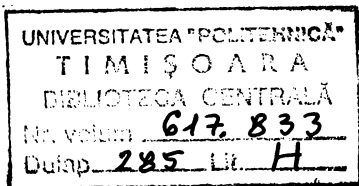


UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN TIMISOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA SI INGINERIA MEDIULUI



ing. IOVAN VASILE

STUDII ASUPRA UNOR PIGMENTI
TERMOREZISTENTI PENTRU
EMAILURI OXIDICE IN SISTEMELE
 $Al_2O_3 - SiO_2 - MeO - R_xO_y$

TEZA DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMISOARA

Conducator stiintific:
Prof. Dr. ing. DUMITRU BECHERESCU

- 1996 -

CUPRINS

INTRODUCERE.....	3
Cap. I CONSIDERATII GENERALE ASUPRA SINTEZEI SI CARACTERISTICILOR FIZICO - CHIMICE ALE PIGMENTILOR ANORGANICI TERMOREZISTENTI.....	5
1.1. Generalitati.....	5
1.2. Clasificarea pigmentilor.....	5
1.3. Dezvoltarea culorii in pigmentii anorganici.....	8
1.3.1. Factorii ce pot produce modificari ale nuantei.....	11
3.1.1. Suprimarea structurilor defecte.....	11
3.1.2. Controlul asupra numarului de coordinatie al ionului ce coloreaza.....	12
3.1.3. Simetria nucleelor de culoare.....	13
1.4. Structura, formarea si proprietatile fazelor spinelice $MeO \cdot R_2O_3$	14
4.1. Factorii care determina formarea structurii spinelice la compusii $MeO \cdot R_2O_3$	16
4.2. Interactiuni cu conservarea structurii spinelice.....	17
1.5. Structura, formarea si proprietatile fazelor ortosilicatiche (olivine) $2MeO \cdot SiO_2$	19
1.6. Metode generale de preparare a pigmentilor.....	20
1.7. Metode de investigare in domeniul pigmentilor.....	22
7.1. Analiza roentgenografica.....	22
7.1.1. Difractia radiatiei X intr-o retea cristalina.....	22
7.1.2. Indexarea spectrelor de difractie.....	22
7.1.3. Determinarea parametrilor celulei elementare.....	24
7.1.4. Determinarea dimensiunii medii a cristalelor si a tensiunii interne.....	24
7.1.5. Stabilirea simetriei reticulare.....	25
7.2. Colorimetria tricromatica.....	26
7.2.1. Masurarea culorii pigmentilor.....	29
7.2.2. Masurarea industriala a culorii.....	30
Cap. II DETERMINARI EXPERIMENTALE IN VEDEREA SINTEZEI UNOR PIGMENTI SPINELICI IN CONDITII AVANTAJOASE ECONOMIC.....	32
II.1. Tehnica determinarilor experimentale.....	33
II.2. Analiza rezultatelor obtinute.....	35
II.3. Unele aprecieri privind colorarea pigmentilor spinelici continand Cr^{3+}	44
Cap. III DETERMINARI EXPERIMENTALE IN VEDEREA SINTEZEI UNOR PIGMENTI IN SISTEMELE $MeO - SiO_2$	45
III.1. Mod de lucru.....	46
III.2. Rezultate si discutii.....	50
Cap. IV SINTEZA UNOR PIGMENTI TERMOREZISTENTI IN SISTEMUL $CoO - Al_2O_3 - SiO_2$	64
IV.1. Tehnici de realizare a ceretarilor.....	64
IV.2. Caracterizarea rezultatelor obtinute.....	67

Cap. V ASPECTE NOI PRIVIND SINTEZA PIGMENTILOR TERMOREZISTENȚI PE BAZA DE SILICAT DE ZIRCONIU.....	72
V.1. Considerații generale.....	72
V.2. Tehnici de realizare a cecetarilor.....	73
V.3. Rezultate și aprecieri.....	74
Cap. VI TESTAREA PIGMENTILOR OBTINUȚI ÎN COLORAREA UNOR EMAILURI DE ACOPERIRE PENTRU OBIECTE DE MENAJ.....	79
VI.1. Compoziția, structura și proprietățile emailurilor de acoperire.....	79
VI.2. Compoziția unor frite utilizate.....	80
VI.3. Rezultate și aprecieri privind testarea unor pigmenți obținuți.....	81
VI.3.1. Testarea pigmentilor pentru colorarea emailurilor de acoperire în condiții de laborator.....	81
VI.3.2. Testarea pigmentilor obținuți pentru colorarea emailurilor de acoperire în condiții industriale.....	83
CONCLUZII GENERALE	84
BIBLIOGRAFIE.....	87

INTRODUCERE

Utilizarea pigmentilor anorganici colorati este practic atat de veche ca si insasi omenirea [1,2,3]. Chiar din timpurile preistorice omul se folosea de colorantii (pigmentii) pe care ii oferea natura: funinginea, ocrul, creta rosie, etc. Egiptenilor le erau cunoscut, de acum doua milenii si jumătate i.e.n. " albastrul egiptean" - $\text{CuCaSi}_4\text{C}_{10}$.

Funcție de perioada istorica, oamenii au folosit mai intai pigmentii naturali iar apoi pigmentii sintetici. In perioada neolitica, odata cu aparitia ceramicii s-a diversificat atat gama coloristica cat si cea a pigmentilor naturali folositi. Evolutia culorilor in ceramica a avut o istorie relativ lenta si s-a impletit strans cu dezvoltarea artelor [4,5,6].

Evoluii mediu ii apartin coloranti ca indigoul si cinabru; unele dintre cele mai scumpe si mai cautate marfuri comerciale. Relatari despre folosirea acestor coloranti sunt consemnate de istoricii greci Herodot si Dioscorid. Ultima prezentand metoda de obtinere a albului de plumb prin actiunea acidului acetic asupra plumbului [2].

O data cu progresele chimiei si ale stiintelor naturii moderne din ultimul secol, a inceput cercetarea sistematica si fabricarea industriala a colorantilor, studierea lor continuand si in prezent. Astfel, au aparut in aceasta perioada albastrul de fier, albastrul de Berlin, rosul cinabru sintetic, galbenul de crom, ultramarinul, etc [4].

Intre anii 1778 - 1829, chimistul englez Davy a realizat primele cercetari asupra compozitiei pigmentilor, aratand ca diferitele culori sunt generate de oxizii si sarurile unor metale [3].

Cei mai rezistenti pigmenti sunt cei care reproduc structura cristalina a unor substante si ele rezistente la temperaturi ridicate [7]: spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$), granat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), corindon (Al_2O_3), willemite ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$), sfen ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$), mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), zircon ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) [4].

Mecanismul de formare al pigmentilor termorezistenti, proprietatile lor de colorare, comportarea in conditii de temperaturi ridicate impuse de arderea produselor emailate in prezenta unor fondanti agresivi sunt departe de a fi complet elucidate. Asigurarea unor caracteristici tehnice superioare pigmentilor, in paleta coloristica bogate, a unor consumuri cat mai mici, optimizarea si stabilitatea glazurilor (emailurilor), reducerea toxicitatii sunt doar cateva deziderate ale cercetarii.

Aceasta problematica isi propune ca scop disertatia de fata. Determinarile experimentale din cadrul acestei lucrari au fost realizate la Catedra de Tehnologie

Silicatilor si a Compusilor Oxidici a Facultatii de Chimie Industriala - Timisoara si la S.C. METALICA S.A. Oradea pentru transpunerea industriala a pigmentilor obtinuti.

Pentru indrumarea competenta si sprijinul continuu acordat pe intreaga perioada de pregatire si elaborare a tezei tin sa multumesc respectuos conducatorului meu stiintific - D-I prof. dr. ing. DUMITRU BECHERESCU.

Aceleasi multumiri aduc colectivului Catedrei de Tehnologia Silicatilor si Compusilor Oxidici a Facultatii de Chimie Industriala si Ingineria Mediului Timisoara pentru ajutorul deosebit si competent acordat in elaborarea lucrarilor si abordarea aspectelor experimentale.

Cap.I CONSIDERATII GENERALE ASUPRA SINTEZEI SI CARACTERISTICILOR FIZICO-CHIMICE ALE PIGMENTILOR ANORGANICI TERMOREZISTENTI

I.1.GENERALITATI:

Culoarea este o caracteristica esentiala a celor mai multe produse ceramice. Ea este un factor important, pentru toate produsele ale caror aspect vine in aprecierea oraului[9]. Materialele ceramice pot fi colorate in general folosindu-se trei metode:

A).Materialul ceramic in sine contine ioni de metal tranzitional, ce confera coloratia acestuia.Metoda este mai utilizata cu exceptia colorarii vaselor, deoarece puterea de colorare si puritatea culorii obtinute nu este adecvata [9].

B) Cea de a doua cale de obtinere se bazeaza pe colorarea prin introducerea unui pigment cu capacitate de cristalizare in timpul procesului. De exemplu dizolvarea oxidului de zirconiu si a dioxidului de titan, intr-un material vitros la temperatura inalta. O data cu scaderea temperaturii, scade si solubilitatea fazei cristaline in faza vitroasa si se declanseaza precipitarea. Aceasta metoda este folosita pentru realizarea opacizarii.

C) A treia cale este mult mai comuna pentru colorarea materialelor ceramice si se bazeaza pe dispersia unei faze cristaline colorate, insolubila in matricea vitroasa. Aceste faze cristaline poarta numele generic de pigmenti [10].

Intre dispersia grosiera a unui pigment si dizolvarea unui colorant in mediul de dispersie nu este decat o deosebire de dimensiuni a particulelor dispersate. In cazul colorantului particulele dispersate sunt ioni, atomi sau molecule - functie de natura acestora - iar sistemul rezultat este de tip molecular - dispers ,ceea ce practic se considera omogen[11].

In cazul pigmentului dispersat particulele sunt de ordinul catorva microni sau zeci de microni, deci microeterogen sau grosier dispers.

I.2.CLASIFICAREA PIGMENTILOR

Pigmentii cei mai utilizati in ceramica sunt cei oxidici, datorita stabilitatii lor in sistemele ceramice cu continut de oxigen. Exceptie constituie insa sulfoseleniura de cadmiu. Coloratia rosie conferita de acest pigment nu poate fi obtinuta cu nici un alt pigment.Utilizarea sulfoseleniurii de cadmiu este dificila

necesitând asigurarea unor condiții, care să evite oxidarea ei, în procesul de aplicare [10].

Există diverse criterii de clasificare a pigmentilor, care încearcă să acopere cât mai bine totalitatea proprietăților ce îi caracterizează, funcție de compoziție, natură și utilizarea lor. Se menționează însă că un singur criteriu de clasificare nu servește complet toate scopurile.

În continuare vom prezenta câteva din cele mai uzuale criterii de clasificare:

I. Criteriul care are la bază natura pigmentului:

1. Pigmenți anorganici

2. Pigmenți organici

Pigmentii anorganici la rândul lor se clasifică după următoarea schemă:

A. Pigmenți anorganici necolorați

a. Opaci: TiO_2 , SnO_2 ;

b. Transparenti: CaCO_3 , BaSO_4 , SiO_2 .

B. Pigmenți anorganici colorați:

a. Naturali: magnetit, limonit;

b). Sintetici:

b.1. oxizi metalici: CoO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 (colorează ionic);

b.2. oxizi metalici mixți: spineli, cianocloruri;

b.3. alții: cromati de plumb și de cadmiu.

II. Un alt criteriu de clasificare porneste de la caracterul oxidic și neoxidic al pigmentilor.

1. Pigmenți neoxidici: roșu de cadmiu;

2. Culori datorate metalului: Au, Ag, Cu, (coloidal);

3. Pigmenți oxidici:

3.a. compusi colorați adecvați: $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, verdele Victoria, $3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$;

3.b. soluții solide ale compusilor colorați:

$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ [10].

3.c. compusi incolori, în stare pură, dar colorează prin includerea izomorfa a unor ioni tranzitionali:

3.c.1. soluții solide ale compusilor incolori cu oxizi colorați:

$\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 ;

3.c.2. pigmenți mordanți: cei pe bază de $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$.

III. După un recent criteriu de clasificare, pigmentii oxidici sunt sistematizați funcție de structura lor cristalografică [9]:

Tabelul nr.1.

Clasa cristalografica/Denumire	Formula chimica de baza
Baddeleyt:	
baddeleyt galben de zirconiu si vanadiu	$(Zr,V)O_2$
Borat:	
borat liliachiu de cobalt si magneziu	$(Co,Mg)2B_2O_5$
Corindon - Hematit	
corindon pink de crom	$(Al,Cr)_2O_3$
corindon pink de mangan	$(Al,Mn)_2O_3$
hematit negru-verzui de crom	Cr_2O_3
hematit maron de fier	Fe_2O_3
Granat:	
granat verde Victoria (uvarowit)	$3CaO.Cr_2O_3.3SiO_2$
Olivine:	
olivina albastra de cobalt	Co_2SiO_4
olivina verde de nichel	Ni_2SiO_4
Periclaz	
periclaz dublu de nichel si cobalt	$(Co,Ni)O$
Fenacite:	
fenacit albastru de zinc si cobalt	$(Co,Zn)_2SiO_4$
Fosfati:	
fosfat violet de cobalt	$Co_3(PO_4)_2$
fosfat violet de litiu si cobalt	$CoLiPO_4$
Priderit:	
priderit de titanat de nichel si bariu	$2NiO.3BaO.17TiO_2$
Piroclor:	
piroclor galben antimoniat de plumb	$Pb_2Sb_2O_7$
Rutil - casiterit:	
rutil galben de titanat de nichel si stibiu	$(Ti,Ni,Sb)O_2$
rutil galben de titanat de nichel si niobiu	$(Ti,Ni,Nb)O_2$
rutil maroniu de titanat de crom si stibiu	$(Ti,Cr,Sb)O_2$
titanat maroniu de mangan,crom si stibiu	$(Ti,Mn,Cr,Sb)O_2$
rutil maron de mangan si niobiu	$(Ti,Mn,Nb)O_2$

Sfen:	
sfen pink de crom si staniu	$\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
Spinel:	
spinel albastru de aluminat de cobalt	CoAl_2O_4
spinel albastru-gri de stanat de cobalt	Co_2SnO_7
spinel albastru de aluminat de cobalt si zinc	$(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$
spinel albastru-verzui de cromit de cobalt	$\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
spinel verde de cromit de cobalt	CoCr_2O_4
spinel verde de titanat de cobalt	Co_2TiO_7
spinel pink de crom	$\text{Zn}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
spinel maron de cromit de fier	$\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
spinel maron de titanat de fier	Fe_2TiO_4
spinel maron de ferit de fier	NiFe_2O_4
spinel maron de ferit de zinc	$(\text{Zn}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$
spinel negru de cromit de cupru	CuCr_2O_4
spinel negru de fier si cobalt	$(\text{Fe}, \text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$
Zircon:	
zircon albastru de vanadat	$(\text{Zr}, \text{V})\text{SiO}_4$
zircon galben de prasiodin	$(\text{Zr}, \text{Pr})\text{SiO}_4$

I.3.DEZVOLTAREA CULORII IN PIGMENTII ANORGANICI

Culoarea este o caracteristica definitorie a luminii care ne inconjoara. Aceasta este generata de includerea in compozitie a unuia sau a mai multi cromofori. Denumirea de cromofori provine de la cuvantul grecesc *chromos* care inseamna culoare[9].

Una dintre clasificarile cromoforilor este prezentata in tabelul nr.2.

Tabelul nr.2.

Nr. Crt.	Cromofor	Mineral	Produs sintetic
1.	Atomi si molecule	Lazurita	Sticla pink de seleniu Sticla purpurie de teluriu Pigmentul ultramarin
2.	Ioni ai metalelor tranzitionale	Malachit Rhodonit Rubin	Sticle cu cobalt si nichel Cei mai multi pigmenti ceramici

3.	Deformatia reciproca a unor ioni incolori	Orpiment	Sticla rubin de seleniu Galben de cadmiu
4.	Interactii de valente	Vivianit Magnetit Mica	Sticla albastra de fier Albastru de uraniu, ceriu
5.	Valenta indusa	Feldspat rosu	Galben de prasiodin
6.	Unitati asimetrice	Argila Flint	Vycor
7.	Transfer de electroni prin radiatie	Hackmanit	Sticle solarizate
8.	Metale	Cupru Aur	Sticla rubin de aur Negru de nidiu

Cele mai multe molecule simple au numar par de electroni si ei apar in perechi. Moleculele cu greutate moleculara mica de acest tip sunt diamagnetice si incolore. Molecula de sulf, este raspunzatoare de culoarea lazuritului albastru inchis si a dublurii sintetice a acestuia, pigmentul ultramarin. Aceasta molecula este paramagnetica, deoarece ea contine doi electroni neimperecheati.

Sticla de seale, la roz isi datoreaza culoarea seleniului atomic. Elementele de tranzitie in mare masura sunt centrelor de culoare cele mai importante si se datoreaza absorbtiei de lumina in V.I.S

Exista si alte metode de obtinere a culorii folosind compusii anorganici astfel, prin iradiere (sarea gema albastra), dar aceste culori nu sunt stabile la temperaturi inalte. Rosul de seleniu si galbenul de cadmiu, in mediile sintetice ale solutiilor lor apoase sunt incolore, iar deformarea reciproca in retea cristalina da nastere la culori tari [9].

Culoarea albastra se dezvoltă atunci când mineralul fără culoare de curând exploatat, un fosfat feros, se expune la aer. Se poate obține astfel un pigment albastru asemănător, printr-o reducere parțială a fosfatului feric. Acest tip de culoare rezultă dintr-o interacțiune electronică între unul sau două elemente în diferite faze de valență. Principiul este interesant, dar nu a fost încă cercetat în așa măsură ca să poată fi reproduse pigmentii ceramici pe cale industrială. Singurul pigment ceramic care a fost folosit este albastrul de uraniu - ceriu.

Noi suntem în primul rând interesați în culorile care se pot produce prin introducerea elementelor propriu-zise ale grupei de tranzitie într-o rețea gazdă corespunzătoare. Un cristal sau mai precis un compus oxidic ca de exemplu $ZrSiO_4$ devine o gazdă potrivită pentru o culoare ceramică, fiind rezistentă în contact cu glazurile și emailurile [9]. Există și o altă proprietate folosită în obținerea unor culori bune sau a unui pigment puternic și anume: indicele de refracție.

Uzual la baza obținerii pigmentilor stau elementele tranzitionale și unele elemente ale pământurilor rare.

Generarea culorii este rezultatul absorbției selective a radiațiilor din domeniul vizibil, al undelor electromagnetice 380 - 780 nm, urmata de tranziții electronice între două stări staționare ale acestora.

Ionii tranzitionali cu nivelele "d" parțial ocupate, precum și lantanidele și actinidele care au orbitalii "f" parțial ocupați prezintă benzi de absorbție în U.V. și V.I.S. [9].

În urma unor asemenea tranziții sistemul primește sau cedează o cantitate de energie a cărei frecvență este determinată de diferența de energie dintre cele două stări: $\Delta E = h\nu$ unde h - este constanta lui Planck, ν - frecvență [10].

Repartitia microparticulelor între 2 nivele, notate cu j și k , și având $E_k > E_j$, este guvernata de relația lui Boltzmann:

$$\frac{N_k}{N_j} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1)$$

unde: N_k, N_j - sunt populațiile celor două nivele;

$\Delta E = E_k - E_j$ - diferența de energie;

T - temperatura absolută;

k - constanta lui Boltzmann.

Repartitia microparticulelor pe nivele, conform relației (1) reprezintă o stare de echilibru dinamic.

Probabilitatea unei tranziții este determinată de o serie de condiții referitoare la interacțiunea cuanta - particula, respectiv la cele două nivele între care are loc tranziția. Aceste condiții sunt exprimate în regulile de selecție proprii fiecărui tip de spectru. Tranzițiile care respectă regulile de selecție sunt tranziții permise, ele au probabilitatea apropiată de unitate și corespund unor benzi intense de absorbție [11].

Tranzițiile care nu satisfac (respectă) regulile de selecție sunt tranziții interzise, dar ele pot totuși apărea în anumite situații, prezentând intensități mult mai reduse în comparație cu cele permise. Tranzițiile electronice între diverse nivele energetice înseamnă realizarea unei stări excitate a solidului prin promovarea sau trecerea unui electron sau a mai multor electroni din banda de valență în banda de conducție. Trecerea este însoțită de apariția unei benzi de absorbție în spectru.

La interpretarea spectrelor cristalelor reale, este necesar să se țină cont de faptul că orice abatere de la rețea sau structura periodică perfectă - adică defectele cristalului real - pot să afecteze periodicitatea câmpului de potențial al rețelei. Are loc astfel apariția unor nivele energetice adiționale situate în zona interzisă, iar electronii promovați din banda de valență în banda de conducție pot să se dezexcite trecând prin aceste nivele. Astfel de tranziții, duc implicit la modificarea spectrelor de absorbție, prin apariția unor benzi suplimentare, plasate spre lungimi de undă mari față de tranziția: banda de conducție - banda de valență.

În general, nivelele adiționale sunt cauzate de imperfecțiunile punctiforme ale rețelei, locurile vacante în rețea afectează absorbția în U.V.. Defectele de rețea care afectează culoarea (absorbția în V.I.S.) se numesc centre de culoare. Culoarea

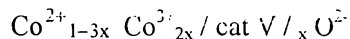
multor corpuri solide este urmare a valorii energiei nivelelor aditionale aduse de impuritati, voit sau intamplator [12].

Sediul culorii compusilor cu ioni tranzitionali, care prezinta nivelul "d" partial ocupat, este in tranzitia electronilor "d" intre nivelele energetice diferite, aparute in urma scindarii orbitalilor sub actiunea campului electrostatic inconjurator. Numarul si pozitia acestor benzi depinde atat de configuratia electronica - mai exact de numarul electronilor - din ionul cromofor cat si de simetria si intensitatea campului electrostatic inconjurator [13, 14, 15].

1.3.1. FACTORII CE POT PRODUCE MODIFICARI ALE NUANTEI

1.3.1.1. SUPRIMAREA STRUCTURILOR DEFECTE

Din spectrele de absorbtie ale sticlelor se stie ca un ion Co^{2+} inconjurat de 5 ioni de O^{2-} sau 6 molecule de H_2O , este roz trandafirii sau rosu. Multi din oxizii elementelor de tranzitie nu exista ca si compusi stoechiometrici la temperatura inalta. Cristalele isi maresc entropia lor prin formarea de structuri defecte, dezordonate in care acelasi element apare in mai multe stari de oxidare. In cazul oxidului de cobalt cristalele ce se formeaza contin ionii Co^{3+} in pozitii de cationi vacanti in plus fata de ionii Co^{2+} potrivit formulei:



Valoarea lui x poate fi foarte mica, dar prezenta simultana a unui element in doua stari de valenta este probabil cauza absorbtiei intense de lumina. Formarea structurilor defecte este cea mai probabila atunci cand cationul, in acest caz ionul Co^{2+} are un invelis electronic incomplet, care ii da posibilitatea sa ocupe pozitii asimetrice fara a produce o crestere majora in continutul de energie al retelei. Golul (vacanta) este locul unei asimetrii si acesta ridica energia libera a unui cristal exact ca si cresterea suprafetei specifice deoarece ambele schimbari aduc ionii in pozitie de coordinare incompleta [16].

Polarizabilitatea mai scazuta a ionului Mg^{2+} avand configuratia - neon - impiedica un cristal de MgO (care are aceeasi structura ca si CoO) de a forma o concentratie mare de goluri. La o temperatura data un cristal MgO este mai perfect decat un cristal CoO . Se poate spune ca ionii Mg^{2+} prezinta o cerinta puternica pentru un mediu simetric de 6 ioni de O^{2-} si aceasta caracteristica poate fi folosita pentru producerea unui oxid de cobalt a carui structura se aseamana mai indeaproape cu un cristal perfect.

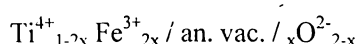
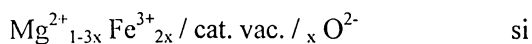
O solutie solida de CoO si MgO , rosul Berzelius, isi datoreaza culoarea ionilor de Co^{2+} inonjurati de 6 ioni de O^{2-} intr-un mod simetric, precum si absentei ionilor de Co^{3+} . Acest principiu de aliere al unui oxid care va putea forma o structura defecta cu un alt oxid, al carui cation asemanator cu cel al gazului nobil ce impiedica o concentratie mai insemnata (majora) de defecte, este folosita in mare masura in producerea pigmentilor ceramici.

Rosul Berzelius, nu este un pigment ceramic util deoarece acesta intrand in solutie in contact cu o sticla de silicat formeaza grupele de $[\text{CoO}_4]$ albastru inchis.

Negrul Mn_2O_3 nu este un compus stoechiometric, el are o structura defecta. Amestecarea (alierea) Mn_2O_3 cu Al_2O_3 produce rosu de alumina - mangan.

Un grup intreg de pigmenti se bazeaza pe structura spinelului MgAl_2O_4 in care ionii Mg^{2+} , precum si ionii de Al^{3+} pot fi inlocuiti cu ionii elementelor de tranzitie. Aceasta posibilitate duce la o varietate insemnata de culori, fiindca aceasta substituie nu este limitata la un element special. Multi pigmenti brunii si negrii se bazeaza pe formarea spinelilor de compozitie chimica complexa.

Folosirea Fe_2O_3 ca un pigment brun spre rosu in vopsele nu are dublura in pigmentii ceramici deoarece acesta poate forma magnetit negru la incalzire. Reducerea catorva ioni de Fe^{3+} la Fe^{2+} nu este rezultatul unei instabilitati a ionilor de Fe^{3+} la temperatura ridicata, ci are loc din cauza cresterii entropiei [11]. Ioni de Fe^{3+} galben spre brun se pot stabili la temperatura mai mare atunci cand se incorporeaza in structuri dezordonate. Cristalele defecte:



sunt exemple bine cunoscute.

Cand s-a aliat cu MgO sau TiO_2 , presiunea oxigenului din Fe_2O_3 a scazut fiindca cresterea relativa in entropie a acestor cristale defecte va fi mult mai mica decat cea a unui cristal perfect sau hematit.

I.3.1.2. CONTROLUL ASUPRA NUMARULUI DE COORDINATIE AL IONULUI CE COLOREAZA

A. Hantzsch /1927/ in cercetarea sa “**Sistematica asupra sarurilor anorganice complexe**” a constatat ca ionul cobaltos da nastere la culori rosii cand este inconjurat de 6 liganzi si la culori albastre cand este inconjurat de 4 liganzi. Numarul de coordinare al cationului central determina distantele cation - anion si cu el natura interactiunii electronice. Cu cat numarul de coordinare sau distanta cation - anion este mai mica cu atat mai puternica este interactiunea reciproca.

Prin urmare numarul de coordinare are o influenta profunda asupra absorbtiei si asupra fluorescentei cationilor elementelor de tranzitie. Aceasta legatura a fost studiata in mod sistematic pentru ionii de Ni^{2+} .

Prin introducerea lor in sticle (glazuri) se pot observa echilibrele dintre grupele $[\text{NiO}_4]$ si $[\text{NiO}_6]$ care pot fi inlocuite. Absenta unui sir lung ordonat in sticle (glazuri) permite cationilor sa-si stabileasca echilibrele dintre coordinarea octaedrica preferata la temperatura scazuta si in glazuri cu polarizabilitate joasa si coordinarea tetraedrica preferata la temperaturi ridicate si in glazuri cu polarizabilitate ridicata.

Glazurile din silicat de sodiu cu nichel, isi datoreaza culorile suprapunerii a doua nuclee de culoare, grupele de $[\text{NiO}_4]$ care sunt purpurii si cele de $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ galbene. Aceste glazuri devin purpurii la incalzire.

Inlocuindu-l pe Na_2O cu Rb_2O sau K_2O creste polarizabilitatea ionilor O^{2-} care face ca centrele de culoare galbene sa se schimbe in purpurii.

Inlocuindu-se Na_2O cu Li_2O se obtine un efect opus, glazurile gri devin galbene pentru ca substitutia ionilor Li^+ cu ioni de Na^+ descreste polarizabilitatea ionilor O^{2-} . Aceeasi schimbare de culoare poate fi realizata, lasandu-se o astfel de glazura sa se raceasca sub presiune hidrostatica. Diminuarea volumului sub presiune scade polarizabilitatea anionilor modifica structura in directia unei coordinari mai mari.

Cobaltul se comporta in acelasi fel ca si nichelul. Rosul Berzelius si albastrul lui Thenard contine Co^{2+} hexacoordinat iar spinelul CoAl_2O_4 contine Co^{2+} in coordinatia tetraedrica.

Culorile glazurilor care contin cationi in stari diferite de coordinare se pot explica pe baza numerelor de coordinatie si pe baza polarizabilitatii anionilor. In glazuri acesti ioni formeaza cu usurinta poliedre simetrice. In cele mai multe cristale simetria trebuie luata in considerare, iar mediul (nucleul) unui centru de culoare nu v-a mai putea fi descris de catre un numar [9].

