ale proprietăților fritei sunt prezentate în tabelul 44.

Tabelul 44.

Proprietatea	Unitatea de măsură	Valoarea calculată
Densitatea	g/cm^3	2,37
Rezistența la compresiune	kgf/mm^2	91,97
Rezistența la tracțiune	kgf/mm^2	6,76
Elasticitatea	kgf/mm^2	6784,91
Duritatea	$\text{kgf/mm}^2 \cdot \text{U.V.}$	1335,82
Căldură specifică	cal/g.grd	0,752
Tensiunea superficială	dyne/cm^2	285,3
Conductibilitatea termică	cal./cm.s.grd	$249,63 \times 10^{-5}$
Dilatate termică	grd^{-1}	$271,64 \times 10^{-7}$
Fuzibilitatea	-	0,56

Întrucât aceste valori se încadrează în limitele prescrise în literatura de specialitate, s-au elaborat fritele.

Dozarea materiilor prime s-a realizat prin cântărire la balanța farmaceutică, respectiv analitică, materiile prime au fost omogenizate în stare uscată prin mojarare, după care s-au încărcat în creuzete de șamotă și s-au supus topirii în cuptorul electric cu bare de silită. Topirea s-a realizat la

temperatura de 1250°C, cu palier de 30 minute. Aceste condiții de topire au fost stabilite prin metoda tragerii firului din topitură. Topiturile omogene au fost supuse fritării în șuviță subțire în vase cu apă. Fritele astfel obținute au fost uscate și mojarate.

Pentru obținerea unor emailuri pe baza fritelor elaborate s-a utilizat următoarea rețetă de măcinare [142]. frită = 100g, argilă=5g, acid boric=0,16g, Na_3AlF_6 =0,5g, uree=0,5g, pigment=3÷6g, apă=44ml.

Măcinarea emailurilor s-a realizat în moară cu bile de tip Pulverisette, timp de 45 minute. Aplicarea emailurilor s-a realizat prin imersie, utilizând plăcuțe grunduite. Într-o primă etapă s-au realizat emailuri fără adaos de pigment, urmărindu-se variația gradului de opacizare a acestora în funcție de conținutul de fluor din frită.

6.2.3. Rezultate experimentale

Utilizând fritele F1, F2, F3, s-au obținut emailurile corespunzătoare E1, E2, E3. Condițiile de ardere, stabilite experimental a acestor emailuri sunt: temperatură 800÷820°C și timp de ardere de 3 minute.

S-a observat că toate aceste emailuri sunt semitransparente, având un grad de opacitate cu atât mai mare cu cât conținutul de compuși cu fluor este mai ridicat. În toate emailurile, gradul de opacizare este comparabil sau chiar mai ridicat decât al unor emailuri obținute din fritele semitransparente utilizate în industrie (de exemplu frită ST 506).

Pornind de la aceste frite s-a trecut la elaborarea de emailuri colorate, prin adaosuri de pigmenți uzuali. O atenție sporită s-a acordat obținerii emailurilor roșii și galbene cu scop decorativ, având în vedere faptul că realizarea unor astfel de emailuri este mai dificilă, respectiv pigmentul pe bază de sulfo-seleniura de cadmiu este stabil doar în fritele cu anumite compoziții oxidice.

Precizăm faptul că, compoziția inițială a fritei a fost aleasă în intenția obținerii unor emailuri roșii.

Utilizând fritele F2 și F3 s-au obținut emailurile E2R și E3R prin adaos de Cd (S, Se) în proporție de 5%. Arderea probelor de email s-a realizat la

800°C. S-a observat că toate aceste emailuri prezintă culoare roșu intens specifică Cd(S, Se) neexistând diferențe sensibile între E2R și E3R. Prin urmare, putem afirma că fritele F2 și F3 prezintă o opacizare suficient de bună pentru a permite obținerea unor emailuri colorate, un conținut de minim 8% compuși cu fluor, fiind suficient. În plus, compoziția acestor frite se pretează foarte bine pentru obținerea emailurilor roșii.

Pe baza fritei F2 s-au realizat de asemenea emailuri cu conținut mai redus de Cd(S, Se) și anume 3% în E2R (3%), respectiv CdS în proporție de 5% în E2G, precum și asocierea de Cd(S, Se) 3% cu CdS 2% în E2R. De asemenea, s-a realizat și un email de culoare albastră, E2A prin utilizarea a 5% pigment de spinel de cobalt. Toate emailurile obținute sunt de calitate foarte bună.

Într-o a doua etapă a determinărilor experimentale s-a urmărit verificarea rezultatelor de laborator, în condițiile industriale de la SC METALICA SA Oradea. Pe baza fritele elaborate în laborator s-au realizat barbotine de email care au fost aplicate și după uscare, au fost arse în condiții industriale, în cuptor tunel în formă de U cu conveier, la temperatura de 800+820°C, timp de 6,5 minute. Rezultatele pozitive obținute în laborator s-au confirmat în totalitate.

În această etapă s-a urmărit și realizarea unor emailuri cu grad de alb mai ridicat, pornind de la frita F4, ce are un conținut de 15% compuși cu fluor și un adaos la măcinare de CeO₂ în proporție de 5% și respectiv 8% CeO₂. Emailurile realizate prezintă un grad destul de ridicat de alb, sugerând posibilitatea obținerii pe această cale a emailurilor de acoperire albe.

Acțiunea opacizantă a CeO₂ a fost urmărită și asupra fritei semitransparente ST 506, utilizată în mod curent în fabrică. Emailurile realizate din frită ST 506 cu adaos de 3%, 6%, 9% au arătat posibilitatea obținerii unor emailuri albe, pornind de la frita ST 506 și practicând adaosuri de CeO₂ în etapa de măcinare. Deja adaosul de 3% CeO₂ produce o opacizare, care sporește doar puțin la adaosul de 6% CeO₂ și rămâne constantă la adaosul de 9% CeO₂.

În cazul utilizării fritei ST 506 cu adaos de CeO₂ la măcinare și de asemenea a unor pigmenti adecvați se pot obține emailuri colorate în culori pastel, cu un grad de acoperire foarte bun.

6.2.4. Concluzii

Utilizarea amestecului de CaF_2 și aluminat fluorurat, în proporție de 8÷12%, permite obținerea unor frite semiopace de calitate corespunzătoare.

Fritele cu compoziție $\text{SiO}_2=54\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=7\%$, $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=19\%$, $\text{B}_2\text{O}_3=16\%$, $\text{P}_2\text{O}_5=2$, $\text{MgO}=2\%$ și un conținut de 8÷12% fluoruri permit obținerea unor emailuri de acoperire colorate divers, inclusiv de culoare roșie, galbenă sau portocaliu.

Pornind de la frita ST 506 se pot obține emailuri albe prin utilizarea CeO_2 ca adaos la măcinare în proporție de 3-6% precum și emailuri colorate cu putere mare de acoperire folosind pigmenți adecvați.

6.3. Cercetare privind influența conținutului de opacizant asupra unui email de acoperire transparent. [143]

6.3.1. Considerații teoretice

În procesul de realizare a unor frite de calitate pentru fabricarea emailurilor colorate, s-au făcut cercetări privind influența conținutului de preopacizanți și opacizanți, compuși ai fluorului și bioxidul de titan. asupra fritelor și deci, a emailurilor de acoperire transparente [144÷146]. Indicii de refracție ai acestor componente sunt dați în tabelul 45, iar gradul aproximativ de alb al emailurilor obținute cu acești compuși este prezentat în tabelul 46.

Tabelul 45

Compuși	n_D
CaF_2	1,43
Na_3AlF_6	1,36
Na_2SiF_6	1,33
SnO_2	2,04
TiO_2 -anatas	2,50
TiO_2 -rutil	2,70
ZrO_2	2,40

Tabelul 46

Emailuri	Conținut de alb Valoare medie-%
Emailuri opacizate cu fluoruri	50+75
Emailuri opacizate cu SnO ₂ și ZrO ₂	75+85
Emailuri opacizate cu TiO ₂	90+95

Prin utilizarea preopacizanților în procesul de elaborare a unor frite semiopace se urmărește obținerea unor culori mai intense, cu o mare putere de acoperire prin utilizarea unor proporții reduse de pigmenți ceramici la măcinarea acestor frite. De asemenea, preopacizanții au influență favorabilă asupra accelerării procesului de topire și limpezire a fritelor de email, fiind utilizați în diferite proporții la elaborarea tuturor fritelor, inclusiv a fritelor de grund și a celor opacizate cu TiO₂, SnO₂, ZrO₂, etc.

Scopul lucrării de față este studiul influenței conținutului unor compuși ai fluorului și bioxidului de titan asupra gradului de opacizare, condițiilor tehnologice de topire și a unor parametri fizico-chimici, a unei matrici vitroase a unui email de acoperire transparent.

6.3.2. Partea experimentală

Astfel, s-a elaborat o frită de email transparent, notată AR1, pornind de la următoarele materii prime: feldspat, cuarț, borax decahidrat, azotat de sodiu, cu compoziția oxidică ilustrată în tabelul 47.

Tabelul 47

Componente oxidice	%
Na ₂ O	12,35
K ₂ O	4,15
Al ₂ O ₃	9,05
B ₂ O ₃	19,10
SiO ₂	55,35

Pornind de la rețeta AR1 a cărei compoziție s-a menținut constantă, prin adăugare la topire în diferite proporții de CaF_2 , Na_2SiF_6 și TiO_2 s-au obținut încă 16 rețete conform tabelului 48.

Tabelul 48

Denumire rețetă	Conținut de preopacizanti [%]			
	CaF_2	Na_2SiF_6	Na_3AlF_6	TiO_2
AR2	4	-	-	-
AR3	8	-	-	-
AR4	12	-	-	-
AR5	16	-	-	-
BR6	-	4	-	-
BR7	-	8	-	-
BR8	-	12	-	-
BR9	-	16	-	-
CR10	-	-	4	-
CR11	-	-	8	-
CR12	-	-	12	-
CR13	-	-	16	-
DR14	-	-	-	4
DR15	-	-	-	8
DR16	-	-	-	12
DR17	-	-	-	16

Cele 17 frite elaborate în condițiile tehnologice de topire conform tabelului 48 au fost studiate din punct de vedere al fuzibilității, exprimată prin intervalul de înmuiere și temperatura de curgere, coeficientului de dilatare termică și densități. Rezultatele experimentale ale acestor determinări sunt prezentate în tabelul 49.

Pentru examinarea vizuală a puterii de opacizare a compușilor luați în lucru, s-au realizat 17 emailuri cu fritele obținute ca atare, 17 emailuri albastre, colorate la măcinare prin adaos de 4% pigment pe bază de cobalt, 17 emailuri roșii colorate prin adaos la măcinare a 4% pigment pe bază de S-Se-Cd. Emailurile au fost aplicate pe epruvete de 50x100 cm din tablă de oțel grunduite în prealabil, care au fost arse la temperatura de 800°C, timp de 4 minute.

Tabelul 49.

Denumire frită	Fuzibilitate [°C]	CDT $\times 10^7$ [1/°C]	Densitate [g/cm ³]	Durata topirii [min]	Temperaturi de topire [°C]
1	2	3	4	5	6
AR1	650÷900; 1060	234,50	2,41	110	1150
AR2	650÷870; 1000	228,50	2,42	90	1150
AR3	660÷860; 980	249,24	2,42	90	1150
AR4	640÷860; 100	251,91	2,49	90	1150
AR5	640÷860; 100	265,29	2,43	90	1150
BR6	660÷890; 1000	243,87	2,46	100	1150
BR7	660÷880; 980	257,25	2,44	90	1150
BR8	640÷870; 980	267,50	2,41	80	1150
BR9	640÷840; 960	284,04	2,43	75	1150
CR10	670÷880; 1020	241,19	2,41	90	1150
CR11	640÷870; 1000	249,24	2,46	90	1150
CR12	640÷840; 990	259,95	2,38	90	1150
CR13	640÷820; 960	284,04	2,43	80	1150
DR14	660÷900; 1020	246,54	2,43	90	1150
DR15	650÷900; 1030	237,79	2,37	90	1150
DR16	650÷920; 1020	238,50	2,49	135	1150
DR17	660÷910; 1030	248,67	2,44	165	1150

Epruvetele obținute au fost studiate cu ajutorul spectrofotometrului Spekol 10-Karl Zeiss Jenna, obținându-se spectrul de reflexie difuză, în domeniul vizibil, astfel:

- figurile 28, 29, 30, 31 - reprezintă spectrele de reflexie difuză pentru epruvetele obținute cu emailurile studiate, fără adaos de pigment.

- figurile 32, 33, 34 - reprezintă spectrele de reflexie difuză pentru epruvetele obținute cu emailurile studiate, cu pigment roșu de S-Se-Cd;

- figurile 35, 36, 37, 38 - reprezintă spectrele de reflexie difuză pentru epruvetele obținute cu emailurile studiate colorate în albastru.

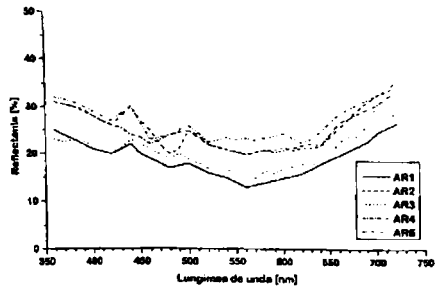


Fig. 28

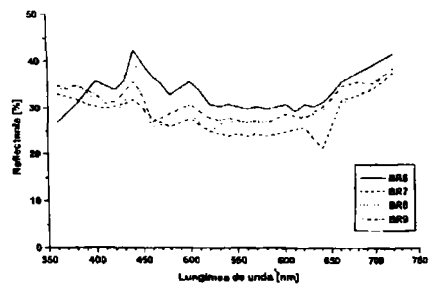


Fig. 29

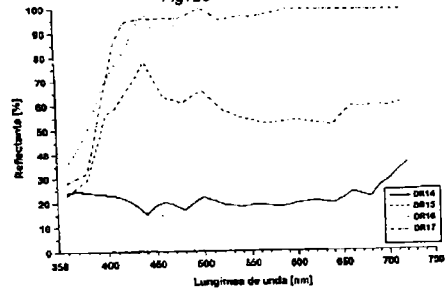


Fig. 30

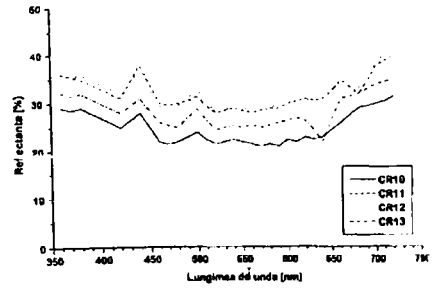


Fig. 31

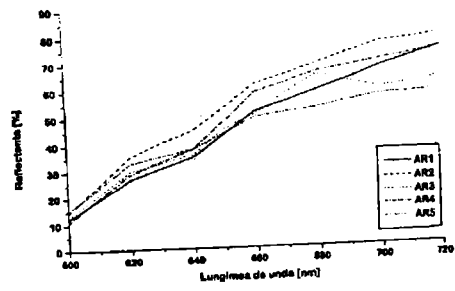


Fig. 32

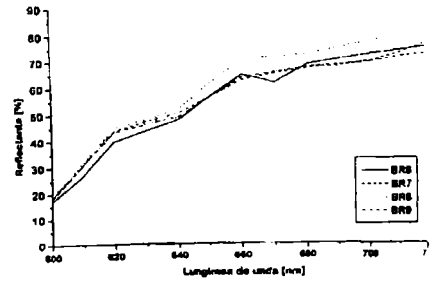


Fig. 33

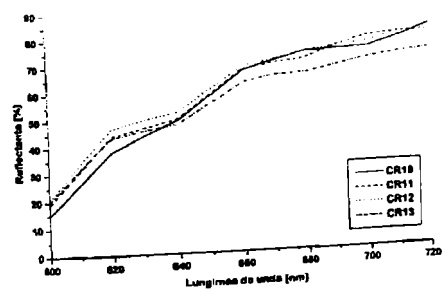


Fig. 34

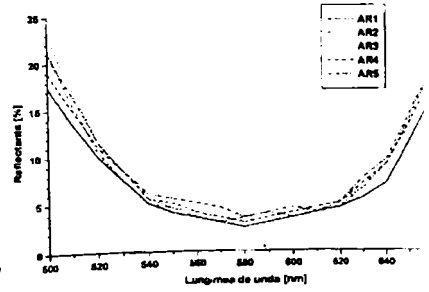


Fig. 35

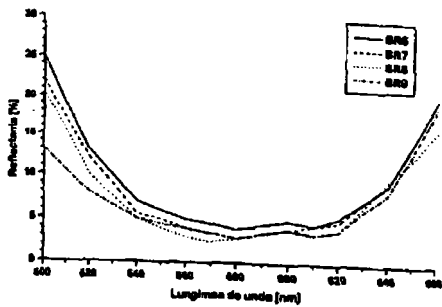


Fig. 36

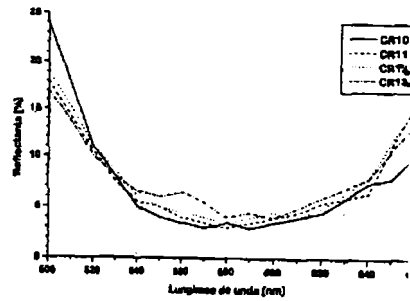


Fig. 37

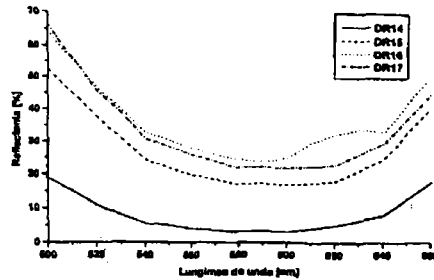


Fig. 38

Pentru studierea influenței compoziților luați în lucru asupra rezistenței la acizi s-au confecționat epruvete care au fost supuse la atac cu acid citric conform STAS 10207/9-89. Rezultatele determinărilor experimentale sunt redată în tabelul 50.

Tabelul 50.

Denumirea probei	Pierdere în greutate [g/cm ²]	
	Fază de vapori	Fază lichidă
AR1	1,12	2,84
AR2	1,66	4,62
AR3	1,72	5,28
AR4	2,14	13,74
AR5	2,65	17,32
BR6	1,54	3,62
BR7	1,48	4,82
BR8	1,62	7,56
BR9	1,72	8,24
CR10	1,58	9,89
CR11	2,53	13,74
CR12	3,56	29,35
CR13	4,99	53,84
DR14	1,34	2,72
DR15	1,02	2,12
DR16	0,76	1,62
DR17	0,62	1,08

6.3.3. Rezultate și discuții.

Din examinările rezultatelor experimentale conform tabelului 49 rezultă că adaosul în proporție crescândă de CaF_2 , Na_2SiF_6 , Na_2AlF_6 , la rețeta de bază (AR1) are un efect fondant. Acesta, este mai pronunțat în cazul Na_2SiF_6 și Na_3AlF_6 la concentrații de peste 12%.

În cazul adaosului de TiO_2 la concentrații de peste 12%, crește refractaritatea fritei reflectată prin mărirea duratei de topire la aceeași temperatură.

Prin urmare, în cazul emailurilor albe opacizate cu bioxid de titan, în cazul menținerii constante a duratei de topire, temperatura de topire trebuie să fie mai mare cu 100°C față de fritele preopacizate cu fluoruri.

Din punct de vedere al coeficientului de dilatare termică se constată că acesta crește odată cu creșterea proporției de preopacizant în cazul Na_2SiF_6 și a Na_3AlF_6 . În cazul creșterii conținutului de TiO_2 , influența asupra coeficientului de dilatare termică este ne semnificativă.

În cazul TiO_2 , până la concentrații de 4%, efectul de opacizare este ne semnificativ. La proporții cuprinse între 4+8% efectul opacizant al acestuia este comparabil cu cel al compușilor cu fluor adăugați în proporție de cca. 12%. Peste 12% TiO_2 acționează ca un puternic opacizant, rezultând emailuri albe superopace.

În cazul examinării epruvetelor acoperite cu email roșu, cele mai intense și frumoase nuanțe s-au obținut prin utilizarea preopacizanților de Na_2SiF_6 și Na_2AlF_6 în proporții de 8+12%. La examinarea epruvetelor acoperite cu emailurile albastre, influența conținutului de preopacizanti asupra gradului de colorare este ne semnificativă. Totuși, la adaosuri de peste 12% preopacizant se constată o ușoară deschidere a nuanței de albastru.

Din examinarea spectrelor de reflexie difuză (fig. 28+31) pentru epruvetele obținute cu fritele ca atare se constată că în domeniul vizibil cuprins între 350+750 nm, în cazul prezenței CaF_2 , Na_2SiF_6 și Na_3AlF_6 influența asupra gradului de opacizare exprimat prin % reflectanță (fig. 28) este aproximativ același pentru Na_2SiF_6 și Na_3AlF_6 (fig. 30), mai scăzut în cazul CaF_2 . În cazul creșterii conținutului de TiO_2 (fig. 29) se constată o creștere a gradului de

opacizare, exprimat prin creșterea procentului de reflectanță, comparativ cu moștra etalon a aparatului. În cazul emailurilor colorate (fig. 32+38) se constată că puterea de colorare, determinată în condiții de reflectanță minimă (absorbție maximă) este prea puțin influențată de prezența preopacizanților.

Din datele experimentale, în tabelul 50, privitor la influența conținutului de preopacizanți asupra rezistenței la acid citric, se constată că CaF_2 , Na_2SiF_6 și Na_3AlF_6 , scad rezistența la acidul citric, Na_3AlF_6 , fiind compusul cu influența cea mai nefavorabilă.

6.3.4. Concluzii

În studiul efectuat se constată următoarele:

- * Proporția optimă de preopacizanți pentru obținerea unor frite semiopace este cuprinsă între 8÷12%
- * La obținerea fritelor destinate colorării cu pigmenți roșii pe bază de S-Se-Cd, cele mai bune rezultate s-au obținut prin utilizarea drept opacizanți a, Na_2SiF_6 și Na_3AlF_6
- * Odată cu creșterea peste 12% a proporției de preopacizanți se constată o scădere pronunțată a rezistenței la acțiunea acizilor alimentari. Din acest punct de vedere, pentru obținerea fritelor pentru emailurile de interior a vaselor de menaj se recomandă drept preopacizant Na_2SiF_6 .
- * Bioxidul de titan în proporție de peste 12% acționează ca un puternic opacizant, măbind în același timp rezistența emailului la atacul acizilor alimentari.

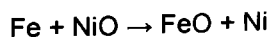
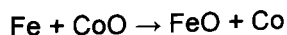
6.4. Cercetare privind influența conținutului de molibden asupra unor emailuri grund [147].

Această cercetare studiază influența conținutului de oxid de molibden asupra aderenței unui email grund. Prin combinarea în diferite proporții a trei frite grund diferite se obține un email grund cu o bună aderență. Pentru explicarea procesului de aderență și în general a proceselor care au loc la interfața metal /email a fost utilizat un microscop electronic de baleaj Jeol - JXA- 50A.

6.4.1. Considerații privind mecanismul procesului de aderență

Mecanismul care stă la baza realizării aderenței emailurilor grund pe tablă de oțel nu a fost complet elucidat nici până astăzi. În principiu, o bună aderență adevărată a stratului de email grund de suprafața tablei de oțel este generată de compoziția chimică a grundului și a tablei precum și de acordul între coeficienții de dilatare termică a stratului de email grund și a tablei de oțel. Desigur că această proprietate mai este influențată și de condițiile de ardere ale emailului grund (temperatură, durată) calitatea și gradul de pregătire a suprafeței suportului din tablă de oțel, grosimea stratului de email aplicat, tensiunea superficială la interfața email grund/metal și nu în ultimul rând de conținutul și raportul între oxizii de aderență. [148]

În baza a numeroase date experimentale s-a constatat că și în timpul arderii emailului grund la începutul topirii stratului de email, datorită structurii poroase a acestuia, la interfața metal/email au loc simultan două procese. Astfel oxigenul din atmosfera cuptorului pătrunde prin stratul poros de grund și oxidează fierul formându-se pe suprafața metalului o peliculă fină de oxid de fier (FeO), în timp ce pe interfața metal/email are loc o concentrare a oxizilor de cobalt și nichel prezenți în compoziția emailului grund. Pe măsura avansării procesului de ardere stratul de email grund devine complet topit iar pătrunderea oxigenului spre interfața tablă/email este practic stopată. În acest timp oxizii prezenți la interfața metal/email participă la unele reacții de oxidoreducere, după mecanismul de mai jos:



Astfel, fierul din tablă se oxidează și trece în stratul de email sub formă de FeO iar pe suprafața tablei se depune un strat fin de Co și Ni metalic rezultat în urma reacției de reducere a oxizilor de cobalt și nichel.