13.1 ? SIMETRIA NUCLEELOR DE CULOARE

Supraestimarea acordata de unii oameni de stiinta numarului de coordinatie a dus la serioase impedimente in dezbaterile asupra structurii boratului si glazurilor boro - silicaticice.

Cristalele pot contine poliedre deformate de simetrie minima. Zirconiuul are o structura deformata in care ionii Zr^{4+} sunt inconjurati de 8 ioni de O^{2-} care nu sunt echidistanti. Patru distante Zr - O au valoarea de 2,05 Å iar celelalte patru 2,41 Å. Chiar si intr-o solutie apoasa, un nucleu de culoare, nu trebuie sa fie in mod obligatoriu intr-un mediu simetric, deoarece acesta poate fi ecranat in parte de catre moleculele de apa sau de ionii OH^- de polarizabilitate scazuta si in parte de ionii O^{2-} de polarizabilitate mare.

Solutiile sarurilor de Cr^{3+} pot forma "grupuri" legate la un loc prin ionii O^{2-} . Centrele de culoare, de exemplu $\text{OH}_2\text{Cr}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}^{3+}\text{OH}_2$, chiar si in formele hidratate contin ionii de Cr^{3+} intr-un mediu asimetric. Aceasta explica faptul ca una si aceeasi sare de crom poate forma o solutie verde precum si una purpurie, depinzand de temperatura si pH - ul ei.

Adaugand cantitati mici de alcalii unei solutii de sare de crom, se produc oxo - puncti care schimba culoarea din purpuriu in verde cu mult inainte de precipitarea hidroxidului. Posibilitatea aducerii unui atom intr-o stare de ionizare necunoscuta arata ca in sinteza pigmentilor la temperaturi inalte se pot intalni reactii la care nu ne asteptam avand la baza chimia de temperatura joasa.

Folosirea ionilor straini fara culoare pentru intensificarea unui element, poate fi intrebuintata pentru obtinerea culorilor ceramice care contin ioni colorati, a

caror sarcina difera de cea a cationului gazda. Experientele arata ca natura ionului poate avea o influenta oarecare asupra absorbtiei de lumina deoarece foarte probabil el ocupa cea de a doua sfera de coordinare a ionilor metalelor tranzitionale a caror sarcini trebuie sa le compenseze [9].

1.4. STRUCTURA, FORMAREA SI PROPRIETATILE FAZELEOR SPINELICE $MeO \cdot R_2O_3$

Compusii oxidici, ce cristalizeaza izomorf ca mineralul $MgAl_2O_4$, numit spinel, sunt cunoscuti sub denumirea de spineli sau spinelide [12, 16, 17].

Oxizi mici de tip spinelic

Tabelui nr. 4

Valenta cationilor Me si R	Formula simpla	Exemple
2 3	MeR_2O_4	<p>Spinel normal: $CdAl_2O_4$; $CdCr_2O_4$; $CdFe_2O_4$; $ZnAl_2O_4$; $ZnCr_2O_4$; $ZnFe_2O_4$ $MeKh_2O_4$; Me = Co, Cu, Mg, Ni, Z ; Mn_3O_4; Co_3O_4. MeV_2O_4; Me = Co, Mg, Zn.</p> <p>Spinel invers: $MeFe_2O_4$; Me = Co, Ni, Fe. $MeGa_2O_4$; Me = Mg, Ni.</p> <p>Spinel cu grad de inversie <1: $MnAl_2O_4$ (0,1÷0,3); $NiAl_2O_4$ (0,8), $CuCr_2O_4$ (0,1); $MnFe_2O_4$ (0,2); $MgGa_2O_4$ (0,57).</p>

Structura spinel a fost determinata pentru prima data de Bragg [18] si independent de Nishikawa [19]. In retea de tip spinelic cu simetrie cubica ionii de oxigen mai voluminosi avand o mobilitate mai mica, determina o retea cubica compacta, relativ rigida, cu parametrul de retea egal cu $a / 2$. In raport cu aceasta se definesc doua tipuri de pozitii in care se dispun cationii coordinati tetraedric respectiv octaedric. Cationii coordinati tetraedric au o distributie de tip diamant, rezultata prin intrepatrunderea a doua retele cubice compacte cu parametrul celulei egal cu a , la $1 / 4$ din lungimea diagonalei cubului.

In mod obisnuit, celula elementara a retelei spinelice se poate descrie luând ca reper retea cationilor tetracoordinati. Aceasta celula elementara cuprinde opt unitati $Ac_1Be_2 \dots Zc_n$ si poate fi divizata in opt octanti (figura 1.b) cu ocupare specifica. In figura 1.a sunt prezentati doi octanti adiacenti ai acestei celule. Dupa cum se vede cei doi octanti se diferentiaza prin modul de ocupare cu cationi hexacoordinati (0 si 4).

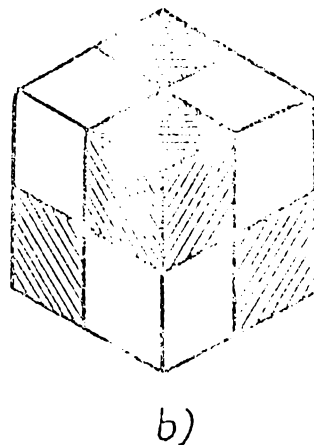
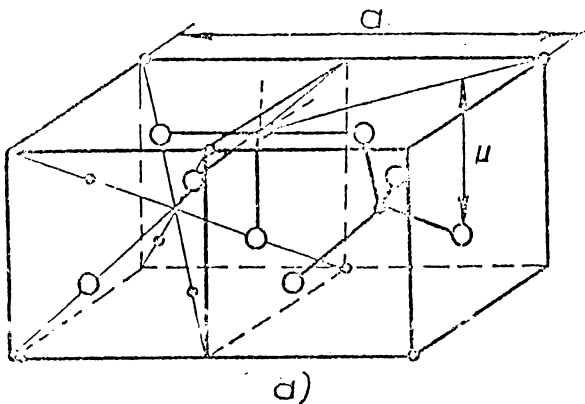


Figura 1. Doi octanti adiacenti ai celulei elementare spinelice
cand se ia ca reper retea cationilor tetracoordinati.
a) distributia ionilor; b) pozitii relative avand ca reper
retea cationilor tetracoordinati. }

Fata de celula elementara descrisa in literatura si prezentata in figura nr: } se
considera ca reprezentarea retelei spinelice in raport cu subretea cationilor
hexacoordinati prezinta avantajul ocuparii egale a tuturor octantilor [19]. Un
octant al acestei celule, cu distributia ionilor prezentata in figura nr:2, corespunde
stoichiometriei MeR_2O_4 si prin multiplicarea sa cu respectarea regulilor de
simetrie si identitate amintite, realizeaza retea.

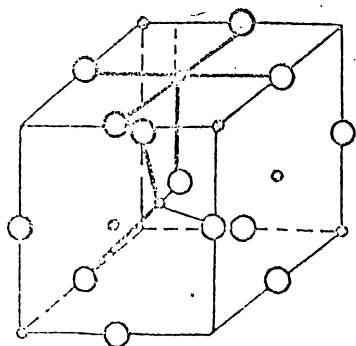


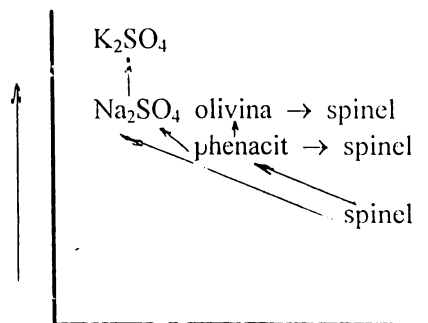
Figura nr:2. Ocuparea unui octant al celulei
elementare spinelice concepute avand ca
reper celula elementara a cationilor cu
coordinare octaedrica

○ ioni de oxigen; o cationi coordinați
tetraedric; ● cationi coordinați octaedric. }

1.4.1. FACTORII CARE DETERMINA FORMAREA STRUCTURII SPINELICE LA COMPUSII $MeO \cdot R_2O_3$

Pentru compusii de tip MeR_2O_4 [20] structurile cele mai obisnuite sunt: cea de sulfat de sodiu si de sulfat de potasiu la cristalele anizodesmice, cea de phenacit si olivina la cristalele mesodesmice, cea de spinel la cristalele isodesmice. Distinctia stabilita intre cele trei clase de cristale prezinta doar un interes de ordin practic. Se constata o morfotropie a structurilor determinata de modificarea proprietatilor ionilor Me si R sau de modificarea temperaturii. Transformarile de structura si factorii care le determina sunt prezentate schematic in figura nr.3 si pot fi exemplificate dupa cum urmeaza:

Scaderea temperaturii
 Scaderea puterii de polarizare a ionului R
 Cresterea razei lui R



Cresterea razei ionului Me
 Scaderea puterii de polarizare a ionului Me
 Cresterea temperaturii

Figura nr:3 Morphotropia structurilor MeR_2O_4 si factorii care o conditioneaza

Spre deosebire de sulfatul de potasiu, sulfatul de litiu, are o structura de tip phenacit la temperatura joasa, urmare a razei mai mici a cationului litiu, respectiv o retea spinelica la temperatura ridicata. Molibdatul de litiu are un aranjament de phenacit in timp ce molibdatul de argint, ce contine ionul Ag^+ cu putere polarizanta mai mare decat Li^+ are o structura spinelica. Al_2BeO_4 are o structura de olivina in timp ce Al_2MgO_4 avand cationul Al^{3+} de dimensiuni mai mari prezinta un aranjament de tip spinelic.

Aparitia structurii spinelice este favorizata de prezenta unor ioni R cu raza mica si putere polarizanta mare, a unor ioni Me de raza mai mare si putere polarizanta redusa precum si de temperatura ridicata [21].

1.4.2. INTERACIUNI CU CONSERVAREA STRUCTURII SPINELICE

Varietatea condițiilor termodinamice care pot fi impuse unui sistem, precum și a parametrilor de reacție posibili, fac ca și în cazul unor faze, considerate stabile, să existe o diversitate corespunzătoare de reacții chimice. Din multitudinea de interacțiuni posibile, considerăm ca, pentru chimia spinelilor sunt specifice acelea în care se conserva structura spinelica [12].

Reacțiile chimice propriu zise, în urma cărora dintr-o fază spinelica de o anumită compoziție, rezultă una sau mai multe faze spinelice de compoziții diferite față de cea inițială, sunt extrem de numeroase. Un criteriu de sistematizare al acestei categorii de reacții îl oferă reacțiile de izomorfism în alcatuirea seriilor spinelice precum și proprietățile particulare ale unui sistem oxid - spinel. Așa cum se vede la formarea fazelor spinelice reținute acestora, în cazul particular al fazelor de tip $Me^{II}R_2^{III}O_4$, se poate constitui din seria cationilor bivalenți și trivalenți de raza mică.

Prima clasă de reacții ar fi aceea între doi spineli. Preexistența a doi spineli de compoziție diferită într-un sistem reactant (în condiții de temperatură, la care reacția este posibilă) conduce la formarea a una sau mai multe faze spinelice intermediare (figura nr:4 și 5).

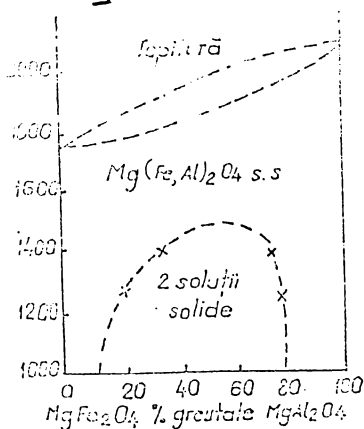


Figura nr: 4 Diagrama de echilibru a sistemului $MgFe_2O_4 - MgAl_2O_4$ [22]

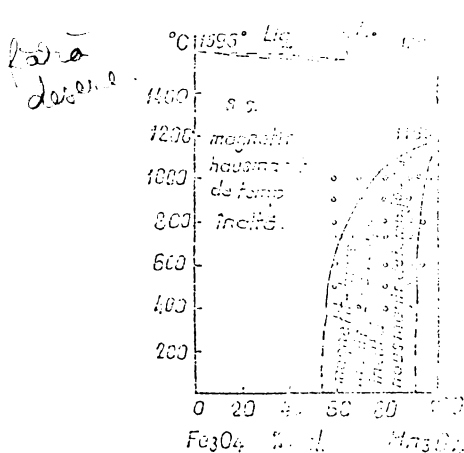
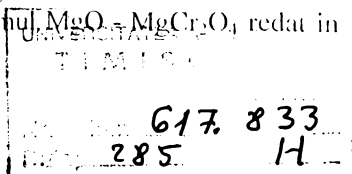


Figura nr:5. Diagrama de echilibru a sistemului $Fe_3O_4 - Mn_3O_4$ [23]

Un alt tip de reacție îl reprezintă aditia la o fază spinelica preconstituită a unui din cei doi oxizi componentii cu formarea unor spineli nestoichiometrici. Acest tip de interacțiune se poate observa prin formarea tipică de soluții solide, ca în sistemul $MgAl_2O_4 - Al_2O_3$ [23] (figura nr: 6).

Mentionăm ca, frecvența formelor spinelice "oxidate" este sensibil mai mare decât cea a formelor "redușe", deși diagramele de echilibru indică neîndoielnic și formarea acestora (de exemplu sistemul $MgO - MgCr_2O_4$ redat în figura nr: 7).

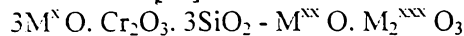


Fazele spinelice in sistemele $MeO - R_2O_3$, prin proprietatile lor, sunt considerate deosebit de stabile, cel puțin pentru domeniile de temperatura situate mult sub temperatura de topire.

Din acest motiv reacțiile lor cu oxizii MeO , unde Me este un cation compatibil cu substitutia in rețeaua spinelica, nu sunt studiate decat intamplator in literatura de specialitate.

A doua categorie de interacțiuni, de tip fizico - chimic [23] desi intalnita destul de frecvent in practica (adsorbția de coloranți pe minerale argiloase cu schimbarea culorii; concreșterile epitaxiale, etc.) apare oarecum neobisnuita pentru gândirea chimica actuala. Recentele progrese in chimia si tehnologia compozitelor sugereaza un caracter de generalitate pentru acest fel de interacțiuni in sistemele alcatuite din faze solide.

Pentru sistemele pseudobinare conținând spineli, o asemenea interacțiune a fost pusa in evidenta de Petrov [24] in cazul concret al sistemelor:



(in care $M^x = Ca, Ba$; $M^{xx} = Co, Ni, Zn$ iar $M^{xxx} = Al, Cr$)

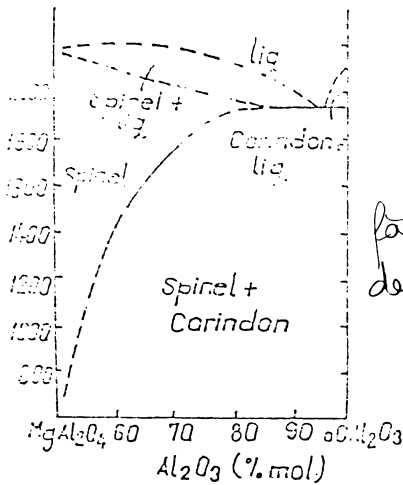


Figura nr: 6 Diagrama de echilibru a sistemului $MgAl_2O_4 - Al_2O_3$

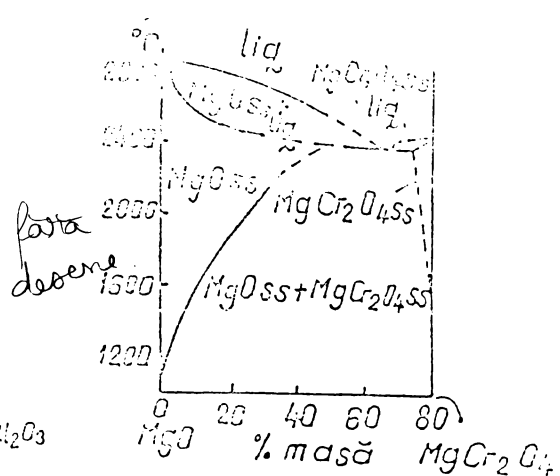


Figura nr: 7 Diagrama de echilibru a sistemului $MgO - MgCr_2O_4$

Interacțiunea s-a manifestat prin aceea ca amestecurile celor doua faze, supuse unui tratament termic in urma caruia compozitia fazala se conserva, prezinta o culoare diferita de cea initiala. Aceasta abatere de la aditivitate (manifestata si in cea ce priveste stabilitatea termica a pigmentilor elaborati) a fost definita de autori prin notiunea de "heteropolimorfism". Acest "heteropolimorfism" realizat intre faze, se datoreaza unui fenomen de adsorbție favorizat de simetria identica a celor doua faze cristaline, care permite o orientare reciproca preferentiala in cursul tratamentului termic [12].

1.5. STRUCTURA, FORMAREA SI PROPRIETATILE FAZELOR ORTOSILICATICE (OLIVINE) $2MeO \cdot SiO_2$

Olivinele sunt ortosilicati de Ca si Mg cu formula $2MgO \cdot SiO_2$ (forsteritul), $2FeO \cdot SiO_2$ (fayalitul), $MgO \cdot CaO \cdot SiO_2$ (monticelitul) etc. [25]. Structura olivinelor prezinta grupe tetraedrice izolate $[SiO_4]^{4-}$ si grupe octaedrice izolate $[MgO_6]$.

Tetraedrele $[SiO_4]^{4-}$ nu au intre ele varfuri comune de unde rezulta tipul insular (izolat) care caracterizeaza aceasta structura [26, 28]. Regula valentelor este respectata si aici, fiecare ion de O^{2-} din varfurile tetraedrelor $[SiO_4]^{4-}$ isi imparte o valenta libera in trei directii catre trei ioni de Mg^{2+} ; deci fiecare ion da $1/3$ din valenta libera catre ionul Mg^{2+} . Catre fiecare ion de Mg^{2+} este legat astfel cate $1/3$ din valentele de la sase ioni de oxigen, deci fiecare ion Mg^{2+} primeste $6 \cdot 1/3 = 2$ valente de la cei sase ioni de oxigen ai grupeii de coordinatie $[MgO_6]$.

In sistemul $MgO - SiO_2$ exista doi compusi: $2MgO \cdot SiO_2$ (ortosilicatul de magneziu sau forsteritul) si $MgO \cdot SiO_2$ (metasilicatul de magneziu) reprezentat si in diagrama de faze (figura nr: 8). Diagrama de faze releva o refractariere ridicata a tuturor maselor din acest sistem.

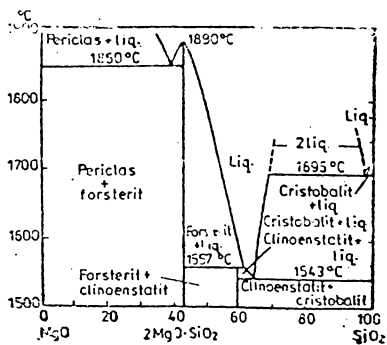


Figura nr: 8 Diagrama de faze a sistemului $MgO - SiO_2$ [27]

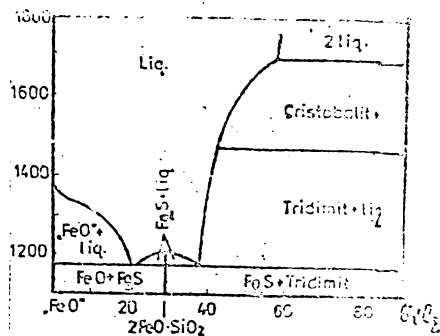


Figura nr: 9 Diagrama de faze a sistemului $FeO - SiO_2$ [30, 31]

In natura silicati de magneziu apar in primul rand sub forma de cristale mixte pe care le formeaza cu silicati de fier si calciu. Olivinele reprezinta seria izomorfa intre Fe_2SiO_4 (fayalit) si Mg_2SiO_4 (forsterit) ce cristalizeaza in sistem cubic.

Sunt un component principal al rocilor eruptive bazice fiind intalnite in gabrouri, diabaze, malafire, bazalte, etc. [29].

În condiții reduscatoare sistemul FeO - SiO₂ pune în evidență doar ortosilicatul (2FeO · SiO₂), termenul limită al seriei izomorfe a olivinelor (forsterit - fayalit) (figura nr: 9). Culoarea acestor olivine difera de la oliv, galben brun, brun, până la roșu brun.

Sistemul CoO - SiO₂ (figura nr: 11) prezintă un singur compus intermediar, ortosilicatul de cobalt, 2CoO · SiO₂, asemănător cu fayalitul. Ortosilicatul de cobalt prezintă structura de olivin, culoarea roz cu tonuri violet, fără palcrocroism

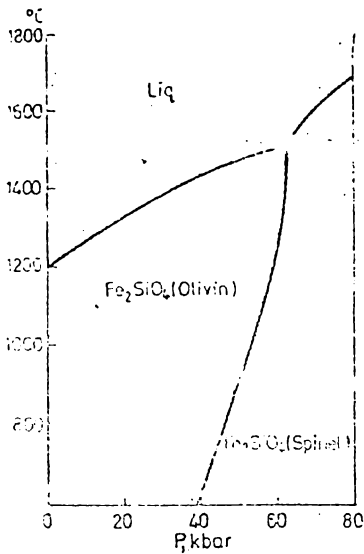


Figura nr: 10 Diagrama de stare temperatura - presiune pentru Fe₂SiO₄ [29]

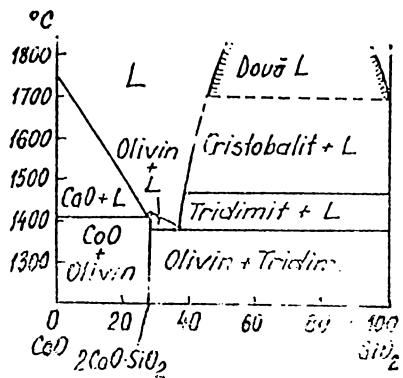


Figura nr: 11 Diagrama de faze a sistemului CoO - SiO₂ [26]

I.6. METODE GENERALE DE PREPARARE A PIGMENTILOR

A) Metoda clasică de obținere a pigmentilor porneste de la un amestec de oxizi sau săruri metalice. Multe din materiile prime utilizate sunt insolubile. Din acest motiv, etapa de pregătire respectiv omogenizare a amestecului de materii prime impune o atenție deosebită. Se pot distinge două variante: omogenizarea uscată, cu un grad de omogenizare mai redus și omogenizarea umedă metoda mai frecvent utilizată care asigură o omogenizare avansată și asigură un spor de reactivitate. Etapele principale ale acestei metode sunt: dozarea, omogenizarea, uscarea, sinteza, răcirea, spălarea și macinarea.

B) Coprecipitarea componentilor este o metodă mai laborioasă și se utilizează la fabricarea pigmentilor care prin metoda clasică se pot obține doar la temperaturi ridicate. Coprecipitarea asigură în primul rând o omogenitate foarte

avansata a amestecului de materii prime, greu de atins sau chiar imposibil prin omogenizare umeda. De asemenea, regland corespunzator conditiile de coprecipitare (pH - ul, concentratiile solutiilor utilizate, temperatura de lucru, eventualele adaosuri) se poate actiona in limite largi asupra dimensiunii particulelor rezultate [10].

Principalele faze ale acestei metode sunt: coprecipitarea, filtrarea, spalarea, uscarea, sinteza, racirea, spalarea si macinarea.

C) Metoda precursorilor hidrosilicatici: aceasta varianta porneste de la premiza ca in silicati alcalini siliciul se gaseste sub forma de anion (complex).

Prin amestecarea solutiilor unor silicati alcalini cu solutii ale unor saruri metalice, are loc formarea unor precipitate de hidrosilicati ai metalelor din sarurile utilizate, avand la baza reactii de dublu schimb [10].

Celelalte faze ale procesului de obtinere sunt identice cu cele ale metodelor de obtinere a pigmentilor mai sus mentionate.

D) Procedul sol - gel constituie o metoda moderna de sinteza a materialelor ceramice, ce are la baza trei etape: obtinerea solului, gelifierea acestuia si inlaturarea solventului [32, 33, 34].

Solul poate fi preparat din precursori anorganici sau diferite saruri metalice, respectiv precursori organici cum sunt alcoxiizii. Acest procedeu este rezultatul unor cercetari interdisciplinare. Din punct de vedere chimic el reprezinta formarea unei retele anorganice printr-o reactie in solutie la temperatura scazuta si are ca rezultat formarea unei structuri amorfe [33, 36].

Legarea macromoleculilor cu formarea unei retele tridimensionale extinse ce contine o faza lichida reprezinta procesul de gelare iar substanta este denumita gel [37]. Transformarea solului in gel creeaza un material viscoelastic. Vascozitatea specifica a starii de gel reprezinta o particularitate potrivita pentru depuneri oxidice sau pentru obtinerea fibrelor ceramice [38, 39, 40].

Procesul final il reprezinta inlaturarea solventului sau uscarea gelului. Uscarea prin evaporare in conditii normale produce xerogelul. Daca uscarea se face in conditii supercritice se obtine aerogelul. Urmeaza apoi calcinarea in scopul obtinerii produsului dorit.

Utilizand procedeul sol - gel, un colectiv condus de prof. IULIU MENESSY de la catedra de Tehnologie a silicatilor - Timisoara a obtinut oxizi mici spinelici binari si ternari utilizati ca pigmenti in sistemul $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$. S-au folosit drept precursori etoxidul de aluminiu si complexi solubili de oxalat respectiv hidroxid de Co si Cr. Rezultate remarcabile au fost obtinute si in sinteza sol - gel a oxizilor mici spinelici din sistemul $\text{CuO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, utilizandu-se un amestec de doi alcoxiizi de aluminiu si cupru, respectiv alcoxid de aluminiu si acetat de cupru.

I.7. METODE DE INVESTIGARE IN DOMENIUL PIGMENTILOR

I.7.1. ANALIZA ROENTGENOGRAFICA

Radiatia **X** sau radiatia Roentgen este domeniul de unde electromagnetice cuprins intre 100 Å si 0,1 Å. Aceasta radiatie ia nastere atunci cand electronii cu viteza suficient de mare se ciocnesc cu un material, transformandu-si energia cinetica in energie de radiatie. Spre deosebire de razele luminoase radiatia **X** trece prin corpuri opace si este invizibila [41].

Deoarece lungimea de unda a radiatiei Roentgen este de acelasi ordin de marime cu distantele dintre nodurile retelelor cristaline ea a gasit o aplicatie deosebita la studiul structurii cristalelor prin efecte de difractie si interferenta.

I.7.1.1. DIFRACTIA RADIATIEI **X** INTR-O RETEA CRISTALINA

Pentru a obtine un efect de difractie printr-o retea tridimensionala trebuie ca efectul de difractie al tuturor atomilor retelei sa se insumeze, adica undele difractate sa interfereze pozitiv. Daca diferenta de drum intre undele difractate de doi atomi invecinati este numai cu putin diferita de o lungime de unda intreaga, aceasta diferenta se amplifica ajungand dupa un numar marecare de atomi la o completa inoarcere a fazei, deci la interferenta negativa. De aceea difractia radiatiei **X** prin cristale nu este un fenomen continuu, cum ar fi in mediile izotrope de exemplu, la gaze, ci unul discontinuu care se produce numai in anumite directii. Aceste directii sunt determinate de distantele dintre atomi, adica de marimea celulei elementare (parametrii reticulari) [42, 43].

I.7.1.2. INDEXAREA SPECTRELOR DE DIFRACTIE

Indexarea imaginilor de difractie consta in asocierea fiecarei linii de difractie observate a indicilor h, k, l , care definesc planul cristalin si care au cauzat maximul de difractie.

Ansamblul "liniilor" unei imagini de difractie obtinuta prin metoda pulberilor este rezultatul difractiei razelor **X** pe diferite familii de plane (h, k, l). Fiecare "linie" observata experimental este un maxim de un anumit ordin n , obtinut ca rezultat al difractiei pe o anumita familie de plane (h, k, l). Stabilirea indicilor H, K, L (cu $H = n \cdot h, K = n \cdot k, L = n \cdot l$) pentru fiecare linie de difractie, este scopul indexarii imaginilor de difractie. Pentru efectuarea indexarii unei imagini de difractie obtinuta cu o radiatie monocromatica, mai intai se numeroteaza liniile de difractie incepand de la unghuri de difractie 2ϕ mici, se determina unghiurile ϕ_i corespunzatoare (i - numarul liniei) si apoi se efectueaza operatia propriu zisa de indexare [44]. La efectuarea operatiei de indexare se tine seama de valorile permise pentru indicii H, K, L corespunzatoare diferitelor sisteme cristaline.

Metoda analitica de indexare [51]. In cazul in care se cunoaste sistemul cristalin, la care apartine proba studiata, indexarea imaginii de difractie se bazeaza pe relatia Bragg care in cazul sistemului cubic are forma:

$$\sin^2 \varphi_i = \lambda / 4a^2 (H^2 + K^2 + L^2)$$

Daca $\sin^2 \varphi_i / \sin^2 \varphi_1$ ($i = 1, 2, \dots$) ia valori 1, 2, 3, ... atunci avem o structura c.v.c. iar daca $\sin^2 \varphi_i / \sin^2 \varphi_1$ ($i = 1, 2, \dots$) ia valorile 1, 4/3, 8/3, 11/3, 12/3... atunci avem o structura c.f.c. in acest caz operatia de indexare este usurata deoarece se cunosc valorile posibile pentru H, K, L, corespunzatoare structurilor c.v.c. si respectiv c.f.c..

In cazul sistemului tetragonal, relatia Bragg are forma:

$$\sin^2 \varphi_{hkl} = [\lambda^2 (H^2 + K^2) / 4a^2] + \lambda^2 \cdot L^2 / 4c^2$$

Pentru $L = 0$, relatia devine:

$$\sin^2 \varphi_{hk0} = [\lambda^2 (H^2 + K^2) / 4a^2]$$

Valorile pentru $H^2 + K^2$ fiind 1, 2, 4, 5, 8, ... liniile de difractie care au indicii HK0 le vor corespunde pentru rapoartele:

$\sin^2 \varphi_{hk0} / \sin^2 \varphi_{100}$ valorile 1, 2, 3, 4, 5, 8, ... Se pot astfel identifica HK0 ceea ce permite determinarea constantei de retea "a". Linile ramase, care au $L \neq 0$, se indexeaza usor dupa determinarea constantei de retea "c".

indexarea liniilor de difractie in cazul sistemului hexagonal se poate face intr-un mod cu totul asemanator cazului tetragonal scriind relatia lui Bragg sub forma:

$$\sin^2 \varphi_{hkl} = [\lambda^2 / 3a^2 (H^2 + HK + K^2)] + \lambda^2 \cdot L^2 / 4c^2$$

iar valorile permise pentru $H^2 + HK + K^2$ sunt (1, 3, 4, 7, 9, ...).

Pentru structurile mai complicate, metoda analitica de indexare foloseste proprietatile retelei reciproce, considerand ca imaginea de difractie are o simetrie triclinica.

Metoda grafica de indexare. Utilizarea metodei grafice pentru indexarea imaginilor de difractie a structurilor din sistemul cubic [41], foloseste relatia Bragg sub forma:

$$\sin \varphi = 1/2 \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \cdot (\lambda / a) = \text{const}(\lambda / a)$$

Notand $y = \sin \varphi$ si $x = \lambda/a$ relatia lui Bragg reprezinta o familie de drepte $y = \text{const} \cdot x$, pentru diferite valori ale indicilor HKL.

Indexarea grafica a imaginilor de difractie pentru structurile apartinand sistemelor tetragonal sau hexagonal [45] foloseste unele diagrame cum sunt de exemplu diagramele Hull - Davey. Aceste diagrame Hull - Davey reprezinta familiile de curbe:

$$c / a = f(\lg d_{hkl})$$

In aceste diagrame termenul $\lg a$ este constant pentru o substanta data si se ia egal cu zero deoarece el produce numai o translatie a intregului ansamblu de curbe $c / a = f(\lg d_{hkl})$, de-a lungul axei $\lg d_{hkl}$.

Aceste rezultate nu trebuie considerate ca fiind finale, ci este necesara confirmarea lor prin calcule.

Utilizarea metodelor grafice la indexarea imaginilor de difracție a structurilor necubice necesita un consum mare de timp si pot duce la solutii eronate, mai ales cand un numar mare de reflexii sufera extinetii.

1.7.1.3. DETERMINAREA PARAMETRILOR CELULEI ELEMENTARE

Imagina de difracție a unui policristal poate fi utilizata la determinarea parametrilor celulei elementare caracteristice structurii studiate. Volumul celulei elementare se calculeaza pe baza parametrilor reticulari determinati printr-una din metodele prezentate mai sus. Relatiile geometrice pentru diferitele forme ale celulei sunt urmatoarele:

Celula triclinica: $V = a \cdot b \cdot c (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$

Celula monoclinica: $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$

Celula ortorombica: $V = a \cdot b \cdot c$

Celula tetragonala: $V = a^2 \cdot c$

Celula hexagonala: $V = (a^2 \cdot c \cdot \sqrt{3}) / 2$

Celula cubica: $V = a^3$

Un al doilea parametru ce poate fi determinat este densitatea roentgenografica $\rho = N \cdot M / V$ in care:

M - masa ansamblului de atomi care constituie o unitate din formula chimica;

N - numarul acestor unitati intr-o celula elementara;

V - volumul celulei elementare.

De mentionat ca valoarea densitatii roentgenografice este mai mare decat cea a densitatii picnometrice. Determinarea cu precizie a parametrilor celulei elementare depinde de precizia cu care se obtin valorile distantelor interplanelor [44].

Aceasta a dus la extinderea metodelor matematice de extrapolare a rezultatelor experimentale, respectiv aplicarea metodei celor mai mici patrate la determinarea cu precizie a constantelor de retea.

1.7.1.4. DETERMINAREA DIMENSIUNII MEDII A CRISTALELOR SI A TENSIUNII INTERNE

Teoria difracției arata ca pentru o proba policristalina, constituita din graunți cristalini suficient de mari si lipsiti de defecte sau tensiuni, liniile de difracție sunt foarte inguste (au largimi de cateva secunde de arc). Astfel de linii inguste nu se observa experimental, datorita efectelor combinate ale unor factori instrumentali si fizici care largesc profilul liniei de difracție [44, 47, 48, 49].

Din analiza largimii profilului real al liniei de difracție se pot obtine informatii privind dimensiunea medie a cristalelor distributia dupa dimensiuni a acestora si asupra tensiunii interne.

Determinarea dimensiunii cristalelor. Dacă proba studiată este un policristal (pulbere cristalină), constituit din cristalite ale caror dimensiuni sunt de ordinul micronului și a cărei orientare este complet întâmplătoare, se poate admite că lungimea liniei de difracție este practic determinată numai de factorii experimentali [53, 54]. Pentru dimensiuni mai mici ale cristalitelor, linia de difracție are o lățime mai mare. Între lățimea profilului real și dimensiunea medie "D" a cristalitelor care compun proba, există relația lui Scherrer:

$$\beta = \lambda \cdot k / D \cdot \cos \varphi$$

unde: k - este constanta ce depinde de forma cristalitelor, de indicii H, K, L ai liniei de difracție și de definițiile pentru β și D .

În metoda Debye - Scherrer, lățimea liniei de difracție datorită funcției de aparat este mult mai mare în comparație cu metoda difractometrică. Pentru un set de experiențe efectuate în aceleași condiții experimentale, funcția de aparat este invariantă și poate fi determinată prin măsurarea distribuției intensității profilului liniei unui material fără tensiuni și cu cristalite suficient de mari.

Determinarea tensiunii interne. Dacă un material ductil de exemplu un metal, este ecrusat prin deformare plastică la rece sau ca rezultat al unui alt tratament mecanic sau termic, atunci profilul liniilor de difracție suferă o lățire [55, 56]. Această lățire a liniilor de difracție poate fi determinată de:

- a) formarea de cristalite sau subgrăuani de dimensiuni de ordinul $10^{-2} - 10^{-1} \mu\text{m}$;
- b) distorsionarea elastică a cristalitelor de dimensiuni relativ mari ($\approx 1 \mu\text{m}$);
- c) formarea defectelor de împachetare.

I. 7.1.5. STABILIREA SIMETRIEI RETICULARE

În unele materiale policristaline, distribuția statistică a orientării cristalelor nu este izotropă, adică aceste materiale prezintă o textură [41], conform ecuației Laue pentru o rețea centrată intern. La o reflexie hkl , diferența de drum între două raze difractate de două puncte situate pe axe la distanța a_0 este egală cu h . Același lucru este valabil și pentru b și c [57]. Dacă diferența este un număr întreg, undele își vor aduna amplitudinele și deci intensitățile ca urmare a suprapunerii. Dacă diferența de fază devine egală cu $(2n - 1) / 2$, atunci undele se anulează reciproc, reflexiile sunt stinse. Se poate concluziona că pentru rețeaua centrată intern vom avea extincția pentru toate reflexele hkl , pentru care [41]:

$$h+k+l = 2n + 1$$

În mod analog se poate aprecia că la rețele cu fețele bazale centrate toate reflexele hkl cu $h+k = \text{impar}$ vor fi stinse. Aceste considerații ne permit determinarea grupelei de translație din care fac parte cristalele. Prezenta altor axe elicoidale sau a unor planuri de reflexie cu alunecare, duc la extensii sistematice.

Legile extincției nu oferă un mijloc adecvat pentru a explica apariția liniilor de "suprastructură". Aceste linii apar când o fază dezordonată trece într-o fază ordonată (de exemplu Cu_3Au). La faza neordonată a Cu_3Au , atomii de Cu și de Au sunt repartizați statistic în nodurile unei rețele cubice cu fețe centrate. Astfel se vor

observa extinctiile rețelei tip F ($h, k, l = \text{“micști”}$). Pe de altă parte structura Cu_3Au ordonată nu mai este o rețea cu fete centrate, ci una primitivă. Deci ca urmare a ordonării trebuie să apară liniile de interferență hkl cu $h, k, l = \text{“micști”}$; ele vor fi așa-zisele “linii de suprastructură”.

1.7.2. COLORIMETRIA TRICROMATICĂ

Culoarea substanțelor este rezultatul absorbției selective a unor radiații monocromatice din domeniul vizibil al radiațiilor electromagnetice (3600 - 8000 Å), deci este determinată în mod hotărâtor de valorile coeficientului de absorbție pentru diferite lungimi de undă. Culoarea depinde însă și de celelalte măriri vectoriale N și s .

În cazul cristalelor cu fete plane și luciu, în mod evident “s” nu are o influență remarcabilă. Studiarea lui R și T arată că în lumina policromă (lumina albă de exemplu), datorită dispersiei indicelui de refracție, compoziția spectrală a componentei reflectate poate să difere de cea a componentei transmise chiar în absența unei absorbții selective. De fapt reflexia mai puternică a radiațiilor cu lungime scăzută în urma dispersiei indicelui de refracție explică nuanța albastruie a culorii majorității metalelor. Pentru același motiv în cazul general ($k \neq 0$) culoarea unui cristal observată în lumina reflectată, poate să difere de culoarea prezentată în lumina transmisă.

Determinările spectrale de reflexie au un suport substanțial în controlul și aprecierea culorilor pigmentilor termorezistenți utilizați în industria ceramică sau de emailare a pieselor metalice.

Panta bruscă a curbei, precum și reflexia înaltă, în domeniul caracteristic culorilor albastre sunt un indiciu asupra calității pigmentilor. După cum culoarea cristalelor este datorată structurii ideale sau reale, ele pot fi clasificate în idiocromatice, respectiv alocromatice.

În cazul **cristalelor alocromatice** coeficientul de absorbție variază cu concentrația impurității colorate, după relația:

$$k = \varepsilon \cdot C,$$

în care ε reprezintă coeficientul molar de extincție al impurității.

Intrucât concentrația impurității este redusă, “k” va avea valori scăzute. Culoarea observată prin reflexie este de obicei identică cu cea observată prin transmisie. Dacă cristalul colorat alocromatic este pulverulent, culoarea sa se deschide în urma creșterii pierderilor prin reflexie determinată de multiplicarea suprafețelor de separare pentru același drum optic [58].

Cristalele idiocromatice au valorile coeficientului de absorbție relativ ridicate. Din acest motiv componenta regulată a fluxului reflectat de pe suprafața lor poate să reprezinte o parte însemnată a fluxului total. Pulverizarea prin micșorarea componentei regulate, duce deci în general la închiderea culorii. La unele specii cristaline puternic absorbante componenta regulată poate să tindă spre unitate, adică să devină dominantă, ceea ce duce la o deturnare completă a culorii.

Astfel anularea reflexiei regulate prin pulverizare restabileste culoarea proprie. Daca cristalul prezinta fete plane lucioase acesta are si o culoare deschisa, iar daca substanta cristalina este compacta, culoarea agregatului poate fi inchisa in raport cu pulberea. Spre exemplu pirita in stare compacta are o culoare galbena sau argintie cu luciu metalic, in timp ce sub forma de pulbere prezinta culoarea neagra a sulfurilor de fier.

Proprietatile optice ale substantelor cristaline sunt determinate de modul de organizare a structurii reticulare. In acelasi timp sunt influentate de gradul de delocalizare al electronilor de valenta. Astfel in cazul cristalelor ionice, aceste proprietati sunt in general aditive fata de proprietatile ionilor. Stabilirea legaturilor internodale covalente confera proprietati specifice cristalului. Daca legatura este puternica substanta este incolora, cu indice de refractie ridicat si luciu caracteristic, ca diamantul. Scaderea tarii legaturii insotita de o delocalizare mai mult sau mai putin avansata a electronilor de valenta determina in general culoarea gri - cenusie a substantei cristaline [30].

Culoarea conferita compusilor cristalini de catre ionii tranzitionali prezinta o diversitate remarcabila in functie de compozitia cristalului gazda. In anumite cazuri culorile diferite ale aceluasi ion tranzitional se datoreaza coordinatiei diferite, cum ar fi situatia Co^{2+} in spinelul CoAl_2O_4 albastru, unde este tetraacoordinat, respectiv in cristalohidratii $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - de culoare roz - hexacoordinat.

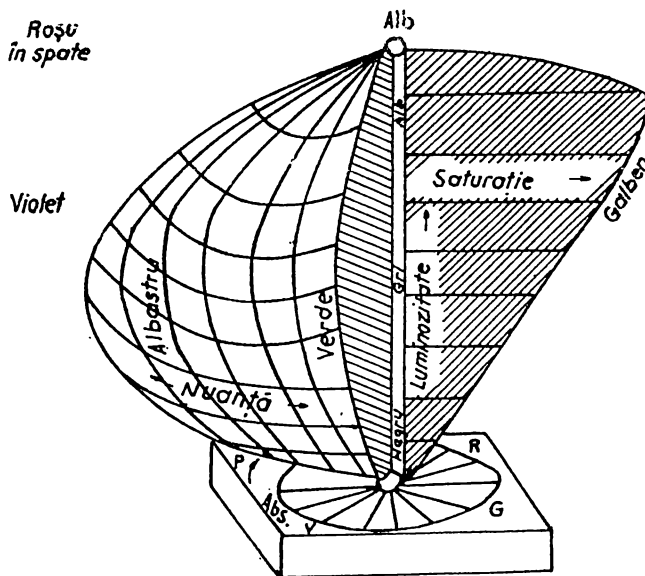


Figura nr: 12 Solidul culorilor

Astfel exemplificam variatia culorii in sistemul $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ functie de coordinatia Cr_3O_3 culoare ce variaza de la roz (rubin) pentru concentratiile scazute in crom, la verde cand concentratia Cr_2O_3 depaseste 8 %. Cu toate ca ionul cromofor, are coordinatia constanta se cere o interpretare mai nuanzata [12].

Munsell - prin "solidul culorilor" (figura nr:12) prezinta 10 culori principale dispuse de-a lungul unei axe la capatul careia se afla - albul - respectiv - negrul -.

Din punct de vedere al fizicii colorimetria studiaza stimulul de culoare reflectat sub forma dispersiei energiei spectrale data de relatia:

$$\varphi(\lambda) = R(\lambda) - S(\lambda)$$

unde: $\varphi(\lambda)$ - este functia stimulului de culoare;

$R(\lambda)$ - capacitatea de reflexe a culorii;

$S(\lambda)$ - capacitatea de absorbtie a radiatiei luminoase.

Ochiul apreciaza acest stimul de culoare dupa trei functii de sensibilitate diferite X, Y si Z.

$$X = \int_{380nm}^{780nm} \varphi(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot d(\lambda), \quad Y = \int_{380nm}^{780nm} \varphi(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot d(\lambda),$$

$$Z = \int_{380nm}^{780nm} \varphi(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot d(\lambda).$$

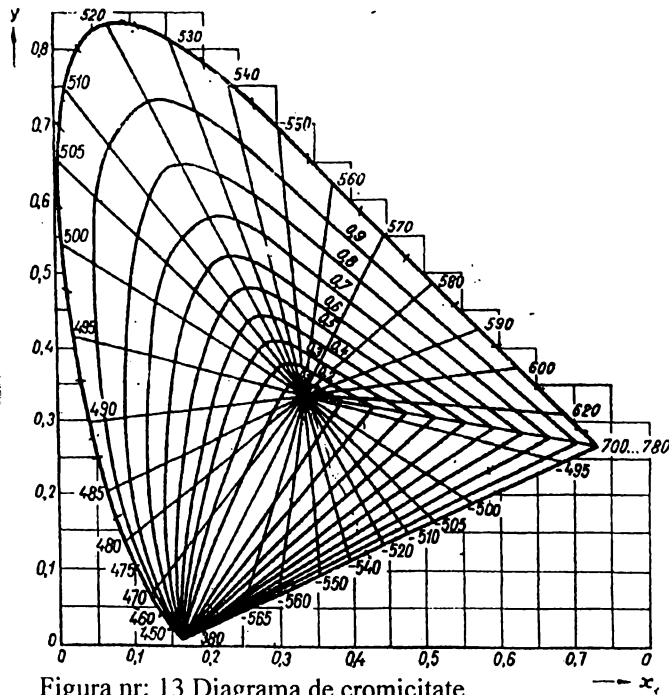


Figura nr: 13 Diagrama de cromaticitate

Funcțiile $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ și $\bar{z}(\lambda)$ sunt valori spectrale standard care au fost determinate prin studierea reacției vizuale la mai multe persoane. Din X, Y, Z se calculează partea valorică; $x = X / (X+Y+Z)$, $y = Y / (X+Y+Z)$ și $z = Z / (X+Y+Z)$.

$x + y + z = 1$ și reprezintă reflexia absolută pentru suprafețele albe [7] și culorile componente de bază x (roșu), y (verde) și z (albastru). Y este totodată

masura luminozitatii suprafetelor, corespunde lungimii de unda $\lambda_c = 554 \text{ nm}$, si provoaca senzatiile luminozitatii maxime ochiului omenesc.

Diagrama de cromaticitate (figura nr: 13) a fost calculata tinand cont de indicele de stralucire si saturatie pentru fiecare culoare in parte.

1.7.2.1. MASURAREA CULORII PIGMENTILOR

In toate domeniile unde intervine culoarea, ochiul este chemat sa compare nuanțele si tonurile între ele, sau sa le judece in conformitate cu un etalon de referinta. Rezultatul depinde de mai multi factori [59, 60] dintre care amintim:

- a) coeficientul personal al observatorului;
- b) dimensiunile relative ale suprafetelor de comparat;
- c) diferenta de stralucire a acestor suprafete;
- d) calitatea sursei luminoase;
- e) dominantele evaluate ale culorii create prin ambianta.

Conditii optime sunt dificil de realizat, ceea ce risca sa creeze diferente între observatori. Definirea culorii prin rosu caramiziu, albastru marin, verde iarba etc., se dovedeste insuficienta si neprecisa fata de diversitatea infinita a culorilor reproduse azi si fata de exigentele industriale si comerciale.

Pentru a face o precizare mai rationala sau conceput cataloage de culori numerotate cum este de exemplu albumul Munsell, atlasul Ostwald, DIN 6164, dar care nu rezolva nenumeratele probleme din domeniul culorilor.

Important este sa se poata caracteriza o culoare printr-un numar, care ar permite sa se distinga, fara echivoc doua culori, chiar foarte invecinate, mai mult decat o poate face ochiul liber.

Aceste numere ar putea sa dea posibilitatea ca prin diverse calcule si combinari sa se prevada unele fenomene cum ar fi de exemplu culoarea amestecurilor. La examinarea vizuala a culorii se neglijeaza adesea definirea sursei luminoase utilizate. Aceasta este o grava eroare caci (cu exceptia materialelor fluorescente) corpurile nu vor emite nici un fel de radiatii daca nu vor fi iluminate.

De aici se desprinde necesitatea de a defini natura sursei adica curba spectrala de emisie. Sursele incandescente au o emisie continua între 400 -700 nm timp in care tuburile fluorescente au particularitatea de a emite pe lungimi de unda preferentiale, ceea ce va duce la redarea foarte diferita a culorilor.

Daca materialul este colorat si transparent, atunci va exista diferenta de-a lungul spectrului. De exemplu o sticla rosie va absorbi lumina albastra si galbena si va permite luminii rosii sa treaca aproape nestanjenita. Cantitatea de lumina absorbita este transformata in caldura si radiata la o lungime de unda in afara spectrului vizibil. O parte din lumina va fi reflectata sub acelasi unghi cu suprafata ca si raza incidenta. Aceasta dovedeste efectul de culoare prin actiunea reflexiei si absorbtiei luminii. Daca lumina incidenta este difuz dispersata de particulele fine, se obtine o culoare estompata.

Dintre toate sistemele de codificare stiintifica a culorii, albumul Munsell este cel mai raspandit. El se bazeaza pe principiul echidistantei vizuale, culorile astfel materializate trebuie sa prezinte grade percepute echivalent de un ochi normal.

Sistemul DIN, aproape asemanator claseaza culorile dupa trei caracteristici: T - culoare; S - saturatie; D - grad de intunecare.

Principalele inconveniente relative la folosirea acestor sisteme de separare a culorilor sunt:

a) **imprecizia**, multe dintre culori usor diferentiabile se afla in acelasi compartiment si pentru a le distinge trebuie facut apel la subclasele nerealizate;

b) **manipularea frecventa la comparare**;

c) **reproductibilitatea editiilor**, fidelitatea reproducerilor in caz de receditare este intodedeauna o problema,

d) **reperarea unei culori** oarecare din punct de vedere matematic in raport cu culorile din album poate prezenta grave pericole daca aceasta observatie nu este facuta cu ochiul normal in conditii de iluminare specifice.

1.7.2.2. MASURAREA INDUSTRIALA A CULORII

La masurarea culorii se poate proceda in doua moduri: se trateaza partea obiectiva a problemei, adica fenomenul fizic al emisieii luminii de materialul examinat (spectrofotometria) sau se urmareste partea subiectiva adica traducerea in cifre a senzatiei vizuale ce rezulta din fenomenul precedent.

A) **Colorimetria industriala** isi aduce aportul la urmatoarele examinari:

- constanta materiilor prime;
- sensibilitatea componentilor, fie al unei faze de fabricatie (macinare, ardere) fie al unor agenti folositi ulterior (stabilitatea la agenti chimici, la radiatiile ultraviolete, la conditiile atmosferice etc.);
- influenta conditiilor de folosire (grosimea stratului aplicat, temperatura si timpul de ardere, etc.).

Studiile si determinarile obiective ale culorilor s-au facut cu ajutorul colorimetrului MOMCOLOR. Proba si etalonul alb sunt iluminate de o lumina difuza obtinuta cu ajutorul unui sfera d' Ulbricht. Razele luminoase reflectate de proba traverseaza un con Goldbery, destinat sa absoarba o parte din lumina, un filtru colorat si apoi cad pe catodul unei celule fotoelectrice. Razele reflectate de etalon traverseaza o diafragma a carei deschizatura este comandata de un tambur gradat si un filtru analog celui precedent care apoi cad pe catodul unei alte celule fotoelectrice [61, 62].

Cele doua celule sunt montate in opozitie, astfel ca ele produc un curent proportional cu diferenta intensitatii lor luminoase ce le primesc. Acest curent este amplificat si actioneaza un galvanometru. Gradul de reflexie difuza este atunci citit direct pe tamburul gradat. Aparatul este dotat cu numeroase filtre. Principiul masurarii se bazeaza pe corelatia stabilita intre masuratorile de reflexie difuza obtinute cu mai multe filtre si impresia vizuala a culorii.

Pentru analiza colorimetrica a pigmentilor ceramici si a emailurilor colorate in industrie se folosesc:

- uniformitatea culorii pe diverse zone ale aceleiasi piese;
- constanta culorii pe acelasi tip de piese;
- variatia caracteristicilor cromatice sub influenta atacului acid;
- modificarea caracteristicilor cromatice sub influenta atacului bazic;
- examinarea variatiei caracteristicilor cromatice sub influenta

atacului luminii si agentilor atmosferici, etc..

B) **Spectrofotometria**, determina repartitia spectrala a energiei in fluxul luminos ce-l priveste ochiul iar aceasta este repartitia de care depinde senzatia de culoare. Aceasta repartitie va fi bine reprezentata printr-o curba, lungimea de unda fiind inscrisa in abscisa si raportul $\Delta W / \Delta \lambda$ in ordonata. ΔW este energia adusa pe secunda prin radiatiile corespunzatoare unor intervale mici $\Delta \lambda$ de lungimi de unda de o parte si de alta a valorii λ .

Culoarea este caracterizata prin forma acestor curbe. Daca ordonatele sunt constante (repartitia uniforma a energiei cu lungimile de unda) senzatia este de alb. Daca in unele zone ordonatele se micșoreaza corespunzator, apare culoarea.

Reflexia difuza inseamna trimiterea de radiatii pe suprafetele opace. Ea se foloseste la determinarea posibilitatii de acoperire a picturilor albe si colorate, continutul de substanta alba a esantioanelor textile sau hartie, eficacitatea sticlei lucioase, fotometria planetelor, comportamentul cetii sau a solutiilor coloidale fata de radiatie, detectarea reactiilor in stare solida, identificarea si analiza speciilor ca si pentru determinarea nivelelor electronice de energie [62].

Masuratorile colorimetrice se dovedesc utile in industrie iar pentru evitarea erorilor vizuale conditia esentiala o constituie stabilirea starii etalon pentru diferite culori si pentru fiecare tip de materiale.

Spre deosebire de metodele termogravimetrice sau termodiferentiale care caracterizeaza evolutia sistemului cercetat in ansamblu studiul spectrofotometric dinamic permite urmarirea unei singure reactii (chiar daca simultan se desfasoara mai multe) prin alegerea corespunzatoare a lungimii de unda.

Cap. II DETERMINARI EXPERIMENTALE IN VEDEREA SINTEZEI UNOR PIGMENTI SPINELICI IN CONDITII AVANTAJOASE ECONOMIC

Sinteza pigmentilor spinelici se realizeaza de obicei prin calcinarea amestecului de oxizi si hidroxizi la temperatura de 1200 - 1400 °C [63, 64 - 66]. In scopul reducerii temperaturii de sinteza si a cresterii gradului de transformare a reactiilor se folosesc cei doi oxizi (MeO si Al₂O₃) cu granulometrie foarte fina [67], si se utilizeaza forme reactive de alumina (gama si eta) [12 - 68, 69].

Formarea spinelilor binari MeO. R_xO_y (MeO = ZnO, NiO, MoO, CoO, MgO, etc.; R_xO_y = Al₂O₃, Cr₂O₃, etc.) a fost urmarita de Hutting si Wagner [68] iar studiului mecanismelor de reactie intre oxizii cristalini corespunzatori le sunt dedicate numeroase lucrari [12, 70, 73].

In reactia amestecului solid de ZnO si Al₂O₃, formarea spinelului incepe de pe la 700 °C iar la 900 °C dupa doua ore se poate atinge un randament de 50 %. Formarea spinelului ZnAl₂O₄ are loc prin migrarea ionilor de zinc si oxigen. In cazul formarii spinelului ZnCr₂O₄ din ZnO si Cr₂O₃ procesul incepe la 650 °C, dar viteza de reactie devine apreciabila doar la 800 °C si depinde de mediul gazos al reactiei [12].

Literatura de specialitate prezinta date complete cu privire la structura acestor spineli. Astfel, celula elementara spinelica are parametrul d_o = 8,087 Å in cazul ZnAl₂O₄ si respectiv d_o = 8,337 Å pentru ZnCr₂O₄ [12].

Formarea spinelului in sistemul ZnO - Al₂O₃, este posibil sa aiba loc cu un exces al oricarui dintre cei doi componenti. Aceasta justifica posibilitatea formarii fazei spinelice in sistemul NiO - Fe₂O₃ [69] cu exces de NiO sau in sistemul MgO - Al₂O₃ [70] cu exces de Al₂O₃.

Se poate afirma ca, marimea raportului Al₂O₃ / MeO influenteaza intr-o masura mult mai mica dimensiunea golurilor octaedrice neocupate ale retelei gazda in cazul cand Me = Zn, decat atunci cand Me = Mg. Tinand cont ca raza Zn²⁺ este mai mare (r_{Zn²⁺} = 0,74 Å) decat cea a Mg²⁺ (r_{Mg²⁺} = 0,66 Å) este firesc ca, spinelii ZnO. nAl₂O₃ sa poseze starea de comprimare mai avansata a Al³⁺ din spinelul stoichiometric. Acesta practic este independent de marimea raportului Al₂O₃ / ZnO in limitele caruia se formeaza solutiile solide spinelice.