Datorită acestor procese suprafața metalului devine rugoasă ceea ce îmbunătățește considerabil fenomenul de aderență datorită și efectului de "ancorare mecanică", a stratului de email. Oxidul de fier format la interfață treptat se dizolvă în stratul de email până la saturație, care este în funcție de grosimea

stratului de email grund, motiv pentru care trebuie să existe o bună corelare între coeficienții de dilatare termică a tablei și grundului.

Un rol esențial în cadrul procesului de aderență îl joacă oxizii de cobalt respectiv nichel, motiv pentru care uzual sunt cunoscuți sub denumirea de “agenți de aderență”.

În clasificarea agenților de aderență, găsim menționată și piroluzita (MnO_2). dar rolul de agent de aderență al piroluzitei se manifestă numai în prezența oxizilor de cobalt și nichel. O serie de autori consideră că aderența stratului de grund este considerabil influențată de prezența oxidului de molibden (MoO_3) [149+155].

În cadrul prezentei cercetări s-a studiat influența conținutului de oxid de molibden asupra aderenței stratului de grund. În acest sens s-a pornit de la trei compoziții de frite grund:

F1-greu fuzibilă, F2-mediu fuzibilă, F3-ușor fuzibilă cu un conținut de MoO_3 . Prin măcinarea umedă a celor trei frite în diferite proporții s-a obținut email grund supus acestui studiu.

6.4.2. Partea experimentală

Pentru prepararea celor trei frite de email s-au utilizat următoarele materii prime: feldspat, făină de silice, borax decahidrat, calcită, carbonat de bariu, fluorină, criolit, oxid de cobalt, oxid de nichel, carbonat de sodiu, azotat de sodiu și metabolizat de amoniu, de puritate tehnică.

Compozițiile oxidice ale celor trei frite (F1, F2, F3) sunt redate în tabelul 51.

Tabelul 51.

Denum. frită	Compoziția oxidică [%]											
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	CoO	NiO	MnO ₂	MoO ₃	Sumă +F
F1	53,8	14,0	7,0	-	4,8	2,1	14,7	0,7	0,7	2,2	-	100,0+6,0
F2	41,2	21,3	7,0	3,0	3,9	2,0	18,0	0,7	0,7	2,2	-	100,0+3,0
F3	33,4	24,1	4,2	3,1	3,2	5,8	20,6	0,7	0,7	2,2	2	100,0+3

După dozare și omogenizare uscată a materiilor prime, acestea s-au topit într-un cuptor rotativ de laborator de 5kg/șarjă, după care s-au fritat într-un curent de apă rece curgătoare. Fritele s-au topit la următoarele temperaturi: 1300°C pentru F1, 1250°C pentru F2 și 1150°C pentru F3 cu un palier de 30 minute la aceste temperaturi.

Coeficientul de dilatare volumică (3α) determinat cu ajutorul unui dilatometru Weiss pe baghetele trase la topirea celor trei frite a fost: $276,6 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ pentru F1, și $306,3 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ pentru F2, $341,4 \times 10^{-7}$ pentru F3.

Fritele astfel obținute au fost măcinate umed în diferite proporții obținându-se câteva barbotine de email grund. Rețetele de măcinare umedă a acestor emailuri sunt redată în tabelul 52.

Tabelul 52

Denumire email grund	Rețetă de măcinare (pg)							
	Frită F1	Frită F2	Frită F3	Făină de silice	Argilă	Borax decahidrat	Azotit de sodiu	Apă
E1	35	35	30	10	8	0.3	-	48
E2	30	30	40	10	8	0.3	0.2	48
E3	25	25	50	10	8	0.3	0.2	48
E4	20	20	60	10	8	0.2	0.2	48

Aplicarea barbotinei de email grund s-a făcut prin pulverizare pe plăcuțe confecționate din tablă de oțel laminat la rece, cu max. 0,12% conținut de carbon, dimensiunea de 100 x100 mm. Barbotina a avut o densitate de 1,66 +1,68 g/cm³ și o finețe de măcinare de 3+4°B (unități Bayer). Temperaturile de ardere ale celor patru emailuri grund au fost cuprinse între 840-850°C pentru E1 și E2 și 800+810°C pentru E3 și E4, cu un palier de 5 minute la temperatura maximă.

Probele astfel obținute au fost supuse unor încercări de aderență a stratului de email grund la suportul metalic, iar reacțiunea metal/email grund și distribuția elementelor Fe, Si, Co, Ni, Mn și Mo la această interfață a fost analizată la un microscop electronic.

6.4.3 Rezultate și discuții

Evaluarea aderenței s-a făcut prin metoda determinării rezistenței la șoc mecanic și metoda rezistenței la acțiunea unei forțe de tracțiune-frecare.

Rezistența la șoc mecanic s-a determinat conform DIN 51145 cu un aparat PEI cu o forță de lovire cuprinsă între 0,1 și 10 N. Rezistența la șoc mecanic s-a evaluat la forța minimă la care stratul de email s-a desprins complet de pe suprafața tablei. Valorile obținute experimental se regăsesc în tabelul 53.

Determinările rezistenței la tracțiune-frecare s-au efectuat pe o mașină de tracțiune tip INSTRON, pe epruvete tip sandwich metal/email/metal (fig.39) la o viteză de tracțiune constantă. Rezultatele experimentale obținute sunt redată în tabelul 53.

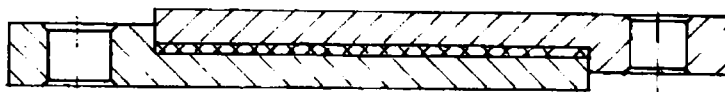


Fig. 39. Epruvetă tip sandwich

Tabelul 53

Denumire email grund	Forță de șoc mecanic (N)	Forță de tracțiune-frecare (N)
E1	40	2506
E2	46	2704
E3	54	3097
E4	55	3092

Rezultatele experimentale obținute conform cu tabelul 53, indică o sensibilă mărire a aderenței odată cu creșterea proporției de frittă F3 respectiv cu creșterea conținutului de B_2O_3 și MoO_3 . Este dificil de făcut o corelație între gradul de aderență și compoziția chimică a emailului grund datorită complexității fenomenelor care au loc la arderea emailului grund.

Putem însă aprecia că pe lângă concordanța dintre coeficientul de dilatare termică al emailului și al metalului, odată cu creșterea conținutului de B_2O_3 și MoO_3 din compoziția emailului grund are loc o scădere a tensiunii superficiale a emailului. Aceasta duce la o creștere a capacității de umectare a

metalului de către stratul de email grund, topit cu un efect favorabil asupra aderenței.

În continuare, interfața metal/email grund și fenomenele care au loc la această interfață a fost studiată utilizând un microscop electronic tip JEOL JXA-50A.

Au fost decupate din tabla emailată mostre cu dimensiunile de 10 x 10mm. Acestea au fost studiate pe o secțiune perpendiculară a suprafeței de contact dintre metal și emailul grund.

Analiza cu electroni secundari (SEM), analiza cu raze X și distribuția câtorva elemente la interfața metal/email grund, sunt redată în figurile 40-45 pentru emailul grund E1, respectiv figurile 46-51 pentru emailul grund E4.



Fig. 40



Fig. 41

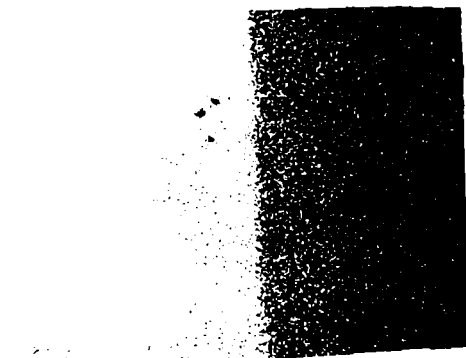


Fig. 42

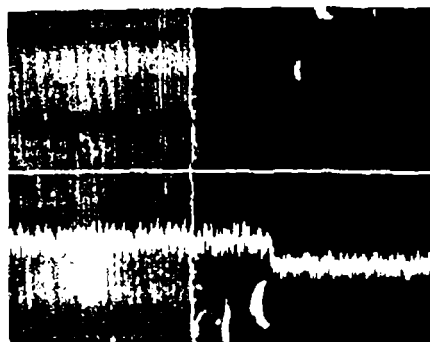


Fig. 43

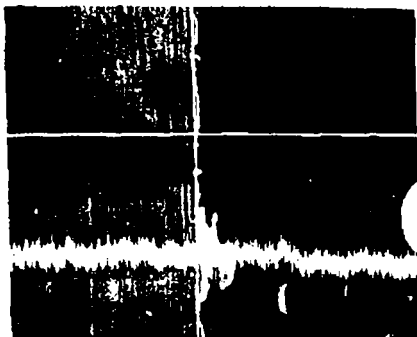


Fig. 44

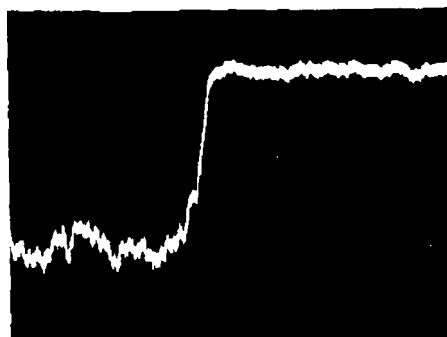


Fig.45



Fig. 46

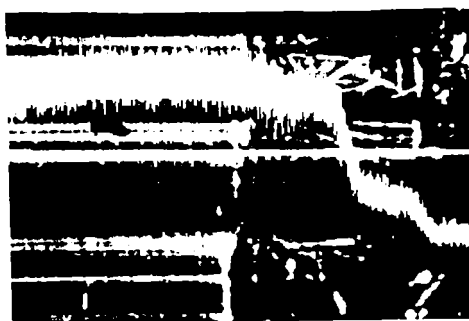


Fig. 47

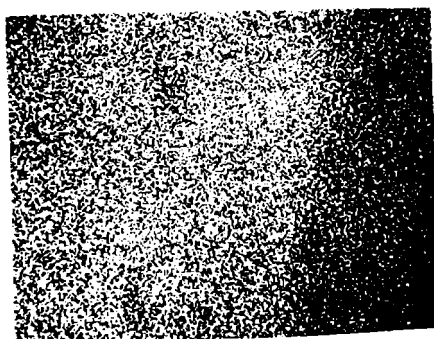


Fig. 48

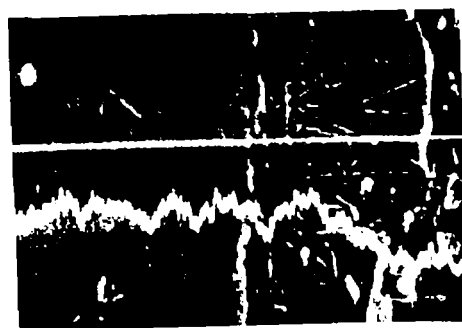


Fig. 49

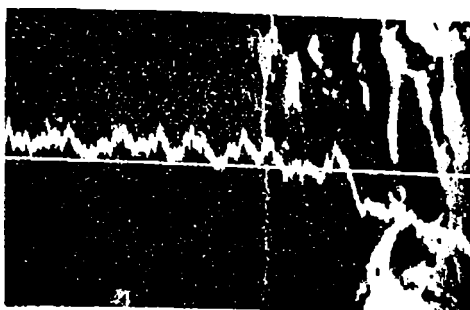


Fig. 50

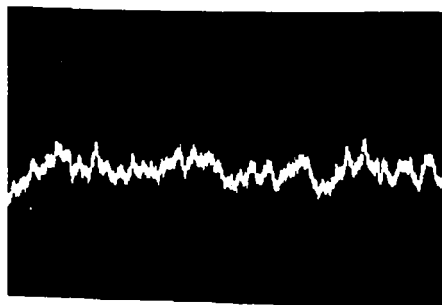


Fig. 51

Dintre numeroasele imagini realizate pentru cele patru emailuri au fost selectate și redactate în text cele pentru emailurile E1 și E4. Aceasta datorită faptului că s-au observat diferențe semnificative între aderența acestor emailuri, evident mult mai bună pentru emailul E4.

Din analiza cu electroni secundari pentru emailul grund E1 (fig. 40) se observă că suprafața de contact a metalului cu emailul este relativ netedă, cu alte cuvinte gradul de rugozitate este mai redus, ceea ce explică o aderență mai slabă a emailului. De asemenea se observă în plus și bule de aer prezente datorită unei capacități de umectare mai slabe a acestui email (tensiune superficială a emailului mare).

Figurile 41 și 42 indică o suprafață relativ rugoasă la interfața email/metal rezultată în urma oxidării Fe la Fe^{2+} și dizolvarea acestuia în stratul de email topit

Fig. 43 arată variația conținutului de siliciu la interfața metal/email.

Nu a fost posibil să fie puse în evidență variațiile conținutului de Mo (fig. 44) și Co (fig. 45), la nivelul interfeței metal-email datorită conținutului relativ redus al acestor elemente, asociat cu absorbția diferită a radiațiilor emise în cele două straturi (metal respectiv email). În plus, suportul metalic conține cantități reduse de Co, Ni, Mn, Ca și Mo.

Graficele obținute cu mostrele de email E4 sunt diferite de cele obținute cu emailul E1. Imaginea (SEM) conform fig. 46 arată că interfața metal-

email este mai rugoasă, cu cristale aciculare de oxid de fier, facilitând o bună ancorare a stratului de email pe suprafața suportului metalic.

Variația conținutului de Fe la interfața metal-email (fig. 47 și fig. 48) arată o difuzie gradată a Fe de pe suprafața suportului metalic, în urma unor procese redox cu formare de FeO și dizolvarea constantă în topitura stratului de email grund.

Concentrația de FeO de la interfață scade treptat odată cu creșterea distanței față de suportul metalic. Desigur că această migrare a FeO de pe suprafața suportului metalic în stratul de email topit la interfața metal-email duce implicit și la o corelare treptată a coeficienților de dilatare termică a tablei și a emailului grund, cu efecte benefice asupra procesului de aderență.

Încercările noastre de a arăta o variație mai clară a conținutului de Mo, Mn și Co a eșuat de asemenea și cazul probei de email E4 (fig. 49, 50, 51).

6.4.4. Concluzii

Prin amestecarea în diferite proporții a celor trei frite de grund cu compozițiile prezente în tabelul 52, am obținut emailuri grund cu domeniu larg al temperaturii de ardere, respectiv 800-850°C.

Aderența emailurilor grund studiate a crescut odată cu creșterea conținutului în B_2O_3 și MoO_3 în condițiile de păstrare constantă a conținutului de CoO și NiO.

Imaginile de microscopie electronică precum și de distribuție a Fe la nivelul interfeței metal/email ne îndreptățesc să explicăm buna aderență a emailului E4 ca rezultat al rugozității suprafeței de contact a suportului metalic, datorită dizolvării treptate a fierului în stratul de email topit de la interfața. Rolul pozitiv al MoO_3 în aceste emailuri poate fi explicat prin reducerea tensiunii superficiale a stratului de email grund topit și implicit îmbunătățirea capacității de udare (umectare) de către email a suprafeței oțelului.

CAPITOLUL 7.

CERCETĂRI ASUPRA UNOR PIGMENȚI TERMOREZISTENȚI DESTINAȚI OBȚINERII EMAILURILOR COLORATE

7.1 Cercetări asupra unor sisteme de pigmenți destinate colorării emailurilor la măcinare [156].

7.1.1. Considerații teoretice

Caracteristicile calitative, impuse pigmenților destinați procesului de colorare a emailurilor la măcinarea fritelor sunt în funcție de natura chimică și structurală a acestora, tehnologia de fabricație, compoziția granulometrică etc. Procesele de sinteză ale acestor pigmenți utilizați ca și agenți cromofori, care au loc pe baza unor reacții în față solidă la temperaturi de ardere ridicate sunt foarte complexe. Viteza de desfășurare a acestor reacții depinde de temperaturile de ardere, suprafața de contact dintre reactanți, natura chimică a reactanților etc.

În timpul procesului de reacție în fază solidă particulele unui reactant se acoperă cu un strat de produs de reacție a cărui grosime crește în timp până la reacția completă. În principiu se disting două grupe de procese care duc la formarea stratului intermediar [157]. În prima grupă de procese intră acelea la care produsul de sinteză rezultă în urma reacției în fază solidă are un volum specific mai mic decât cel al reactanților. În acest caz rezultă un strat afânat care nu prezintă o rezistență substanțială la pătrunderea reactanților spre zona de reacție. În cea de-a doua grupă, intră procesele de reacție în fază solidă la care volumul specific al produsului de reacție depășește volumul specific al reactantului pe care se formează, astfel că stratul nou apărut este compact. Reacția decurge în continuare prin difuzia reactanților prin acest strat. Viteza de reacție este evident mai mică, pentru procesele care fac parte din această grupă.

În unele cazuri viteza de reacție scade odată cu scăderea temperaturii, motiv pentru care va crește durata reacției.

În practică se observă abateri de la aceste reguli care au fost explicate teoretic de către unii cercetători. Astfel, dacă diferența dintre volumele molare ale reactanților și produsului de reacție depășește 15%, produsul de reacție se desprinde de pe suprafața reactanților devenind poros.

Reacțiile în fază solidă, sub influența creșterii temperaturii, decurg datorită interacțiunii directe dintre particulele reactanților. În cadrul acestor procese dacă ele au loc mai ales între compuși oxidici, lipsesc fazele lichide și gazoase. În general reacțiile în fază solidă sunt procese exotermice și decurg lent.

Compușii care contribuie la accelerarea acestor reacții în stare solidă se numesc "mineralizatori". Ei reduc considerabil durata și temperatura de sinteză a pigmentilor. Eficacitatea acțiunii mineralizatorilor depinde de natura lor chimică, cantitatea și gradul de dispersie a reactanților care se activează. După părerea unor specialiști mineralizatorii duc la apariția fazei lichide, care favorizează mulțizarea alumino-silicaților, apariția unor centrii artificiali de cristalizare (germeni), formarea de soluții solide etc.

R. Ratha afirmă că mineralizatorii au influență asupra formării centrelor de cristalizare, vitezei procesului de reacție și de semenea asupra structurii și caracteristicilor cristaline ale pigmentilor.

După M.V. Belar și alți autori, mineralizatorii favorizează formarea unor faze cristaline. Deci rolul anionilor OH^- și F^- din mineralizatori constă în protejarea creșterii cristalului și prevenirea resorbției [158+162]

M.R. Nasarenko indică următoarele cinci posibilități de acțiune a mineralizatorilor:

- prevenirea resorbției cristalelor.
- apariția de germeni de cristalizare.
- acțiune asemănătoare cu cea a catalizatorilor
- formarea de soluții solide
- acțiune asemănătoare cu cea a fondanților.

Toți autorii sunt de acord că mineralizatorii sunt substanțe cu influențe atât asupra rețelei cristaline a reactanților și a produșilor de reacție cât și asupra temperaturilor de sinteză și de formare a fazei lichide.

Acțiunea mineralizatorilor nu se reduce numai la aceea că în procesul de sinteză ei labilizează structura cristalină a reactanților aducând-o în stare activă. Prezența lor în amestecul de reacție conduce de obicei la apariția fazei lichide, care favorizează creșterea suprafeței de contact dintre reactanți, a vitezei de difuzie și în general a vitezei întregului proces.

În procesul de sinteză a pigmentilor se folosesc ca mineralizatori compuși ai borului ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; H_3BO_3) fluorului (CaF_2 ; MgF_2 ; NaF ; AlF_3), ale metalelor alcaline (NaCl , KCl , NaNO_3 ,) etc.

Prezența compușilor cu bor, favorizează pe de o parte activarea unor compuși cristalini, iar pe de altă parte contribuie la intensificarea proprietăților cromofore, prin creșterea capacității de polarizare a anionului în complexii ionilor metalelor tranziționale, din care cauză se intensifică banda de absorbție în domeniul vizibil al spectrului.

Oxizii metalelor alcaline acționează ca fondanți, însă ei prezintă o acțiune distructivă a câmpului cristalin măbind cantitatea de fază sticloasă ceea ce duce la scăderea puterii de colorare a pigmentilor.

În procesul de colorare a emailurilor de acoperire precum și a celor directe se utilizează pigmentii din toate grupele de culori, respectiv, ocru, maro, galben, negru, gri, verde, albastru, roz, roșu în mai multe nuanțe în funcție de sistemul chimic care generează pigmentul conform cu tabelul 53.

Pigmenții termorezistenți destinați colorării emailurilor trebuie să îndeplinească următoarele caracteristici calitative:

- să prezinte claritate a culorii și o mare putere de colorare
- să prezinte o capacitate bună de dispersie în matricea vitroasă
- să reziste la temperaturile de ardere a emailurilor
- să nu se dizolve în matricea vitroasă la arderea stratului de email.
- să prezinte o bună compatibilitate cu frita de email, respectiv să nu prezinte separări după procesul de ardere.

Desigur că aceste caracteristici sunt în funcție de natura chimică și structurală a pigmentilor, tehnologia de fabricație, compoziția granulometrică etc.

Tabelul 53

Nr. crt.	Culoare	Sisteme oxidice de pigmenți
0	1	2
1	Ocru și maro	ZnO-Cr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; Cr ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₃ -TiO ₂ ; ZnO-Al ₂ O ₃ SnO ₂ ZnO-Cr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ ; Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -MnO ₂ ; Sb ₂ O ₃ -TiO ₂ -V ₂ O ₅ Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ ; CoO-Cr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃
2	Negru și gri	Cr ₂ O ₃ -CoO-Fe ₂ O ₃ -MnO ₂ ; CoO-Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ CuO-CoO-NiO-MnO ₂ -Fe ₂ O ₃ ; CuO-Cr ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₃ -SnO ₂
3	Roz	Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ ; CaO-SiO ₂ -SnO ₂ -Cr ₂ O ₃ ; CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂ ; CaO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; SnO ₂ -CaO-SiO ₂ -Cr ₂ O ₃ ; PbO-SnO ₂ -B ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃
4	Galben	CdS; PbO-Sb ₂ O ₃ -SnO ₂ ; PrO ₂ -ZrO ₂ -SiO ₂ ; NiO-Sb ₂ O ₃ -TiO ₂ V ₂ O ₅ -ZrO ₂ -SiO ₂ ; PbO-Sb ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; V ₂ O ₅ -ZrO ₂ SnO ₂ -V ₂ O ₅ ; Sb ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -TiO ₂ ; Sb ₂ O ₃ -TiO ₂ -V ₂ O ₅
5	Verde	CaO-Cr ₂ O ₃ ; CaO-ZnO-Cr ₂ O ₃ ; CaO-Cr ₂ O ₃ -SiO ₂ ; Cr ₂ O ₃ SnO ₂ -ZrO ₂ -V ₂ O ₅ ; CaO-V ₂ O ₅ ; ZrO ₂ -SiO ₂ -V ₂ O ₅ - Mo ₂ O ₃ -SiO ₂ ; CaO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ; CaO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ;
6	Albastru	CoO-Al ₂ O ₃ ; CoO-ZnO; CoO-SiO ₂ ; CoO-ZnO-Al ₂ O ₃ CaO-ZnO-Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ ; ZrO ₂ -SiO ₂ -V ₂ O ₅ ; ZnO-CoO-SiO ₂ MgO-CoO-Al ₂ O ₃
7	Roșu	CdS-CdSe; Au-Al ₂ O ₃ -SnO ₂ ; CaO-SiO ₂ -SnO ₂ -Cr ₂ O ₃ ; Fe ₂ O ₃ ; Fe ₂ O ₃ -ZrO ₂ -SiO ₂
8	Alb	TiO ₂ , SnO ₂ , Sb ₂ O ₃ , CaO-Sb ₂ O ₃ -TiO ₂ ; CaO-SnO ₂ -TiO ₂

7.1.2. Partea experimentală

Pentru studiul experimental al sistemelor de pigmenți utilizați în colorarea emailurilor în cadrul laboratorului de cercetare al societății comerciale CERASIL SA Oradea s-au sintetizat o serie de pigmenți reprezentativi pentru fiecare grupă conform cu tabelul 54. Codul, culoarea și compoziția chimică a acestor pigmenți este redată în tabelul 54

Tabelul 54

Cod pigment	Culoare	Compoziție - proporții molare														Tip structural				
		Fe ₂ O ₃	CoO	Cr ₂ O ₃	MnO	Sb ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂	V ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	CdO	S		Se	PbO	SnO ₂	
902	Negru	0,152	0,366	0,159	0,278	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Spinel
206	Ocru	-	-	0,03	-	0,06	0,98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Rutil
202	Ocru	0,05	-	0,079	-	-	-	0,47	0,395	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Spinel
212	Maro	0,087	0,062	0,091	0,777	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Spinel
201	Maro	0,151	-	0,105	-	-	-	0,235	0,444	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Spinel
200	Maro	0,251	-	0,197	-	-	-	-	0,370	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Spinel
505	Albastru	-	0,133	0,132	-	-	-	0,686	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Spinel
521	Bleu	-	-	-	-	-	-	-	0,406	0,072	0,35	-	-	-	-	-	-	-	-	Zircon
510	Albastru	-	0,36	-	-	-	-	-	0,555	-	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-	Fenacit
608	Verde	-	-	0,233	-	-	-	-	-	-	0,631	0,393	-	-	-	-	-	-	-	Granat
602	Verde	-	0,267	0,395	-	-	-	0,196	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Spinel
404	Roșu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,512	0,612	0,189	-	-	-	Cd(S,Se)
319	Roz	-	-	0,006	-	-	-	-	-	-	0,942	0,5	-	-	-	-	-	0,303	-	Sfen Sn
811	Galben	-	-	-	-	0,130	-	0,147	-	-	-	-	-	-	-	-	0,170	-	-	-
302	Roz	-	-	0,004	-	-	-	-	-	-	0,387	0,353	-	-	-	-	-	-	0,414	Sfen
306	Roz	-	-	0,055	-	-	-	0,431	0,437	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Spinel

Ca și materii prime pentru sinteza acestor pigmenți s-au folosit în majoritatea cazurilor oxizi de calitate tehnică conform cu compoziția chimică dată în tabelul 54.