Un spor de reactivitate a amestecului de materii prime se obtine in cazul coprecipitarii hidroxizilor, de exemplu Mg(OH)₂ si Al(OH)₃ [70, 71] sau in cazul coprecipitarii oxalatilor [72]. In toate aceste procedee temperatura necesara atingerii unui grad de transformare ridicat este peste 1000 °C cu durate mari de calcinare la aceste temperaturi (1 - 6 ore).

II.1. TEHNICA DETERMINARILOR EXPERIMENTALE

Pentru sinteza unor pigmenti spinelici pe baza de spinel de zinc la temperaturi cat mai joase s-a pornit de la reactia de precipitare care are loc la aducerea in contact a unei solutii de aluminat de sodiu cu solutia unei sari de zinc.

Materiile prime utilizate in vederea obtinerii spinelului au fost sulfatul de zinc, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, produs de "Reactivul" Bucuresti si solutia de aluminat de sodiu care constituie produsul intermediar la obtinerea Al_2O_3 la Societatea Comerciala "ALOR" SA Oradea. Solutia de aluminat a avut urmatoarele caracteristici:

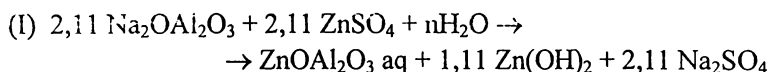
Na_2O - 166,2 g / l;

Al_2O_3 - 129,4 g / l/;

ceea ce inseamna un raport molar $Na_2O / Al_2O_3 = 2,11 : 1$.

Varianta I:

Materiile prime sau dozate intr-o prima varianta, conform urmatoarei stoechiometrii:



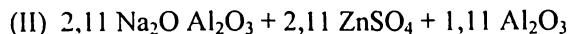
Mentionam ca deocamdata prin stoechiometria $ZnOAl_2O_3 \text{ aq}$ se sugereaza doar raportul molar al celor doi oxizi, fara a avea suficiente date pentru a putea afirma cu certitudine ca este vorba de hidroaluminat de zinc sau este vorba doar de un coprecipitat de $Zn(OH)_2$ si $Al(OH)_3$.

Sulfatul de zinc s-a dozat sub forma de solutie de concentratie 10 %, astfel incat sa asigure transformarea intregii cantitati de oxid de sodiu din aluminat sub forma de sulfat de sodiu, pentru a evita mentinerea unei parti de Al_2O_3 in solutie sub forma de aluminat de sodiu.

Solutia de sulfat de zinc s-a adaugat peste solutia de aluminat de sodiu sub agitare continuua reactia de precipitare avand loc practic instantaneu. Cele doua solutii au fost incalzite in prealabil la 50 - 60 °C, iar suspensia rezultata s-a incalzit pana la fierbere si s-a mentinut 30 minute, dupa care s-a trecut la separarea precipitatului prin filtrare sub vid si spalare de trei ori cu apa calda. Precipitatul obtinut s-a supus uscarii la 105 °C pana la masa constanta, dupa care s-a trecut la tratamente termice la diverse temperaturi, urmate de analiza fazala prin difractie RX, precum si la analiza derivatografica in vederea studierii procesului de formare a spinelului.

Varianta II:

Cercetarile au avut drept scop obtinerea unor pigmenti spinelici in care oxizii cromofori utilizati au fost Fe_2O_3 , Cr_2O_3 si CoO in proportii variabile, plecandu-se de la precipitatul astfel obtinut. In aceasta etapa s-a utilizat un precipitat cu un raport molar $ZnO / Al_2O_3 = 1 : 1$ obtinut prin adaos de alumina calcinata (AA_0) conform urmatoarei stoechiometrii:



Alumina calcinata s-a adaugat in prealabil in solutia de sulfat de zinc, iar suspensia rezultata s-a adaugat treptat si sub agitare continua la solutia de aluminat de sodiu. In continuare s-a lucrat la fel ca si in varianta (I).

Compozitia probelor destinate obtinerii pigmentilor spinelici este prezentata in tabelul nr: 4

Tabelul nr: 4

Nr. Pigment	Raport molar		Cr_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CoO (%)	Pigmentii obtinuti la 1000 °C		
	ZnO	Al_2O_3				Culoare	λ_d (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 maroniu	582	67
I.3	2,11	1	4	6	-	maroniu deschis	-	-
I.4	2,11	1	4	8	-	maroniu	-	-
I.5	2,11	1	4	-	2	turcoaz deschis	494	61,5
I.6	2,11	1	4	-	4	turcoaz inchis	496	58
I.7	2,11	1	4	-	6	vernii deschis	-	-
I.8	2,11	1	4	-	8	vernii inchis	499	46
II.1	1	1	4	2	-	bej	583	60
II.2	1	1	4	4	-	bej inchis	584	56
II.3	1	1	4	6	-	maroniu	-	-
II.4	1	1	4	8	-	maroniu inchis	-	-
II.5	1	1	4	-	2	bleau	480	61,5
II.6	1	1	4	-	4	bleau verzui	485	58
II.7	1	1	4	-	6	vernii albastrui	487	54
II.8	1	1	4	-	8	verde albastrui	-	-

Oxizii cromofori (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 si CoO) s-au adaugat la precipitatele obtinute conform variantei (I), respectiv (II) sub forma de solutii al urmatoarelor saruri: bicromat de amoniu, sulfat feros, respectiv acetat de cobalt. Omogenizarea s-a facut manual; urmata de uscare si apoi ardere in vrac in creuzete de portelan, la temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ cu palier de 80 minute. Dupa spalare, uscare si macinare pigmentii obtinuti au fost supusi studiului colorimetric.

Totodata au fost elaborate compozitii destinate obtinerii pigmentilor in sistemul $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ cu adaosul unor oxizi cromofori dar utilizand metoda clasica bazata pe amestecuri oxidice (Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO) care au fost supuse omogenizarii umede, uscarii, brichetarii si apoi calcinarii la temperatura de $1150\text{ }^\circ\text{C}$.

Compozitia amestecurilor studiate este prezentata in tabelul nr: 5, iar conditiile de calcinare au fost alese pe baza datelor din literatura.

Tabelul nr: 5

Nr. pigment	Compozitie (raport molar)						Culoare	Compozitie fazala
	Al_2O_3	ZnO	FeO	CoO	Cr_2O_3	MgO		
1.1	1	0,75	-	1	-	0,25	turcoaz inchis	spinel
1.2	1	0,75	-	0,25	-	-	bleau ciel	spinel
1.3	1	0,50	-	0,50	0,10	-	albastru deschis	spinel
2.1	1	1	0,75	-	-	-	ocru	spinel
2.2	1	1,75	-	-	4	-	roz pal	spinel
3.1	0,65	-	-	0,50	0,35	0,50	vernii deschis	spinel
3.3	0,50	0,50	-	0,50	0,50	-	verde albastrui deschis	spinel

Analiza fazala prin difractie RX a pus in evidenta o singura faza si anume cea spinelica in toate probele. Aceasta dovedeste ca in toate cazurile rezulta solutii solubile spinelice de forma $\text{MeO} \cdot \text{R}_x\text{O}_y$, unde MeO este CoO , ZnO , MgO in proportii variabile iar R_xO_y este fie doar Al_2O_3 fie Al_2O_3 si Cr_2O_3 sau chiar $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ in cazul probelor cu raport molar $\text{CoO} / \text{Al}_2\text{O}_3 > 1$.

II.2. ANALIZA REZULTATELOR OBTINUTE

Spectrele de difractie RX ale precipitatului preparat conform variantei (I) dupa calcinare timp de 80 minute la diverse temperaturi sunt prezentate in figura nr: 14, 15, 16, 17, 18.

Se observa ca in urma calcinarii la 500 °C singura faza pusa in evidenta prin difractie RX este ZnO (figura nr: 14). In proba calcinata la 700 °C alaturi de ZnO este semnalat si spinelul, dar foarte slab cristalizat, cea ce se recunoste prin latimea pronuntata a picurilor de difractie dovedind o sporire a cristalinitatii (figura nr: 15).

In proba calcinata la 950 °C intensitatea maximelor de difractie ale spinelului creste foarte mult, dovedind o ordonare avansata a rețelei cristaline (figura nr: 17) iar prin ridicarea in continuare a temperaturii la 1200 °C (figura nr: 18) spectrul de difractie ramane aproape identic cu cel al probei calcinate la 950 °C.

De remarcat este faptul ca intensitatea maximelor de difractie caracteristice pentru ZnO creste continuu de la 500 °C si pana la 950 °C cea ce ne permite sa avansam ipoteza ca spinelul nu se formeaza pe seama ZnO anterior format prin descompunerea hidroxidului de zinc deoarece acesta ar presupune scaderea cantitatii de ZnO (deci si a maximelor de difractie corespunzatoare acestuia), odata cu cresterea cantitatii de spinel.

Foarte probabila este formarea spinelului direct din precipitatul rezultat conform reactiei (1) iar oxidul de zinc prezent in probe este doar cel rezultat din excesul de $Zn(OH)_2$ conform reactiei (1). Trebuie insa precizat ca pe spectrele de difractie RX nu sunt semnalate maxime ale vreunui hidroxid, oxihidroxid sau oxid de aluminiu format in cursul procesului de calcinare.

In aceasta faza se formeaza spinelul de zinc, procesul incepe in jurul temperaturii de 700 °C (figura nr: 15) si este practic incheiat la temperatura de 950 °C (figura nr: 17) cand spinelul este bine cristalizat si se afla alaturi de ZnO provenit din excesul impus prin dozarea reactivilor ceruta la randul ei de compozitia aluminatului de sodiu de provenienta industrială.

Esential este faptul ca metoda utilizata permite obtinerea spinelului la temperaturi mult mai joase decat alte metode cunoscute. Faptul ca alaturi de spinel se regaseste ZnO in exces nu deranjeaza deloc in cazul utilizarii produsului pentru obtinerea unor pigmenti.

Raportul dintre ZnO si Al_2O_3 in produsul obtinut este impus de compozitia aluminatului de sodiu utilizat. Acest raport poate fi insa modificat prin adaos artificial de Al_2O_3 (alumina calcinata) in etapa de dozare (varianta II), cu mentiunea insa ca acest Al_2O_3 nu mai pastreaza avantajul reactivitatii ridicate pe care il are oxidul de aluminiu provenit din aluminat.

Totusi chiar si in cazul adaosului de alumina calcinata exista un oarecare avantaj asigurat de omogenitatea avansata a amestecului (suprafata mare de contact dintre reactanti) determinata de faptul ca reactia de precipitare se produce in prezenta aluminei calcinate aflate in suspensie.

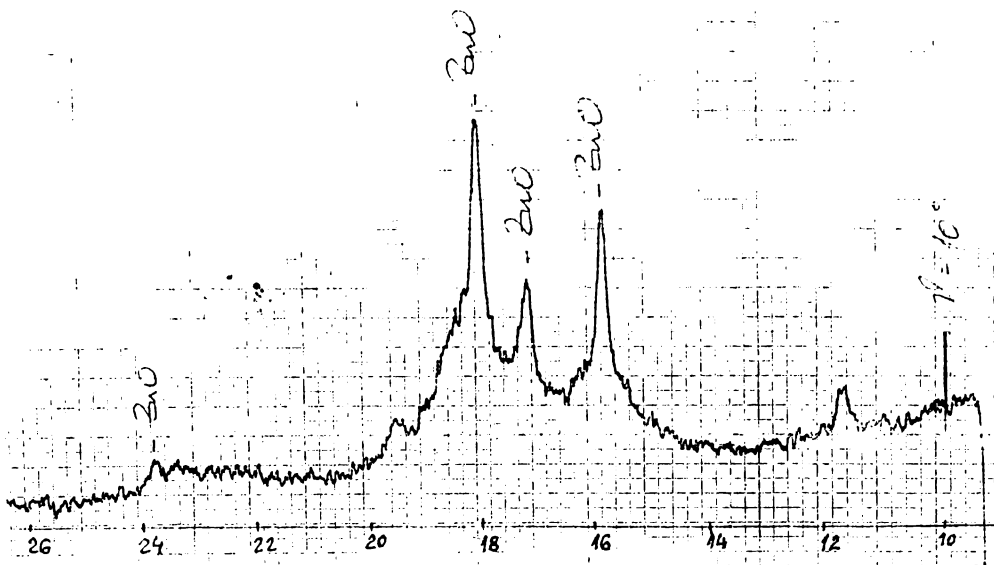


Figura nr: 14 Spectrele de difracție RX ale probei I.0 calcinata la 500 °C

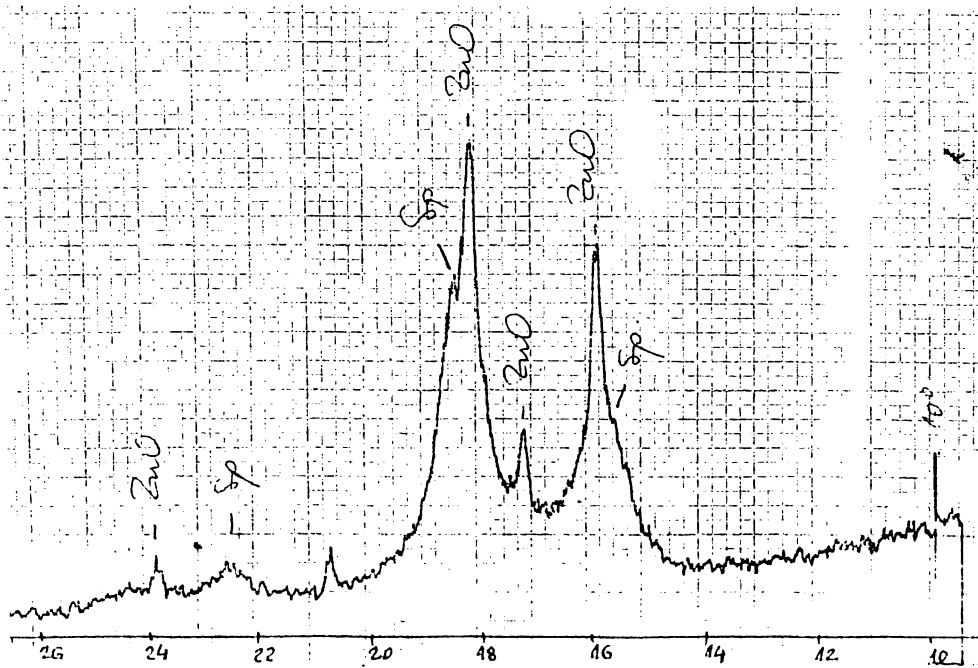


Figura nr: 15 spectrele de difracție RX ale probei I.0 calcinata la 700 °C

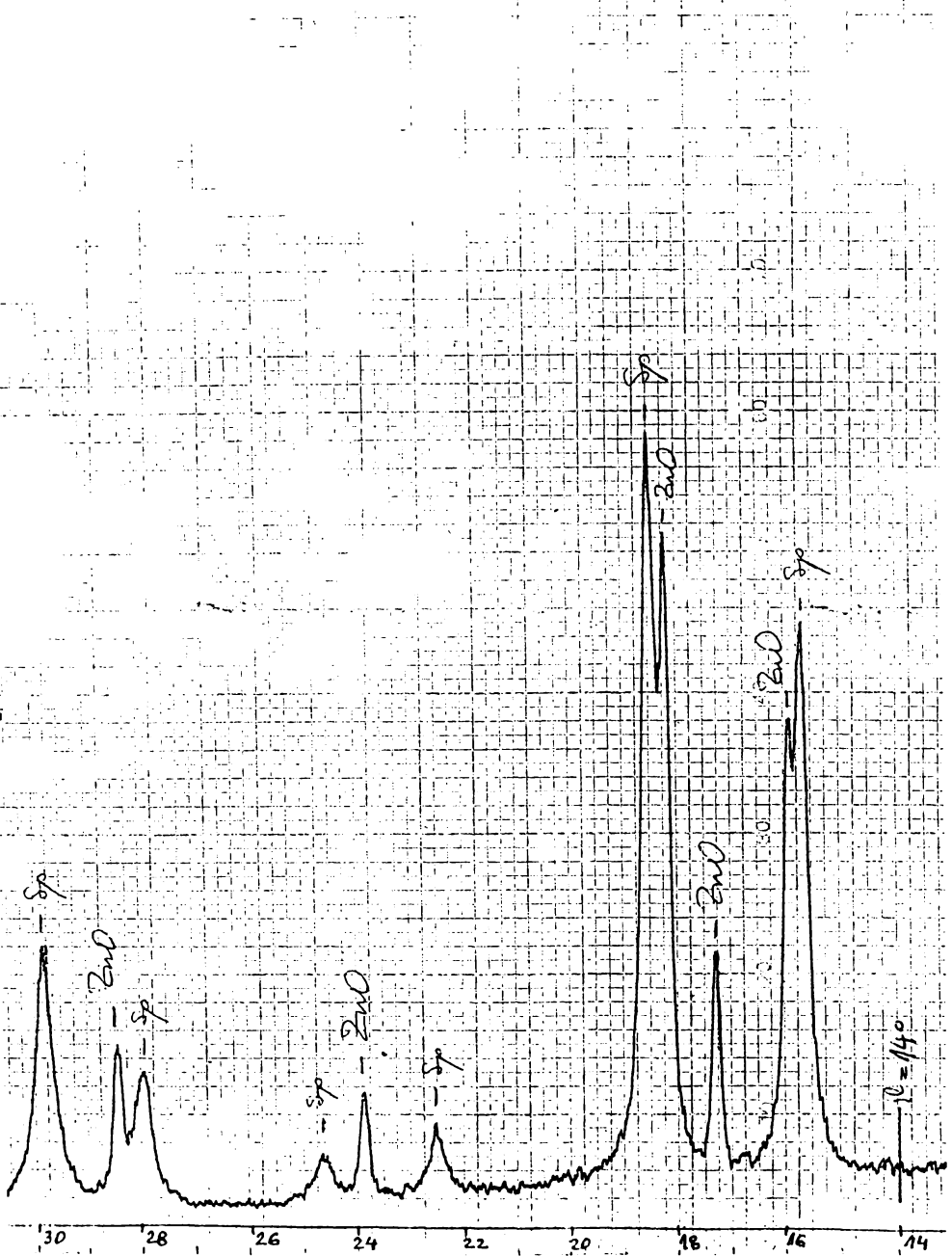


Figura nr: 16 Spectrele de difracție RX ale probei I.O calcinata la 850 °C

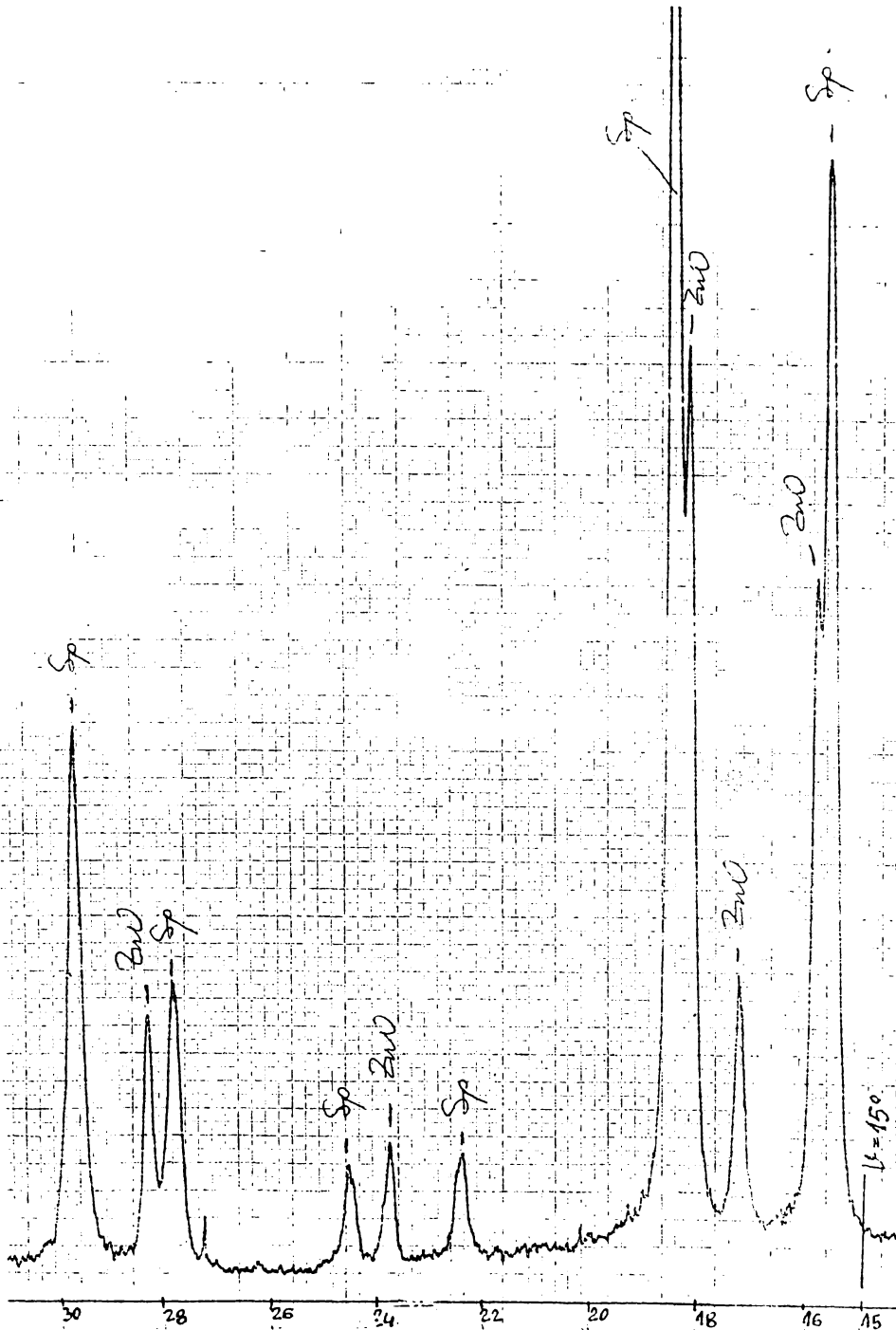


Figura nr: 17 Spectrele de difracție RX ale probei I.O calcinată la 950 °C

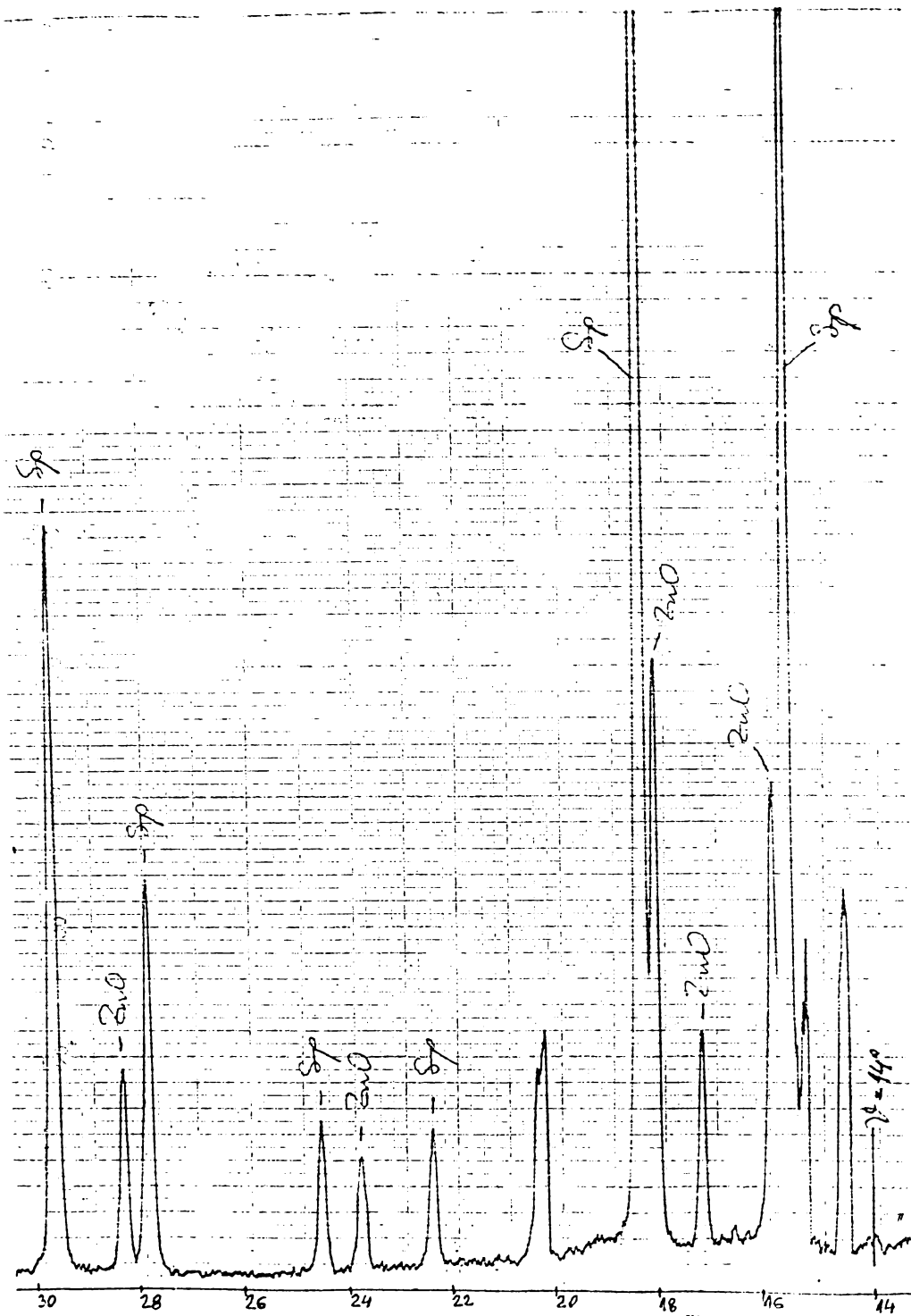


Figura nr: 18 Spectrele de difracție RX ale probei I.O calcinată la 1200 °C

Comportarea in cursul procesului de calcinare a precipitatului obtinut conform variantei (I) a fost studiata si prin analiza derivatografica (figura nr: 19).

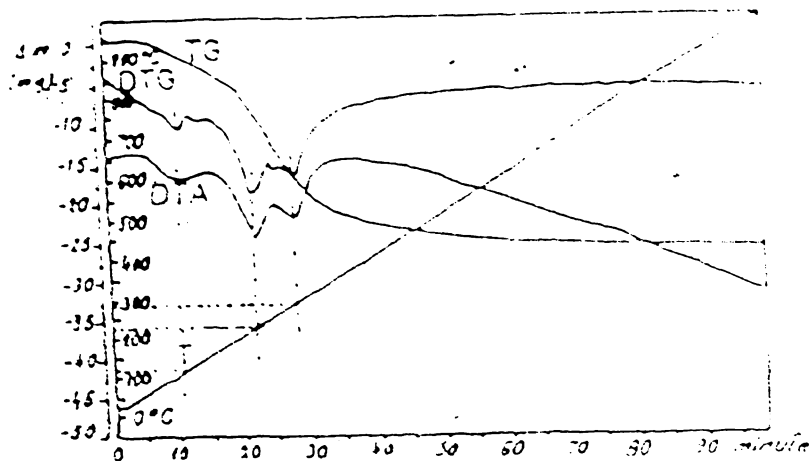


Figura nr: 19 Derivatograma probei I.0

Pe langa pierderea la calcinare de 26,4 % din derivatograma, se mai poate constata ca pe curba ATD apar trei efecte endoterme, insotite de pierdere de masa (curba DTG). Primul efect endoterm, intre 100 - 150 °C il atribuim indepartarii apei gelice din precipitat. Al doilea efect endoterm, cel de la aproximativ 230 °C, ar putea fi atribuit descompunerii $Zn(OH)_2$ aflat in exces in precipitat.

In privinta efectului endoterm de la 290 °C putem spune doar ca este putin probabil sa apartina vreunei forme de $Al(OH)_3$ intrucat se gaseste la temperatura joasa. Daca prezenta unui hidroaluminat de zinc este greu de admis, atunci ramane ipoteza unui coprecipitat al celor doi hidroxizi, cu o comportare aparte, care prin deshidratare formeaza o faza amorfa si deci nedecelabila pe spectrele de difractie RX.

Astfel, pigmentul I.0, care contine doar Cr_2O_3 ca oxid cromofor, are culoarea roz. Curba de reflexie a acestui pigment prezinta doua maxime de absorbtie la 380 nm si respectiv 540 nm specifice ionului Cr^{3+} hexacoordinat.

Pigmentii I.1, I.2, I.3 si I.4, care contin alaturi de Cr_2O_3 si oxid de fier, au culori ce variaza de la bej - pal pana la maroniu odata cu cresterea continutului de oxid de fier.

Pigmentii I.5, I.6, I.7 si I.8 contin alaturi de Cr_2O_3 si CoO , au culori ce variaza de la turcoaz deschis pana la vernil inchis odata cu cresterea continutului de oxid de cobalt.

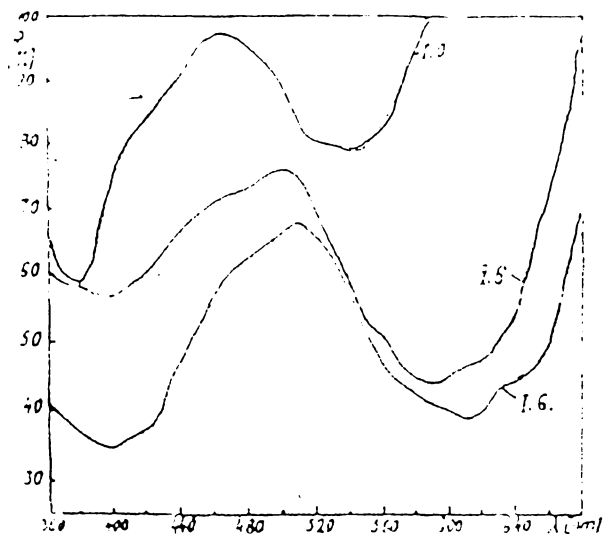


Figura nr: 20 Curbele de reflexie difuza ale pigmentilor I.0, I.6 si II.6

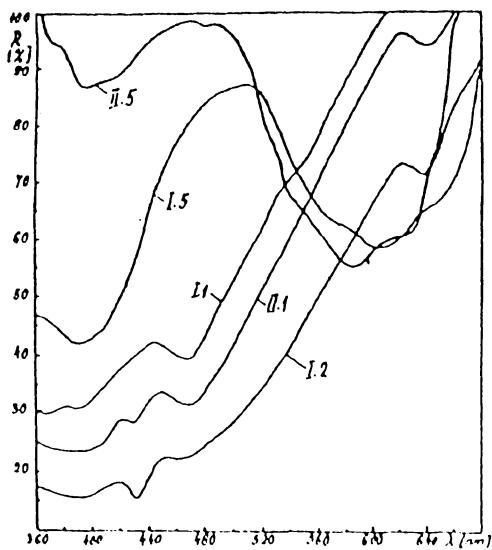


Figura nr: 21 Curbele de reflexie difuza ale pigmentilor I.1, I.2, I.5, II.1 si II.5

Pigmentii II.1, II.2, II.3 si II.4 au culori asemanatoare cu pigmentii similari din seria (I) dar de nuante sensibil mai inchise.

Pigmentii II.5, II.6, II.7 si II.8 au culori caracterizate prin nuante mai albastrui decat pigmentii similari din seria (I).

Curbele de reflexie ale pigmentilor cu doi cromofori fac dificila aprecierea starii in care se gaseste fiecare ion cromofor in retea cristalina, dar in cazul pigmentilor similari din cele doua serii permit observarea sensului in care se deplaseaza maximele de absorbtie, care la randul lor hotarasc culoarea fiecarui pigment.

Caracterizarea obiectiva a culorii unora dintre pigmentii obtinuti s-a facut deasemenea prin determinarea coeficientilor tricromatici, utilizand un aparat MOMCOLOR D si incadrarea in diagrama tricromatica.

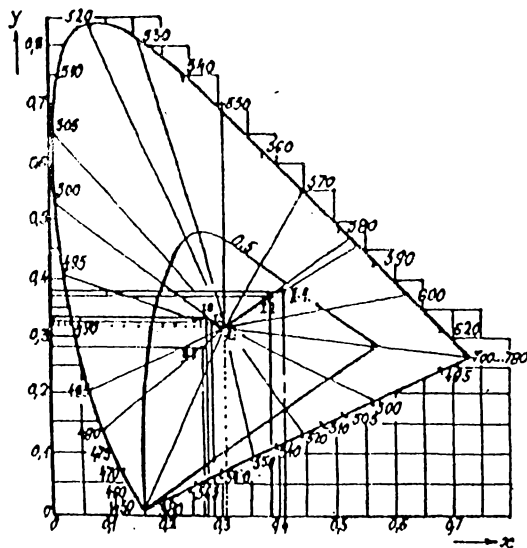


Figura nr: 22 Incadrarea unora dintre pigmentii obtinuti in diagrama tricromatica

Valorile calculate ale lungimii de unda dominante (λ_d) si a luminozitatii (L) pigmentilor sunt prezentate in tabelul nr: 4.

Rezultatele obtinute pe aceasta cale sustin afirmatiile anterioare privind variatia culorii pigmentilor obtinuti functie de compozitia acestora.

In esenta rezultatele obtinute privind sinteza acestor pigmenti dovedesc ca metoda utilizata permite obtinerea unei game largi de culori functie de cromoforii utilizati in conditii termice foarte avantajoase.

II.3. UNELE APRECIERI PRIVIND CULOAREA PIGMENTILOR SPINELICI CONTINAND Cr^{3+}

Variatatea culorilor conferite de ionul Cr^{3+} , diferitelor matrici oxidice in care este certa mentinerea constanta a hexacoordinatiei cromoforului iar omogenitatea rețelei este asigurata prin substitutie izo sau heterovalenta a cationilor rețelei gazda cu ionii cromofori a determinat numeroase incercari de interpretare a relatiei compozitie - structura - culoare in aceste sisteme.

Solutiile solide $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ pot exista sub forma a doua modificatii hexagonale avand raportul molar al celei elementare diferit: mai mare in cazul modificatiei verzi decat in cazul celei rosii. Pentru a explica variatia culorii maselor din sistemul amintit se propune luarea in considerare a celei de a doua sfere de coordinare a cromului in rețeaua corindonului. In aceste structuri, in care se ocupa doar doua treimi din golurile octaedrice ale rețelei compacte de oxigen, sfera a doua de coordinare a oricarui cation cuprinde alte douasprezece particule. Substitutia izomorfa a Al^{3+} cu Cr^{3+} , admitand o distributie omogena a cromoforului in rețea, face ca intre doi ioni de crom se existe o punte $\text{Cr} - \text{O} - \text{Al} - \text{Cr}$.

Concentratia limita, pentru care intre doi cromofori sunt probabile numai astfel de punți, corespunde 7,2 % mol de Cr_2O_3 .

Culoarea rosie a maselor cu un continut de Cr_2O_3 mai mic decat aceasta limita se atribuie deci suprimarii interactiunilor de schimb intre cromofori in timp ce culoarea verde, caracteristica Cr_2O_3 , este pusa pe seama existentei punțiilor $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cr}$ ce permit aceasta interactiune. Culoarea rosie respectiv spectrul de absorbtie al rubinelor este determinata de transformarea trigonala a poliedrului de coordinare, luand in considerare simultan si un posibil cuplaj "spin - orbital".

Spre deosebire de masele din sistemul $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ unde absorbtia de culoare este determinata de variatia concentratiei cromoforului in sistemul $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, in domeniul de compozitie in care se formeaza faze spinelice, se constata, acelasi viraj al culorii la o concentratie constanta si scazuta de Cr_2O_3 . Masele din sistemul $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ cu un continut constant de 0,5 - 1% mol Cr_2O_3 isi modifica culoarea in functie de compozitie de la rosu ($\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MgO} = 1 \div 2$) la verde ($\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MgO} = 2 \div 10$) si din nou la rosu ($\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MgO} > 10$) [71, 72].

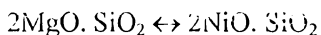
Formarea rețelei spinelice determina diferentierea golurilor octaedrice ca marime, cele ocupate cu ioni Al^{3+} se micsoreaza, iar cele vacante cresc in comparatie cu dimensiunea lor, nediferentiata, in rețeaua compacta a ionilor de oxigen. Pe de alta parte ocuparea golurilor tetraedrice cu ioni de Mg^{2+} determina o comprimare laterala a golurilor octaedrice vacante, vecine, si prin aceasta o micsorare a dimensiunilor. Cresterea raportului $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MgO}$ peste valoarea 1 determina deci la inceput prin ambele efecte o crestere a volumului golurilor octaedrice vacante. Aceasta modificare pozitiva determina o scadere a comprimarii cromului ducand astfel la virajul culorii de la rosu la verde.

Cap. III DETERMINARI EXPERIMENTALE IN VEDEREA SINTEZEI UNOR PIGMENTI IN SISTEMELE MeO - SiO₂

Studiul si cercetarile efectuate au urmarit obtinerea unor pigmenti termorezistenti cu structura de olivine si piroxeni, pornind de la precursori hidrosilicatici rezultati in urma unor reactii de precipitare.

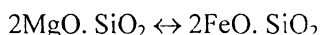
Sinteza celor doua tipuri de pigmenti urmareste realizarea structurilor de:

a) **Olivine** - ortosilicati din seria:



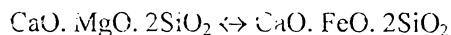
forsterit ortosilicat de nichel

prin substitutia ionului Mg²⁺ cu ionul cromofor Ni²⁺ in proportii diferite, prin analogie cu seria izomorfa:



forsterit fayalit

b) **Piroxeni** - metasilicati din seria izomorfa continua:



diopsid hedembergite

Obtinerea orto - respectiv metasilicatelor precum si a unor pigmenti pe baza acestora (cu structura de olivine si piroxeni) este posibila pe doua cai:

- 1) Calcinarea unor amestecuri de SiO₂ si oxizii sau sarurile corespunzatoare;
- 2) Obtinerea prealabila a unor hidrosilicati sintetici prin sinteza hidrotermala sau prin reactii de precipitare urmata de calcinarea acestora.

Varianata (1) prezinta dezavantajul ca necesita temperaturi ridicate, peste 1000 °C, datorate reactivitatii relativ reduse a SiO₂. Chiar si in cazul utilizarii formelor reactive de SiO₂ cum sunt gelurile de silice (aerosil, ultrasil) intrucat reactia acestora cu oxizii metalici se desfasoara cu viteze apreciabile doar peste 900 °C, la aceste temperaturi are loc concomitent procesul de cristalizare a SiO₂ cu formarea de α - cristobalit insotit de o inertizare a acestuia. Deci sporul de reactivitate asteptat al SiO₂ este in buna masura anulat prin cristalizarea acestuia inaintea legarii lui sub forma unor silicati [74, 75]. Asa se explica si faptul ca in sistemele MeO - SiO₂ (Me = Mg, Ca) chiar si in cazul utilizarii unor amestecuri cu raport molar MeO / SiO₂ = 1:1, primul compus decelat este ortosilicatul respectiv 2MeO · SiO₂ rezultat in urma interactiunii metasilicatelui initial format cu MeO datorita reactivitatii mai ridicate a acestuia [67, 76].

Varianata (2) se bazeaza pe sinteza prealabila a unor hidrosilicati care in procesul de calcinare la temperaturi relativ joase, 800 °C asigura formarea metasilicatelor respectivi iar in cazul unor amestecuri mai bogate in oxizi metalici in continuare metasilicatul leaga noi cantitati de MeO cu formare de ortosilicat [77 - 80].

Pornind de la datele existente in literatura privind formarea orto - si metasilicatiilor de magneziu si calciu prin intermediul precursorilor hidrosilicatici s-a urmarit sinteza unor solutii solide, orto -, respectiv metasilicaticice in care MgO sa fie partial substituit cu oxizi ai metalelor tranzitionale (oxizi cromofori) cum sunt FeO, NiO si CoO [81].

III.1. MOD DE LUCRU

Tehnologia folosita pentru sinteza pigmentilor termorezistenti de tipul olivinelor a avut la baza contactul solutiei de silicat de sodiu cu solutii ale sarurilor de calciu, magneziu, fier si nichel respectiv cobalt, desfasurandu-se reactii de precipitare. Au fost obtinute astfel precipitate cu compozitie variabila functie de modulul silicaturii de sodiu utilizat si de raportul molar al reactantilor.

Materiile prime utilizate au fost:

Silicatul de sodiu de provenienta industrială (Ocna Mures) tip SD cu urmatoarele caracteristici:

$m_{Si} = 2,625$ (modulul de silice);

$SiO_2 = 31,5 \%$;

$Na_2O = 12 \%$;

densitatea relativa = 1420 g/l ;

substanta uscata = min 45% ;

oxid de calciu = max $0,25 \%$.

Prin topirea nisipului cuarzos cu hidroxid de sodiu rezulta urmatoorii compusi: Na_2SiO_4 ; Na_2SiO_3 si $Na_2Si_2O_5$. Primul contine anioni de ortosilicat $[SiO_4]^{4-}$, iar ultimii doi contin anioni macromoleculari.

Topitura tehnica are aspectul unei sticle comune, verde, daca contine impuritati de fier. In apa rece aceasta topitura este insolubila, dar se dizolva la $140 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Prin dizolvarea la cald se hidrolizeaza ionii complecsi la ioni $[SiO_4]^{4-}$. In solutia obtinuta componenta principala este $Na_2H_2SiO_4$. Din solutie se poate izola un compus cristalizat cu formula: $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$. Solutia este bazica deoarece acidul silicic este un acid slab.

Clorura de calciu in stare anhidra se prezinta ca o masa alba, foarte higroscopica, cu urmatoarele caracteristici fizice:

punct de topire: $780 \text{ }^\circ\text{C}$;

punct de fierbere: $1600 \text{ }^\circ\text{C}$;

solubilitatea in 100 g solutie: 75 g la $18 - 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Solubilitatea clorurii de calciu creste mult cu temperatura ajungand ca la $260 \text{ }^\circ\text{C}$ sa fie de 347 g CaCl_2 in 100 g apa.

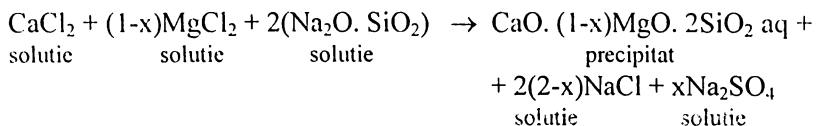
Clorura de magneziu este o sare ionica atat in stare cristalina cat si in solutie. In determinarile experimentale s-a folosit clorura de magneziu care a avut densitatea: $1,2052 \text{ g/cm}^3$ la $20 \text{ }^\circ\text{C}$ si a corespuns unei concentratii de $115,48 \text{ g/l}$.

Sulfatul feros, $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ (calaican) este o sare usor solubila in apa, de culoare verde deschis, culoare datorata ionului Fe^{2+} hidratat. Sulfatul feros

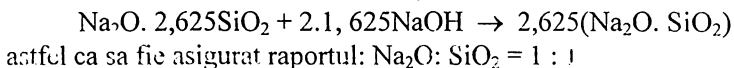
cristalizeaza in solutii saturate iar solubilitatea lui creste cu temperatura fiind maxima la aproximativ 62 °C. Deasupra acestei temperaturi cristalizeaza monohidratul: FeSO₄ · H₂O.

Azotatul de nichel, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O este o sare solubila in apa, de culoare verde, culoare datorata ionului Ni²⁺.

Prima serie de probe a urmarit sinteza metasilicatiilor, respectiv a unor pigmenti cu structura de piroxeni, in care cromoforul a fost Fe²⁺. In aceasta serie de probe dozarea reactantilor s-a facut conform urmatoarei stoechiometriei:



Intrucat obtinerea CaO(MgO,FeO)2SiO₂ presupune utilizarea materiilor prime intr-un raport molar care sa respecte stoechiometria reactiei respectiv CaO: (MgO, FeO): SiO₂ = 1 : 1 : 2, in prealabil s-a realizat corectia de modul a silicatlului de sodiu prin adaos de hidroxid de sodiu conform raportului:

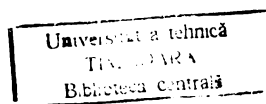
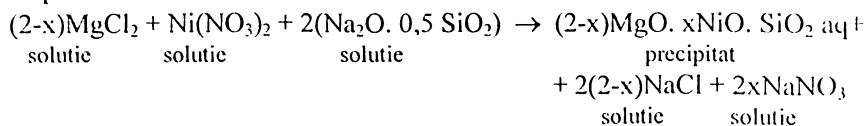


Compozitia oxidica a probelor din aceasta serie este prezentata in tabelul nr: 6.

Tabelul nr: 6

Nr. Proba	Compozitia amestecurilor (raport molar)				Dupa calcinare la 900 °C	
	CaO [moli]	MgO [moli]	FeO [moli]	SiO ₂ [moli]	Culoare	Compozitie fazala
1	1	1	-	2	alb	CaOMgO2SiO ₂
2	1	0,80	0,20	2	alb - roz	CaO(MgO, FeO)2SiO ₂
3	1	0,60	0,40	2	roz - galbui	CaO(MgO, FeO)2SiO ₂
4	1	0,40	0,60	2	bej	CaO(MgO, FeO)2SiO ₂
5	1	0,20	0,80	2	bej - roz	CaO(MgO, FeO)2SiO ₂
6	1	-	1	2	rosu - brun	CaO(MgO, FeO)2SiO ₂

A doua serie de probe a urmarit sinteza ortosilicatiilor respectiv a unor pigmenti cu structura de olivine in care ionul cromofor este Ni²⁺. In aceasta serie de probe dozarea reactiilor s-a facut conform urmatoarei stoechiometriei:



Silicatul de sodiu utilizat in aceasta serie de probe trebuie sa aiba raportul molar $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$. Ca urmare in prealabil s-a realizat corectia de modul corespunzatoare prin adaos de NaOH conform raportului:



Compozitia oxidica a probelor din a doua serie este prezentata in tabelul nr: 7.

Tabelul nr: 7

Nr. proba	Compozitia amestecurilor (raport molar)			Dupa calcinare la 900 °C	
	MgO [moli]	NiO [moli]	SiO ₂ [moli]	Culoare	Compozitie fazala
II.1	1,60	0,40	1	alb - verzui	2MgOSiO ₂ 2NiOSiO ₂ , NiO
II.2	1,20	0,80	1	slab - oliv	2MgOSiO ₂ 2NiOSiO ₂ , NiO
II.3	0,80	1,20	1	verde - oliv	2MgOSiO ₂ 2NiOSiO ₂ , NiO
II.4	0,10	1,60	1	oliv intens	2MgOSiO ₂ 2NiOSiO ₂ , NiO

Reactiile de precipitare s-au realizat la temperatura de 40 - 50 °C prin adaugarea concomitenta si sub agitare continua a solutiilor de $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$ si FeSO_4 respectiv $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ peste solutia de silicat de sodiu.

Dozarea MgCl_2 si CaCl_2 s-a facut din solutie (datorita higroscopicitatii lor sporite) realizandu-se in prealabil determinarea concentratiei reale a solutiilor obtinute prin dizolvarea celor doua substante in apa distilata. Dupa precipitare suspensia rezultata s-a incalzit la 70 - 80 °C timp de o ora si apoi s-a trecut la separarea precipitatului prin filtrare sub vid si spalare cu apa calda de trei ori. Precipitatele obtinute s-au uscat la 130 °C pana la masa constanta dupa care au fost supuse calcinarii la 900 °C timp de 1 / 2 ora in cuptorul electric. Racirea probelor s-a facut rapid in apa urmata de spalare, uscare si macinare.

A treia serie de probe a urmarit studiul sistemului $\text{CoO} - \text{SiO}_2$ in care exista un singur compus stabil la presiune normala - ortosilicatul de cobalt - ($2\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$) si care prezinta culoarea roz [80].

Culoarea pigmentilor din sistemul $\text{CoO} - \text{SiO}_2$ variaza inasa intre roz si albastru, functie de compozitia acestora, respectiv dupa cum ei sunt formati numai din ortosilicat de cobalt sau din ortosilicat alaturi de oxid de cobalt in exces [79].

Compozitia oxidica a probelor din aceasta serie este prezentata in tabelul nr: 8.

Tabelul nr: 8

Nr. probei	Raport molar		Dupa ardere la 1150 °C	
	CoO	SiO ₂	Culoare	Compozitie fazala
1.	2	1	roz	2CoOSiO ₂
1.a	2,50	1	roz - liliachiu	2CoOSiO ₂ , Co ₃ O ₄
1.b	0,80	1	roz deschis	2CoOSiO ₂ , α - cristobalit

Scopul determinarilor experimentale consta in gasirea unor cai de reducere a temperaturii de sinteza a pigmentilor in sistemele cu SiO₂, precum si urmarirea variatiei culorii acestor pigmenti functie de compozitie.

In vederea realizarii amestecurilor cu stoechiometria dorita in a doua etapa s-a realizat corectia de modul a silicatului de sodiu utilizat prin adaos de NaOH in proportie corespunzatoare (tabelul nr: 9).

Tabelul nr: 9

Nr. probei	Raport molar al amestecului de materii prime			Dupa ardere la 1000 °C	
	Co(NO ₃) ₂	Na ₂ O. 3SiO ₂	NaOH	Culoare	Compozitie fazala
1.	2	0,33	3,33	roz	2CoOSiO ₂
1.a	2,50	0,33	4,33	roz - liliachiu	2CoOSiO ₂ , Co ₃ O ₄
1.b	0,80	0,33	0,93	roz deschis	2CoOSiO ₂ , α - cristobalit

Dozarea amestecului de materii prime s-a realizat pornind de la reactia presupusa intre silicatul de sodiu si azotatul de cobalt, care spre exemplu pentru proba nr: 1 este urmatoarea:



Hidroxidul de sodiu necesar s-a adaugat in prealabil la silicatul de sodiu cu modulul $m = 3$ iar dupa dizolvarea completa s-a trecut la reactia de precipitare prin adaugarea treptata sub agitare continua a solutiei de azotat de cobalt peste solutia de silicat de sodiu.

Dupa realizarea reactiei de precipitare, suspensia obtinuta a fost incalzita la 50 - 60 °C temperatura la care s-a mentinut 30 de minute si apoi s-a trecut la separarea precipitatului prin filtrare, spalare, uscare, brichetare si apoi ardere la 1000 °C.

III.2. REZULTATE SI DISCUTII

Compozitia fazala si culoarea probelor din seriile (1), (2) si (3) sunt prezentate in tabelele nr: 6, 7 si 8.

Probele au fost supuse analizei fazale prin difractie RX si studiului colorimetric prin spectrofotometrie de reflexie difuza (s-a utilizat spectrofotometrul SPEKOL 10). Identificarea fazelor puse in evidenta de spectrele de difractie RX s-a facut pe baza fiselor ASTM.

Culoarea pigmentilor din aceasta serie variaza de la alb - roz pana la rosu - brun, functie de continutul in FeO. Spectrele de reflexie sunt prezentate in figura nr 23

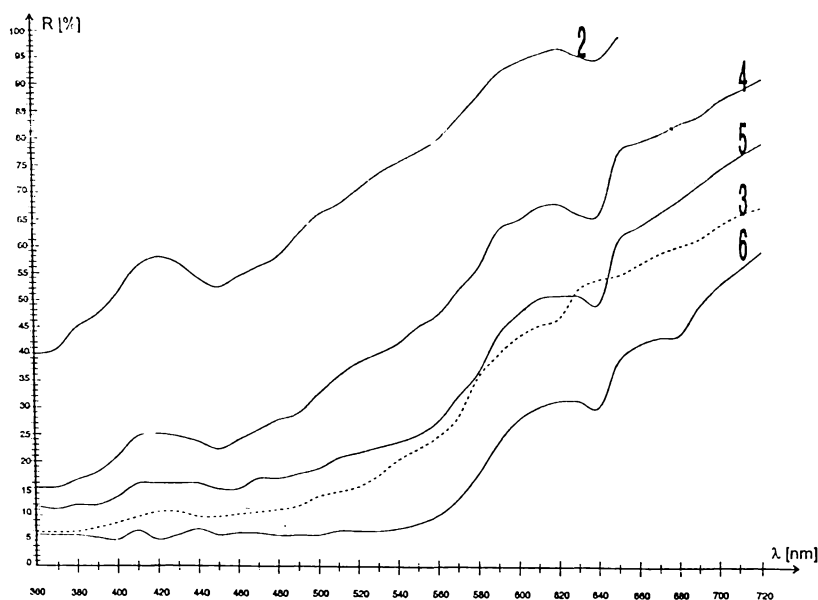


Figura nr: 23 Spectrele de reflexie difuza ale piroxenilor obtinuti

Urmarind compozitiile fazale se observa ca in probele din seria (1) este prezenta o singura faza - solutia solida metasilicatica -
 $\text{CaO} \cdot (1-x)\text{MgO} \cdot x\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$
derivata din structura diopsidului prin substitutia in proportii variabile a MgO cu FeO.

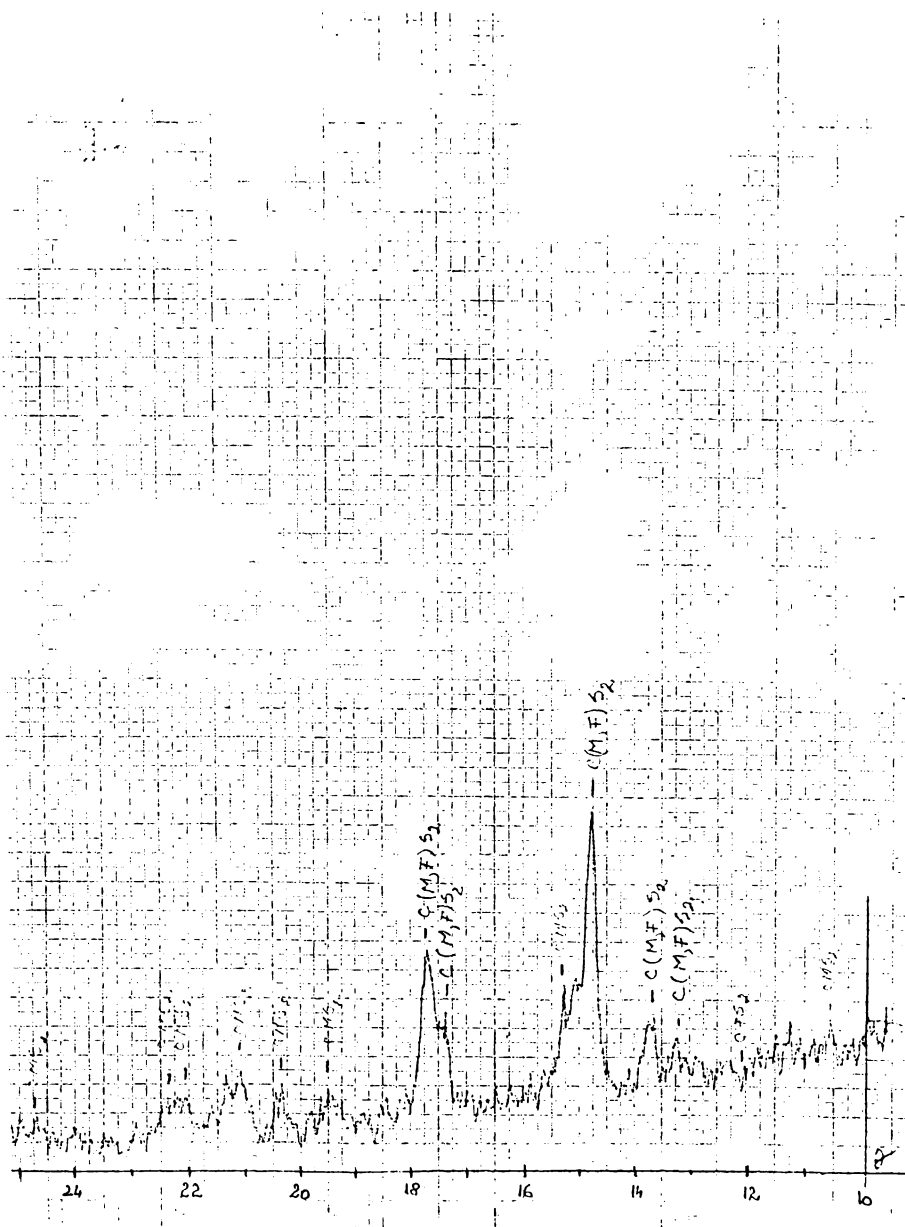


Figura nr: 24 Spectrul de difracție RX al pigmentului
 $CaO. 0,8MgO. 0,2FeO.2SiO_2$