Pigmenții studiați au fost obținuți prin metoda clasică bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri, parcurgându-se următoarele faze tehnologice:

- * pregătirea materiilor prime în așa fel încât acestea respectiv oxizii utilizați să prezinte următoarele caracteristici:
 - puritate – min.97%
 - granulație – max.40 μ
 - umiditate – max.0,5%
- * dozarea amestecului de materii prime conform rețetelor de fabricație;
- * omogenizarea uscată și/sau umedă a amestecului de materii prime dozat
- * încărcarea amestecului de materii prime în casete refractare.
- * calcinarea amestecului de materii prime la temperaturi cuprinse între 800÷1250°C, timp de 2÷4ore.
- * spălarea pigmentului cu apă până la un conținut de max.1% săruri solubile și un pH=6,5-7,5
- * măcinarea umedă a pigmentului până la granulație de max. 40 μ .
- * uscarea pigmentului la temperatura de 80÷120°C până la o umiditate de max.0,5%
- * dezintegrarea pigmentului.
- * depozitarea pigmentului.

Analiza fazală a pigmenților obținuți s-a realizat prin difracție RX, utilizând un difractometru RX tip DRON - producție U.R.S.S., model 1976. Identificarea fazelor s-a făcut pe baza datelor cristalografice oferite de N.B.S - Crystal Data Center și J.C.P.D.S. – Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

Stabilirea compoziției fazale a pigmenților obținuți permite pe de o parte verificarea corectitudinii rețetei de fabricație și a tratamentului termic aplicat, iar pe de altă parte o compoziție fazală corectă - în concordanță cu

principiile care stau la baza sintezei fiecărui tip de pigment - reprezintă garanția calității pigmentilor respectivi.

7.1.3.Rezultate și discuții

Pentru înțelegerea și interpretarea corectă a analizelor fazale prin difracție RX se impune o grupare a pigmentilor prezentați în tabelul 54 în funcție de sistemele oxidice din care fac parte, respectiv în funcție de tipul de structură care stă la baza acestora, după cum urmează:

a) pigmentii spinelici, aparținând unor sisteme $\text{MeO} - \text{R}_2\text{O}_3$, în care: $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$, iar $\text{R}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}$.

Din această grupă fac parte pigmentii cu următoarele coduri: 902, 202, 212, 201, 200, 505, 602 și 306.

Se observă că această grupă cuprinde pigmenti de culori variate (albastru, roz, maro, negru) în funcție de natura ionilor cromofori conținuți.

b) pigmentii cu structură de zircon (ZrSiO_4) în a cărei rețea cristalină sunt înglobați ionii cromofori (V^{5+}). Din această grupă face parte pigmentul 521.

c) pigmenti cu structură de granat, în speță uvarovit, aparținând sistemului $\text{CaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, așa cum este pigmentul 608.

d) pigmenti pe bază de sfen de staniu, $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, în a cărei structură este inclus ca și ion cromofor Cr^{3+} . Din această grupă fac parte pigmentii 319 și 302.

e) pigmentii cu structură de rutil, cum este pigmentul 206.

f) pigmentii cu structură de fenacit (Be_2SiO_4) respectiv willemit (Zn_2SiO_4), obținuți prin substituția parțială a Zn^{2+} cu ionul cromofor Co^{2+} . Din această grupă face parte pigmentul 510.

g) pigmenti pe bază de sulfoseleniură de cadmiu, $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$, așa cum este pigmentul 404.

Spectrele de difracție RX ale pigmentilor din grupa a) sunt prezentate în figurile 52+57.

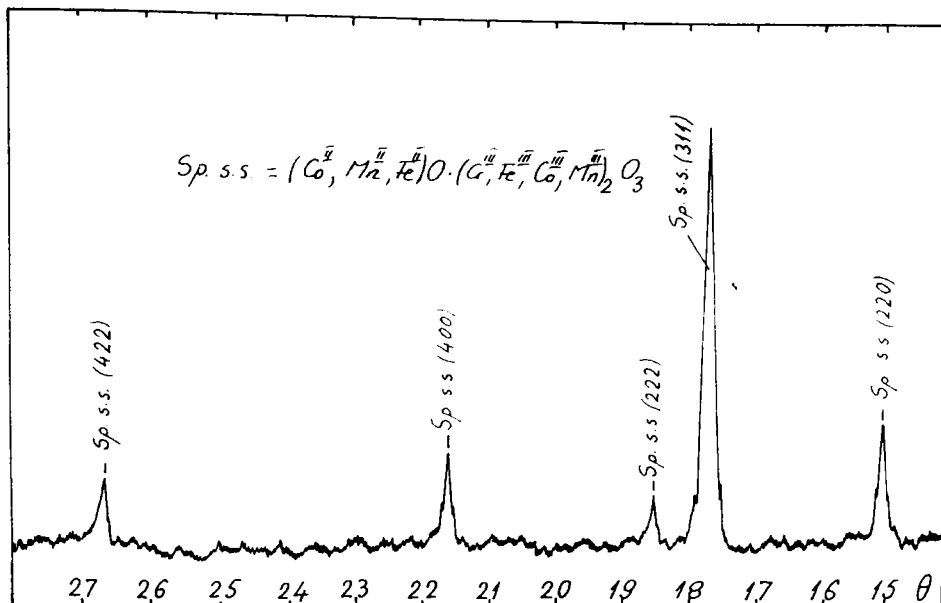


Fig. 52 Spectrul de difracție RX al pigmentului 902, aparținând sistemului $\text{CoO-MnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

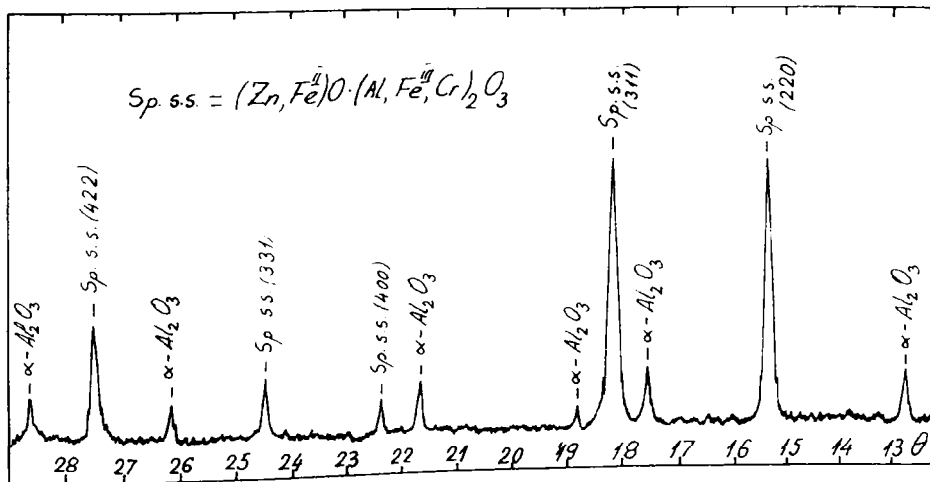


Fig. 53 Spectrul de difracție RX al pigmentului 202, aparținând sistemului $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

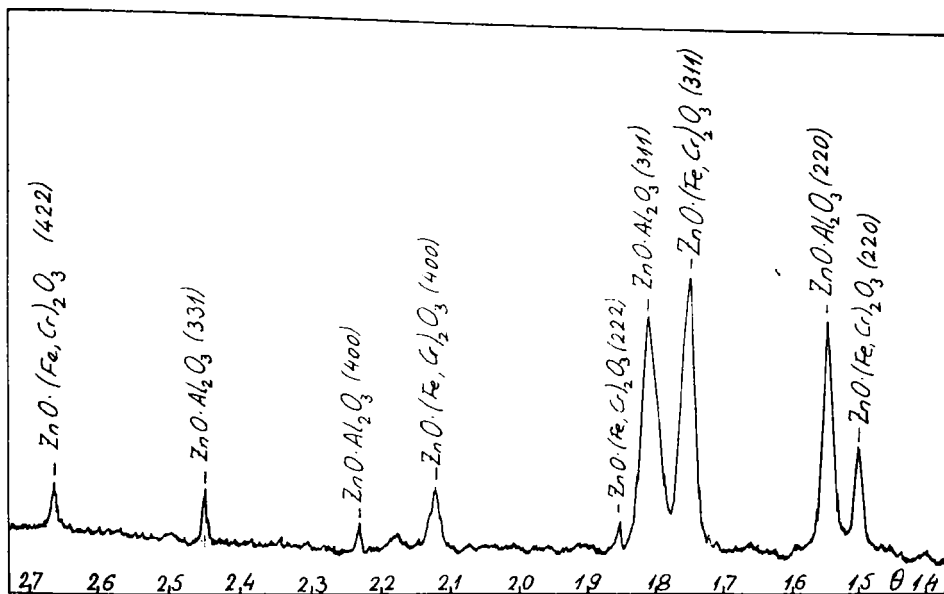


Fig.54. Spectrul de difracție RX al pigmentului 201, aparținând sistemului $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3$

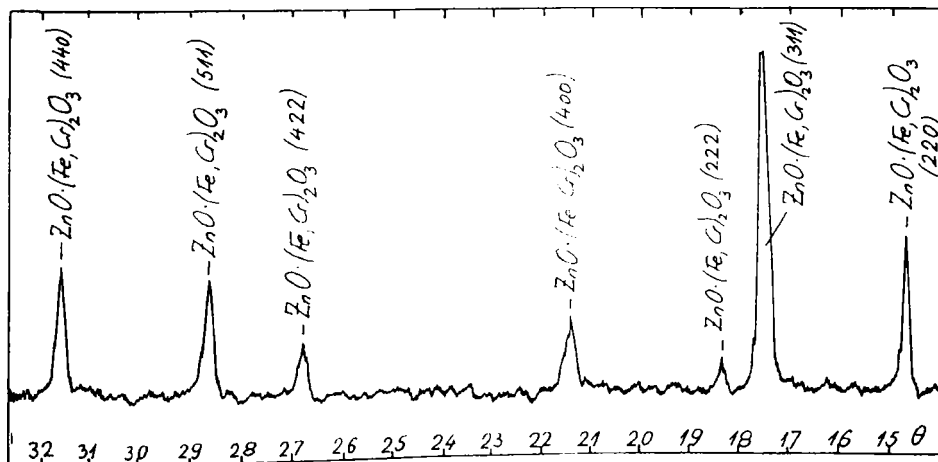


Fig. 55. Spectrul de difracție RX al pigmentului 200, aparținând sistemului $ZnO-Cr_2O_3-Fe_2O_3$

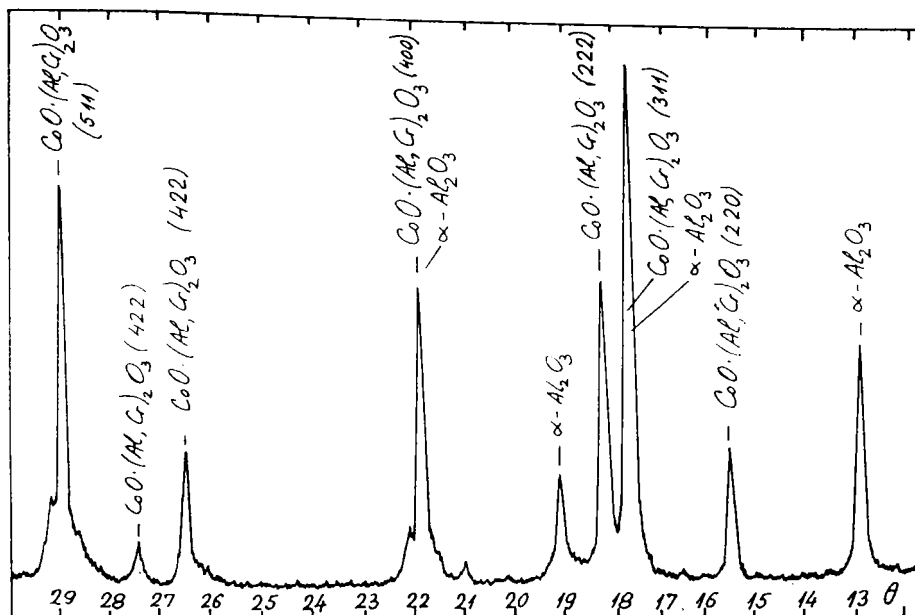


Fig. 56. Spectrul de difracție RX al pigmentului 505, aparținând sistemului $\text{CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

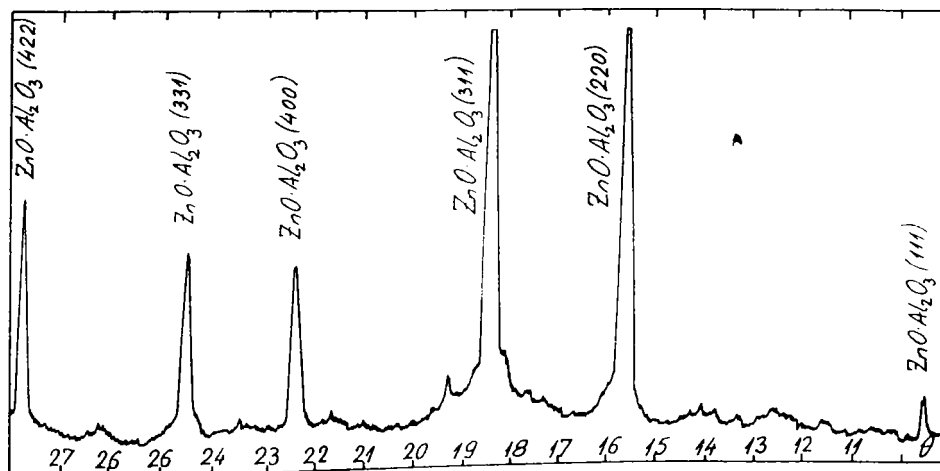


Fig. 57 Spectrul de difracție RX al pigmentului 306, aparținând sistemului $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Interpretarea acestor spectre s-a făcut pe baza fișelor JCPDS ale fazelor spinelice posibile din sistemele oxidice în care s-a lucrat, precum și ale oxidilor respectivi. Aceste fișe sunt prezentate în tabelele 55-64.

JCPDS: 22-1086

Tabelul 55

d	2,53	1,48	2,97	4,85	CoFe ₂ O ₄	CoO·Fe ₂ O ₃		
I/I ₁	100	40	30	10				
					Cobalt Iron Oxide			
Rad. CuK _{α1} λ 1,54056 Filter	Dia				d Å	I/I ₁	hkl	θ
Cut off	I/I ₁				4,847	10	111	λCuK _α
Ref. N.B.S., Mono, 25, sec. 9 (1971)					2,968	30	220	9,12
					2,531	100	311	15,02
					2,424	8	222	17,68
Sys cubic	S.G.				2,099	20	400	18,48
a ₀ 8,3919	b ₀	c ₀	A	C	1,926	1	331	21,48
α	β	γ			1,713	10	422	23,52
Ref.					1,615	30	511	26,66
					1,483	40	440	28,42
εα	ηωβ	εγ	Sign.					
2V	D	mp	Color Negru					
Ref.								
Probele s-au obtinut prin încălzirea coprecipitatului de hidroxizi la 950°C, 40ore.								

JCPDS: 5-669

Tabelul 56

d	2,44	2,86	1,43	4,67	ZnAl ₂ O ₄	(Gahnit)		
I/I ₁	100	84	43	3				
					Zinc Aluminate			
Rad. CuK _{α1} λ 1,5405 Filter	Ni Dia				d Å	I/I ₁	hkl	θ
Cut off	I/I ₁				4,67	3	111	λCuK _α
Ref. Swanson and Fuyat, N.B.S. Circular, 539, vol. II 38 (1953)					2,861	100	220	9,48
					2,438	100	311	15,58
					2,335	1	222	18,38
Sys.cubic	S.G.				2,021	8	400	19,32
A ₀ 8,0840	b ₀	c ₀	A	C	1,855	10	331	22,36
α	β	γ			1,650	24	422	24,48
Ref.					1,556	40	511	27,76
					1,429	43	440	29,60
εα	ηωβ	εγ	Sign.					
2V	D	mp	Color					
Ref.								
Preparat la 1600°C prin lab. RCA, Spect. Anal: <1% Si, As, B, Fe, Mg, Ni. < 0,01% Ca, Cu, Ge, In, Pt								

JCPDS: 22-1107

Tabelul 57

d	2,51	2,95	1,47	4,81	ZnCr ₂ O ₄	ZnO·Cr ₂ O ₃		
I/I ₁	100	45	40	6	Zinc Chromium Oxide			
Rad. CuK _{α1} λ	1,54056 Filter Dia				d Å	I/I ₁	hkl	θ λCuK _α
Cut off	I/I ₁				4,807	6	111	9,20
Ref. National Bureau of Standards,					2,947	45	220	15,12
Mono, 25, sec. 9 (1971)					2,511	100	311	17,82
					2,405	7	222	18,64
Sys. cubic	S.G.				2,083	16	400	21,66
a ₀ 8,3275	b ₀	c ₀	A	C	1,911	2	331	23,72
α	β	γ			1,6996	13	422	26,90
Ref.					1,6025	35	511	28,66
					1,4719	40	440	31,48
C _α	ηωβ	εγ	Sign.					
2V	D	mp	Color olive gri					
Ref.								
Probă obținută din ZnO și Cr ₂ O ₃ la 900 °C								

JCPDS: 22-1012

Tabel 58

d	2,54	2,98	1,49	4,87	ZnFe ₂ O ₄	(Franklinite)		
I/I ₁	100	35	35	7	Zinc Iron Oxide			
Rad. CuK _{α1} λ	1,54056 Filter Dia				d Å	I/I ₁	hkl	θ λCuK _α
Cut off	I/I ₁				4,87	7	111	9,08
Ref. National Bureau of Standards, Mono,					2,984	35	220	14,92
25, sec. 9 (1971)					2,543	100	311	17,58
					2,436	6	222	18,40
Sys. cubic	S.G.				2,109	17	400	21,38
a ₀ 8,4411	b ₀	c ₀	A	C	1,937	1	331	23,38
α	β	γ			1,723	12	422	26,34
Ref.					1,624	30	511	28,24
					1,491	35	440	31,04
C _α	ηωβ	εγ	Sign.					
2V	D	mp	Color Negru					
Ref.								
Probele au fost preparate prin coprecipitarea hidroxizilor urmată de încălzire la 600°C timp de 17 ore și 1 oră la 800 °C. Spinel type.								

JCPDS: 26-1136

Tabel 59

d	2,44	1,43	1,56	4,67	FeO·Fe ₂ O ₃		Fe ₃ O ₄	
l/l ₁	100	50	40	10	Magnetit			
Rad. λ	Filter	Dia		d Å	l/l ₁	hkl	θ λCuK _α	
Cut off	l/l ₁			4,67	10	111	9,48	
Ref.	Mao et al., J. Geophys., 79 1165-70 (1974)			2,860	30	200	15,58	
				2,439	100	311	18,38	
				2,335	10	222	19,22	
Sys. Cubic	S.G.			2,023	30	400	22,34	
a ₀ 8,0903	b ₀	c ₀	A C	1,651	20	422	27,74	
α	β	γ		1,557	40	333,511	29,58	
Ref.				1,430	50	440	32,52	
				1,234	10	533	38,52	
εα	ηωβ	εγ	Sign.					
2V	D	mp	Color					
Ref.								
Probă din Mineville, New York, USA. Analiză cu microsonda de electroni: Fe ²⁺ +Fe ³⁺ =71,08; Ti, Si, Al, Mg, Ca, Mn, Cr, Cr, S, V-urme. Magnetit de presiune ridicată.								

JCPDS: 29-880

Tabelul 60

d	2,27	2,90	1,58	4,73	MnO·Al ₂ O ₃		MnAl ₂ O ₄	
l/l ₁	100	75	50	2	(Galaxit)			
Rad. CuK _{α1} λ	Filter	Dia		d Å	l/l ₁	hkl	θ λCuK _α	
Cut off	l/l ₁			4,73	2	111	9,34	
Ref.	Dekker E. and Rieck, Z. Anorg. Allg. Chem., 415, 69 (1975)			2,900	75	220	15,36	
				2,474	100	311	18,10	
				2,051	30	400	22,02	
Sys. Cubic	S.G.			1,882	4	331	24,10	
a ₀ 8,204	b ₀	c ₀	A C	1,675	18	422	27,32	
α	β	γ		1,579	50	511,333	29,12	
Ref.				1,450	40	440	32,00	
				1,297	6	620	36,34	
				1,251	9	535	37,90	
εα	ηωβ	εγ	Sign.					
2V	D	mp	Color					
Ref.								
Preparat prin încălzirea Mn ₃ O ₄ și α-Al ₂ O ₃ în aer, la 1550°C, 24 ore. Structură de tip spinel.								

JCPDS: 22-1084

Tabelul 61

d	2,51	1,47	2,95	4,82	CoCr ₂ O ₄		CoO·Cr ₂ O ₃		
I/I ₁	100	45	35	14	Cobalt Chromium Oxide				
Rad. CuK _{α1} λ 1,54056 Filter Mono Dia	d Å	I/I ₁	hkl	θ λCuK _α					
Cut off	I/I ₁	4,82	14	111	9,16				
Ref. NBS, Mono 25, Sec.9 (1971)		2,947	35	220	15,12				
		2,512	100	311	17,82				
		2,405	8	222	18,64				
Sys. Cubic S.G.		2,084	25	400	21,64				
a ₀ 8,3299 b ₀ c ₀ A C		1,700	12	422	26,88				
α β γ		1,6027	35	511	28,66				
Ref.		1,4721	45	400	31,48				
		1,4081	2	531	33,08				
Єα ηωβ Єγ Sign.		1,3171	4	620	35,70				
2V D Color Verde-albastru intens		1,2702	10	533	37,24				
Ref.									
Proba a fost obținută la N.B.S. prin Încălzirea amestecului de CoO și Cr ₂ O ₃ la 1200 °C. Structură tip spinel									

JCPDS: 6-504

Tabelul 62

d	2,67	2,48	1,67	3,63	Cr ₂ O ₃		(Eskolait)		
I/I ₁	100	95	90	75					
Rad. CuK _{α1} λ 1,5405 Filter Ni Dia	d Å	I/I ₁	hkl	θ λCuK _α					
Cut off	I/I ₁	3,633	75	012	12,22				
Ref. Swanson et al. NBS Circular 539, Vol. V (1955)		2,666	100	104	16,76				
		2,480	95	110	18,06				
		2,264	12	006	19,84				
Sys. Hexagonal (Romb) S.G.R 3c (167)		2,176	40	113	20,68				
a ₀ 4,954 b ₀ c ₀ 13,584 A C 2,742		2,048	10	202	22,04				
α β γ		1,8156	40	024	25,04				
Ref. (S) D Z 6		1,672	90	116	27,36				
		1,579	14	122	29,12				
Єα ηωβ Єγ Sign.		1,465	25	214	31,64				
2V D mp Color		1,4314	40	300	32,40				
Ref.									
Probă obținută de Johnson, Matthey and Co.Ltd. Spect. Anal.: <0,001% C _A , M _G ; <0,0001% S ₁ , Cu. Structură de tip Fe ₂ O ₃									

JCPDS: 10-173

Tabelul 63

d	2,09	2,55	1,60	3,48	α -Al ₂ O ₃ (Corindon)			
I/I ₁	100	90	80	75				
Rad. CuK _{α1} λ 1,5405 Filter Ni Dia					d Å	I/I ₁	hkl	θ λCuK _α
Cut off I/I ₁ Diffractometer					3,479	75	012	12,78
Ref. Nat. Bur. Standards (US) circ. 539 9 3 (1959)					2,552	90	104	17,52
					2,379	40	110	18,86
					2,165	<1	006	20,80
Sys. Trigonal S.G. D ⁶ _{sp-R 3c} ⁽¹⁶⁷⁾					2,085	100	113	21,64
a ₀ 4,758 b ₀ c ₀ 12,991 Å C ₂ 7303					1,964	2	202	23,04
α β γ					1,740	45	024	26,20
Ref. Ibid. Z ₆ D _x 3,978					1,601	80	116	28,68
					1,546	4	211	29,82
εα ηωβ εγ Sign.					1,514	6	122	30,50
2V D mp Color					1,510	8	018	30,60
Ref.					1,904	30	124	33,20
Probă calcinată la 1400°C, patru ore în creuzete de Al ₂ O ₃ . Analiză spectr: <0,1%K,Na,Si; <0,01% Ca,Cu, Fe, Mg,Pb <0,001% B,Cr,Li,Mn,Ni. Structură de corindon.								