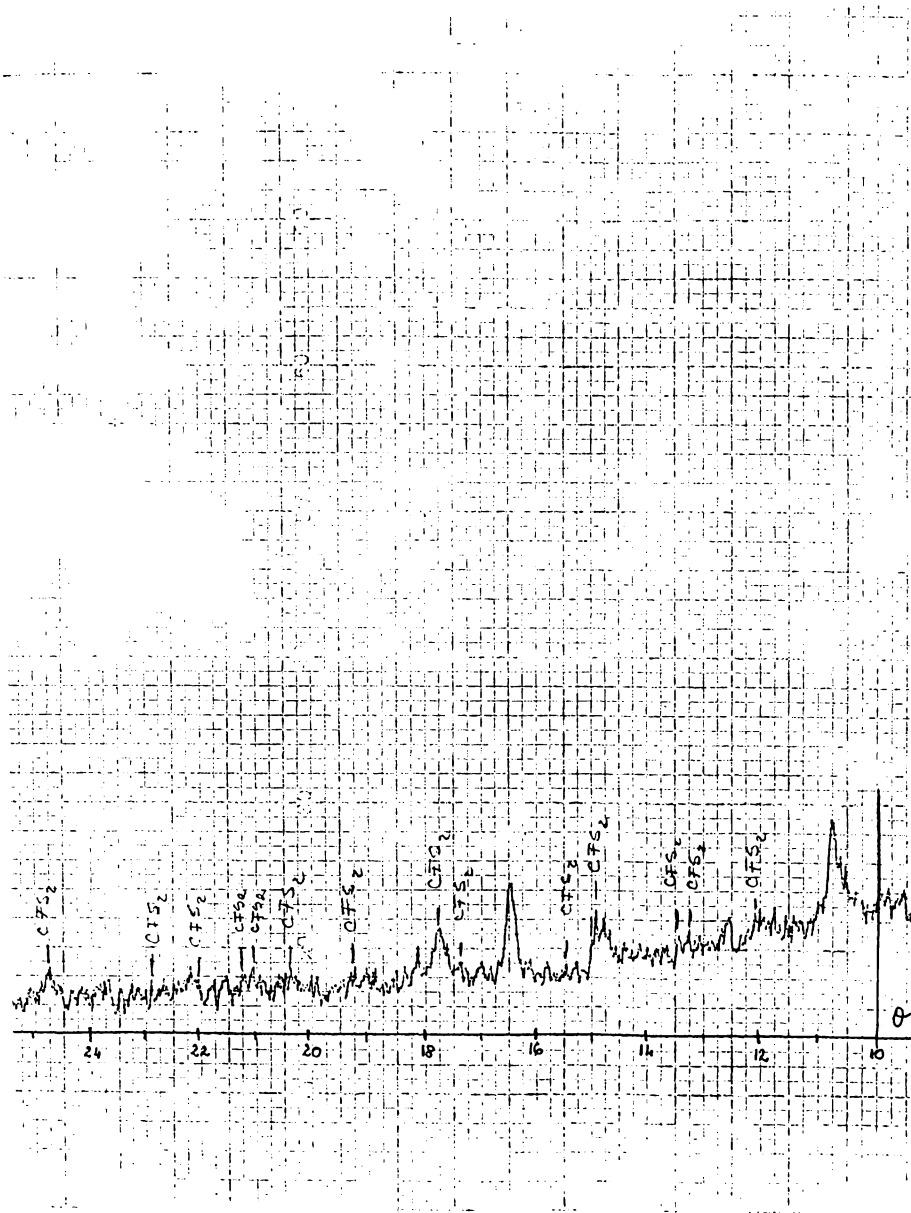


Figura nr: 25 Spectrul de difracție RX al pigmentului
 $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$

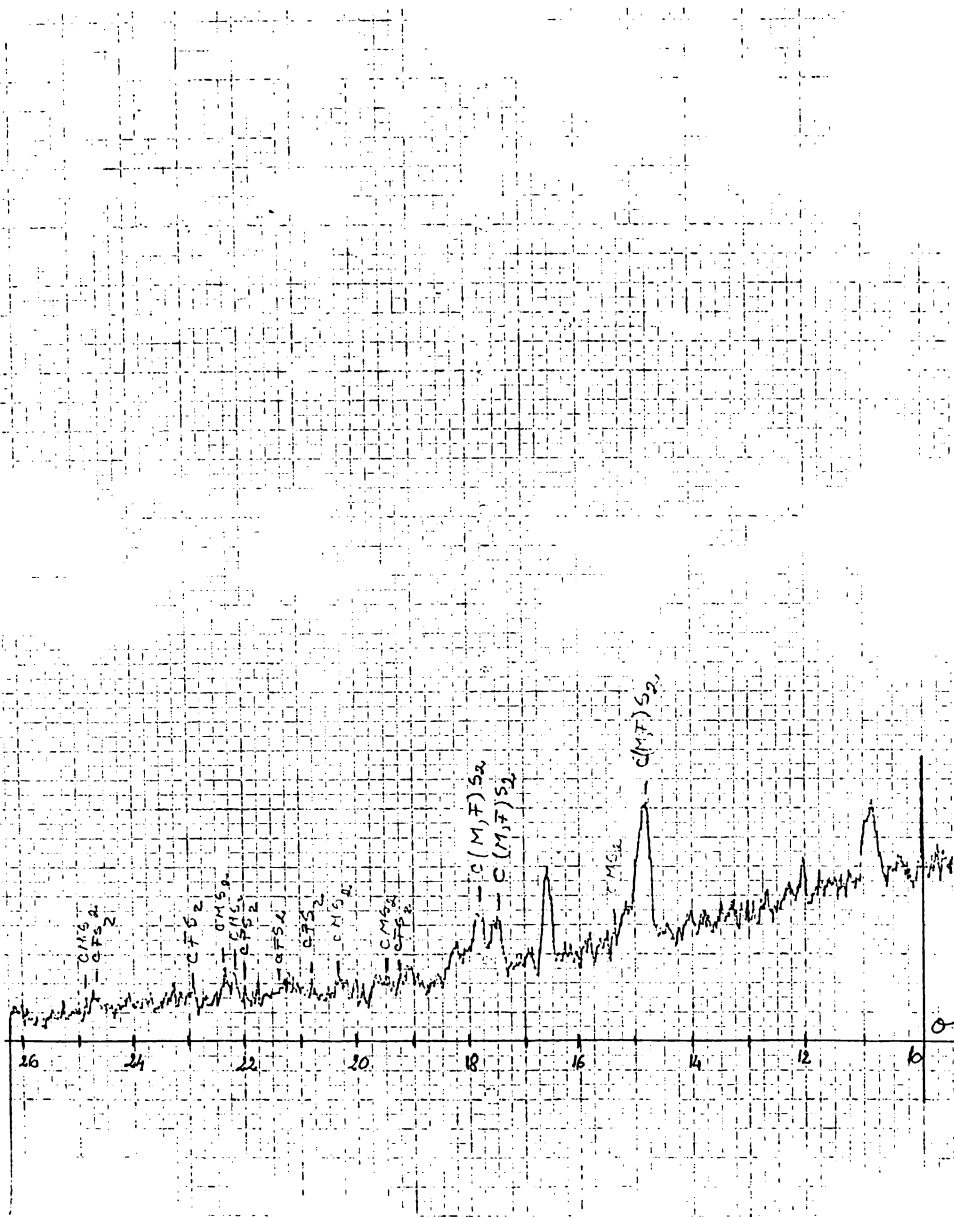


Figura nr: 27 Spectrul de difracție RX al pigmentului
 $\text{CaO} \cdot 0,2\text{MgO} \cdot 0,8\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$

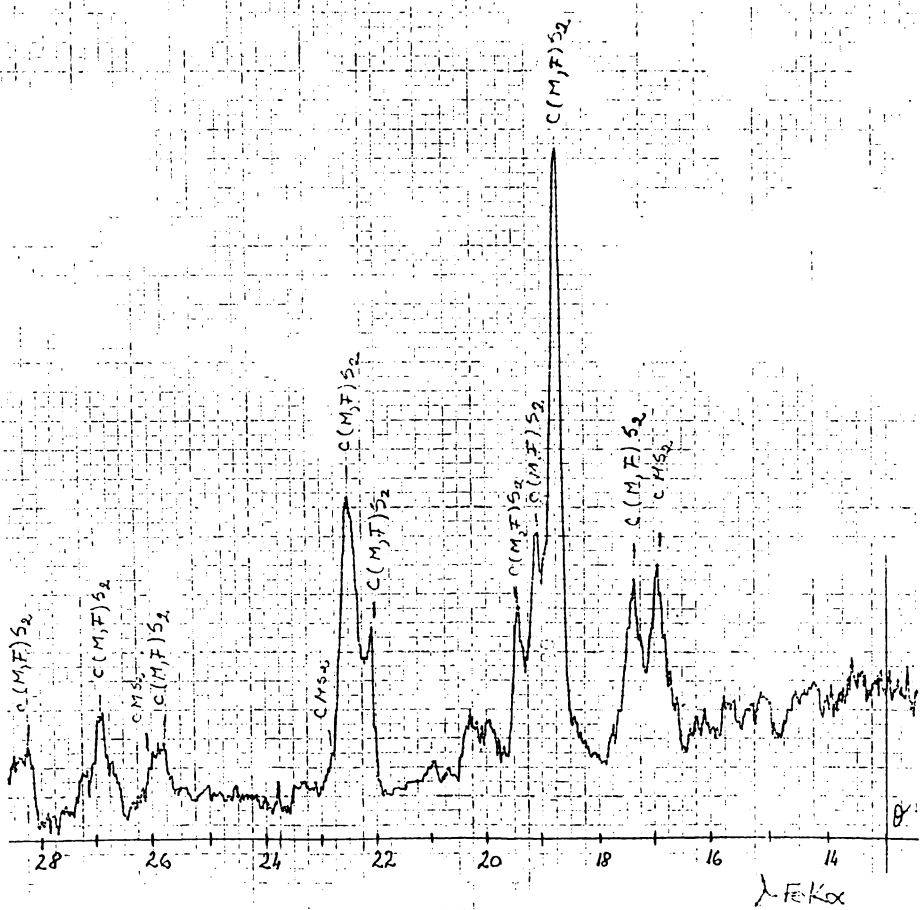


Figura nr: 28 Spectrul de difracție RX al pigmentului
 $CaO \cdot 0,6MgO \cdot 0,4FeO \cdot 2SiO_2$ având $\lambda_{FeK\alpha}$

In cazul probelor din seria (2) spectrele de difractie RX (figura nr: 29, 30 si 31) pun in evidenta ortosilicatul de magneziu alaturi de ortosilicatul de nichel in proportii variabile functie de continutul de NiO din amestec. Prin urmare in acest caz nu rezulta solutii solide ortosilicaticice.

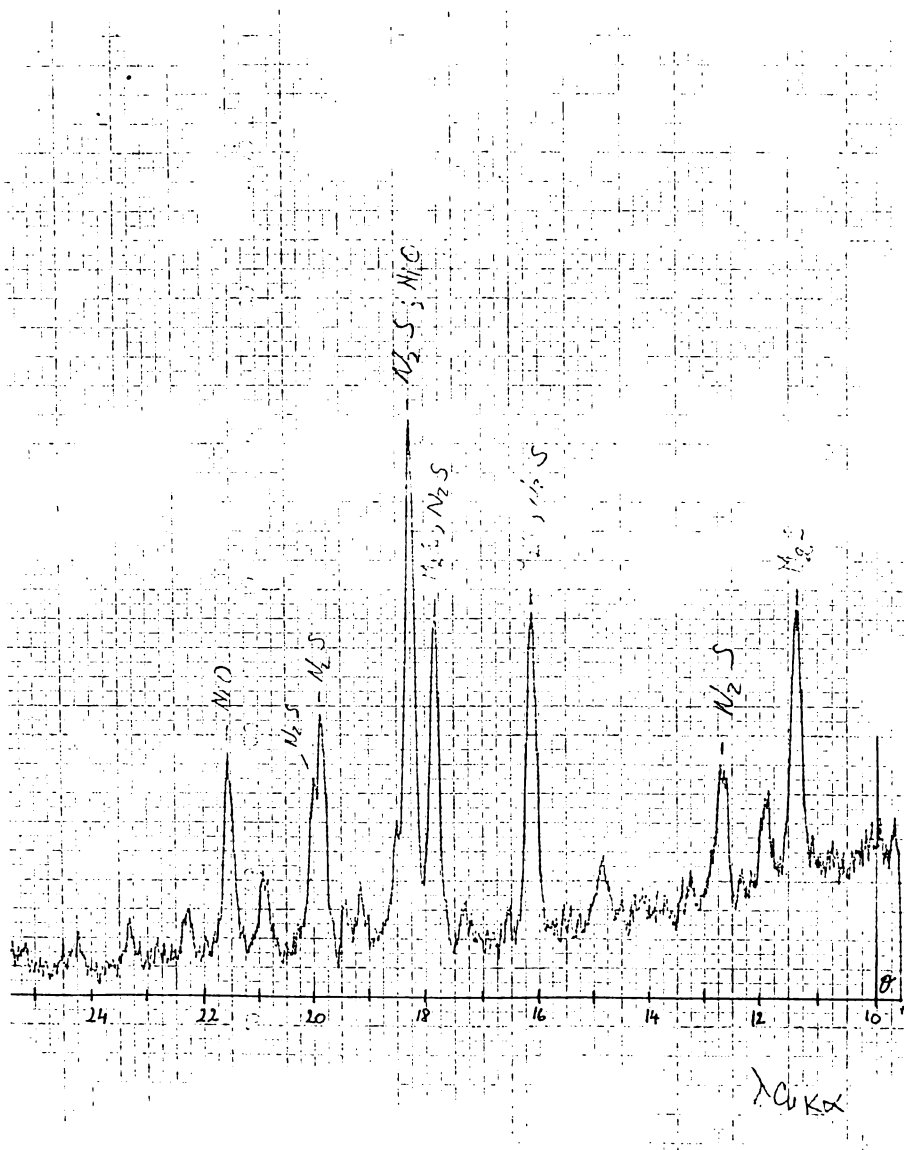


Figura nr: 29 Spectrele de difractie RX ale pigmentului II.1
1,6MgO, 0,4NiO, SiO₂

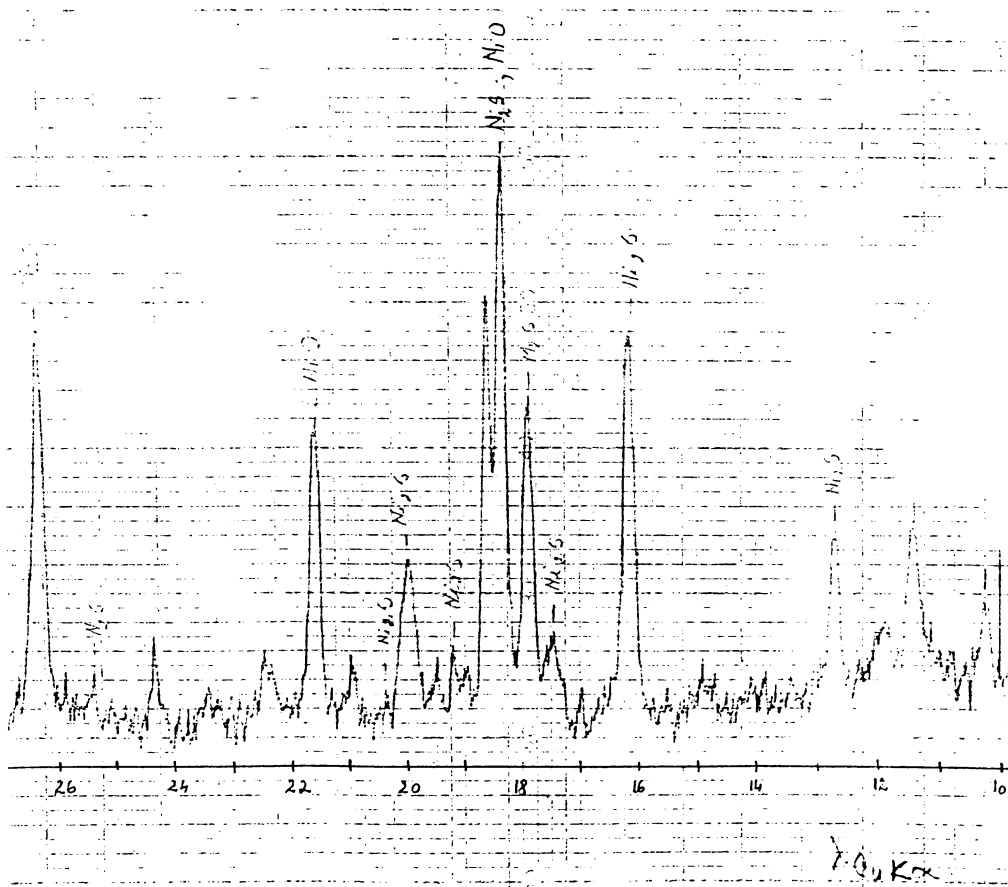


Figura nr: 30 Spectrele de difracție RX ale pigmentului II.3
 $0,8\text{MgO} \cdot 1,2\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2$

Culoarea pigmentilor cu structura de olivine din aceasta serie variaza de la alb - verzui pana la oliv intens odata cu cresterea continutului in NiO. Spectrele de reflexie difuza a probelor din seria (2) sunt prezentate in figura nr: 32.



Figura nr: 32 Spectrele de reflexie difuza a pigmentilor obtinuti avand structura de olivine

In cazul pigmentilor obtinuti in seria (3) culoarea acestora variaza functie de compozitie astfel: de la roz in cazul probei (1) in care singura faza decelabila

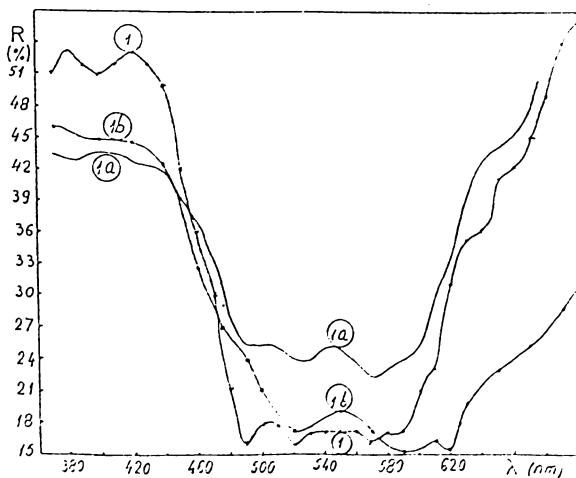


Figura nr: 33 Spectrele de reflexie difuza ale pigmentilor studiatii in sistemul $\text{CoO} - \text{SiO}_2$

RX este ortosilicatul de cobalt, la roz deschis pentru proba (1.b), in care alaturi de $2CoO \cdot SiO_2$. SiO_2 este prezent si α - cristobalitul, respectiv spre roz - liliachiu in cazul probei (1.a), in care alaturi de ortosilicatul de cobalt este prezenta si faza spinelica Co_3O_4 .

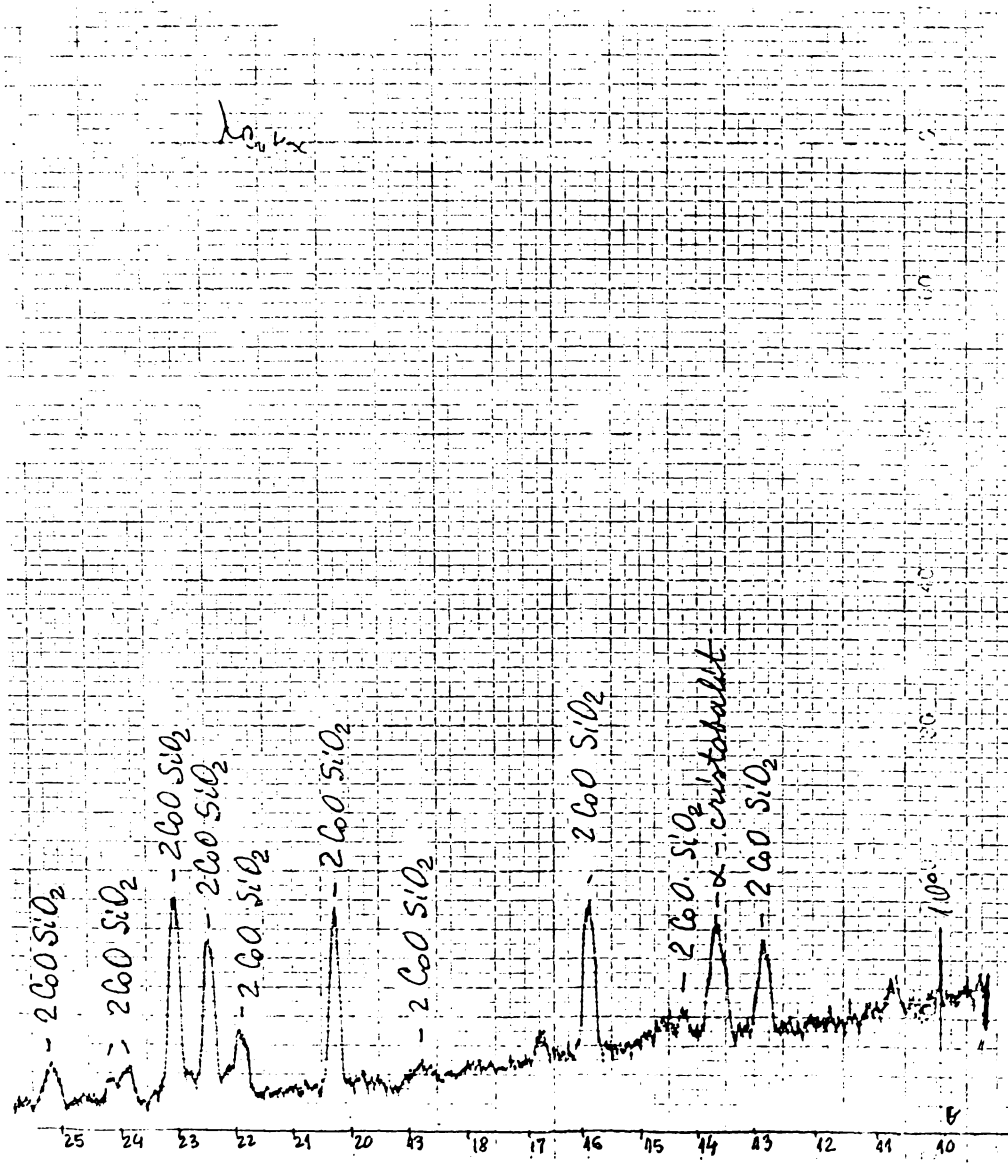


Figura nr: 34 Spectrele de difractie RX ale pigmentului 1.b

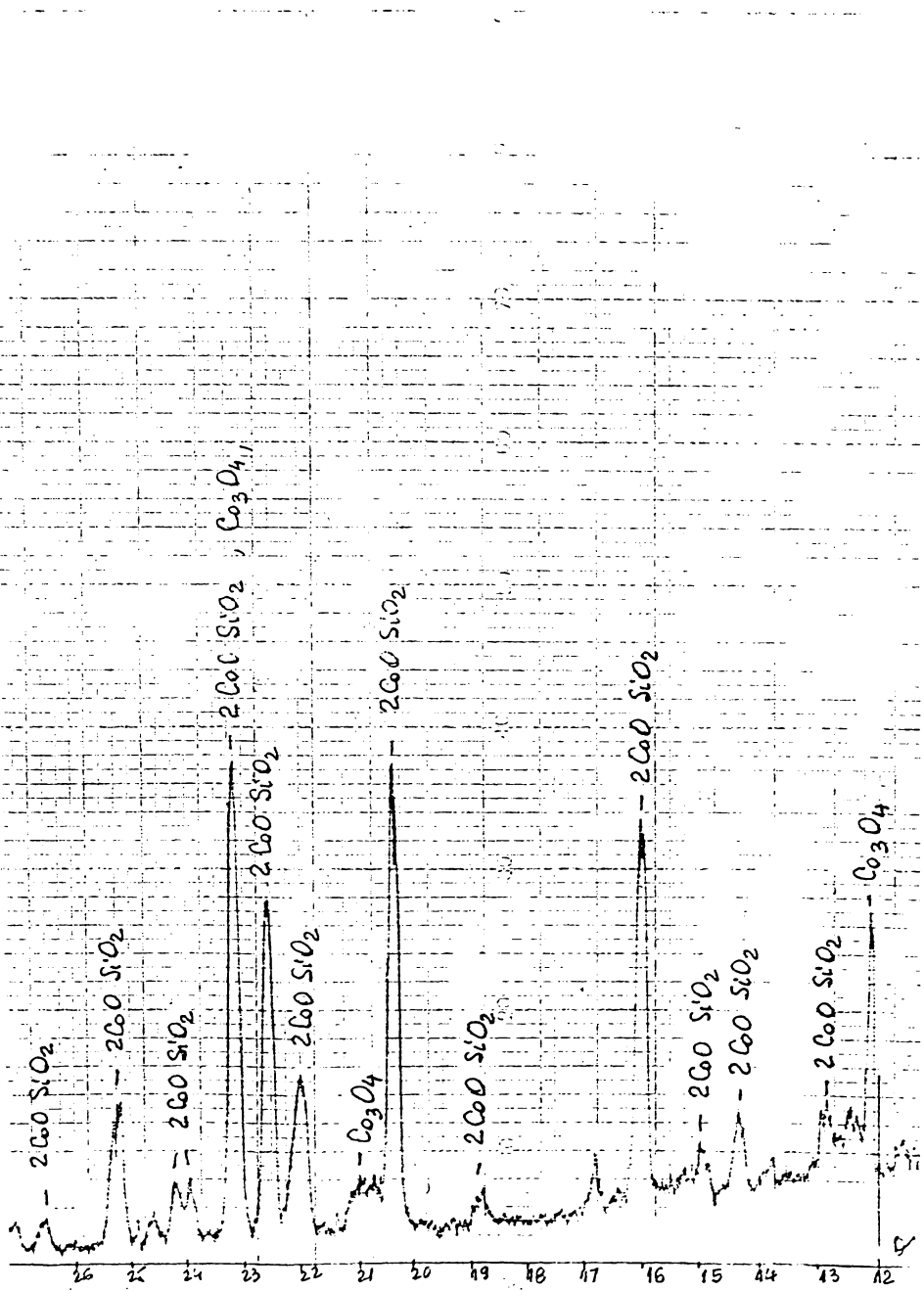


Figura nr: 35 Spectrele de difracție RX ale pigmentului 1.a

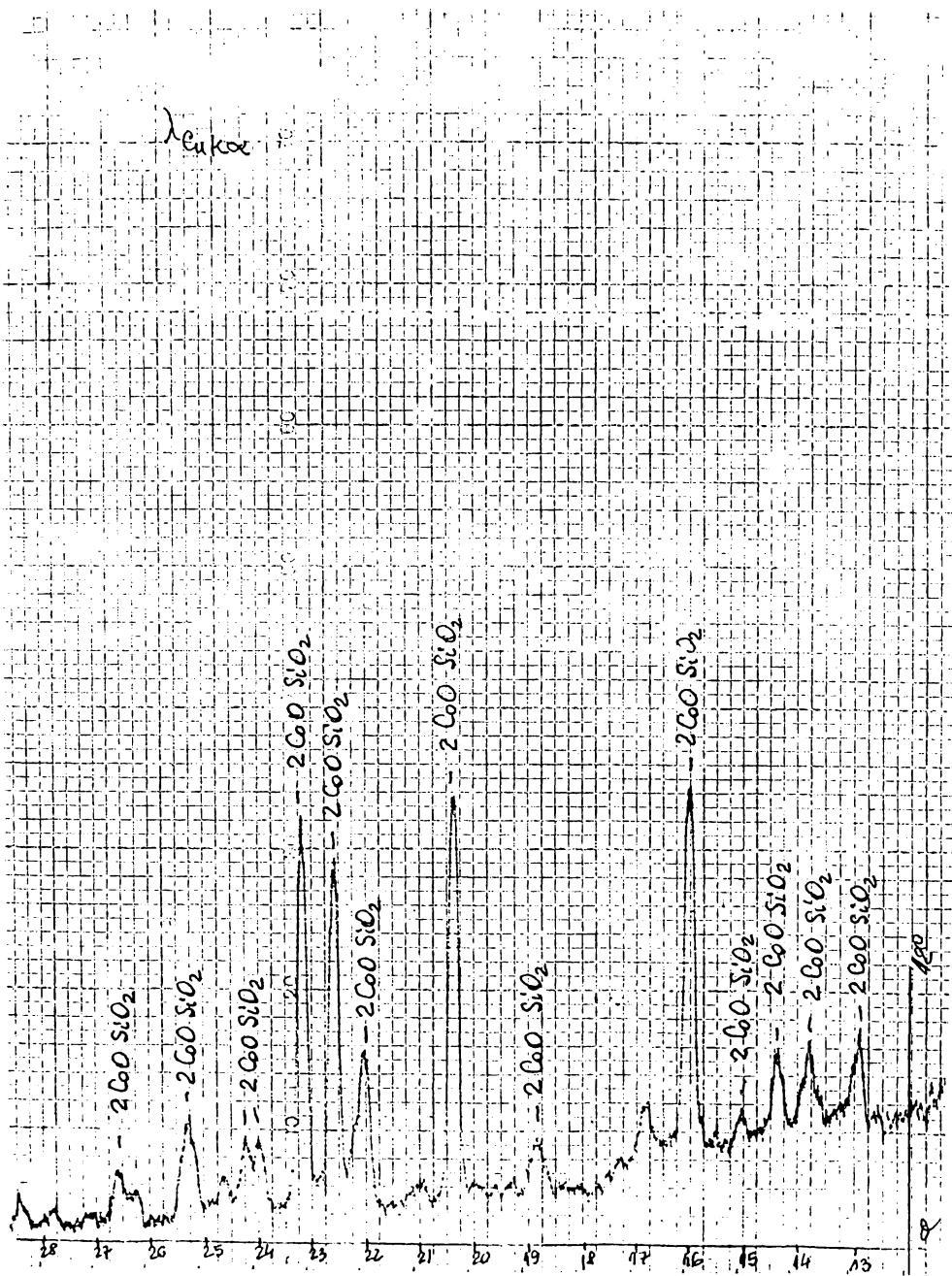


Figura nr: 36 Spectrele de difracție RX ale pigmentului 1.b

Alura curbelor de reflexie ale pigmentilor 1, 1.a si 1.b, ne permit sa facem afirmatia ca in aceste probe este prezent atat cobaltul tetracoordinat care determina culoare albastra cat si cobaltul hexacoordinat care determina coloratia roz dar in proportii variabile. Intrucat ambele tipuri de coordinatie ale cobaltului determina absorbtia luminii in domeniul 460 - 660 nm, este greu de apreciat raportul intre cele doua forme de coordinatie. Putem spune insa ca in cazul curbei de reflexie a probei 1.b maximele de absorbtie de la aproximativ 520 nm, 570nm si 640 nm (specifice cobaltului tetracoordinat) sunt mai putin nuanate decat in cazul celorlalte probe, ceea ce se poate explica prin suprapunerea peste ele a unui maxim larg de absorbtie specific cobaltului hexacoordinat, ceea ce justifica si nuanta cea mai roz.