JCPDS: 33-664

Tabelul 64

d	2,70	2,52	1,69	3,68	Fe ₂ O ₃		Hematit	
I/I ₁	100	70	45	30				
Rad. CuK _{α1} λ 1,540598 Filter Dia					d Å	I/I ₁	hkl	θ λCuK _α
Cut off I/I ₁					3,684	30	012	12,04
Ref. National Bureau of Standards, Monogr. 25, sec. 18 (1981)					2,700	100	104	16,54
					2,519	70	110	17,78
					2,292	3	006	19,60
Sys. Hexagonal S.G.					2,107	20	113	21,40
a ₀ 5,0356 b ₀ c ₀ 13,7489 Å C					2,0779	3	202	21,72
α β γ					1,8406	40	024	24,68
Ref.					1,6941	45	116	26,98
					1,6367	1	211	28,02
εα ηωβ εγ Sign.					1,6053	5	122	28,60
2V D mp Color Roșu brun închis					1,5992	10	018	28,72
Ref. Ibid., Dana's System of Mineralogy, 7 th Ed., Vol. 1., 529 (1944)					1,4859	30	214	31,16
					1,4538	30	300	31,92
Probă preparată de Pfizer, Inc., New York (USA), calcinată la 800°C, 3 zile. Structură tip corindon.								

În aceste tabele sunt prezentate și valorile unghiurilor θ corespunzătoare maximelor de difracție asociate fiecărei valori a echidistanțelor

planelor reticulare (d). Valorile unghiurilor θ s-au calculat pe baza relației lui Bragg:

$$\lambda = 2d \sin\theta,$$

În care s-a ținut cont de valoarea lungimii de undă a radiației X incidente cu care s-a lucrat, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5405\text{\AA}$. Mai trebuie ținut cont că fazele spinelice care se formează în sistemele studiate: $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ prezintă înrudiri cristalochimice avansate. Rețeaua cristalină de tip spinelic prezintă simetrie cubică; ionii de oxigen, având mobilitate mai mică, determină o rețea cubică compactă, relativ rigidă, iar cationii divalenți și trivalenți ocupă golurile dintre ionii de oxigen, în coordinare tetraedrică respectiv octaedrică.

Valorile parametrului reticular a_0 ale acestor spineli, precum și valorile echidistanțelor planelor reticulare echivalente (tabelele 55+64) înregistrează o foarte ușoară creștere odată cu creșterea razei ionilor conținuți (de exemplul de la Al^{3+} spre Cr^{3+} și Fe^{3+}). În același timp unghiurile θ ale maximelor de difracție echivalente se deplasează spre valori puțin mai mici.

Prezența concomitentă a mai multor ioni bivalenți (Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) respectiv trivalenți (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) în compoziția acestor pigmenți, asociată cu înrudirile cristalochimice avansate ale spinelilor amintiți, conduce la formarea unor serii izomorfe continui a căror rezultat este formarea unor cristale mixte sau soluții solide spinelice de tipul $(\text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}^{\text{II}})\text{O}\cdot(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}^{\text{III}})_2\text{O}_3$ sau $(\text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}^{\text{II}})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}^{\text{III}})_2\text{O}_4$. Pe spectrele de difracție RX corespunzătoare soluțiilor solide spinelice se înregistrează mici variații ale unghiurilor θ corespunzătoare maximelor de difracție, în funcție de razele ionice ale cationilor conținuți. Tocmai din acest motiv s-a preferat de asemenea maximelor de difracție prin indicii Miller corespunzători; compararea spectrelor prezentate cu datele din literatură sintetizate în tabelele 55+64 ceea ce permite atribuirea fazelor aferente fiecărui maxim de difracție, fără nici o îndoială.

Prezența fazelor spinelice dorite în pigmentii obținuți și studiați, dovedește că modul de lucru și în special tratamentul termic aplicat a fost cel corect.

Faptul că în unii dintre pigmentii obținuți, alături de faza spinelică este prezent și unul sau mai mulți oxizi liberi se datorește introducerii acestora în exces în raport cu stoichiometria fazei spinelice. Acest exces este motivat de asigurarea unei anumite culori a pigmentului obținut, în concordanță cu cerințele pieții.

O comportare interesantă din punct de vedere a compoziției fazale se remarcă în cazul pigmentului 201 (fig. 54); în compoziția acestuia sunt prezentate două faze spinelice: $ZnO \cdot Al_2O_3$ și $ZnO \cdot (Fe, Cr)_2O_3$. Aceasta dovedește că în condițiile de lucru utilizate încă nu au fost atinse premisele formării unei faze spinelice unice; această situație poate fi înțeleasă dacă se ține cont de diferențele cristalografice relativ mai mari între aluminatul de zinc și pe de o parte și conținutul respectiv feritul de zinc pe de altă parte.

Spectrul de difracție RX al pigmentului 521 aparținând sistemului $ZrO_2-SiO_2-V_2O_5$ este prezentat în figura 58.

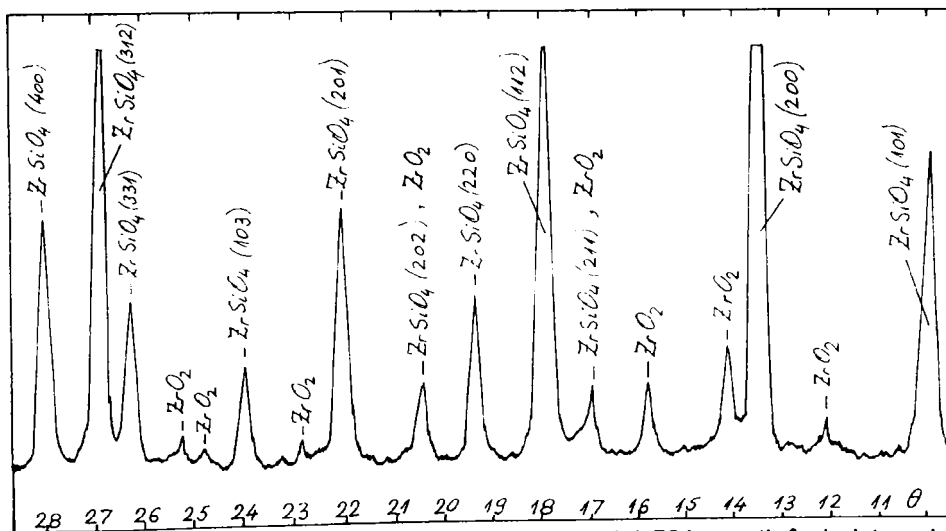


Fig. 58 Spectrul de difracție RX al pigmentului 521 aparținând sistemului $ZrO_2-SiO_2-V_2O_5$

Identificarea fazelor prezente în acest pigment s-a făcut pe baza datelor roentgenografice redată în tabelele 65 și 66.

JCPDS: 6-266

Tabelul 65

d	3,30	4,43	2,52	4,43	ZrSiO ₄ ZrO ₂ SiO ₂ Zirconium Oxide Silicate			
I/I ₁	100	45	48	45				
Rad. CoK _{α1} λ 1,5408 Filter Ni Dia	d Å	I/I ₁	hkl	θ λCuK _α				
Cut off I/I ₁	4,43	45	101	10,00				
Ref. N.B.S. Circular 539, vol.II. p.68 (1955)	3,30	100	200	13,46				
	2,65	8	211	16,86				
	2,518	45	112	17,78				
Sys. Tetragonal S.G.	2,336	10	220	19,22				
a ₀ 6,604 b ₀ c ₀ 5,979 A C	2,217	8	202	20,28				
α β γ	2,066	20	201	21,84				
Ref.	1,908	14	103	23,76				
	1,751	12	331	26,07				
εα ηωβ εγ Sign.	1,712	40	312	26,68				
2V D mp Color	1,651	14	400	27,74				
Ref.	1,547	4	411	29,80				
	1,495	4	004	30,94				

JCPDS: 13-307

Tabel 66

d	3,16	2,83	2,62	5,04	ZrO ₂ (Baddeleyite)			
I/I ₁	100	70	20	6				
Rad. CuK _α λ 1,5418 Filter Ni Dia	d Å	I/I ₁	hkl	θ λCuK _α				
Cut off I/I ₁	5,04	6	100	8,76				
Ref. Lewis, General Electric Co., ANP Dep., Cincinnati, 15, Ohio	3,69	18	011	12,02				
	3,63	14	110	12,22				
	3,16	100	111	14,08				
Sys. Monoclinic S.G.	2,834	65	111	15,74				
a ₀ 5,1477 b ₀ 5,2030 c ₀ 5,5136 A C	2,617	20	002	17,08				
α β 99° 23' γ	2,598	12	020	17,20				
Ref.	2,538	14	200	17,62				
	2,488	4	102	18,00				
εα ηωβ εγ Sign.	2,328	6	021	19,28				
2V D mp Color	2,285	2	210	19,66				
Ref.	2,252	4	112	19,96				
	2,213	14	211	20,32				
	2,182	6	102	20,62				
	2,015	8	112	22,42				
	1,989	8	202	22,74				
	1,845	18	022	24,62				
	1,818	12	220	25,00				
	1,801	12	122	25,26				

Se observă că faza principală din pigmentul 521 este zirconul ($ZrSiO_4$) alături de care se găsește ZrO_2 , (badeleit) în deplină concordanță cu compoziția oxidică utilizată. Ionul cromofor V^{4+} este inclus atât în rețeaua cristalină a $ZrSiO_4$ cât și a ZrO_2 asigurând culoarea albastru-turcoaz dorită.

Spectrul de difracție RX a pigmentului 608, aparținând sistemului $CaO-Cr_2O_3-SiO_2$ este prezentat în fig. 59.

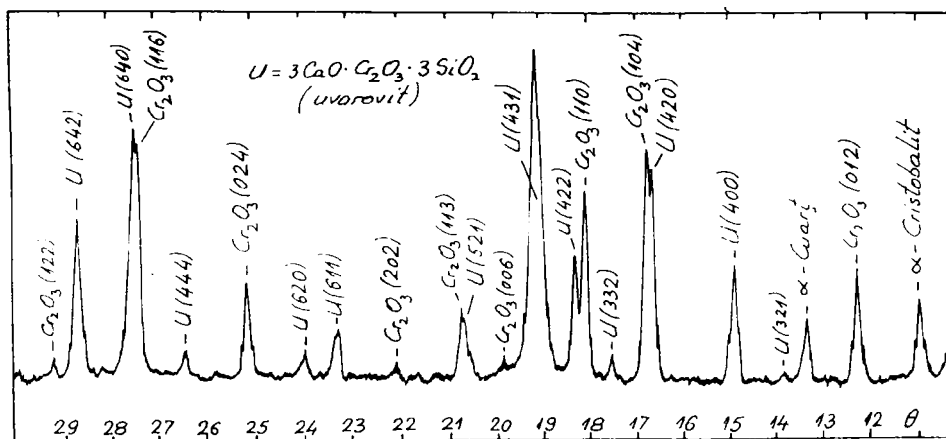


Fig. 59 Spectrul de difracție RX a pigmentului 608, aparținând sistemului $CaO-Cr_2O_3-SiO_2$

Identificarea fazelor s-a făcut pe baza datelor roentgenografice prezentate în tabelele 62 și 67.

Se observă că faza principală din acest pigment este granatul - $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (uvarovit) alături de care este prezent Cr_2O_3 și SiO_2 (sub formă de cristobalit și cuarț). Această compoziție fazală este în concordanță cu compoziția oxidică utilizată și care la rândul ei s-a conceput în vederea obținerii unei culori verde specific dezvoltată de prezența concomitentă a uvarovului și a Cr_2O_3 liber. Excesul de SiO_2 nu afectează culoarea verde a pigmentului. Esențial este să nu rămână CaO nereacționat care ar trebui oricum îndepărtat la spălarea pigmentului

JCPDS: 11-696

Tabelul 67

d	2,68	3,00	1,60	4,34	Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃	Uvarovit		
I/I ₁	100	70	60	16				
Rad. CuK _{α1} λ 1,5405 Filter Ni Dia					d Å	I/I ₁	hkl	θ λCuK _α
Cut off	I/I ₁				4,24	16	220	10,44
Ref. National Bureau of Standards, Circ. 539, 10, 17 (1960)					3,205	6	321	13,88
					2,999	70	400	14,86
					2,684	100	420	16,64
Sys. cubic S.G.					2,557	20	332	17,50
a ₀ 11,99 b ₀ c ₀ A C					2,449	55	422	18,30
α β γ					2,352	25	431	19,08
Ref.					2,191	16	521	20,54
					1,946	20	611	23,26
εα ηωβ εγ Sign.					1,896	10	620	23,92
2V D mp Color Verde					1,854	8	541	24,50
Ref.					1,732	8	444	26,34
					1,664	25	640	27,50
					1,603	60	642	28,66
					1,500	10	800	30,82
O varietate de granat.								

Spectrul de difracție RX al pigmentului 302, aparținând sistemului CaO – SnO₂ – SiO₂ – Cr₂O₃ este prezentat în figura 60.

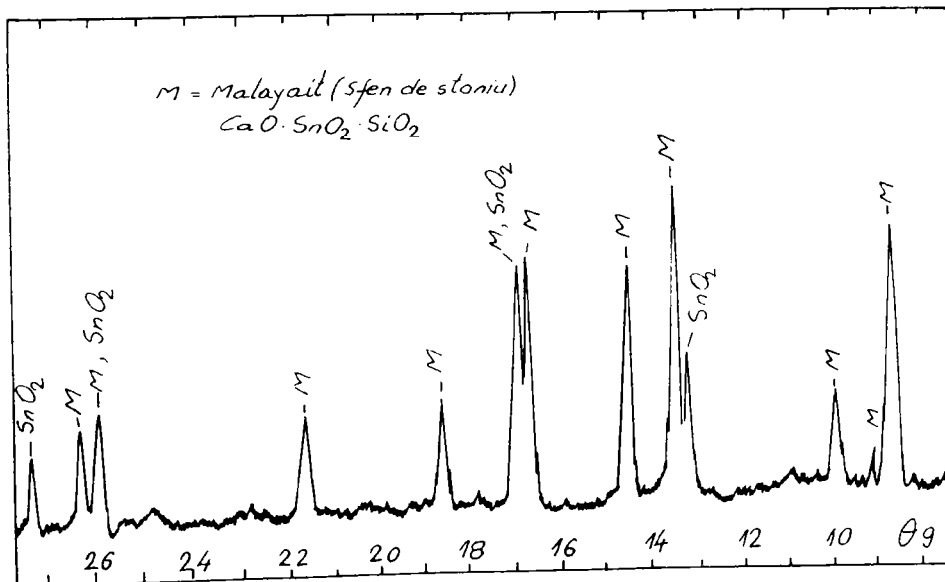


Fig. 60 Spectrul de difracție RX al pigmentului 302, aparținând sistemului CaO – SnO₂ – SiO₂ – Cr₂O₃

Identificarea fazelor s-a făcut pe baza datelor roentgenografice prezentate în tabelele 68 și 69.

JCPDS: 25-176

Tabelul 68

d	3,28	5,05	2,64	5,05	CaSnSiO ₅ (Malayaite) Calcium Tin Silicate			
I/I ₁	100	50	45	50	d Å	I/I ₁	hkl	θ λCuK _α
Rad. CuK _{α1} λ 1,5418 Filter Ni Dia								
Cut off	I/I ₁				5,05	50	011	8,76
Ref. Takenouki, Mineral, Deposita, 6, 335-47 (1971)					4,80	10	111	9,20
					4,45	15	020	9,94
					3,52	6	121	12,60
Sys. Monoclinic S.G. C					3,28	100	211,200	13,54
a ₀ 7,146 b ₀ 8,887 c ₀ 6,668 A					3,06	35	002	14,54
α β 113°, 21' γ					2,665	30	031,122	16,76
Ref.					2,639	45	220,131	16,94
					2,520	5	0,22	17,76
εα ηωβ Cy Sign.					2,412	20	211	18,58
2V D mp Color					2,333	4	131	19,24
Ref.					2,221	3	040	20,24
					2,146	3	113	21,00
					2,099	20	321,213	21,48
					1,989	8	013	22,74
Sintetizat hidrotermal din precipitat gel. Obs. Formează soluții solide cu CaTiSiO ₅					1,84	8	301,240	24,68
					1,760	15	330,242	25,90
					1,743	11	222,233	26,16

JCPDS: 21-1250

Tabelul 69

d	3,35	2,64	1,77	3,35	SnO ₂ Casiterit			
I/I ₁	100	80	65	100	d Å	I/I ₁	hkl	θ λCuK _α
Rad. CuK _{α1} λ 1,5405 Filter Ni Dia								
Cut off	I/I ₁				3,35	100	110	13,26
Ref. Swanson and Tatge, NBS Circular, 539, 1,54 (1953)					2,644	80	101	16,90
					2,369	25	200	18,94
					2,309	6	111	19,44
Sys. Tetragonal S.G. C					2,120	2	210	21,26
a ₀ 4,738 b ₀ c ₀ 3,188 A					1,765	65	211	25,82
α β γ					1,675	18	220	27,32
Ref.					1,593	8	002	28,84
					1,498	14	310	30,88
εα ηωβ Cy Sign.					1,439	18	112	32,28
2V D mp Color					1,415	16	301	32,90
Ref.								

Fazele prezente în acest pigment sunt sfenul de staniu (malayait)- CaO·SnO₂·SiO₂ și casiteritul (SnO₂). Cromoforul (Cr³⁺) este inclus în rețeaua

cristalină a malayaitului precum și în cea a casiteritului, asigurând o culoare roz specifică.

Spectrul de difracție RX al pigmentului 206, aparținând sistemului $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ este prezentat în figura 61.

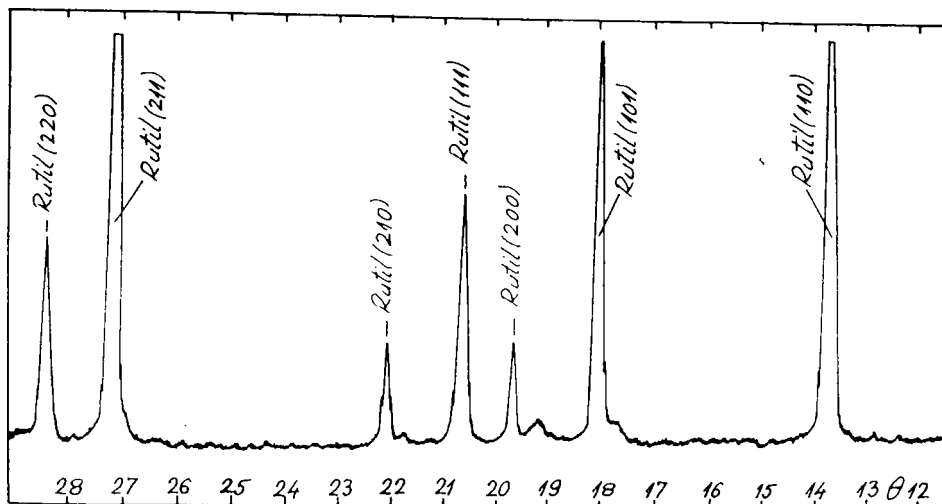


Fig. 61 Spectrul de difracție RX al pigmentului 206, aparținând sistemului $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$

Singura fază evidențiată în spectru este rutilul (TiO_2), în concordanță cu caracteristicile roengenografice prezentate în tabelul 70. Acest lucru este normal dacă ținem cont de proporția redusă a Cr_2O_3 și Sb_2O_3 din compoziția pigmentului. Se poate remarca însă o ușoară deplasare a poziției maximelor de difracție înspre unghiuri mai mari decât cele corespunzătoare rutilului pur. Această deplasare sugerează o deformare a rețelei cristaline, care poate fi atribuită includerii ionului cromofor în rețeaua rutilului.

JCPDS: 21-1276

Tabelul 70

d	3,25	1,69	2,49	3,25	TiO ₂ Rutil			
I/I ₁	100	60	50	100				
Rad. CuK _{α1} λ 1,54056 Filter Dia					d Å	I/I ₁	hkl	θ
Cut off I/I ₁					3,25	100	110	13,68
Ref. National Bureau of Standards, Mono, 25, sec.7 (1969)					2,487	50	101	18,00
					2,297	8	200	19,56
					2,188	25	111	20,56
Sys. Tetragonal S.G.					2,054	10	210	21,98
a ₀ 4,5933 c ₀ 2,9592 A C					1,6874	60	211	27,10
α β γ					1,6237	20	220	28,26
Ref.					1,4997	10	002	30,84
					1,4528	10	310	31,94
Cα ηωβ Cγ Sign.					1,4243	2	221	32,66
2V D mp Color								
Ref.								
Impurități sub 0,001%.								

Spectrul de difracție RX al pigmentului 510, aparținând sistemului ZnO-CoO-SiO₂ este prezentat în fig. 62.

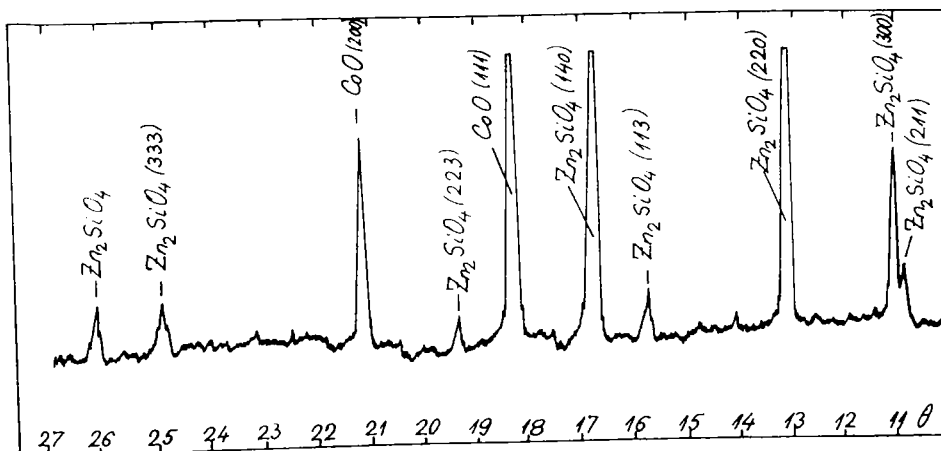


Fig. 62 Spectrul de difracție RX al pigmentului 510, aparținând sistemului ZnO-CoO-SiO₂

Compoziția oxidică a amestecului utilizat pentru obținerea acestui pigment este caracterizată prin raportul molar MeO/SiO₂=2/1, în care Me²⁺=Zn²⁺

și Co^{2+} . Pornind de la această compoziție, în vederea analizei fazale a pigmentului au fost utilizate caracteristicile roentgenografice ale ortosilicaților de zinc și de cobalt (tabelele 71 și 72) și ale oxidului de cobalt (tabelul 73).

JCPDS: 8-492

Tabelul 71

d	2,63	2,83	3,49	6,98	Zn_2SiO_4 (Willemite) Zinc orthosilicate			
I/I_1	100	95	80	20	d Å	I/I_1	hkl	θ λCuK_α
Rad. $\text{CuK}_{\alpha 1}$ λ 1,5405 Filter Ni Dia					6,98	20	110	6,32
Cut off I/I_1					4,35	4	012	10,18
Ref. N.B.S. Circular 539, 7, 62 (1957)					4,10	13	211	10,80
					4,026	35	300	11,00
Sys. Trigonal S.G.					3,486	80	220	12,74
a_0 13,94 b_0 c_0 9,309 A C					3,264	4	122	13,62
α β γ					3,153	8	131	14,12
Ref.					2,834	95	113	15,74
					2,720	4	312	16,42
$\epsilon\alpha$ $\eta\omega\beta$ $\epsilon\gamma$ Sign.					2,634	100	140	16,96
2V D mp Color					2,533	2	042	17,66
Ref.					2,381	2	232	18,82
					2,318	45	223	19,36
					2,144	4	502	21,02
Probă sintetică obținută în Lab. Geofizic, Washington, D.C. Structură de tip phenacit.					2,049	6	422	22,04
					2,013	8	600	22,44
					2,0111	10	413	22,48
					1,9332	10	250	23,42
					1,8592	35	333	24,42

JCPDS: 15-865

Tabelul 72

d	2,47	2,79	3,52	5,15	Co_2SiO_4 Cobalt Ortosilicate			
I/I_1	100	90	80	12	d Å	I/I_1	hkl	θ λCuK_α
Rad. $\text{CoK}_{\alpha 1}$ λ 1,7890 Filter Fe Dia					5,151	12	020	8,58
Cut off I/I_1					4,336	14	011	10,22
Ref NBS (US) Mono, 25, sec 4, 11 (1966)					3,910	16	120	11,34
					3,516	80	111	12,62
Sys. Orthorhombic S.G.					3,026	8	121	14,72
a_0 6,0074 b_0 10,310 c_0 4,7823 A C					2,790	90	031	15,98
α β γ					2,594	35	220	17,24
Ref.					2,578	25	040	17,34
					2,530	75	131	17,68
$\epsilon\alpha$ $\eta\omega\beta$ $\epsilon\gamma$ Sign.					2,469	100	211	18,14
2V D mp Color Negru					2,392	18	002	18,74
Ref.					2,369	14	140	18,94
					2,330	10	012	19,26
					2,282	25	221	19,68
Structură de olivine.					2,270	16	041	19,78
					2,172	8	112	20,72
					2,045	10	231	22,08
					1,818	12	311	25,02
					1,757	70	222,042	25,94

JCPDS: 9-402

Tabelul 73

d	2,13	2,46	1,51	2,46	CoO Oxid de cobalt			
I/I ₁	100	75	50	75	d Å	I/I ₁	hkl	θ λCuK _α
Rad. CoK _{α1} λ 1,7889 Filter Fe Dia								
Cut off	I/I ₁ Diffractometer				2,460	75	111	18,20
Ref. Nat. Bur. Standards Circ. 5399 28-29 (1959)					2,130	100	200	21,16
					1,5062	50	220	30,68
					1,2846	20	311	36,76
Sys. cubic S.G. FM 3M (225)					1,2298	16	222	38,70
a ₀ 4,260 b ₀ c ₀ A C								
α β γ								
Ref. Z ₄ Dx 6,437								
εα ηωβ εγ Sign.								
ZV D mp Color								
Ref. Ibid.								
Proba a fost preparată prin calcinarea Co(OH) ₂ la 950 °C, 12 ore și la 1200 °C o oră								

Este esențial de remarcat faptul că în spectrul de difracție RX lipsesc maximele de difracție specifice ortosilicatului de cobalt (structură de tip olivine). Singurele faze prezente sunt ortosilicatul de zinc-willemit ($2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ sau Zn_2SiO_4) și CoO. Aceasta dovedește că o parte din oxidul de cobalt introdus a fost inclus în rețeaua willemitului, formând o soluție solidă de tipul $2(\text{ZnO}, \text{CoO})\cdot\text{SiO}_2$, cu păstrarea structurii de tip phenacit (sistem trigonal). Deosebirile cristalografice esențiale dintre ortosilicatul de zinc și cel de cobalt limitează cantitatea de Zn^{2+} care se poate substitui cu Co^{2+} . Restul de oxid de cobalt rămâne nelegat. Lipsa ortosilicatului de cobalt din pigmentul 510 este susținută și de culoarea albastră a acestuia. Este cunoscut faptul că $2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$ prezintă culoare roz-violet.

Spectrul de difracție RX al pigmentului 404, pe bază de sulfoseleniură de cadmiu este prezentat în figura 63.

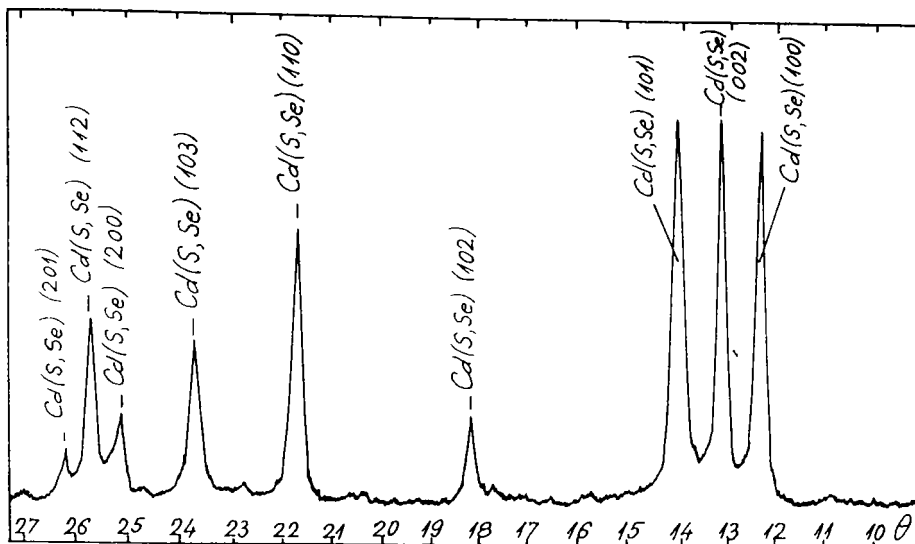


Fig. 63 Spectrul de difracție RX al pigmentului 404, pe bază de sulfoseleniură de cadmiu

Interpretarea spectrului de difracție s-a făcut pe baza datelor roentgenostructurale ale CdSe și CdS, prezentate în tablele 74 și 75.

JCPDS: 8-459

Tabelul 74

d	3,72	2,15	3,29	3,72	CdSe (Cadmoselite) Cadmium Selenide			
I/I ₁	100	85	75	100	d Å	I/I ₁	hkl	θ λCuK _α
Rad. CuK _{α1} λ 1,5405 Filter Ni Dia								
Cut off	I/I ₁				3,72	100	100	11,92
Ref. N.B.S. Circular 539, 7, 12 (1957)					3,51	70	002	12,64
					3,29	75	101	13,50
					2,554	35	102	17,52
Sys. Hexagonal S.G.					2,151	85	110	20,94
a ₀ 4,299 b ₀ c ₀ 7,010 A C					1,980	70	103	22,84
α β γ					1,863	12	200	24,36
Ref.					1,834	50	112	24,78
εα ηβ εγ Sign.					1,800	12	201	25,28
2V D mp Color					1,645	8	202	27,86
Ref.					1,456	20	203	31,86
Proba a fost calcinată la 200 °C, în Atmosferă de argon. Structură de tip wurtzit.								

JCPDS: 6-314

Tabelul 75

d	3,16	3,58	3,37	3,58	CdS (Greenockite)			
I/I ₁	100	75	60	75	Cadmium Sulfide			
Rad. CuK _{α1} λ 1,5405 Filter Ni Dia	d Å	I/I ₁	Hkl	θ λCuK _α				
Cut off I/I ₁	3,56	75	100	12,46				
Ref. NBS, Circular 539, vol. IV, p. 15 (1955)	3,37	60	002	13,18				
	3,16	100	101	14,08				
	2,45	25	102	18,28				
Sys. Hexagonal S.G.	2,068	55	110	21,82				
a ₀ 4,136 b ₀ c ₀ 6,712 Å C	1,898	40	103	23,88				
α β γ	1,791	13	200	25,42				
Ref.	1,761	45	112	25,88				
	1,731	18	201	26,36				
εα ηωβ εγ Sign.	1,581	8	202	29,08				
2V D mp Color	1,398	16	203	33,36				
Ref.								
Proba a fost calcinată la 400 °C, 30 ore.								

Este cunoscut faptul că modificările α-CdSe și α-CdS cristalizează în sistemul hexagonal și prezintă o structură de tip wurtzit. Înrudirile cristalochimice avansate dintre cele două substanțe explică izomorfia continuă dintre acestea, cu formarea unor cristale mixte (soluții solide) de sulfoseleniură de cadmiu Cd(S, Se). CdS prezintă culoare galbenă, iar prin substituția parțială a S²⁻ cu Se²⁻ culoarea virează înspre portocaliu și până la roșu intens.

Odată cu substituția treptată S²⁻ cu Se²⁻ variază și parametri reticulari (între 4,136 Å și 4,299 Å) precum și echivalențele planelor reticulare echivalente.

Spectrul de difracție RX al pigmentului 404 evidențiază o singură fază Cd(S, Se). Prezența soluției solide de sulfoseleniură de cadmiu este dovedită de culoarea roșie a pigmentului, dar și de poziția maximă de difracție RX din spectru; spre exemplu planele reticulare 200 determină un maxim de difracție RX (pentru λ_{CuKα}) la unghiul 25,42 - în cazul CdS și la 24,36 grade - în cazul CdSe; în cazul pigmentului 404 maximul de difracție al planelor (200) se găsește la unghiul de aproximativ 25,20 grade.

În cadrul acestei lucrări s-au făcut cercetări în ce privește compoziția granulometrică a pigmentilor cu ajutorul unui aparat Coulter-Counter. Datele experimentale sunt redate cu ajutorul figurilor 64, 65 și tabelului 76.

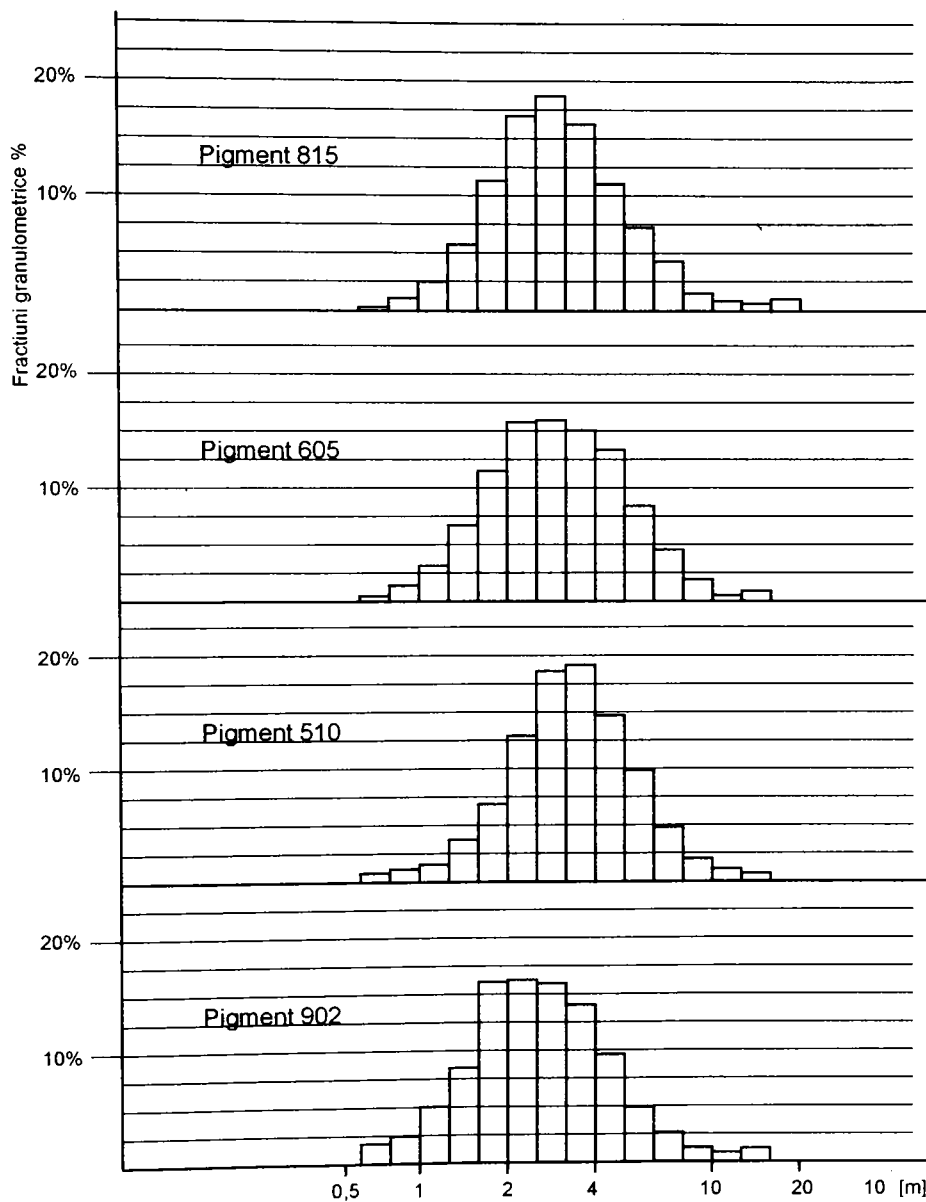


Fig. 64 Compoziția granulometrică a pigmentilor 815, 605, 510 și 902 determinată cu aparatul Coulter-Counter

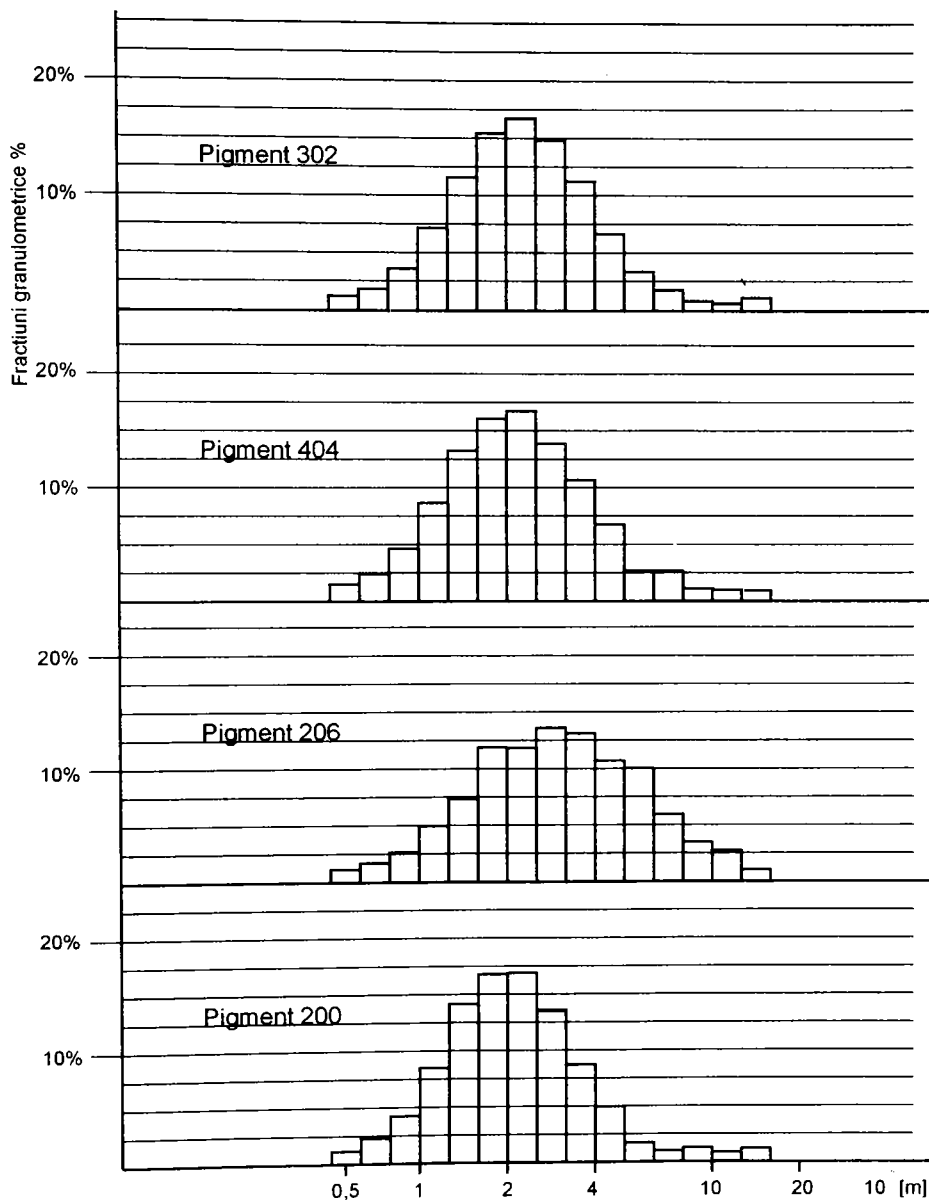


Fig. 65 Compoziția granulometrică a pigmentilor 302, 404, 206 și 200 determinată cu aparatul Coulter-Counter.

Tabelul 76.

Nr. crt.	Pigment	Frațiuni granulometrice(%)				
		Sub 2 μ m	2÷ 5 μ m	5÷10 μ m	10÷20 μ m	Peste 20 μ m
1	902	33,31	56,28	8,84	1,57	0
2	510	14,50	66,49	17,14	1,87	0
3	605	23,71	59,29	15,44	1,56	0
4	815	21,30	62,99	13,18	2,53	0
5	200	31,60	57,19	8,76	2,45	0

Din datele mai sus prezentate, obținute în urma determinărilor practice, rezultă că, cea mai bună intensitate și cea mai mare putere de colorare a pigmentilor termorezistenți se obține la o granulație sub 20 μ m respectiv la un diametru mediu al particulelor de pigmenti cuprins între 2+5 μ m.

7.1.4. Concluzii

Din studiul structurii cristaline a pigmentilor cercetați conform tabelului 54 observăm că în structura pigmentilor cercetați, coexistă structuri de spinel, zircon, casiterit, rutil, sfen, granat sau fenacit, alături de oxizi liberi adăugați în exces sau soluții solide. Astfel, prin modificarea proporțiilor de materii prime, respectiv a compoziției oxidice se pot obține o mare varietate de nuanțe a pigmentilor în concordanță cu cerințele pieței.

O mare varietate de culori și nuanțe se pot obține de asemenea și prin utilizarea în amestec a doi sau mai mulți pigmenti, cu același tip de structură cristalină. Pot fi obținute astfel culori care nu pot fi realizate cu un singur tip de pigment. Spre exemplu, prin utilizarea în amestec în proporție de 1+3 a unui pigment galben 811 respectiv bleu 521, ambii având structură de zircon, se obține o culoare vernil deschis deosebit de plăcută și frecvent cerută pe piață.

Din studiul pigmentului roșu 404, rezultă că, culoarea roșie se datorează prezenței unei singure faze și anume soluția solidă de cristale de sulfoseleniură de cadmiu. Acest fapt explică și labilitatea termorezistenței acestui tip de pigmenti care, peste 800°C se descompun în matricile vitroase pe care le colorează. Utilizarea acestor pigmenti la temperaturi peste 800°C poate fi realizată numai în condițiile în care granulele de pigment roșu se acoperă uniform și complet cu o peliculă fină de ZrSiO₄. Aceasta împiedică pătrunderea

oxigenului sau a topiturii la granula de pigment. În aceste condiții, pigmentii pe bază de sulfoseleniură de cadmiu pot fi utilizați până la temperaturi de 1200°C însă culoarea lor vie se estompează.

Culoarea, nuanțele, precum și puterea de colorare a pigmentilor termorezistenți, în afară de structură, depind într-o foarte mare măsură și de dimensiunea și distribuția granulometrică respectiv finețea de măcinare a acestora. Astfel, pentru pigmentii studiați, cea mai bună putere de colorare s-a obținut la o finețe de măcinare sub 20μm și un diametru mediu al particulelor de pigment cuprins între 2+5μm.

7.2. Cercetări privind obținerea unor pigmenti termorezistenți în sistemul ZnO-Al₂O₃ cu adaus de diverși cromofori destinați colorării emailurilor [161].

7.2.1. Considerații teoretice

Utilizarea pigmentilor spinelici, în special cei pe bază de spinel de zinc și de magneziu, este larg răspândită în industria emailurilor. Culorile acestor pigmenti sunt foarte variate, în funcție de cromoforii incluși în rețeaua cristalină a acestora.

Sinteza pigmentilor spinelici se realizează de obicei prin calcinarea amestecului de oxizi sau hidroxizi la temperaturi între 1200÷1400°C. În scopul reducerii temperaturii de sinteză și a creșterii gradului de transformare a reactanților se folosesc cei doi oxizi (MeO și Al₂O₃) cu granulometrie foarte fină și se utilizează forme reactive de alumină (gama, eta).

Un spor de reactivitate a amestecului de materii prime se obține în cazul coprecipitării hidroxizilor, de exemplu MgO(OH)₂ și Al(OH)₃ sau în cazul coprecipitării oxalaților. În toate aceste procedee temperatura necesară atingerii unui grad de transformare ridicat este peste 1000°C, cu durate mari de calcinare la aceste temperaturi (1÷6 ore).

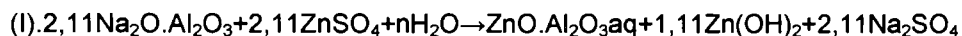
Scopul prezentei lucrări l-a constituit sinteza unor pigmenti spinelici, pe bază de spinel de zinc, la temperaturi cât mai joase având ca destinație colorarea emailurilor de menaj la măcinare. În acest scop s-a pornit de la reacția

de precipitare care are loc la aducerea în contact a unei soluții de aluminat de sodiu cu soluția unei sări de zinc.

7.2.2 Partea experimentală

Materiile prime utilizate în vederea obținerii spinelului au fost sulfatul de zinc, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, produs de "Reactivul" București și soluția de aluminat de sodiu care constituie produsul intermediar de la obținerea Al_2O_3 la "Alor" S.A. Oradea. Soluția de aluminat de sodiu a avut următoarele caracteristici: Na_2O – 166,2 g/l, Al_2O_3 – 129,4 g/l, ceea ce înseamnă raport molar $Na_2O/Al_2O_3=2,11:1$

Materiile s-au dozat, într-o primă variantă, conform următoarei stoechiometriei:



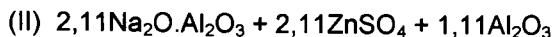
Menționăm că deocamdată prin stoechiometria $ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot aq$ se sugerează doar raportul molar al celor doi oxizi, fără a avea suficiente date pentru a putea afirma cu certitudine dacă este vorba de hidroaluminat de zinc sau este vorba doar de un coprecipitat de $Zn(OH)_2$ și $Al(OH)_3$.

Sulfatul de zinc s-a dozat sub formă de soluție de concentrație 10%, iar cantitatea de sulfat de zinc s-a dozat astfel încât să asigure transformarea întregii cantități de oxid de sodiu din aluminat sub formă de sulfat de sodiu, pentru a evita menținerea unei părți de Al_2O_3 în soluție sub formă de aluminat de sodiu.

Soluția de aluminat de zinc s-a adăugat peste soluția de aluminat de sodiu, sub agitare continuă, reacția de precipitare având loc practic instantaneu. Cele două soluții au fost încălzite în prealabil la $50-60^\circ C$, iar suspensia rezultată s-a încălzit până la fierbere și s-a menținut 30 minute, după care s-a trecut la separarea precipitatului prin filtrare sub vid și spălare de trei ori cu apă caldă. Precipitatul obținut s-a supus uscării la $105^\circ C$, până la masă constantă, după care s-a trecut la tratamente termice la diferite temperaturi, urmate de analiza fazală prin difracție RX, precum și la analiza derivatografică, în vederea urmăririi procesului de formare a spinelului.

Într-o etapă ulterioară s-a trecut la utilizarea acestui precipitat pentru obținerea unor pigmenți spinelici în care oxizii cromofori au fost Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO în proporții variabile.

În această etapă s-a utilizat și un precipitat cu raport molar $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$, obținut prin adaus de alumina calcinată ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) conform următoarei stoechiometrii:



Alumina calcinată s-a adăugat în prealabil la soluția de sulfat de zinc, iar suspensia rezultată s-a adăugat treptat și sub agitare continuă la soluția de aluminat de sodiu. În continuare s-a lucrat la fel ca și în varianta (I).

Compoziția probelor destinate obținerii pigmenților spinelici este prezentată în tabelul 77.