Cap. IV SINTEZA UNOR PIGMENTI TERMOREZISTENTI IN SISTEMUL $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [63]

Una dintre ipotezele care explica schimbarea culorii maselor oxidice care contin ionul de cobalt are in vedere influenta cifrei de coordinatie a ionului colorant asupra spectrului de absorbtie a ionului respectiv. Astfel ionul de cobalt, cand are cifra de coordinatie 6, coloreaza masele in roz, iar daca are cifra de coordinatie 4 le coloreaza in albastru [70].

Sunt cunoscuti si destul de larg utilizati in industria silicatelor pigmentii cu continut de cobalt din sistemele $\text{CoO} - \text{SiO}_2$ si $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. In sistemul $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, compusul binar care se formeaza este spinelul de cobalt ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Acesta sta la baza unei game largi de pigmenti spinelici care rezulta prin substitutia partiala atat a Co^{2+} cat si a Al^{3+} [70, 82].

IV.1. TEHNICI DE REALIZARE A CERCETARILOR

Pornind de la idea mai sus amintita privind substitutia partiala a celor doi ioni, s-au utilizat doua metode de obtinere a pigmentilor:

a) amestecurile oxidice (CoO , SiO_2 si Al_2O_3) au fost supuse omogenizarii umede, uscarii si apoi calcinarii;

b) pornind de la reactia de precipitare care are loc la aducerea in contact a solutiei unor saruri de cobalt cu o solutie de silicat de sodiu, respectiv aluminat de sodiu s-au obtinut pigmenti termorezistenti. Precipitatul rezultat s-a separat prin filtrare, s-a spalat si apoi s-a supus uscarii si arderii. Pe aceasta cale s-a urmarit reducerea temperaturii de sinteza a pigmentilor pe baza realizarii unui contact intim intre reactanti, precum si a prezentei acestora in amestecul de reactie sub o forma cu reactivitate maxima [75, 83, 84].

Metoda "a" a avut drept scop urmarirea variatiei culorii pigmentilor functie de compozitia acestora. Compozitiile studiate sunt prezentate in tabelul nr: 10 si deasemenea sunt localizate in figura nr: 37.

Materiile prime utilizate au fost: alumina calcinata ("ALOR" Oradea), gel de silice cu 96 % SiO_2 ("REAXIM" Leningrad) si oxid de cobalt cu 71 % CoO ("CARLO ERBA").

Tabelul nr: 10

Nr. probei	Raport molar			Dupa ardere la 1150 °C	
	CoO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Culoare	Compozitie fazala
1.	1,50	0,50	1	Albastru - verzui	Spinel, 2CoO · SiO ₂ α - cristobalit
2.	3	1	1	Albastru - verzui	Spinel, 2CoO · SiO ₂ α - cristobalit
3.	2	3	3	Albastru intens	Spinel, α - cristobalit
4.	1	2	4	Albastru deschis	Spinel, α - cristobalit
5.	1,75	-	1	Verde - albastrui	Spinel
6.	3	1	1,50	Albastru - verzui	Spinel, 2CoO · SiO ₂ α - cristobalit
7.	2,50	1	1	Albastru - verzui	Spinel, 2CoO · SiO ₂ α - cristobalit
8.	2,27	1,33	1	Albastru - verzui	Spinel, α - cristobalit

Dupa dozare, amestecul de oxizi s-a supus omogenizarii umede in moara cu bile, uscarii si brichetarii. Ca liant pentru brichetare s-a folosit alcoolul polivinilic (10 %), adaugat in proportie de 6 %. Calcinarea brichetelor s-a realizat in cuptor cu bare de carbura de siliciu, la temperatura de 1150 °C, cu palier de 30 minute, dupa care au fost supuse racirii rapide prin scufundare in apa. Dupa macinare, spalare si uscare pigmentii au fost supusi analizei fazale prin difractie RX.

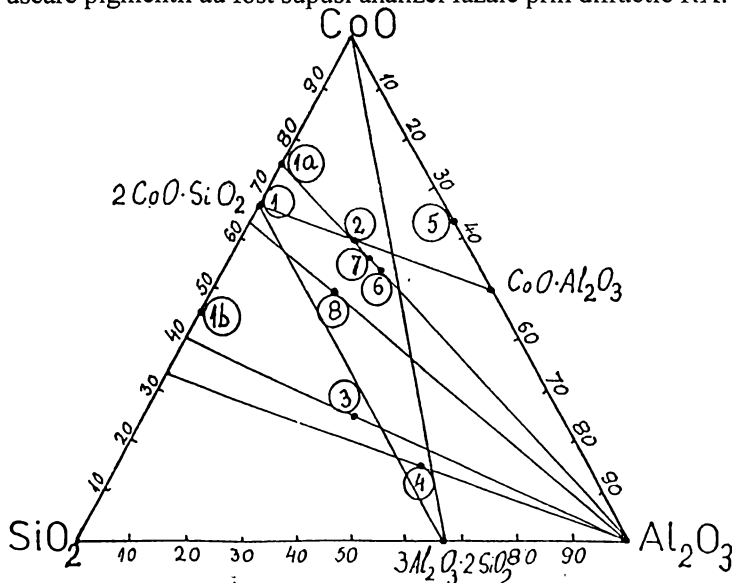


Figura nr: 37 Pozitia amestecurilor studiate in diagrama CoO - Al₂O₃ - SiO₂

Metoda "b" a fost utilizata pentru varificarea unora dintre compozitiile studiate prin metoda "a". In esenta varianta "b" se caracterizeaza prin faptul ca se porneste de la compusi solubili. Astfel, SiO₂ se introduce sub forma de silicat de sodiu, Al₂O₃ sub forma de aluminat de sodiu iar CoO sub forma de azotat de cobalt. S-a utilizat silicatul de sodiu industrial, tip SD (Ocna Mures), cu urmatoarele caracteristici:

- densitate = 1420 g / l;
- SiO₂ = 28,83 %;
- Na₂O = 9,92 %;
- modulul (m) = 3.

Aluminatul de sodiu utilizat reprezinta intermediarul din tehnologia de obtinere a aluminei prin procedeul Bayer (ALOR Oradea), avand urmatoarele caracteristici:

- Na₂O = 1,39 g / l;
- Al₂O₃ = 130,6 g / l;
- α = 1,75.

In cazul probelor ce contin Al₂O₃, s-a procedat la adaugarea concomitenta a solutiei de silicat de sodiu si azotat de cobalt peste solutia de aluminat de sodiu. Se impune precizarea ca in aceste amestecuri cantitatea de azotat de cobalt necesara, respectiv continutul de CoO din amestecul final rezultat este impusa de cantitatea de oxid de sodiu introdusa de Na₂O.3SiO₂ impreuna cu cea introdusa de aluminatul de sodiu. Intrucat aluminatul de sodiu are un continut ridicat de Na₂O (raportul Na₂O / Al₂O₃ = 1,75), pe aceasta cale se pot obtine doar amestecuri bogate in CoO.

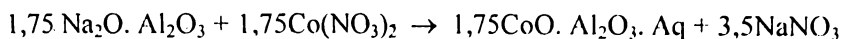
Tabelul nr: 11

Nr. probei	Raport molar al amestecului			Dupa ardere la 1000 °C	
	CoO(NO ₃) ₂	Na ₂ O.3SiO ₂	1,75Na ₂ O.Al ₂ O ₃	Culoare	Compozitie fazala
5.	1,75	-	1	Verde - albastrui	Spinel
6.	3	0,33	1,50	Albastru - verzui	Spinel, α - cristobalit 2CoO. SiO ₂
7.	2,083	0,33	1	Albastru - verzui	Spinel, α - cristobalit 2CoO. SiO ₂

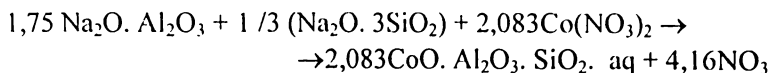
Astfel amestecurile 5, 6 si 7, din tabelul nr: 11 prezinta un continut de CoO impus de cantitatea de SiO₂ si Al₂O₃ introduse sub forma de silicat respectiv aluminat de sodiu.

De exemplu:

- in amestecul 5 compozitia aluminatului utilizat (1,75 Na₂O. Al₂O₃) impune raportul CoO / Al₂O₃ = 1,75 : 1.



- in amestecul 7 raportul molar $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 1 : 1$ impune:



Dupa realizarea reactiei de precipitare, suspensia obtinuta a fost incalzita la 50 - 60 °C temperatura la care s-a mentinut 30 de minute dupa care s-a trecut la separarea precipitatului prin filtrare, spalare, uscare, brichetare si apoi ardere la temperatura de 1000 °C.

IV.2. CARACTERIZAREA REZULTATELOR OBTINUTE

Pigmentii obtinuti au fost supusi studiului colorimetric, analizei fazale si testarii in colorarea unor emailuri de acoperire pentru obiectele de menaj.

Pentru probele cu continut de Al_2O_3 analiza fazala RX a pus in evidenta numai faza spinelica in 5, faza spinelica alaturi de ortosilicatul de cobalt si α - cristobalit in probele 2, 6 si 7, iar in probele 3, 4 si 8 faza spinelica si α - cristobalit. Culoarea acestor pigmenti variaza de la verde - albastrui in cazul probei 5 la albastru - verzui in cazul probelor 2, 6, 7 si 8, respectiv culoarea albastra in cazul probelor 3 si 4.

Aceasta variatie a culorii cu tenta verzuie in compozitiile cu raport molar $\text{CoO} / \text{Al}_2\text{O}_3 > 1$, respectiv culoarea albastru deschis in probele 3 si 4 care au raportul $\text{CoO} / \text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ asociata cu compozitia a probelor ne indreptateste sa afirmam ca prezenta tentei verzui este determinata de formarea unei faze spinelice de tipul Co_3O_4 respectiv a unei solutii spinelice $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 - \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Datele prezentate sunt sustinute de spectrele de difractie RX prezentate in figura nr: 38, 39 si 40.

Ortosilicatul de cobalt este pus in evidenta doar in amestecurile bogate in CoO (2, 6 si 7), cea ce inseamna ca prezenta Al_2O_3 in amestecuri favorizeaza formarea fazei spinelice sub forma unei solutii solide si implicit o parte din SiO_2 ramane nelegat, sub forma de α -cristobalit.

In cazul pigmentilor cu raport molar $\text{CoO} / \text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ care prezinta nuante verzui, curbele de reflexie prezinta un domeniu de absorbtie mai ingust (512 - 650 nm) si deplasat spre lungimi de unda mai mari iar in domeniul lungimilor de unda sub 440 nm absorbtia este mai ridicata.

Afirmatiile facute privind variatia culorii pigmentilor obtinuti sunt sustinute prin curbele de reflexie difuza prezentate in figura nr: 41.

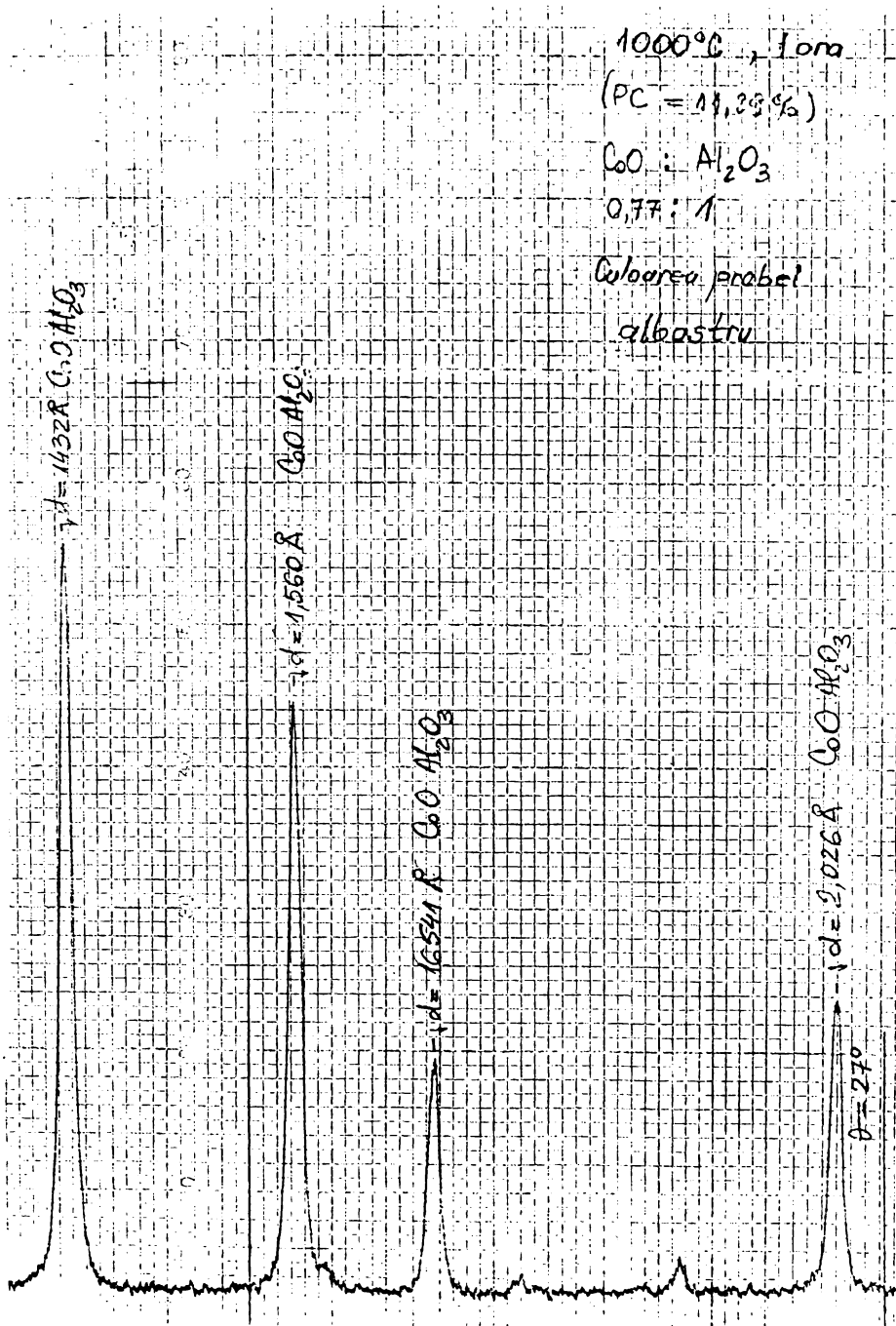


Figura nr: 38 Spectrul de difracție RX pentru proba cu raportul molar $\text{CoO} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,77 : 1$

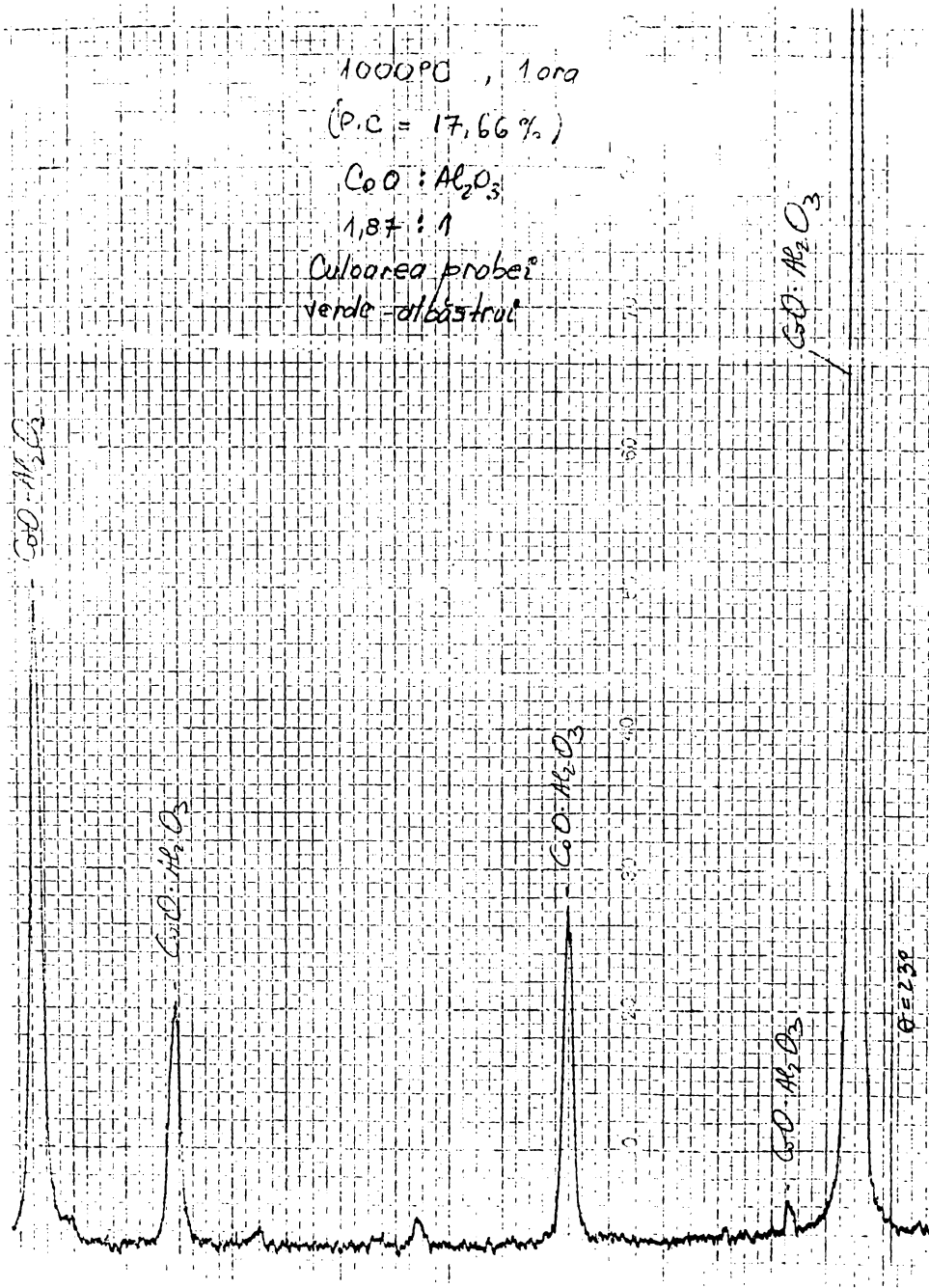


Figura nr: 40 Spectrul de difracție RX pentru proba
 cu raportul molar CoO / Al₂O₃ = 1,87 : 1

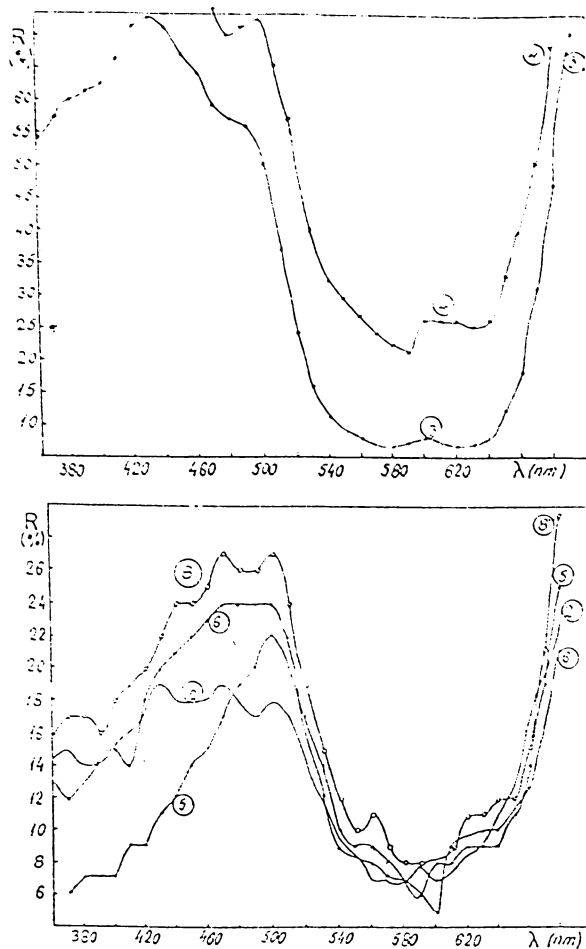


Figura nr: 41 Spectrele de reflexie difuza ale pigmentilor obtinuti in sistemul $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

In cazul pigmentilor obtinuti prin metoda "b" (tabelele nr: 10 si 11) culorile si compozitia fazala sunt similare cu cele ale pigmentilor corespunzatori obtinuti prin metoda "a". Aceste rezultate demonstreaza faptul ca prin utilizarea metodei bazata pe reactii de precipitare temperatura de sinteza a pigmentilor se poate reduce cu aproximativ 150°C in raport cu metoda clasica.

Trebuie precizat ca in nici una din probe indiferent de metoda de sinteza nu s-a format mullitul, ceea ce se explica prin temperatura de calcinare. Utilizarea pigmentilor obtinuti pentru colorarea unor emailuri de acoperire a aratat o comportare foarte buna a acestora permitand obtinerea unei palete de culori variind de la nuante de albastru - liliachiu in cazul utilizarii pigmentului 1, la nuante de albastru cu tenta verzuie in cazul pigmentilor 2, 5, 6, 7 si 8 respectiv nuante de albastru deschis in cazul pigmentilor 3 si 4.

Cap. V ASPECTE NOI PRIVIND SINTEZA PIGMENTILOR TERMOREZISTENȚI PE BAZA DE SILICAT DE ZIRCONIU [85]

V.1. CONSIDERATII GENERALE

Pigmentii pe baza de silicat de zirconiu fac parte din categoria pigmentilor în care rețeaua cristalină de baza aparține unui compus incolor, iar pentru obținerea pigmentului propriu-zis în rețeaua respectivă sunt incluși ioni cromofori. În sistemul $ZrO_2 - SiO_2$ există un singur compus binar, silicatul de zirconiu cu formula $ZrO_2 \cdot SiO_2$ sau $ZrSiO_4$ [86, 87].

Silicatul de zirconiu este un compus incongruent, incolor care cristalizează în sistemul tetragonal. Rețeaua cristalină a $ZrSiO_4$ se caracterizează printr-o bună rezistență la agresivitatea topiturilor silicice generatoare de emailuri sau glazuri și ca urmare este frecvent utilizat ca rețea gazdă pentru obținerea pigmentilor termorezistenți. Culoarea acestor pigmenți depinde de ionul cromofor inclus în rețeaua cristalină a $ZrSiO_4$ [99].

Astfel, prin includerea vanadiului în rețeaua cristalină a $ZrSiO_4$ se obțin pigmenți de culoare albastru - turcoaz, prin includerea praseodimului se obțin pigmenți galbeni, prin includerea fierului se obțin pigmenți rozi [59, 88 - 94, 95 - 98]. Includerea cromoforilor în rețeaua cristalină a silicatlui de zirconiu se realizează printr-un mecanism de aditie izomorfa și este posibilă doar dacă rețeaua cristalină a $ZrSiO_4$ se formează în prezența cromoforului respectiv. În principiu se utilizează două cai de obținere a acestor pigmenți:

a) pornind de la amestecuri de ZrO_2 , SiO_2 , oxidul cromofor dorit și diverși mineralizatori care se supun tratamentului termic la temperaturi peste 1000 °C [95, 97].

b) pornind de la silicat de zirconiu care se supune în prealabil unei dezagregări prin topire alcalină, urmată de insolubilizarea ZrO_2 și SiO_2 , după care se adaugă cromoforul dorit și apoi amestecul se supune tratamentului termic pentru reformarea $ZrSiO_4$ colorat [59, 95 - 98].

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

În cazul utilizării metodei "a", în vederea reducerii temperaturii și a duratei de sinteză, se utilizează diverși mineralizatori [59].

Scopul determinarilor experimentale l-a constituit sinteza unor pigmenti pe baza de $ZrSiO_4$ prin adaosul diversilor oxizi cromofori precum si gasirea unor cai de reducere a temperaturii de sinteza a acestor pigmenti.

V.2. TEHNICI DE REALIZARE A CERCETARILOR

Pornind de la ZrO_2 (Fluka A.G.) si gel de silice cu 96 % SiO_2 (Reahim Leningrad) s-au preparat amestecuri cu raport molar ZrO_2 / SiO_2 variabil si cu adaos cu diversi oxizi cromofori (V_2O_5 , Pr_6O_{11} , Cr_2O_3 si Fe_2O_3). Compozitia amestecurilor studiate este prezenta in tabelul nr: 13.

Tabelul nr: 13

Nr. probei	Compozitia amestecurilor (parti masa)								Culoarea dupa ardere
	ZrO_2	SiO_2	V_2O_5	Pr_6O_{11}	$3NaF.AIF_3$	CaF_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3	
1	67,20	32,80	4	-	5	5	-	-	la 1150 °C
2	60	40	4	-	5	5	-	-	albastru deschis
3	70	30	4	-	5	5	-	-	albastru deschis
4	67,20	32,80	3	-	5	5	2	-	gri deschis
5	67,20	32,80	3	-	5	5	-	2	verde
6	67,20	32,80	3	-	5	5	2	2	maron
I	67,20	32,80	-	5	5	5	-	-	galben
II	60	40	-	5	5	5	-	-	galben deschis
III	71	29	-	5	5	5	-	-	galben deschis
IV	67,20	32,80	-	3	5	5	-	2	galben - bej
V	67,20	32,80	-	3	5	5	2	-	cafeniu
VI	67,20	32,80	-	2	5	5	2	1	bej

SiO_2 s-a introdus sub forma de gel de silice cu scopul asigurarii unei reactivitati maxime a acestuia, tinand cont ca reactia de formare a silicatului de zirconiu se desfasoara in faza solida.

Pornind de la datele din literatura ca mineralizator s-a utilizat un amestec de CaF_2 si $3NaF.AIF_3$.

Dupa dozare amestecurile au fost supuse omogenizarii umede in moara cu bile (Pulverisette) timp de 30 minute, apoi au fost uscate, mojarate si brichetate. Ca liant pentru brichetare s-a folosit o solutie 10 % de alcool polivinilic, care s-a adaugat in proportie de 3 %. Brichetele au fost calcinate in cuptorul cu bare de carbura de siliciu la temperatura de 1150 °C cu palier de 45 minute. Conditile de calcinare au fost alese pe baza datelor din literatura. Racirea brichetelor s-a facut

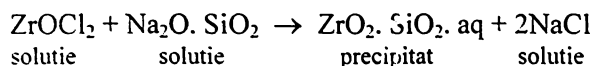
prin cufundare in apa. Dupa macinare pigmentii obtinuti au fost supusi analizei fazale prin difractie RX, caracterizarii colorimetrice prin inregistrarea spectrelor de reflexie difuza si testarii in colorarea unor emailuri.

Pentru reducerea temperaturii de sinteza a pigmentilor pe baza de $ZrSiO_4$ s-a apelat la o metoda bazata pe reactiile de precipitare pornind de la un compus solubil al zirconului si silicat de sodiu.

In acest scop s-a folosit deci $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ si silicat de sodiu industrial tip SD (Ocna Mures). Caracteristicile silicatului de sodiu sunt:

- $\rho = 1,47 \text{ g / cm}^3$;
- modulul de silice (m) = 3.