Tabelul 77

Nr. pigment	Raport molar		Cr_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CoO %	Pigmenți obținuți la 1000°C		
	ZnO	Al_2O_3				Culoare	$\lambda_d(\text{nm})$	L(%)
I.0	2,11	1	4	-	-	Roz	-	-
I.1	2,11	1	4	2	-	bej-pal	582	72
I.2	2,11	1	4	4	-	Bej-marونی	582	67
I.3	2,11	1	4	6	-	Marونی-deschis	-	-
I.4	2,11	1	4	8	-	Marونی	-	-
I.5	2,11	1	4	-	2	Turcoaz-deschis	494	61,5
I.6	2,11	1	4	-	4	Turcoaz-închis	496	58
I.7	2,11	1	4	-	6	Vernil-deschis	-	-
I.8	2,11	1	4	-	8	Vernil-închis	499	46
II.1	1	1	4	2	-	Bej	583	60
II.2	1	1	4	4	-	Bej-închis	584	56
II.3	1	1	4	6	-	Marونی	-	-
II.4	1	1	4	8	-	Marونی-închis	-	-
II.5	1	1	4	-	2	Bleu	480	61,5
II.6	1	1	4	-	4	Bleu-verzui	485	58
II.7	1	1	4	-	6	Vernil-albăstrui	487	54
II.8	1	1	4	-	8	Verde-albăstrui	-	-

Oxizii cromofori (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 și CoO) s-au adăugat la precipitatele obținute conform variantei I, respectiv II sub formă de soluții ale următoarelor săruri: bicromat de amoniu, sulfat feros, respectiv acetat de cobalt. Omogenizarea s-a făcut manual, urmată de uscare și ardere în vrac, în creuzete

de porțelan, la temperatura de 1000°C, cu palier de 30 minute. După spălare, uscare și măcinare, pigmentii rezultați au fost supuși studiului colorimetric.

7.2.3 Rezultate și discuții

Spectrele de difracție RX ale precipitatului preparat conform variantei I, după calcinarea timp de 30 minute, la diverse temperaturi sunt prezentate în figura 66.

Se observă că în urma calcinării la 500°C singura fază pusă în evidență prin difracție RX este ZnO. În proba calcinată la 700 °C alături de ZnO este semnalat și spinelul, dar foarte slab cristalizat, ceea ce se recunoaște prin lățimea pronunțată a picurilor.

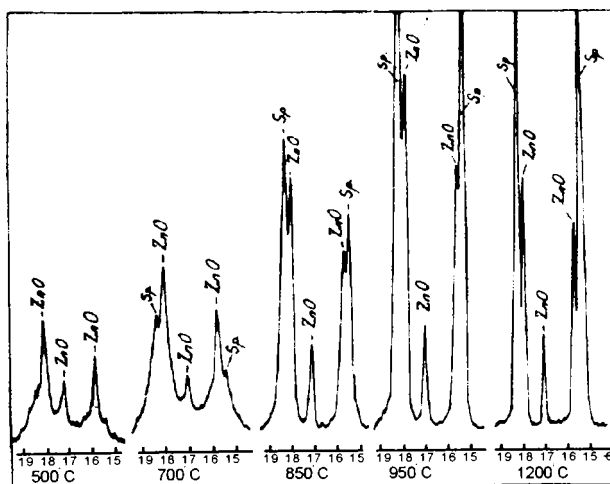


Fig.66 - Spectrele de difracție RX ale probei I calcinată la diferite temperaturi

Se observă că în urma calcinării la 500°C singura fază pusă în evidență prin difracție RX este ZnO. În proba calcinată la 700 °C alături de ZnO este semnalat și spinelul, dar foarte slab cristalizat, ceea ce se recunoaște prin lățimea pronunțată a picurilor.

În proba calcinată la 850°C cantitatea de spinel crește și totodată se îngustează picurile de difracție dovedind o sporire a cristalinității. În proba

calcinată la 950°C intensitatea maximelor de difracție ale spinelului crește foarte mult, dovedind o ordonare avansată a rețelei cristaline, iar prin ridicarea în continuare a temperaturii la 1200°C spectrul de difracție rămâne aproape identic cu cel al probei calcinate la 950°C . De remarcat este faptul că intensitatea maximelor de difracție caracteristice pentru ZnO crește continuu de la 500°C și până la 950°C ceea ce ne permite să avansăm ipoteza că spinelul nu se formează pe seama ZnO anterior format hidroxidului de zinc deoarece aceasta ar presupune scăderea cantității de ZnO (deci și a maximelor de difracție corespunzătoare acestuia) odată cu creșterea cantității de spinel. Foarte probabilă este formarea spinelului direct din precipitatul rezultat conform reacției I, iar oxidul de zinc prezent în probe este doar cel rezultat din excesul $\text{ZnO}(\text{OH})_2$, conform reacției I. Trebuie precizat că pe spectrele de difracție RX nu sunt semnalate maxime ale vreunui hidroxid, oxihidroxid sau oxid de aluminiu format în cursul procesului de calcinare.

Comportarea în cursul procesului de calcinare a precipitatului obținut conform variantei I a fost studiată și prin analiza derivatografică (fig.67)

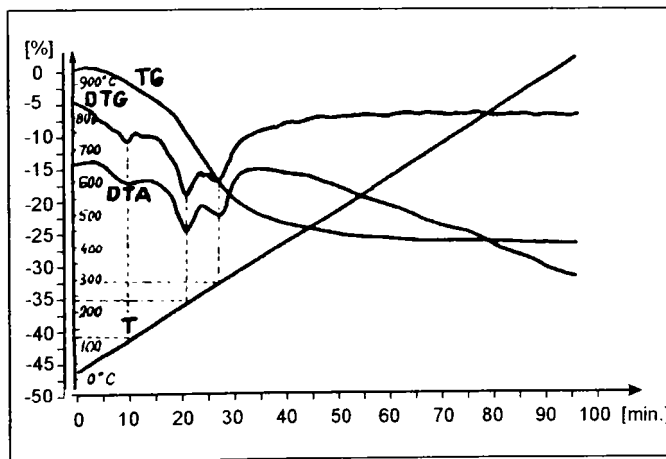


Fig. 67 Derivatograma probei I.

Pe lângă pierderea la calcinare, de 26,4%, din derivatogramă se mai poate constata că pe curba ATD apar trei efecte endoterme, însoțite de pierdere

de masă (curba DTG). Primul efect endoterm, între 100-150°C îl atribuim îndepărtării apei gelice din precipitat. Al doilea efect endoterm, cel de la aproximativ 230°C, ar putea fi atribuit descompunerii $Zn(OH)_2$ aflat în exces în precipitat. În privința efectului endoterm de la 290°C putem spune doar că este puțin probabil să aparțină unei probe de $Al(OH)_3$ întrucât se găsește la temperatură joasă. Dacă prezența unui aluminat de zinc este greu de admis, atunci rămâne ipoteza unui coprecipitat al celor doi hidroxizi, cu o comportare aparte, care prin dezhidratare formează o fază amorfă și deci nedecelabilă pe spectrele de difracție RX.

Din această fază se formează spinelul de zinc, procesul începând în jurul temperaturii de 700°C și fiind practic încheiat la temperatura de 950°C, când spinelul este bine cristalizat și se află alături de ZnO provenit din excesul impus prin dozarea reactivilor, cerută la rândul ei de compoziția aluminatului de sodiu de proveniență industrială.

Esențial este faptul că metoda utilizată permite obținerea spinelului la temperaturi mult mai joase decât alte metode cunoscute. Faptul că alături de spinel se regăsește ZnO în exces nu deranjează de loc în cazul utilizării produsului pentru obținerea unor pigmenți. Raportul dintre ZnO și Al_2O_3 în produsul obținut este impus de compoziția aluminatului de sodiu utilizat. Acest raport poate fi însă modificat prin adaus artificial de Al_2O_3 (alumină calcinată) în etapa de dozare (varianta II), cu mențiunea însă că acest Al_2O_3 nu mai păstrează avantajul reactivității ridicate pe care îl are oxidul de aluminiu provenit din aluminat.

Totuși, chiar și în cazul adaosului de alumină calcinată există un oarecare avantaj asigurat de omogenitatea avansată a amestecului (suprafața mare de contact dintre reactanți) determinată de faptul că reacția de precipitare se produce în prezența aluminei calcinate aflate în suspensie.

Rezultatele obținute în etapa de sinteză a unor pigmenți spinelici utilizând cele două variante ale metodei descrise sunt prezentate în tabelul 77.

Caracterizarea colorimetrică a pigmenților obținuți s-a făcut prin construirea curbelor de reflexie difuză, utilizând un spectrofotometru SPECOL

10. În figurile 68 și 69 sunt prezentate curbele de reflexie pentru unii dintre pigmentii obținuți.

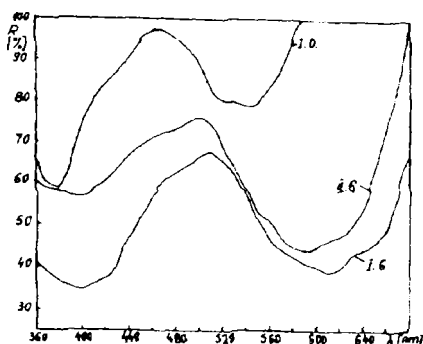


Fig.68 Curbele de reflexie difuză ale pigmentilor I.0, I.6 și II.6

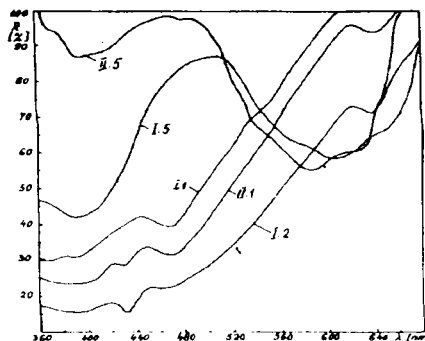


Fig. 69 Curbele de reflexie difuză ale pigmentilor I.1, I.2, I.5, II.1 și II.5

Pigmentul I.0, care conține doar Cr_2O_3 ca oxid cromofor, are culoare roz. Curba de reflexie a acestui pigment prezintă cele două maxime de absorbție de la 380 nm și respectiv 540 nm specifice ionului Cr^{3+} hexacoordinat.

Pigmenții I.1, I.2 și I.3 și I.4, care conțin alături de Cr_2O_3 și oxid de fier, au culori ce variază de la bej-pal până la maroniu odată cu creșterea conținutului de oxid de fier.

Pigmenții I.5, I.6, I.7, și I.8, care conțin alături de Cr_2O_3 și CoO au culori ce variază de la turcoaz deschis până la vernil închis odată cu creșterea conținutului de oxid de cobalt.

Pigmenții II.1, II.2, II.3 și II.4 au culori asemănătoare cu pigmentii similari din seria I, dar de nuanțe sensibil mai închise.

Pigmenții II.5, II.6, II.7 și II.8 au culori caracterizate prin nuanțe mai albastrii decât pigmentii similari din seria I.

Curbele de reflexie ale pigmentilor cu doi cromofori fac dificilă aprecierea stării în care se găsește fiecare ion cromofor în rețeaua cristalină, dar în cazul pigmentilor similari din cele două serii permit observarea sensului în care se deplasează maximele de absorbție, care la rândul lor hotărăsc culoarea fiecărui pigment.

Finete de măcinare 0,5+1°B

Barbotinele astfel obținute au fost aplicate pe plăcuțe din tablă grunduită în prealabil și arse la 810°C timp de 3 minute. Toți pigmentii exceptând primii doi (I.0-roz și I.1-bej-pal) au dat rezultate bune, obținându-se culori pastel foarte frumoase.

În esență, rezultatele obținute privind sinteza acestor pigmenti dovedesc că metoda utilizată permite obținerea unei game largi de culori în funcție de cromoforii utilizați, în condiții termice foarte avantajoase.

7.2.4. Concluzii

- Prin aducerea în contact a unei soluții de aluminat de sodiu cu soluția unei sări de zinc se obține un precipitat care prin calcinare la temperatura de 950°C asigură obținerea spinelului de zinc, în amestec cu ZnO în exces.
- Metoda descrisă permite obținerea unor pigmenti spinelici, pe bază de $ZnO \cdot Al_2O_3$, de culori variate în funcție de cromoforii utilizați. Pigmentii obținuți se caracterizează prin temperatura de sinteză relativ redusă, măcinare foarte ușoară și granulometrie fină.
- Această metodă permite obținerea unor pigmenti utilizați cu succes la obținerea unor frumoase culori pastel, prin colorarea la măcinare a unor frite pentru emailuri semiopace și opace.

7.3. Cercetări privind stabilizarea pigmentilor de sulfoseleniură de cadmiu [162]

7.3.1. Considerații teoretice

Dintre culorile cele mai frecvent întâlnite în cadrul emailurilor colorate, sunt cele pe bază de S-Se-Cd, respectiv culorile de la corai, roșu, roșu-închis, vișiniu. Pentru obținerea acestor culori se folosesc pigmenti din sistemul S-Se-Cd care se introduc în proporții bine definite în frite adecvate acestor pigmenti. Având în vedere faptul că pigmentii din sistemul S-Se-Cd, sunt pigmenti cu structuri cristaline foarte labile, cu rezistențe la agenți fizici foarte reduse, s-a abordat o cercetare privind stabilizarea acestor pigmenti în vederea ridicării rezistenței lor la agenții fizico-chimici care intervin în procesul de colorare a emailurilor, precum și obținerea unor culori mai vii și strălucitoare.

Pigmenții pe bază de sulfoseleniură de cadmiu sunt soluții solide de cristale mixte de CdS și CdSe, obținute prin substituția izomorfă a CdS, cu formula $CdS_{1-x}Se_x$.

Sulfura de cadmiu și seleniura de cadmiu au aceeași structură și anume: forma β -cubică de tip sferlit, mai stabilă la temperaturi mai joase și forma α -hexagonală de tip wurtzit, mai stabilă la temperaturi ridicate. Conform datelor din literatura de specialitate [158÷160], tabelul 78, rezultă că, datorită diferenței mici dintre mărimea particulelor de S și Se, care se înlocuiesc reciproc, precum și datorită polarității legăturilor dintre CdS-Cd-Se, care este practic aceeași-legăturile având o ionicitate de cca. 60% sunt îndeplinite condițiile cristalochimice impuse acestei substituții izomorfe.

Sulfoseleniurile de cadmiu au proprietăți fizice (ex. Cromatica) care variază continuu, paralel cu schimbarea compoziției chimice (raportul S/Se), conform tabelului 79.

Pigmenții din sistemul S-Se-Cd sunt destinați colorării emailurilor de acoperire și a glazurilor ceramice ușor fuzibile într-o paletă largă de culori, de la roșu+vișiniu. (tabelul 79) În acest scop, se cere ca acești pigmenti să prezinte o stabilitate termică și chimică ridicată la acțiunea topiturilor silicatic.

Tabelul 78.

Rază [Å]	Elemente		
	Cd	S	Se
Covalentă	1,48	1,02	1,16
Atomică	1,54	1,27	1,40
Ionică	0,97	1,84	1,98

Tabelul 79.

Compus	Culoare
CdS	Galben
CdS _{0,90} Se _{0,10}	Galben-portocaliu-deschis
CdS _{0,85} Se _{0,15}	Galben-portocaliu-închis
CdS _{0,80} Se _{0,20}	Roșu-portocaliu deschis
CdS _{0,75} Se _{0,25}	Roșu
CdS _{0,70} Se _{0,30}	Vișiniu
CdS _{0,65} Se _{0,35}	Vișiniu-închis
CdSe	Brun- închis

Din punct de vedere al stabilității termice, pigmentii pe bază de S–Se–Cd, nu corespund condițiilor tehnologice de ardere a emailurilor refractare și a glazurilor ceramice ușor fuzibile (850+900°C). Astfel, între 800 și 850°C are loc oxidarea sulfoseleniurii de cadmiu cu formare de sulfati, seleniți și seleniați de cadmiu, iar peste temperatura de 850°C are loc o descompunere a produșilor de oxidare în CdO și parțial în Se metalic.

Prezenta lucrare își propune stabilizarea pigmentilor într-o peliculă de sticlă.

7.3.2. Partea experimentală

Procedeeul experimental de stabilizare termică a pigmentilor pe bază de S–Se–Cd constă în obținerea unor concentrate de pigmenti cu frite ceramice ușor fuzibile de diferite compoziții prin sinterizare în anumite condiții de timp și temperatură.

În acest sens, s-a sintetizat un pigment roșu pe bază de sulfoseleniură de cadmiu, obținut prin calcinarea unui amestec de CdCO_3 , S și Se metalic, la o temperatură de 550°C și un palier de 2 ore.

Pentru stabilizarea pigmentului s-au utilizat 4 frite ceramice ușor fuzibile, a căror compoziție oxidică este indicată în tabelul 80

Tabelul 80.

Oxizi	Compoziție oxidică [%]			
	F1	F2	F3	F4
SiO_2	35	40	30	40
Al_2O_3	3,9	10,8	7,58	5,8
B_2O_3	13	30	41	21
PbO	30	-	-	-
CaO	2,70	5	3,87	-
Na_2O	8,68	9,65	17,55	17
MgO	-	4,55	-	-
K_2O	2	-	-	-
ZnO	4,43	-	-	8,2
ZrO_2	1,1	-	-	-
Na_3AlF_6	-	-	-	8
Na_2SiF_6	-	4	-	-
Total	100	100	100	100

Materiile prime pentru fritele ceramice a căror compoziție oxidică este redată în tabelul 80, după ce au fost omogenizate au fost topite într-un cuptor rotativ de laborator de capacitate 10kg, la o temperatură de 1700°C cu un palier de 30 minute. După topire, ele au fost frite între-un curent de apă rece curgătoare, după care au fost supuse uscării. Fiecare din cele patru frite s-au măcinat apoi umed în mori cu bile de porțelan cu diferite proporții de pigment (15, 30 respectiv 50%) până la o dimensiune a particulelor de aproximativ $15\text{-}20\mu\text{m}$. După uscarea amestecului omogen, acesta a fost supus unei operații de ardere (sinterizare) la temperatura de 950°C timp de 15 minute, când, datorită apariției fazei lichide (topiturii) s-a obținut un sinter (concentrat) de pigment intens colorat în roșu.

Concentratul de pigment astfel obținut s-a măcinat umed în mori cu bile din porțelan până la o dimensiune a granulelor sub 20 μ m, s-a uscat și s-a dezintegrat.

Pigmentul sau mai bine zis concentratul de pigment astfel stabilizat s-a utilizat în proporție de 3% (conținutul efectiv de pigment) pentru obținerea unui email roșu ars la temperatura de 850 $^{\circ}$ C timp de 5 minute. De asemenea, pigmentul stabilizat a mai fost testat într-o glazură ceramică roșie unde a fost utilizat în proporție de 10% (conținut efectiv de pigment) și arsă la 950 $^{\circ}$ C timp de 15 minute.

7.3.3. Rezultate și discuții

În urma testării concentratelor de pigmenți la colorarea emailului și a glazurii ceramice, cele mai concludente rezultate s-au obținut cu concentratul stabilizat la o proporție de pigment de 30% și 70% frită la temperatura de sinterizare de 950 $^{\circ}$ C, timp de 15 minute.

În figurile 71÷75 sunt prezentate difractogramele acestor concentrate de pigmenți stabiliți. În figura 71 este redată difractograma pigmentului nestabilizat.

Din examinarea difractogramelor rezultă că cele mai adecvate compoziții de frite pentru stabilizare sunt cele corespunzătoare fritelor F1 și F2, unde există cea mai redusă proporție de fază cristalină justificată de suprafața foarte mică a picurilor de (S, Se)Cd.

În acest caz, aproape întreaga masă de particule de pigmenți a fost practic "învelită" cu un strat protector (peliculă) de topitură.

În realitate, din compararea vizuală a probelor după ardere cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul fritei F2.

Contrar concluziilor desprinse în urma interpretării difractogramelor, cel mai necorespunzător efect cromatic a fost obținut cu frita F1, când, atât în cazul emailului cât și a glazurii, s-a obținut o nuanță de roșu murdar.

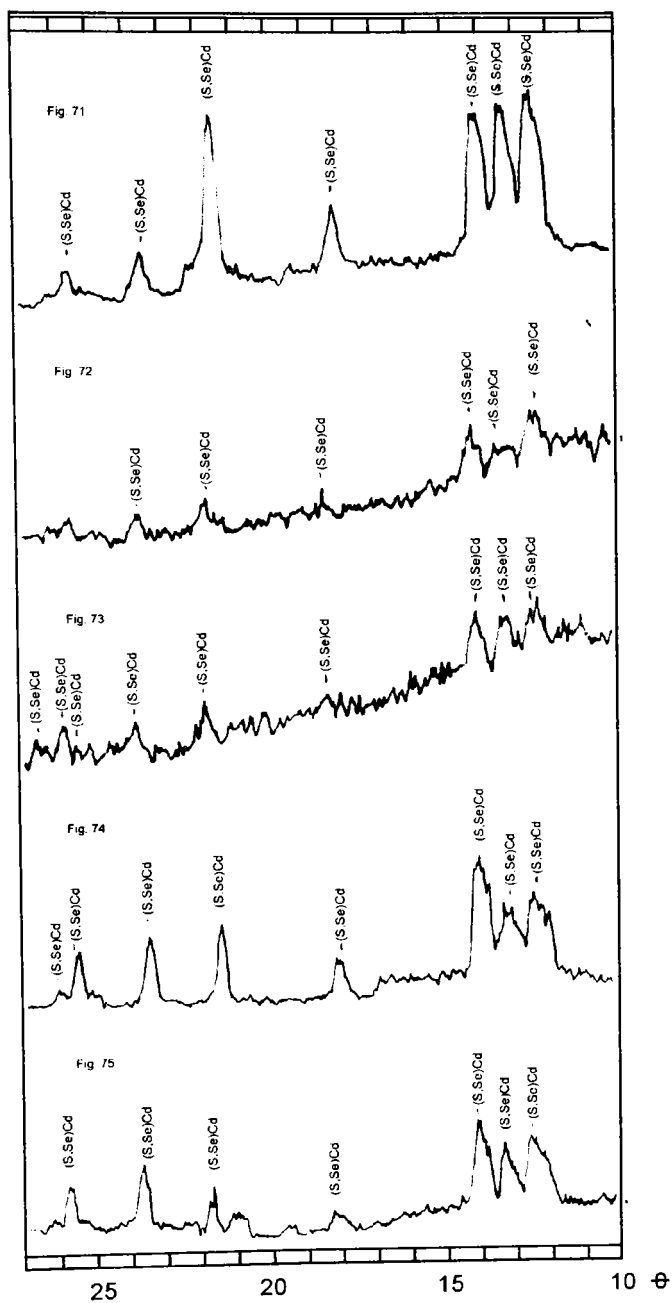


Fig. 71+75 Difractogramele concentratelor de pigmenți stabilizați

Acest lucru se explică prin compoziția chimică a fritei F1, care are un conținut ridicat de PbO și alcalii, care alături de sensibilitatea sensibil mai scăzută a aceste frite în raport cu celelalte permit descompunerea pigmentului de către topitura de glazură ceramică sau email.

7.3.4. Concluzii:

* Cele mai bune condiții pentru stabilizarea pigmentilor pe bază de S-Se-Cd s-au realizat prin sinterizarea concentratelor de pigmenți la temperatura de 950°C, timp de 15 minute, cu o concentrație de 30%.

* Fritele destinate stabilizării prin sinterizare prealabilă a pigmentilor pe bază de S-Se-Cd trebuie să aibă un conținut cât mai redus de compuși alcalini și oxizi de plumb.

7.4. Cercetări asupra obținerii unor coloranți pentru decorare ușor fuzibili [163]

7.4.1. Considerații teoretice

După cum se cunoaște din literatura de specialitate [183+185] și din practica industrială pentru decorarea emailurilor, obiectelor ceramice și a sticlelor în special a celor de geam securizat se folosesc coloranți ceramici ușor fuzibili.

Aplicarea acestora pe produse se face sub formă de paste serigrafice, prin pensulare, sitografere, pulverizare sau sub formă de decalcomanii.

Pastele serigrafice se obțin prin amestecarea pudrei de colorant ușor fuzibil cu un mediu uleios când rezultă un fluid vâcos, într-o gamă cromatică largă și care poate fi aplicat pe produse prin tehnicile mai sus menționate [164]. Mediul fluid uleios trebuie să îndeplinească anumite caracteristici calitative după cum urmează: să ardă fără cenușă, să fie compatibil cu pudra de colorant, să aibă o siccativitate optimă astfel ca să asigure imprimarea prin sită fără a se usca și înfunda ochiurile sitei, paralel cu o uscare rapidă după imprimare să asigure

pastei o bună plasticitate și o întindere în strat uniform pe suprafața produselor și nu în ultimul rând să nu fie toxic.

Pudra de colorant are la bază doi componenți:

- fritele ușor fuzibile, în proporție de 80-90%
- pigmentii termorezistenți (agenții cromofori), în proporție de 10-20%

Așa după cum se cunoaște, pigmentii termorezistenți sunt agenți cromofori obținuți prin calcinarea la temperaturi de 800÷1300°C, a unor amestecuri omogene de diverși oxizi tranziționali sau a sărurilor lor de cele mai multe ori în prezența unor mineralizatori. În urma procesului de calcinare rezultă o serie de compuși cristalini cromofori și deosebit de stabili chimic și termic. Procesele de sinteză între componenții constituenți sunt de fapt, reacții în fază solidă conduse în mod constant și reproductibil.

Fritele ușor fuzibile sunt sticle silico-boro-plumbice, cu adausuri de compuși alcalini și alcalino-pământoși. Datorită proporției ridicate în compoziția coloranților ele au rolul determinant asupra caracteristicilor calitative ale coloranților.

Rolul fritelor din componența coloranților este acela de a constitui mediul de dispersie pentru agenții cromofori și de a fixa colorantul pe suprafața emailului, glazurii sau a sticlei, în procesul de ardere a pastei serigrafice. În timpul procesului de ardere a coloranților, faza lichidă, respectiv topitura de frită, favorizează dezvoltarea unei culori clare, luminoase, intense și stabile în funcție de natura pigmentului utilizat ca și agent cromofor.

Pentru asigurarea unui nivel calitativ corespunzător coloranților aplicați pe email, glazuri ceramice sau sticlă trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- temperaturile de topire ale fritelor trebuie să fie inferioare temperaturilor de înmuiere ale glazurii, emailului sau sticlei
- să aibă o structură omogenă, fără impurități sau materii prime netopite
- să aibă un coeficient de dilatare corelat cu coeficientul de dilatare al suportului pe care se aplică. Întrucât rezistența la compresiune a fritelor este mai mare ca rezistența la tracțiune, coeficientul de dilatare este bine să fie mai mic sau egal cu cel al suportului

- să fie ușor compatibile cu agenții cromofori, pigmentii precum și cu suportul pe care se aplică
- la topire să prezinte o tensiune superficială corespunzătoare și o vâscozitate adecvată, care să permită o bună întindere pe suprafața suportului în procesul de ardere.

Caracteristicile calitative ale fritelor sunt determinate de natura lor chimică și de tehnologia de fabricație.

În compoziția fritelor destinate coloranților pentru glazuri, email sau sticlă, intră o serie de oxizi metalici care intervin și influențează în mod diferit caracteristicile lor calitative.

Astfel, vâscozitatea topiturilor de frită variază în funcție de natura oxizilor:

- SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 măresc vâscozitatea sticlei topite
- PbO , Li_2O , K_2O , Na_2O , BaO micșorează vâscozitatea
- B_2O_3 la temperaturi scăzute în proporție de sub 15% mărește vâscozitatea, peste 15% scade vâscozitatea topiturii

- greutatea specifică a fritelor este influențată de compoziția oxidică în sensul creșterii ei în următoarea ordine: $\text{B}_2\text{O}_3 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Li}_2\text{O} < \text{SiO}_2 < \text{MgO} < \text{K}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{BeO} < \text{TiO}_2 < \text{CaO} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{ZnO} < \text{CdO} < \text{PbO} < \text{Bi}_2\text{O}_3$.

- rezistența la tracțiune a fritelor este influențată în sens pozitiv de CaO și B_2O_3 și în măsură mai redusă de PbO și Al_2O_3 .

- rezistența la compresiune este influențată în ordine descrescătoare de următorii oxizii: $\text{SiO}_2 > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{B}_2\text{O}_3 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{BaO} > \text{Na}_2\text{O} > \text{PbO} > \text{CaO}$.

- duritatea fritelor crește în prezența MgO , ZnO , BaO și este micșorată simțitor de Na_2O . Prezența B_2O_3 până la 11-13% în compoziția fritelor mărește duritatea acestora, iar peste acest procentaj o micșorează.

- coeficientul de dilatare al fritelor este direct proporțional cu coeficientul de dilatare al oxizilor din compoziția fritelor.

- rezistența la șoc termic este invers proporțională cu coeficientul de dilatare. SiO_2 și B_2O_3 determină mărirea rezistenței la șoc termic, iar alcaliile scăderea acesteia.

- rezistența la hidroliză crește prin înlocuirea alcaliilor cu B_2O_3 , prin adausul de TiO_2 și într-o măsură mai mică PbO și BaO .

- rezistența la acțiunea acizilor crește prin ridicarea conținutului de SiO_2 , ZrO_2 , BeO , BaO , MgO , TiO_2 . Solubilizarea plumbului din fritele silico-plumbo-borice la atacul cu alcalii este influențată de raportul SiO_2/PbO . Cu cât valoarea raportului crește, solubilitatea plumbului din frite este mai redusă. Prezența B_2O_3 influențează în sensul creșterii solubilității plumbului, Al_2O_3 și SiO_2 duc la scăderea solubilității. În timp ce Na_2O și K_2O determină creșterea solubilității plumbului, TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , BaO , CaO reduc solubilitatea plumbului.

Din datele din literatura de specialitate, se știe că sistemele binare borato-alcaline și borato-plumbice sunt utilizate în tehnica glazurării și emailării. Aceasta se datorează fuzibilității ridicate a tuturor compușilor din aceste sisteme și a unor eutectice ce coboară sub $700^\circ C$.

Proprietățile fondate ale B_2O_3 remarcate în sistemele binare se păstrează și își găsesc valorificarea practică din cadrul unor sisteme ternare și quaternare, care stau la baza fabricării sticlelor ușor fuzibile.

Având în vedere faptul că fritele ușor fuzibile intră într-o proporție ridicată în componența coloranților utilizați la obținerea pastelor pentru decorarea emailurilor, glazurilor ceramice și sticlei, studiile de față cercetează obținerea unor frite ușor fuzibile care să asigure cele mai bune caracteristici, ale pastelor de decorare într-un domeniu de temperaturi cuprins între $550+800^\circ C$.

7.4.2. Partea experimentală

Cercetările efectuate au condus la elaborarea unor frite ușor fuzibile destinate obținerii unor coloranți cu temperaturi scăzute de adere ($550+750^\circ C$) destinați în special decorării și inscripționării geamurilor securizate, dar și obiectelor din sticlă, tablă emailată și a celor din ceramică glazurată.

Pentru realizarea gamei cromatice adecvate a acestor coloranți s-au utilizat ca și cromofori o serie de pigmenti a căror structură, compoziție chimică și culoare sunt redată în tabelul 81.

Tabelul 81

Nr. crt.	Cod	Culoare	Compoziția chimică	Tipul de structură
0	1	2	3	4
1	507	Albastru	CoAl_2O_4	Spinel
2	607	Verde	CoCr_2O_4	Spinel
3	504	Verde-albastru	$\text{Co(AlCr)}_2\text{O}_4$	Spinel
4	202	Maro	$(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	Spinel
5	216	Maro	$\text{Fe(Fe,Cr)}_2\text{O}_4$	Spinel
6	903	Negru	$(\text{Fe,Co})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	Spinel
7	911	Negru	$\text{Fe(Fe,Mn)}_2\text{O}_4$	Spinel
8	304	Roz	$\text{Zn(Al,Cr)}_2\text{O}_4$	Spinel
9	813	Galben	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	Pirocolor
10	510	Albastru	Co_2SiO_4	Olivină
11	611	Verde	$3\text{CaOCr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$	Granat
12	521	Bleu	ZrSiO_4	Zircon
13	811	Galben	$(\text{Zr,Pr})\text{SiO}_4$	Zircon
14	815	Roz	$(\text{Zr,Fe})\text{SiO}_4$	Zircon
15	820	Galben	$(\text{Zr,V})\text{O}_2$	Badeleit
16	305	Roz	$(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$	Corindon
17	306	Roz	$(\text{Al,Mn})_2\text{O}_3$	Hematit
18	206	Ocru	$(\text{Sb,Cr,Ti})\text{O}_2$	Rutil
19	312	Roz	$(\text{Sn,Cr})\text{O}_2$	Casiterit
20	311	Roz	$\text{CaOSnO}_2\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$	Sfen
21	404	Roșu	$\text{CdS}\cdot\text{CdSe}$	Soluții solide

În problema fritelor ușor fuzibile care fac obiectul acestei etape, au fost abordate două aspecte:

- Elaborarea unor frite transparente, având la bază sistemul chimic polinar: $(\text{Na;K})_2\text{O} - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ - exemplu F 1750 și F 1730
- Elaborarea unor frite de culoare albă, respectiv neagră, pe structura sistemului chimic polinar de mai sus, în compoziția cărora au fost introduși și alți componenți, așa ziși ioni comuni cu cei din compoziția agenților cromofori (exemplu: fritele F 1770 și F 1780). Compoziția chimică a acestor frite este redată în tabelul 82.

Tabelul 82

Nr. Crt.	Compoziția oxidică [%]	Denumire frite			
		F 1730	F 1750	F 1770	F 1780
1	SiO ₂	32,50	20,48	20,22	19,53
2	B ₂ O ₃	8,92	13,07	12,65	12,33
3	PbO	51,0	53,92	46,06	48,15
4	Na ₂ O	7,58	-	-	-
5	K ₂ O ₃	-	1,54	1,30	1,42
6	CdO	-	5,46	3,00	3,35
7	Cr ₂ O ₃	-	-	2,47	
8	Fe ₂ O ₃	-	-	2,47	
9	MnO	-	-	3,26	
10	CoO	-	-	3,03	
11	TiO ₂	-	2,25	2,22	12,21
12	SnO ₂	-	-		
13	ZrO ₂	-	-		
14	Na ₂ SiF ₆	-	2,73	2,77	2,47
15	ZnO	-	0,55	0,55	0,54
14	Total	100	100	100	100

În compoziția acestor frite, ionii comuni au un rol de stimulare a anumitor caracteristici calitative (de exemplu cromatice, de fuzibilitate, tensiune superficială etc.) Astfel, au fost adăugați:

- compuși ai cadmiului, care stimulează pe lângă celelalte caracteristici cromatica pigmentilor roșii și galbeni

- compuși ai fierului, cromului, cobaltului, manganului, care stimulează cromatica pigmentilor albaștri, verzi, maro, negri.

- compuși ai staniului, zirconului și titanului pentru stimularea gradului de opacizare și respectiv a culorii albe.

Fritele realizate, au fost studiate prin determinarea domeniului de topire, coeficientului de dilatare, a compatibilității lor cu agenții cromofori și a comportării lor în procesul de aplicare și ardere pe suportul din sticlă, geam securizat, email și glazuri ceramice.

7.4.3. Rezultate și discuții

Domeniul de topire a fritelor a fost determinat la microscopul optic cu masă încălzitoare Leitz-Wetzler.

Coeficientul de dilatare a fost determinat în funcție de compoziția oxidică a fritelor și raportul optim agent cromofor-frită prin elaborarea unor compoziții de coloranți cu proporții crescânde de agenți cromofori studiați.

Coloranții realizați cu aceste frite au fost studiați și din punct de vedere tehnologic, respectiv comportarea la aplicare, arderea pe sticlă, geam securizat, email, glazuri ceramice și studierea comparativă a probelor după ardere prin examinare vizuală.

Domeniul de topire al fritelor este prezentat în tabelul 83

Tabelul 83.

Nr. crt.	Frita		Domeniul de topire		
			Temperatura de înmuiere [°C]	Temperatura de semibilă [°C]	Temperatura de curgere [°C]
	cod	tip			
0	1		2	3	4
1	F1750	Transparent	580	620	695
2	F1730	Transparent	575	650	720
3	F1770	Ioni comuni Cr, Fe, Mn, Co	590	630	685
4	F1780	Ioni comuni Sn, Ti, Zr	630	670	730

Coeficientul de dilatare al fritelor, calculat după compoziția chimică oxidică, este prezentată în tabelul 84.

Tabelul 84

Nr. crt.	Frita	Coeficientul de dilatare termică calculat după Winkelman [1/°C]
1	F 1770	$7,295 \times 10^{-6}$
2	F 1780	$6,497 \times 10^{-6}$
3	F 1730	$8,44 \times 10^{-6}$
4	F 1750	$6,86 \times 10^{-6}$

Tensiunea superficială a fritelor calculată după compoziția oxidică este prezentată în tabelul 85.

Tabelul 85.

Nr. crt.	Frita	Tensiunea superficială calculată după Zdenek Basus [dyn/cm ²]
1	F1770	210,31
2	F1780	192,18
3	F1730	188,61
4	F1750	191,00

Astfel, pentru a determina proporția optimă de pigment termorezistent care se adaugă la frită, s-au încercat diverse probe de coloranți cu un conținut de agent cromofor, variind de la 1+50%.

Pentru determinarea domeniului optim de ardere, s-au făcut încercări între temperaturile de 500°+850°C pe diverse probe având diferite compoziții și rapoarte între frite și agenții cromofori.

7.4.4. Concluzii

În baza analizelor comparative a rezultatelor obținute prin prezentele studii și cercetări privind fabricarea coloranților pentru inscripționarea și decorarea sticlei, geamurilor securizate, emailului și glazurilor ceramice se desprind următoarele:

- * Prin această cercetare s-au realizat frite transparente și frite cu "ioni comuni" destinate coloranților pentru inscripționarea geamurilor securizate. Fritele au fost studiate din punct de vedere a domeniilor de topire, al coeficientului de dilatare, și tehnologic, privind comportarea coloranților pentru inscripționate pe geamurile securizate, sticlă, email și glazuri ceramice.

- * În compoziția pentru inscripționare și prepararea decorurilor cele mai adecvate amestecuri de frite sunt F1750+F1730 pentru toate culorile, F1770+F1750 pentru culorile tari și intense de exemplu maro închis, negru, albastru închis; F1750+F1780 pentru culorile pastel (gri, maro, ocru, bleu) și în special alb.

* În privința proporției de agenți cromofori în compoziția coloranților, în cazul fritelor transparente proporția optimă de agenți cromofori este cuprinsă între 15÷20, iar în cazul fritelor 1770 și 1780 proporția optimă de pigmenteste cuprinsă între 5÷15%.

* Coloranții realizați pot fi utilizați atât pentru decorarea sticlei și a geamurilor securizate, cât și a emailurilor și glazurilor ceramice în domeniul de temperaturi 550÷750°C.

7.5 Cercetări asupra obținerii unor coloranți sidefați destinați colorării emailurilor [165]

7.5.1. Considerații teoretice

Coloranții sidefați sunt de mai multe tipuri și anume:

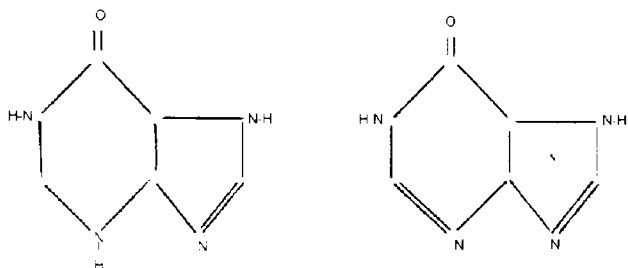
1. Coloranți sidefați pentru sticlărie temperatura de ardere de 580÷720°C
2. Coloranți sidefați pentru ceramică și vase emailate temperatura de ardere 780÷830°C.
3. Coloranți sidefați cu uscare la rece.

Efectul de sidefare, irizație sau strălucire metalică se realizează folosind pigmentii sidefați, naturali sau sintetici.

De obicei pigmentii sidefați se prezintă sub formă de plăcuțe subțiri, transparente cu indice de refracție ridicat, care parțial reflectă și parțial transmit razele de lumină incidentă. Efectul de sidefare este independent de culoare și de aceea pigmentii sidefați sunt în general albi; granulația și forma particulelor determină în primul rând proprietățile pigmentilor sidefați.

Pigmentii sidefați se prezintă sub formă lamelară cu suprafață netedă, transparentă, cu indice de refracție ridicat, mai mare de 1,8 și o grosime de 70-140 nm (numai între aceste valori se obține reflexie maximă). Sub limita inferioară a grosimii, pigmentii sidefați dau o reflexie albăstruie, iar peste limita superioară se obține un luciul gălbui cald. Culoarea pigmentilor sidefați depinde de modul de preparare, de iluminare și de unghiul de observare.

Primul pigment sidefat a fost pigmentul natural și anume, argintul de pește, extras din solzii peștilor; (1 tonă de pește conține 4 kg solzi de pește care au un conținut de numai 0,5 % argint de pește). Argintul de pește este un compus cristalin cu 76% guanină și 24% hipoxantină (fig. 76).



Guanină

Hipoxantină

Fig. 76 Formulele chimice pentru guanină și hipoxantină.

Se prezintă sub formă de cristale aciculare sau lamelare. Efectul de “perlă” sub formă de plăcuțe este mai sidefat ca cel sub formă de ace. Intensitatea luciului probei e direct proporțională cu reflexia “lucioasă” și este micșorată de difuzia luminii. Este necesar ca plăcuțele să nu fie prea mari, iar suprafața să fie netedă. Muchiile plăcuțelor dau naștere la reflexia difuză, deoarece lumina se împrăștie în toate direcțiile. Odată cu fragmentarea cristalelor, deci cu scăderea granulației, se mărește efectul de muchie, deci crește reflexia difuză a luminii.

Efectul de perlă sau “argint de pește” a fost descoperit în 1656 de către francezul Jacquin, iar în 1789 se menționează prima instalație industrială, la Paris, ce produce colorantul natural cu efect de perlă.

Argintul de pește are culoarea galben verzui, curbele de reflexie prezintă maxim la 520 nm, densitatea este de 1,6 g/cm³, iar indicele de refracție 1,85.

Argintul de pește este pigmentul sidefat cu cea mai mică densitate (1,6 g/cm³), ceea ce permite utilizarea lui în lacurile de perla. Are o bună rezistență la căldură, lumină și sulfuri, producând un înveliș uniform și luminos.

Prețul de cost ridicat, datorită resurselor limitate, cât și procedeul de extracție dificil cu randamente mici, au impus căutarea de noi produși, care prin proprietățile lor specifice să substituie argintul de pește. Compușii organici cu efect de sidere, de exemplu guanina, citozina, triptofanul D₂, respectiv sărurile de calciu, zinc, magneziu, ale unor acizi grași superiori, prezintă mai mult o importanță teoretică, fiind lipsiți de proprietățile aplicative semnificative.

Ca atare, orientarea a fost asupra unor combinații anorganice, care în condiții bine definite, cristalizează în lamele sidere.

Dintre pigmentii sidere sintetici amintim:

- clorura mercurică – sintetizată în 1920, este instabilă la lumină și are acțiuni corozive.
- fosfatul acid de plumb – sintetizat în 1940, prezintă caracteristici inferioare pigmentilor naturali sidere.
- arseniatul acid de plumb – sintetizat în 1940, prezintă un indice de refracție mai mare ca fosfatul acid de plumb.
- carbonatul bazic de plumb – descoperit în 1930 și utilizat în masele plastice, este sensibil la căldură.
- oxiclorigura de bismut – un pigment sidere netoxic, folosit în industria cosmetică, a fost sintetizat în 1950.
- bioxidul de titan, depus pe suport termorezistent cum este mica de tipul muscovitului, este cel mai fascinant pigment. Este netoxic, stabil termic, prezintă o bună rezistență chimică și la lumină, proprietăți ce îl fac utilizabil atât în industria cosmetică cât și în alte domenii.

Nivelul calitativ al pigmentilor sidere, rezistența la agenții fizico-chimici rezistența la temperaturi ridicate, depind de o serie de factori, cum ar fi: natura suportului refractar, tehnologia de realizare a pigmentilor, etc.

Pigmentii sidere pe bază de TiO₂ depus pe suportul termorezistent au o rezistență până la 950 °C, prezintă un grad ridicat de sidere, nu se aglomerează în fază solidă, prezintă profunzime și putere mare de acoperire, rezistă la agenții chimici și nu sunt toxici.

Gradul de sidefare, respectiv aspectul acestor pigmenți depinde de anumiți factori, cum ar fi: tehnologia de realizare a depunerii de TiO_2 pe suportul termorezistent, natura și caracteristicile suportului, termorezistent etc.

Cel mai adecvat suport refractar pentru pigmenții sidefați îl constituie mica, de tip muscovit, cu următoarele caracteristici:

* trebuie să se prezinte sub formă de plăcuțe transparente, cu o suprafață netedă

* granulația cuprinsă între 20+40 micrometri

* grosimea de 0,1+0,5 micrometri

* indice de refracție 1,58

* suprafață specifică aprox. 2+4 m^2/g

În cazul folosirii micii cu grosimi mai mari de 0,5 micrometri, aspectul de sidefare este mai slab, folia de mică nefiind transparentă, apare pe produse grosieră, cu aspect rugos.

În cazul folosirii micii cu granulație de sub 10+15 micrometri, datorită cristalelor mici de mică, predomină efectul de muchie, cu o reflexie difuză care scade efectul de sidefare.

Prelucrarea micii la acești parametri, necesită instalații speciale și un nivel calitativ al micii, deosebit, adecvat acestui scop.

Scopul cercetărilor îl constituie realizarea unor materiale (coloranți) de decorare cu efecte deosebite, care să confere produselor calități estetice și decorative superioare, prin aplicare și ardere pe ceramică, sticlărie și obiecte emailate.

7.5.2. Partea experimentală

Coloranții vitrifiabili – pentru ceramică, sticlărie și obiecte emailate, au la bază fritele ușor fuzibile, în proporție de 60+90% și pigmenții sidefați în proporție de 10+40%.

În compoziția coloranților vitrifiabili fritele au rol de a dilua pigmenții, de a asigura o fixare prin ardere a coloranților pe suportul ceramic de sticlărie, tablă emailată, asigură luciu, strălucire, etc. [166, 167]

Pentru efectuarea acestor cercetări în cadrul laboratorului Cerasil S.A. Oradea s-au elaborat mai multe frite ceramicce ușor fuzibile, a căror compoziție oxidică este redată în tabelul 86

Tabelul 86.

Nr.crt	Oxizi	Compoziție oxidică [%]		
		F1110	F1110-1	F1110-2
1	SiO ₂	47,39	50,4	37,0
2	Al ₂ O ₃	6,07	6,07	4,96
3	Fe ₂ O ₃	0,08	0,08	-
4	CaO	0,22	0,22	1,15
5	MgO	0,07	0,07	-
6	Na ₂ O	6,24	6,24	3,73
7	K ₂ O	1,54	1,54	2,93
8	B ₂ O ₃	17,11	17,11	10,79
9	PbO	17,73	14,72	35,41
10	ZnO	3,55	3,55	1,71
11	ZrO ₂	-	-	1,03
12	TiO ₂	-	-	1,29

Fritele destinate acestor coloranți trebuie să prezinte anumite caracteristici calitative, cum ar fi:

- coeficientul de dilatare apropiat de al suportului pe care se aplică – asigurând un bun acord cu acesta.
- să prezinte o bună compatibilitate cu pigmentii sidefați, respectiv să nu aibă efect distructiv asupra pigmentilor.
- să prezinte o fuzibilitate corespunzătoare și o bună elasticitate.

Natura chimică a fritelor are efecte directe asupra nivelului calitativ al coloranților. Astfel prezența într-o proporție ridicată a oxizilor alcalini, a celor de plumb în compoziția fritelor au efecte negative asupra pigmentilor sidefați, putând duce la distrugerea structurii cristaline (a plăcuțelor sidefate) și implică a efectului de sidefare.

Pentru prepararea coloranților sidefați rezistenți până la temperaturi de 850°C s-au utilizat următoarele materii prime produse de firma Merck-RFG.

- pigmentii sidefați

- fritele ceramice ușor fuzibile realizate de către CERASIL SA Oradea conform cu tabelul 86.

Tehnologia de realizare a coloranților vitrifiabili sidefați constă din următoarele:

- dozarea pigmentilor sidefați și fritelor în proporțiile stabilite, (10÷40% pigmenti sidefați și 60÷90% frită).
- omogenizarea uscată cu mijloace mecanice sau manual, având în vedere să nu fie distrusă structura cristalină a pigmentilor.
- testarea coloranților prin aplicarea pe produse (sitografic, pulverizare, manual, etc.) și arderea la 500÷750°C pentru sticlărie și 750÷850°C pentru ceramică și tablă emailată.
- compararea cu etalonul privind culoarea și gradul de sidefare.
- ambalarea depozitarea și livrarea.

În urma efectuării determinărilor experimentale conform tehnologiei mai sus menționate, s-a dovedit că, cele mai bune rezultate s-au obținut cu amestecul de frite F1110+F1110-2 în proporție de 30% F1110 și 70% F1110-2 pentru decorarea pe produse de sticlărie și amestecul de frite F1110-1+F1110-2 în proporție de 60% F1110-1 și 40% F1110-2 pentru obiectele emailate și din ceramică.

7.5.3. Concluzii

- S-a realizat un tip nou de materiale de decorare, care prin efectele de sidefare pe care le prezintă conferă produselor un nivel estetic și decorativ superior.
- Coloranții sidefați vitrifiabili care se utilizează pentru sticlărie la temperaturi de 580÷720°C și 780÷830°C pentru ceramică și vase emailate.
- Coloranții sidefați pentru decorarea obiectelor emailate, din sticlărie și a celor ceramice se obțin prin omogenizarea mecanică a unui amestec de cca. 20% pigment sidefat și cca. 80% frite ceramice ușor fuzibile sub formă de pulbere fină.

- Coloranții sidefați prezintă toate caracteristicile calitative impuse unui asemenea gen de materiale și se pot aplica prin toate tehnicile de decorare, respectiv sitografiere, pulverizare, pensulare manuală, etc.

CAPITOLUL 8

CONCLUZII GENERALE

Cercetările întreprinse în cadrul tezei de doctorat abordează sintetic toate aspectele esențiale legate de realizarea emailurilor decorative de menaj colorate cu ioni ai metalelor tranziționale. Sunt parcurse succesiv următoarele faze:

- A. Studiul documentar riguros privind compoziția, structura și proprietățile fritelor pentru emailuri de menaj și a pigmentilor termorezistenți.
- B. Elaborarea fritelor și optimizarea rețetelor de măcinare a emailurilor.
- C. Obținerea pigmentilor termorezistenți și caracterizarea acestora.
- D. Extinderea domeniului de aplicare a fritelor ușor fuzibile și al pigmentilor termorezistenți pentru obținerea unor emailuri decorative aplicate pe sticlă, ceramică și obiectele emailate în domeniul de temperaturi cuprins între 550÷850°C.

Contribuțiile originale care sunt rezultatul cercetărilor efectuate pot fi rezumate după cum urmează:

- A.1 Sistematizarea unui volum important de informații din literatura de specialitate și din practica industrială privind compoziția chimică a emailurilor și comportarea respectiv rolul ionilor tranziționali în compoziția fritelor pentru email precum și în compoziția unor pigmenti introduși în rețeta de măcinare a emailurilor.
- A.2 Tratarea riguroasă a factorilor care stau la baza colorării emailurilor decorative cu ioni tranziționali direct în matricea vitroasă, respectiv în compoziția unor pigmenti termoezistenți. Este scoasă în evidență corelația strânsă între structura învelișului electronic (care depinde de natura ionului și cifra lui de oxidare), simetria poliedrului de

coordinare și spectrul de absorbție în domeniul vizibil al lungimilor de undă.

A.3 Prezentarea sintetică a principalelor sisteme oxidice care stau la baza elaborării pigmentilor termorezistenți în funcție de culoarea dezvoltată în emailuri și glazuri.

B.1 Stabilirea corelației între compoziția, structura și proprietățile fritelor destinate emailurilor de acoperire albe și colorate. Este fundamental rolul unor cationi tranzitionali asupra modului de cristalizare a dioxidului de titan. Este dovedit efectul defavorabil asupra cristalizării TiO_2 sub formă de anatas în detrimentul rutilului care scade în ordine:



Explicația acestei comportări este aceea că prezența unor cationi cu cifra de oxidare mare (V^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+} , Nd^{5+}) în cantități foarte mici (sub 0,01%) determină stabilizarea rețelei cristaline a anatasului.

Trebuie subliniat că este dorită prezența TiO_2 sub formă de anatas în vederea obținerii unor emailuri cu grad de alb mai ridicat.

B.2 Caracterizarea fritelor de email pe baza modelului donor/acceptor permite elaborarea unor rețete de măcinare conținând mai multe frite cu caracter complementar, astfel încât să conducă la emailuri cu proprietăți îmbunătățite.

B.3 Realizarea unor emailuri directe de culoare maro respectiv verde. Acestea au fost obținute prin utilizarea în proporții optime a fritelor M_1 și M_2 pentru emailuri maro, respectiv V_1 și V_2 pentru emailuri verzi. Din compararea celor două fluxuri tehnologice pentru email direct (într-un strat) respectiv varianta clasică în două straturi s-a evaluat că prima variantă generează o reducere la jumătate a manoperei, aproximativ 70% a consumului de email și cu cca. 50% a consumului de energie.

B.4 Realizarea unor frite semiopace prin introducerea în amestecul de materii prime a unor compuși fluorurați în proporții optime. S-a stabilit că prin asocierea CaF_2 cu Na_3AlF_6 în raport de masă 1:3 se obține un

efect maxim privind rolul de acceleratori ai procesului de topire, iar prin asigurarea unui conținut de 8% fluor în compoziția fritelor se asigură un grad de opacizare care permite obținerea unor emailuri colorate de foarte bună calitate, adăugând pigmenți adecvați la măcinare.

- B.5 Realizarea unor emailuri de grund cu aderență sporită prin optimizarea compoziției oxidice a fritelor utilizate. S-a adeverit că prezența MoO_3 alături de CoO și NiO are un rol favorabil asupra aderenței emailului de grund la tabla de oțel. Studiile electro-microscopice au permis evidențierea mecanismului care stă la baza procesului de aderență.
- C.1 Realizarea unor sisteme de pigmenți termorezistenți destinați colorării emailurilor și glazurilor ceramice prin adaos la măcinare. În tabelul 54 se dă compoziția a 16 dintre pigmenții produși și studiați. Aceștia acoperă o gamă largă de tipuri structurale și culori, reprezentând cele mai solicitate familii de pigmenți utilizate în industria silicaților. Se impune precizarea că toți acești pigmenți se produc la ora actuală, calitatea lor fiind atestată de către utilizatorii industriali.
- C.2 Fiecare dintre pigmenții obținuți au fost caracterizați din punct de vedere structural prin difracție RX. Studiile structurale au permis stabilirea compoziției fazale a pigmenților respectiv verificarea respectării condițiilor optime de sinteză. Se impune precizarea că în majoritatea pigmenților realizați și studiați, alături de faza cristalină principală, (spinel, granat, olivină, sfen, rutil) sunt prezenți și unii dintre oxizii liberi; această situație este impusă și de realizarea unor culori și nuanțe solicitate de piață.
- C.3 Finețea de măcinare și compoziția granulometrică a pigmenților reprezintă caracteristici esențiale pentru asigurarea unei culori intense și omogene a emailurilor respectiv glazurilor concomitent cu o foarte bună rezistență la agresivitatea chimică a topiturilor. Analizele de compoziție granulometrică cu aparatul Coulter-Counter au demonstrat că cea mai bună putere de colorare a pigmenților studiați

se obține pentru dimensiuni ale particulelor sub 20μ , iar peste 50% din particule trebuie să se încadreze între 2+5 μ .

C.4 În vederea reducerii temperaturii de sinteză a unor pigmenți spinelici în sistemul $ZnO(CoO)-Al_2O_3(Cr_2O_3, Fe_2O_3)$ s-a abordat o metodă de lucru bazată pe reacția de precipitare între aluminatul de sodiu și săruri solubile de zinc, cobalt și fier. Metoda descrisă are inconvenientul că este mai laborioasă decât metoda clasică bazată pe amestecuri de oxizi sau săruri, dar s-a dovedit că permite o reducere a temperaturii de formare a pigmenților spinelici cu cca. 200+250°C.

C.5 Pentru ridicarea stabilității termice a pigmenților pe bază de Cd(S, Se), pentru a putea fi utilizați în colorarea unor emailuri care se ard peste 800°C, precum și a unor glazuri până la temperaturi de 950°C s-a apelat la protejarea granulelor de pigment prin învelirea acestora cu un strat subțire format dintr-o frită ușor fuzibilă cu care pigmentul a fost în prealabil amestecat și apoi calcinat la 950°C timp de 15 minute.

D.1 S-au elaborat patru frite ușor fuzibile (două transparente și două colorate), care au permis obținerea unor emailuri pentru inscripționarea geamurilor securizate și realizarea unor decoruri pentru sticlă obișnuită, obiecte emailate și produse ceramice glazurate. Temperatura de aplicare este între 550+750°C.

D.2 S-au realizat frite destinate obținerii unor emailuri sidefate pentru obiecte de menaj cu temperatură de ardere cuprinsă între 750+850°C, respectiv pentru aplicare pe produse din sticlă cu temperatura de ardere între 580+720°C.

Contribuțiile originale ale tezei de doctorat fac obiectul a opt lucrări științifice publicate sau comunicate și a șapte brevete de invenție. Majoritatea acestor rezultate se regăsesc în producția curentă de frite și pigmenți termorezistenți a S.C. CERASIL S.A.. Oradea.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Petzold A - Emailul, IDT București, p.7, 1961
- [2] Dietzel A - Emailierung, Sprigner- Verlag Berlin, Heidelberg New York, p.8, 1982
- [3] Stuckert L- Fabricarea emailurilor, IDT București; p.16, 1961
- [4] Vielhaber I- Emailwaren – Ind 15, p.153, 138 (citată în 1)
- [5] Aldinger R- Practicianul specialist în emailări Ed.2, p.4, 1950
- [6] Was ist Email ? Sprechsaal Keram Glas Email 73, p.63-64, 1940
- [7] RAL 529 A Ed Beuth-Berlin 1961
- [8] Standards Associations of Australia, Australian stand. No.K., p.61-96, 1956
- [9] Berger W-Abendludische Schmelzarbeiten, Berlin 1930
- [10] Rosenberg M- Zellenschmelz, Frankfurt, p.847, 1921
- [11] Higgins R.A.- Greek and Roman jewellery, Methamens and Co Ltd p.23, 1961
- [12] Rosenberg M - Geschichte der Goldschmelze der Kunst auf technischer Grundlage p.52, 1925
- [13] Lucas A - Ancient Egyptian materials and industries, London 1948
- [14] Mc. Fadden G.H. - A late Cypriote III, Am. J. Archeol. (40), 58, p.131-142, 1954
- [15] Buxton L.H.D, Cassons, Myres F.L.- Record of Anthropological Science; XXXII, p. 1-3, 1932
- [16] Vogel W - Die Anfänge der Emaille Industrie, Emailwaren Ind, 8, p.342, 1931
- [17] Dunning L.M - Email Metal 40, p.5-11, 1980
- [18] Mitteilungen V.D. - Ef.a.(32) 3, p.22, 1984
- [19] Clifford G ;Kuderer - Email Metal 44, p.7-14, 1980
- [20] Kraaijveld T - Email Metal 44, p.24, 1980
- [21] Lambert A - Email Metal 49, p.23-26, 1981
- [22] Hoens M.F.A. - Email Metal 49, p.7-21, 1981
- [23] Ghodsi M, Gerrard J.L., Prossnitz - Email Metal 47, p.4-18, 1981
- [24] Giuliani L - Email Metal 44, p.28, 1980
- [25] Bouse V, Kajina A, Moravcik A - Email Metal 47, p.4-18, 1981
- [26] Joseph W. - Email Metal 44, p.7, 1981
- [27] Cuendet F - The Vitreous Enameller (32), 1, p.20, 1981
- [28] Faust W.D. - The Vitreous Enameller (32), 1, p.27, 1981
- [29] Louis Gaza - The International Enamelist, (40) 2, p.2, 1990
- [30] The International Enamelist (40), 3, p.18, 1990
- [31] Nedelj Koik A.L. - Email Metal 46, p.13-18, 1980
- [32] Drăgulescu C, Petrovici E-Chimie structurală modernă-Chimia coordinației 8, Acad. RSR, București 1997
- [33] Ceramico Informative nr.11, 12/1967; nr.1/1978
- [34] Revista de chimie – Mineralogie 21 (2) 1984
- [35] Spacu P, Stan Marta, Gheorghiu C și Brezeanu M; - Tratat de chimie anorganică vol.3, Ed.tehnică, București 1978

- [36] Tumarov S.G. - Principiile fizico-chimice ale ceramicii, 1956
- [37] Pisci J.V. - Pigmenți ceramici, Minsk 1987
- [38] Kingery W.D. - Introduction to Ceramics, New York, 1976
- [39] Requier R. - L.Industrie Ceramique, nr.636/1970, p.328
- [40] Goodwin și colab., Mitteilungen, nr.7/1979, p.128
- [41] Drăgulescu C., Petrovici E., - Introducere în chimia anorganică modernă, Editura Facla, Timișoara 1973, p.27
- [42] Ibidem, p.409
- [43] General Electric Co, Lighting Bussines Group-Light and Colour, p.23-25
- [44] Allan E., -Basic ecuation used in Computer Color Matching J.Opt Soc. A.91-3, 1974
- [45] Allan E., - Advanced in Colorant Formulation and Shading, Bristoll, 1978
- [46] Instrumental colour systems Ltd-Handbook of Industrial Colour Technology Newbury, England
- [47] Solacolu Șerban, Paul Florica - Chimia solidelor silicaticice și oxidice, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984
- [48] Becherescu D, Cristea V, Menessy I, Marx F, Winter F.- Chimia stării solide Ed. științifică și Enciclopedică, București 1983,
- [49] Brevet de Invenție nr.3420698/1969.
- [50] Petzold A, Poshmann H, - Emailul și Tehnica Emailării, Ed.Springer 1987, p.110-112
- [51] Behrens R, - Ceramis Monthly, (17) nr.10/1969, p.33
- [52] Thylo E, Jander J, - Natur Wissenschaften, 37,339/1950
- [53] Vizir V.A, Martinov M.A. - Keramische Kraski, Kiev, Izdatelstvo Tehnica, 1964
- [54] Babuskin V.J, Matveev G.M, Mcedlov Petrosianop, – Termodinamika Silikatov, Stroizdat, Moskova, 1986
- [55] Hedvall J.A, - Solid State Chemistiy, Elsevier, Amsterdam, 1966
- [56] Felbing F.W, - Glass-email keran. Ind., 83 p.181-184, 1941
- [57] Vitesil V, - Silikaty, 4/1963, p.301-312
- [58] Batcholor R.W, - Transition and Journal of the Brit. Cer. Soc. 73 uns/1974, p.297-301
- [59] Lucaci Ileana – Industrie ușoară 32, nr.4/1985, p.178-182
- [60] Tăvală T.P, Florea V, Savii Brânzan N – Industrie ușoară 29 nr.6/1978 p.140-142
- [61] Tăvală T.P.,Florea V. – Industrie ușoară 29 nr.8/1982 p.361-363
- [62] Cerepanina L.M, Pircov V.P. - Steklo i Keramika nr.12/1978 p.67
- [63] Tcheichvili L, Weyl W.A. - The Glass Industry, March, 1963, p. 145
- [64] Maslennikova C.N, - Steklo i Keramika nr.4/1975 p. 26-27
- [65] Lucaci I, Strusievici I, - Industrie ușoară 19, nr 2/1972
- [66] Lucaci I, Dodea G - Industrie ușoară 32, nr 6/1985 p 72-74
- [67] Wytesi V - Silicaty nr. 3/1996 p.-245-257
- [68] Eroles A.J, Friedberg - Journal of the Amer. Cer. Soc., 48 nr.5/1995 p.223-227
- [69] Wiczek I - Steklo i Keramika nr. 6/1969 p.174-179
- [70] Becherescu D, Cristea V, Menessy I, Winter F - Chimia stării solide vol 2, Editura științifică și Enciclopedică București 1987, p. 46

- [71] Budnikov P.P, Ginstling A.M. - Reacții v smesiah tverdiĥ vescestv, Izd. Lit. po stroit., Moskova, 1965, p. 349-352
- [72] Naray-Szabo I - Kristalikemia Akademia Kiado, Budapest 1965, p. 282
- [73] Butting E.N - .Res.Nat, 8, 278/1932
- [74] Toporov N.A, - Kiimia Silikatov i Okislov, Leningrad, 1974, p. 266
- [75] Aqrlett R.H – J. Amer. Cer. Soc. 45, 523, 1962
- [76] Menessy I, Winter F, Chiriac V, Becherescu D - Preprint, Timișoara, Seria chimie nr. 3, 1983
- [77] Stilwall C.W - Journal phisia, chem. 30, 1441/1921
- [78] Thylo E, Jander J - Natur Wissenschaften, 37, 339, 1950
- [79] Sugano S, Tanabe Y, - Journal Phis. Soc. Jap., 13, 880, 1950.
- [80] Orgel L.K - Nature, 179, 1346, 1957.
- [81] Pascal P - Nouveau traite de chimie minerale, XVII; ed. Massonet, comp., Paris, 1973, p. 868.
- [82] Drăgulescu C, Tăvală T.P, Florea V, Bârzan N. - A-4-a Conferință Republicană de Chimie, București 1974, p. 159.
- [83] Eroles A.I, Friendberg A- Colour a structural character of CdS-CdSe pigments J. Amer. Cer. Soc. nr. 5, 1965, p.223
- [84] Imrech J - Cristalografie, București, E.D.P. 1966
- [85] Sarkisov E.C - Klasifikatia neorganiceski kristalov In Izvestia Academii Nauk SSSR nr. 3, 1969, p. 441
- [86] Gagea Lucia, - Pigmenți pe bază de zircon utilizați în glazuri, Teză de doctorat, Timișoara 1981, p.47
- [87] Singer F, Singer S - Industrial ceramics, London, Chapman a Hall Ltd 1964.
- [88] Navroschi A, Muan A - In J. Amer. Inorg. Nucl. Chem. Nr., 1970, p. 3471
- [89] Billmeyer Y, Saltzman - Principles of colour technology, New York, 1981, p. 3471
- [90] Petzold A, Poschmann, Leipzig, 1986, Moscova, 1990, p.106-115
- [91] Eppler R.A., - Ulmam's encyclopedia of industrial chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, vol.A5, 1986, p.545
- [92] Eppler R.A, McLeran W.A – J. Amer. Cer. Soc. 50 (1967) p. 152-156
- [93] Eppler R.A. - J. Amer. Cer. Soc. 52 (1969) p. 89-94
- [94] Eppler R.A, Spencer-Strong G.H, – J. Amer. Cer. Soc. 52 (1969), p. 263-266
- [95] Tomsia A, Siwulski S, Gruszka B - Mitteilungen. VDE fa. 26(1978) 3 p. 25-30
- [96] Tomsia A, Kozubek C, Nepala W, - Mitteilungen. VDE fa. 24(1976) 7 p. 71-76.
- [97] Friedberg A. L; Fischer R.B. Petersen, F.A. - J. Amer. Cer. Soc. 31(1948) 91 p.246-253
- [98] Patrick RF – J. Amer. Cer. Soc. 34(1951) 31 p.96-120
- [99] Beals M.D, Blair L.R, Foralur R.W, Lasko W.R., - J. Amer. Cer. Soc. 34 (1951)10, p.291-297
- [100] Eppler RA – J. Amer. Cer. Soc., 54 (1971), 2, p.116-120
- [101] Eppler RA - Ceramic Bull 48 (1969)5, p. 549-554

- [102] Schulz G – Dissertation, Mersburg 1990
- [103] Rickmann F - Mitteilungen VDEfa (1957) 7, p.51-56
- [104] Russel Nk, Friedberg A.L., Petersen F.A. – J. Amer. Cer. Soc. 34 (1951) 1, p.28-31
- [105] Kroger F.A – North- Holland Publ. Co Amsterdam 1964
- [106] Hellmhold P, Stuchlik U - Mitteilungen 42, 1994 p.1-12
- [107] Ilda Y, Ozaki Ş – J. Amer. Cer. Soc. - 48(1965)8, 391-397
- [108] Shannon R.D, Pasck J - J. Amer. Cer. Soc. - 48 (1965) 8, p.391-397
- [109] Mackenzie K.J.D - Trans.J. Brit. Cer. Soc. - 74, (1975) 7, p.29-34
- [110] Dietzel A, Florke O.W - Mitteilungen VDEfa,5 (1957) 12, p.99-104
- [111] Shannon R - Ceram Bull 38 (1959)3, p.110-116
- [112] Dunn T.M, McClare D.S, Pearson R.G. - Harper and Row.New York, 1965
- [113] Schittenhelm H.J - Mitteilungen VDEfa 39(1991) p.149-160
- [114] Schittenhelm H.J, Joseph W - Brevet de invenție 0 358 933A3
- [115] Schittenhelm H.J, Joseph W - Brevet de invenție 0 303 932A3
- [116] Petzold, A - Mitteilungen VDEfa, (3), 43 (1995), p.25-36
- [117] Schittenhelm H.J – Nach Presse- Information Bayer 1988
- [118] Schittenhelm HJ – Mitteilungen 38(1991) p.89
- [119] Benninghoff H – Tech.Rdsch 81(1989) 36, p.102
- [120] Podesha W – Mitteilungen VDEfa 37 (1989) p.117
- [121] Lewis G.N, J Franklin - Just 226(1938) p.293
- [122] Sun KH, Silverman H - J. Amer. Cer. Soc. - 28(1945) p.8
- [123] Weyl W.A – Office of Naval Res.Tech.Rep Nr.66(1955)
- [124] Beyersdorfer P - GlashittenKunde Leipzig:DVG 1964
- [125] Petzold A, Hinz W - Silikat chemie.Lepzig DVG 1978
- [126] Petzold A – Phisikalische Chemie der Silicate und nichtoxidischen Silicium – ver - bindungen, Leipzig DVG 1992
- [127] Petzold A, Poschmann H – Email und Emailliertechnik, Leipzig DVG 1992
- [128] **Cor Dorel** - “Sesiunea de comunicări a tinerilor absolvenți” - Timișoara, 1986, p.50
- [129] Lazău I, Jurcă I, **Cor D**, Timoce M, Cor M, Balla M - Materiale de Construcții Nr.3/1994, p.205
- [130] Varghina I.V - Emalirovanie Metaliceskih Izdelii, Izdatelstvo ”Mašinostroenie”, Leningrad, 1972
- [131] Brevet URSS - 1615160/1990
- [132] Brevet RSR – 98148/1989
- [133] Brevet URSS - 19922294/1990
- [134] Brevet URSS - 1594157/1990
- [135] Brevet URSS – 1590457/1990
- [136] Brevet URSS – 1433923/1988
- [137] Brevet URSS – 1012775/1984
- [138] Brevet URSS – 1164218/1985
- [139] Brevet URSS – 1206239/1986
- [140] Brevet Japonia – 61-72651/1986
- [141] Brevet URSS – 1102776/1984
- [142] Brevet URSS – 1143708/1985

- [143] Drăgoi I, **Cor D**, Bozu L, Iovan V – Lucrare comunicată la Sesiunea de Comunicări Științifice "Consilox VIII Constanța" 11-13.09.1996
- [144] **Cor D**, ș.a – "Compoziție de frită pentru email de acoperire colorat"
Brevet de invenție nr.95028/23.02.1988
- [145] **Cor D**, ș.a. – "Procedeu de obținere a unei compoziții de email roz" –
Brevet de invenție nr.98473/26.05.1989
- [146] **Cor D**, Paul V – "Compoziție de frite pentru emailuri aplicate pe tablă
oțel și fontă și procedeu de obținere a acesteia – Brevet de
invenție nr.113236/07.11.1997
- [147] Drăgoi I, **Cor D**, ș.a – Chemical Bulletin of the Tehnical University
Timișoara 38,(52) 1993, p.44
- [148] Sherhod C, MJ, - Mater. Scient. Tehnol. 10; 1989 p.1044`
- [149] Ostrovski A – Steklo i Keramica, 1988 no 5, p.105
- [150] Brevet URSS - 152124/1989
- [151] Brevet RDG - 251743/1987
- [152] Brevet RDG - 251680/1987
- [153] Brevet UNGARIA - 186925/1987
- [154] Brevet URSS - 1470685/1989
- [155] Brevet RDG - 271423/1989
- [156] **Cor D**, Paul V – Brevet de invenție nr.113234/07.11.1997
- [157] Nenitescu C.D, - Chimie Generală-Ed. Didactică și Pedagogică București
1985
- [158] Pisci J.V. – Steklo i Keramica, nr.3/1983 p.43
- [159] Pisci J.V. – Steklo i Keramica, nr.20/1986 p.12
- [160] Pisci J.V. – Steklo i Keramica, nr.4/1987 p.27
- [161] **Cor D**, Timocea M, Lazău I, Jurcă M - Contract de cercetare nr.11/1993,
Universitatea Tehnică Timișoara CTMO, - Metalica Oradea.
- [162] Drăgoi I, **Cor D**, Bozu L, Iovan V – Lucrare comunicată la Sesiunea de
Comunicări științifice Mai 1996, Universitatea Oradea.
- [163] Drăgoi I, **Cor D**, Paul V - Lucrare Comunicată la Sesiunea de
Comunicări Științifice Mai-Iunie 1987, la Universitatea
"Politehnica" Timișoara
- [164] **Cor D**, ș.a – Brevet de invenție nr.98721/19.06.1989
- [165] **Cor D**, Paul V - Lucrare Comunicată la Universitatea "Politehnica"
Timișoara, cu ocazia sărbătoririi "Jubileului de 50 ani"de la
înfiiințare, Octombrie 1998
- [166] **Cor D**, Paul V – Brevet de Invenție nr.113237/07.11.1997
- [167] **Cor D**, Paul V - Brevet de Invenție nr.113235/07.11.1997
- [168] Weyl W.A, Marboe, E.C – The constitution of glass. A dynamic
interpretation, vol.I. New York, v.a: Wiley & Sons, 1962