Intr - o prima etapa s-a trecut la corectia de modul a silicatului de sodiu, prin adaos de NaOH, in raport molar $Na_2O \cdot 3SiO_2 / NaOH = 1 : 4$. Dozarea reactantilor s-a facut conform urmatoarei stoechiometrii:



Reactia de precipitare are loc practic instantaneu. Suspensia rezultata a fost incalzita la 50 -60 °C dupa care s-a trecut la separarea precipitatului prin filtrare sub vid, spalare si apoi uscare.

Oxidul cromofor se doreste a fi inclus in retea silicatului de zirconiu prin adaugarea la precipitatul obtinut prin intermediul unei sari solubile (asa cum s-a procedat cu $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) sau se poate introduce sub forma de oxid care se adauga la solutia de $ZrOCl_2$ astfel incat reactia de precipitare sa se desfasoare in prezenta oxidului cromofor pentru a asigura o omogenitate maxima a amestecului (asa cum s-a procedat cu V_2O_5 , Pr_6O_{11}).

Pentru a urmarii formarea silicatului de zirconiu precipitatul obtinut, cu adaosul corespunzator de V_2O_5 respectiv Pr_6O_{11} a fost supus analizei termice prin metoda derivatografica si analizei fazale prin difractie RX.

V.3. REZULTATE SI APRECIERI

In cazul pigmentilor obtinuti din oxizi (metoda "a") prin calcinare la 1150 °C culoarea variaza functie de cromoforul continut: pigmentii ce contin V_2O_5 prezinta culoarea albastru - turquoise a carei intensitate este maxima in compozitia "1" caracterizata prin raportul celor doi oxizi corespunzatori stoechiometriei silicatului de zirconiu. Prin asocierea V_2O_5 cu Fe_2O_3 si / sau Cr_2O_3 se obtin pigmenti de culoare gri, verde sau maroniu.

Pigmentii cu continut de Pr_6O_{11} prezinta culoare galbena; intensitatea culorii este mai mare in cazul pigmentului "I", care prezinta stoechiometria corespunzatoare silicatului de zirconiu. Prin asocierea Pr_6O_{11} cu Fe_2O_3 si / sau Cr_2O_3 se obtin nuante de bej.

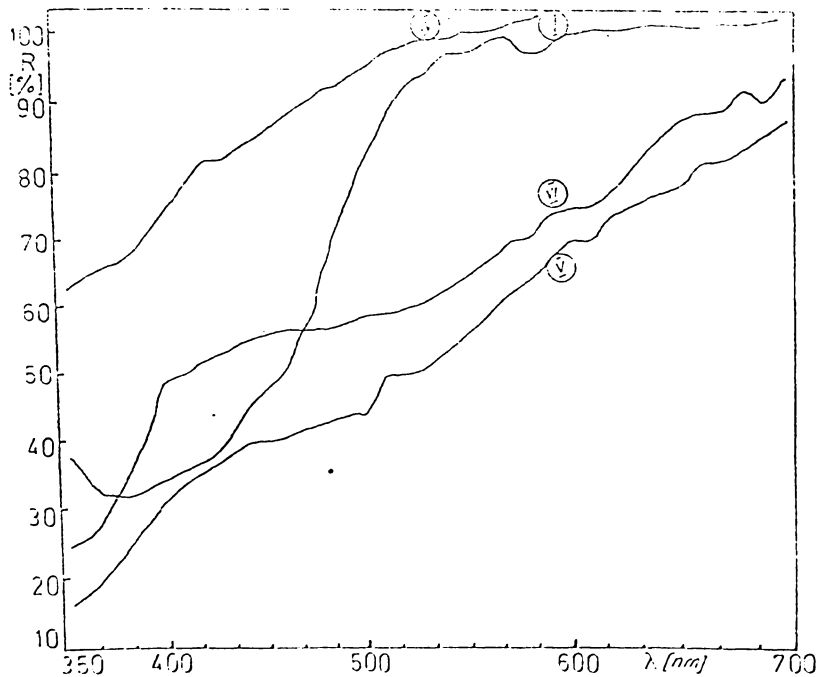
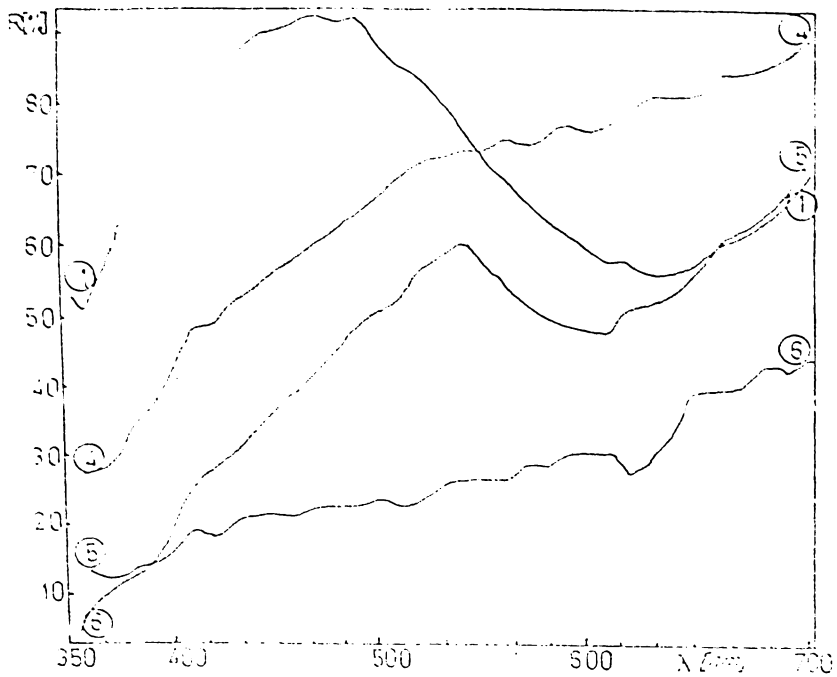


Figura nr: 43 Spectrele de reflexie difuza ale pigmentilor obtinuti pe baza de silicat de zirconiu

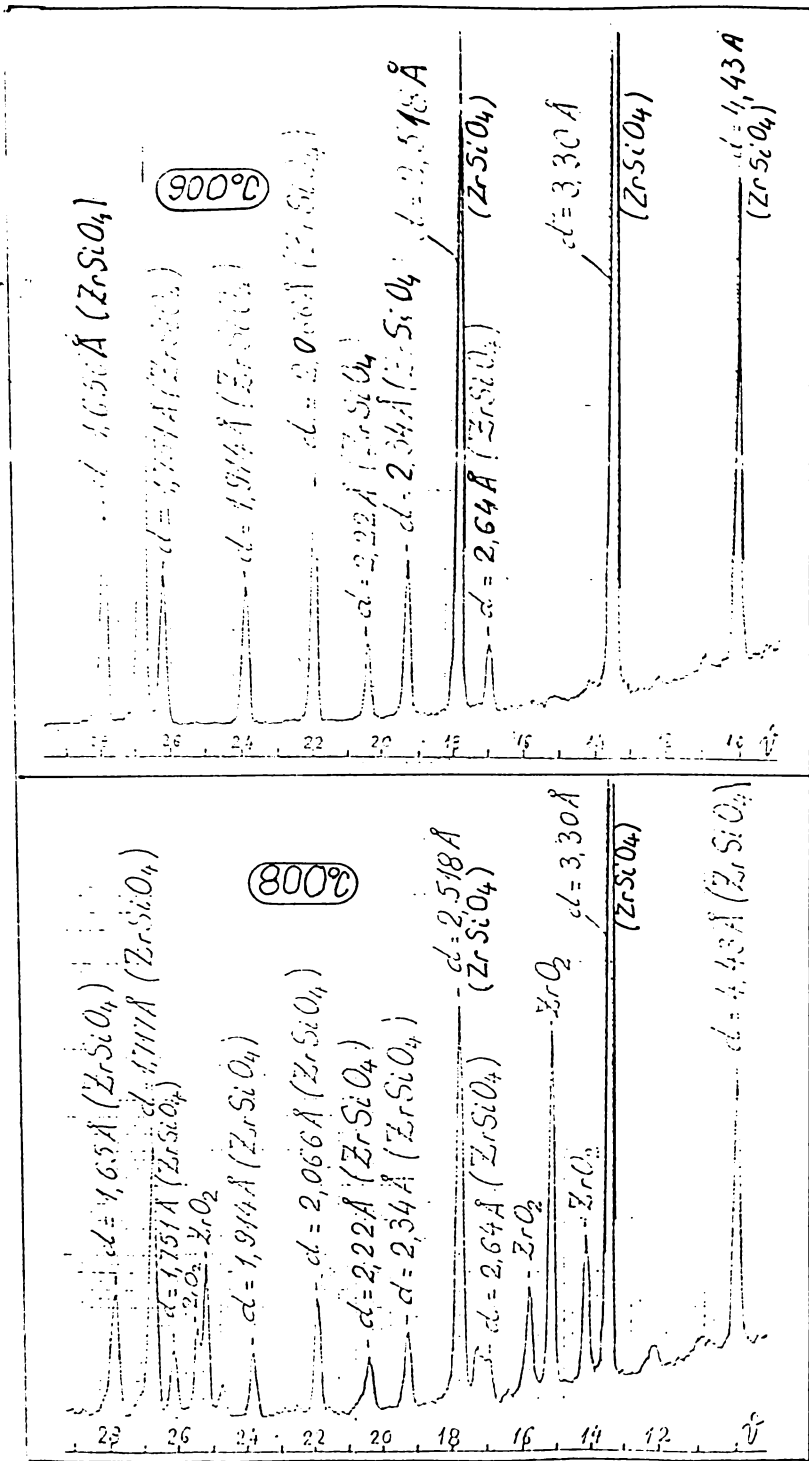


Figura nr: 44 Spectrele de difracție RX ale precipitatului probei I calcinat la 800 °C, respectiv 900 °C

Caracterizarea colorimetrica a pigmentilor s-a facut prin inregistrarea curbelor de reflexie difuza prezentate in figura nr: 43. Curbele de reflexie ale pigmentilor I si II sunt in concordanta cu cele prezentate in literatura [59] pentru pigmentii albastrii respectiv galbeni pe baza de silicat de zirconiu.

Analiza fazala prin difractie RX (figura nr: 44) a pus in evidenta o singura faza, $ZrSiO_4$ in toti pigmentii.

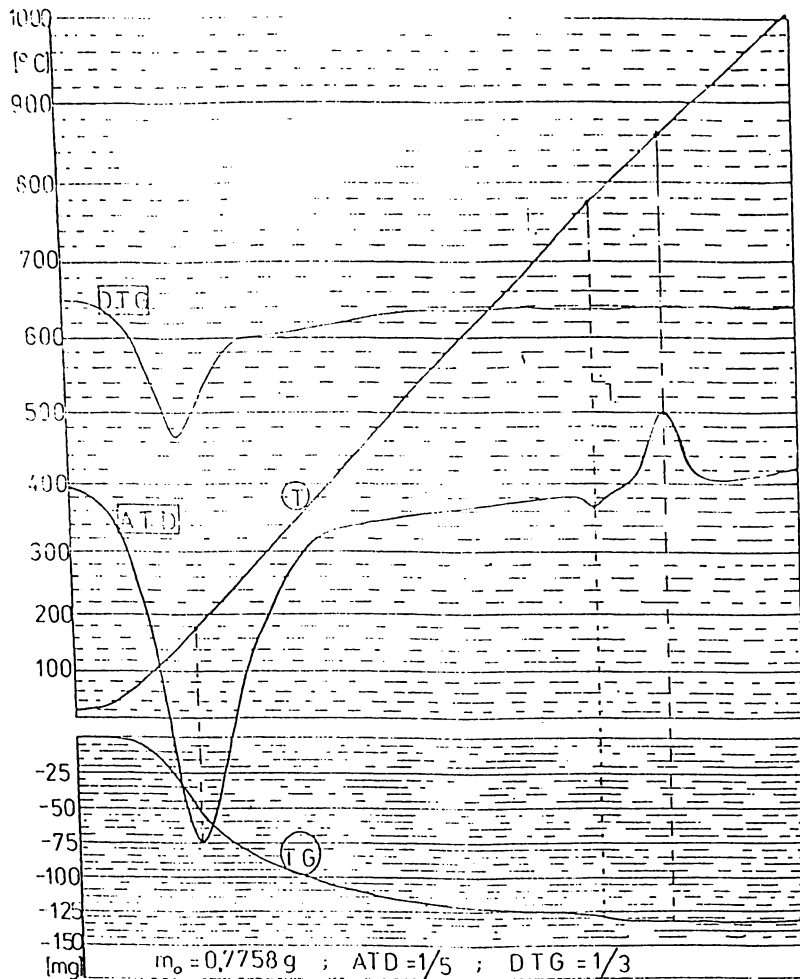


Figura nr: 45 Derivatograma precipitatului (proba nr: I) obtinut prin metoda "b"

Testarea pigmentilor obtinuti s-a facut la SC "METALICA" SA Oradea dovedind posibilitatea obtinerii unor emailuri albastre, respectiv galbene de calitate corespunzatoare.

Se impune insa precizarea ca acesti pigmenti prezinta o putere de acoperire relativ redusa, motiv pentru care este necesar un continut ridicat de pigment in email (8 - 10 %) si chiar in acest caz se obtin culori putin intense.

In cazul precipitatului obtinut prin metoda "b" analiza derivatografica (figura nr: 45) evidentiaza un prim proces endoterm care se desfasoara cu viteza maxima la 180 °C si este insotit de o pierdere de masa de 15 %. Acest proces corespunde indepartarii apei din precipitat.

Caracterul gelic al SiO_2 din acest precipitat face ca indepartarea apei sa decurga treptat, iar ultimile resturi de apa se elibereaza in jurul valorii de 780 °C, concomitent cu reactia de formare a ZrSiO_4 . Efectul endoterm slab de la 780 °C il atribuim tocmai formarii ZrSiO_4 într-o prima faza foarte slab cristalizat, iar in continuare acesta sufera un proces de ordonare cristalina (efect exoterm).

Analiza fazala RX a probei 1 (figura nr: 44) confirma prezenta ZrSiO_4 alaturi de ZrO_2 inca nereactionat in proba calcinata la 800 °C precum si cresterea gradului de ordonare al rețelei cristaline in proba calcinata la 900 °C.

Aceste rezultate dovedesc ca metoda bazata pe reactii de precipitare permite reducerea temperaturii de sinteza a ZrSiO_4 respectiv a unor pigmenti pe baza acestuia, ca urmare a contactului intim dintre reactanti si a prezentei acestora într-o stare cu reactivitate maxima. Chiar in lipsa unor mineralizatori ZrSiO_4 este format deja la 800 °C iar la 900 °C este foarte bine cristalizat. Urmele de NaCl, eventual ramas in precipitat la spalare indeplinesc rolul de mineralizator.

**Cap. VI TESTAREA PIGMENTILOR OBTINUTI IN
COLORAREA UNOR EMAILURI DE ACOPERIRE
PENTRU OBIECTE DE MENAJ**

**VI.1. COMPOZITIA, STRUCTURA SI PROPRIETATILE
EMAILURILOR DE ACOPERIRE**

Emailarea este o acoperire aderenta, pe un metal, anorganic sticloasa, in general silicatica, acoperire ce poate fi opacizata sau colorata prin diverse adaosuri [61]. La emailurile pentru tabla de otel si fonta se deosebesc emailurile grund si emailurile de acoperire.

Compozitia emailului de acoperire determina proprietatile exterioare ale stratului de email: stabilitatea chimica, mecanica si termica, precum si un aspect exterior placut.

Materiile prime necesare obtinerii emailurilor de acoperire sunt de cele mai multe ori oxizi si se pot clasifica pe grupe. Este utila clasificarea acestor oxizi dupa modelul de actiune la nivel atomic asupra structurii si a influentei asupra principalelor proprietati ale emailului cum sunt: stabilitatea chimica, vascozitatea, comportarea la topire, tensiunea superficiala, capacitatea de umectare etc..

Prin impartirea in trei grupe a oxizilor folositi la obtinerea emailului (tabelul nr: 14) doar pentru o grupa s-a gasit o expresie corespunzatoare "fondant". Pentru celelalte grupe expresiile nu sunt atat de satisfacatoare.

Tabelul nr: 14

Proprietate \ Materii prime	Agent de rezistenta I	Agent de rezistenta II	Agent de rezistenta III
	SiO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃	BaO, MgO, CaO, TiO ₂ , BeO, ZnO, SrO	B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , PbO, K ₂ O, Na ₂ O, NaF, Li ₂ O
Stabilitatea chimica	creste	creste	scade
Vascozitatea	creste	↔	scade
Coefficientul de dilatare termica	scade	scade putin	creste
Tensiunea superficiala	scade	↔	scade

Agentii de rezistenta I sunt acele materii prime care nu maresc doar vascozitatea emailului ci ii confera acesteia si stabilitatea chimica, termica si mecanica. Agentii de rezistenta II se numesc "fondanti".

Rolul **structurii emailurilor de acoperire** in determinarea aptitudinii de a se subracii in stare vitroasa este luat in considerare in mod indirect prin vascozitate; atunci cand se discuta formarea emailului prin prisma cineticii procesului de racire. Cunoasterea structurii topiturilor vitrogene este utila pentru intelegerea structurii si proprietatilor emailului.

Topiturile vitrogene se obtin dintr-un amestec de materii prime si ca urmare sunt rezultatul unui mare numar de procese chimice si fizice care tind spre echilibru.

La emailuri **proprietatile** variaza cu temperatura in mod continuu. Cu cat complexitatea structurala (gradul de polimerizare) a topitului vitrogen este mai mare, cu atat se manifesta mai pregnant influenta conditiilor de topire (ardere), asupra structurii si proprietatilor emailurilor. Astfel, iese in evidenta caracterul metastabil al structurii emailului si tendinta permanenta ca la orice apropiere sau depasire a temperaturii tranzitiei vitroase sa se produca modificari cu caracter de relaxare catre o stare de echilibru. Orice email manifesta deasemenea o tendinta permanenta mai mult sau mai putin pronuntata de a atinge starea energetica cea mai joasa prin cristalizare, termenul specific fiind devitrifierea.

Una dintre conditiile pe care trebuie sa le indeplineasca stratul de email de acoperire este sa fie opac sau netransparent si sa permita colorarea lui incepand de la alb si pana la cele mai diverse culori, Opacizarea emailului de acoperire este necesara si pentru a asigura mascarea grundului (care prezinta culori inchise - aproape de negru -) in vederea obtinerii unui aspect estetic placut al produsului emailat [100 - 102].

In principiu opacitatea emailurilor oxidice se asigura prin realizarea unei microheterogenitati a stratului de email [61].

Efectul de opacizare se poate datora fie nedizolvării opacizantului in email, fie recristalizării opacizantului in procesul de topire a stratului de email. Opacizantii cei mai frecventi utilizati sunt: dioxidul de titan, dioxidul de staniu, dioxidul de zirconiu, oxidul de stibiu, dioxidul de ceriu, oxidul de zinc si compusii cu fluor (CaF_2 , Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , NaF) [61].

VI.2. COMPOZITIA UNOR FRITE UTILIZATE

Cercetarile au avut ca obiect experimentarea diferitelor compozitii ale emailurilor de acoperire preluate din literatura si imbunatatite pentru transpunerea industriala a acestora la SC "METALCA" SA Oradea [103]. Rolul de opacizant al compusilor cu fluor a fost asociat si contributiei esentiale a TiO_2 si ZrO_2 .

Tabelul nr: 15

Valori medii ale compozitiilor pentru emailuri de acoperire

Compo nenti	Emailuri cu fluor							
	E.1	E.2	E.3	E.4	E.5	E.6	E.7	E.8
SiO_2	47.50	51.10	50	49.00	56.00	35.60	47.40	44.70
B_2O_3	21	15.50	15	10.00	9.80	14.60	19	14.40
TiO_2	4.50	-	-	3.80	-	2.40	19	16.20
Al_2O_3	6.80	6.80	6	10.20	7.00	9.50	-	5.70
ZrO_2	-	-	-	-	-	15	-	-
CaO	5.00	4.60	-	7.20	3.00	5.50	-	-

K ₂ O	7.60	11	5	2.70	10.20	3.20	4.10	4.30
Na ₂ O	7.60	11	16	17.10	14	14.20	10.50	12.70
Fluoruri	19.50	7.20	4	2.50	8.60	13.40	5	4
ZnO	-	-	8	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	2

Coeficientul de dilatare termica al compozitiilor utilizate a avut valorile cuprinse intre 246 si 330 ($3\alpha \cdot 10^7 \text{ grad}^{-1}$).

VI.3. REZULTATE SI APRECIERI PRIVIND TESTAREA UNOR PIGMENTI OBISNUITI

Utilizarea pigmentilor obtinuti in colorarea emailurilor de acoperire s-a facut in conditiile de laborator la Catedra de Tehnologia Silicailor si a Compusilor Oxidici a Facultatii de Chimie Industriala - Timisoara iar in conditiile industriale prin colaborare cu S.C. METALICA S.A. Oradea.

VI.3.1. TESTAREA PIGMENTILOR PENTRU COLORAREA EMAILURILOR DE ACOPERIRE IN CONDITII DE LABORATOR

Pigmentii obtinuti si prezentati in cap. II - V au fost pregatiti pentru colorarea emailurilor de acoperire pentru produse metalice folosindu-se frita semitransparenta a carei compozitie oxidica este prezentata in tabelul nr: 15, iar preopacizarea la topire a fritei s-a facut cu criolit (+9 p.m.) si fluorura de calciu (+6 p.m.)

Pentru obtinerea barbotinelor de email in vederea emailarii s-au utilizat retete de macinare prin care s-a urmarit variatia procentului de pigment:

frita ST503	100 p.g.;
pigment	4 - 10 %;
argila F161	6 %;
borax	0,3 %;
NaNO ₂	0,3 %;
KCl	0,2 %;
apa	48 ml;

Varianta I

Comportarea pigmentilor studiatii pentru obtinerea unor emailuri folosind frita semitransparenta (ST) este redata in tabelul nr: 16

Tabelul nr: 16

Indicativ email	Compozitia fritei semitransparente %	Compozitia pigmentului	Pigment adaugat in email	Observatii asupra emailului dupa ardere la 820 °C timp de 5 minute
E.1	SiO ₂ - 56	2CoO. 3SiO ₂ . 3Al ₂ O ₃	4	albastru intens, comportare foarte buna
E.2	B ₂ O ₃ - 9,80	2,11 ZnO. Al ₂ O ₃ + 4% Cr ₂ O ₃ + 2% CoO	6	turcoaz pal, comportare foarte buna
E.3	Al ₂ O ₃ - 7	2CoO. SiO ₂	4	roz liliachiu, comportare foarte buna
E.4	CaO - 3	2,11ZnO. Al ₂ O ₃ + 4% Cr ₂ O ₃ + 2% Fe ₂ O ₃	6	bej pal, comportare buna
E.5	Na ₂ O } K ₂ O } 24,20	2,11ZnO. Al ₂ O ₃ + 4% Cr ₂ O ₃ + 6% Fe ₂ O ₃	6	maroniu deschis, comportare buna
E.6	+9 p.m. criolit	2,11ZnO. Al ₂ O ₃ + 4% Cr ₂ O ₃ + 8% Fe ₂ O ₃	4	maroniu, comportare foarte buna
E.7	+6 p.m. CaF ₂	2,11ZnO. Al ₂ O ₃ + 4% Cr ₂ O ₃ + 4% CoO	6	turcoaz inchis, comportare foarte buna
E.8		2,11ZnO. Al ₂ O ₃ + 4% Cr ₂ O ₃ + 8% CoO	6	vernil inchis, comportare foarte buna
E.9		CaO. 0,2MgO. 0,8FeO. SiO ₂	4	bej roz
E.10		CaO. 0,4MgO. 0,6FeO. 2SiO ₂	4	bej, comportare foarte buna

Emailurile obtinute prezinta culori in concordanta cu culorile pigmentilor utilizati dovedind o comportare buna. Se impune mentiunea ca in cazul emailului E.3, culoarea prezinta un viraj de la rozul pigmentului la roz liliachiu la email.

Varianta II

S-au facut in continuare cercetari privind utilizarea in vederea emailarii si a unei frite opacizata cu TiO₂, a carei compozitie oxidica este:

SiO ₂	40 %;
TiO ₂	17 %;
B ₂ O ₃	16 %;
Al ₂ O ₃	7 %;
MgO	1,5 %;
Na ₂ O } K ₂ O } P ₂ O ₅ }	16 %;
	2 %;

+ 6 p.m. criolit

+ 3 p.m. CaF₂

Utilizand aceiasi pigmenti ca si in etapa I s-au obtinut emailuri de culori pastel in care pigmentii au prezentat o putere de colorare sensibil mai redusa decat in cazul I cand s-a utilizat frita semitransparenta.

VI.3.2. TESTAREA PIGMENTILOR OBTINUTI PENTRU COLORAREA EMAILURILOR DE ACOPERIRE IN CONDITII INDUSTRIALE

Testarea industrială s-a făcut la S.C. METALICA S.A. Oradea respectându-se tehnologia de emailare a produselor metalice. Materiile prime după o prealabilă dozare au fost macinate umed într-o moară planetară cu bile, timp de 30 minute după care barbotina de email de acoperire obținută a fost adusă la următorii parametrii:

densitate: 1,68 - 1.70 g/cm³;
 finetea de macinare: 0,50 - 1 % pe sita Bayer;
 timp de scurgere: 8 - 9 secunde;
 consistenta: 0,04 g/cm³ în strat umed.

După un timp de imbatranire de aproximativ 2 ore barbotina de email a fost aplicată prin imersie pe epruvetele de tablă de oțel în prealabil emailate cu email de grund. După uscarea în etuvă la 130 °C timp de 20 de minute, epruvetele au fost arse în condiții industriale pe un cuptor tunel cu funcționare continuă tip CELLI. Temperatura în zona de ardere a fost de 820 °C iar timpul de trecere prin zona de ardere a fost de 4 minute.

Grosimea stratului de email de acoperire arsă a fost 80 - 100 μm, iar stratul de email grund și acoperire arsă a avut o grosime cuprinsă între 160 - 180 μm.

Comportarea industrială a pigmentilor obținuți folosindu-se frită semitransparentă utilizată la S.C. METALICA S.A. este redată în tabelul nr: 17.

Indicativ email	Compoziția pigmentului	Pigment adăugat în email, %	Observații
E.1.a.	3CoO. 3SiO ₂ . 3Al ₂ O ₃	4	albastru intens
E.2.a.	2,11ZnO. Al ₂ O ₃ + 4% Cr ₂ O ₃ + 2% CoO	6	turcoaz pal
E.3.a.	2CoO. SiO ₂	4	roz liliachiu
E.4.a.	Al ₂ O ₃ . ZnO. O,74FeO	4	alb crem
E.5.a.	Al ₂ O ₃ . 1,75FeO + 8 % Cr ₂ O ₃	4	cafeniu deschis
E.6.a.	Al ₂ O ₃ . 0,74FeO. CoO	4	albastru cerneala
E.7.a.	CaO. 0,4MgO. 0,6 FeO. 2SiO ₂	4	bej
E.8.a.	CaO. 0,2MgO. 0,8 FeO. 2SiO ₂	4	bej roz
E.9.a.	2,11ZnO. Al ₂ O ₃ + 4% Cr ₂ O ₃ + 6% Fe ₂ O ₃	6	maroniu deschis
E.10.a.	Al ₂ O ₃ . 1,74FeO	4	plamaniu

Și în etapa industrială emailurile obținute prezintă culori în concordanță cu culorile pigmentilor utilizați dovedind o comportare bună.

CONCLUZII GENERALE

Din materialul original prezentat in cadrul acestei lucrari se desprind urmatoarele contributii:

1. Prin lucrarile realizate s-a investigat metoda de preparare a pigmentilor termorezistenti folosind coprecipitarea componentilor, plecandu-se de la precursori hidrosilicatici. S-a folosit in acest sens solutia de aluminat de sodiu ce constituie produsul intermediar la obtinerea Al_2O_3 la Societatea Comerciala "ALOR" S.A. Oradea si silicatul de sodiu, tip S.D. de provenienta industrială (Ocna Mures).

Aceasta metoda putin mai laborioasa pentru fabricarea pigmentilor adus la reducerea temperaturii de calcinare cu 150 - 200 °C fata de metoda clasica, cand pigmentii au fost sintetizati din oxizii componentii. S-a asigurat astfel o omogenitate foarte avansata a amestecului de materii prime.

2. Au fost obtinuti astfel, pigmenti spinelici pe baza de spinel de zinc, de culori variate in functie de cromoforii utilizati prin aducerea in contact a unei solutii de aluminat de sodiu cu solutia unei sari de zinc,. Precipitatul obtinut a fost calcinat la 950 °C ceea ce constituie o temperatura de sinteza redusa pentru pigmentii obisnuiti.

3. S-a studiat pe cale difractometrica formarea fazelor spinelice in sistemul ZnO - Al_2O_3 , intr-un interval larg de compozitie si temperatura. Absenta scindarii liniilor spinelice a pus in evidenta, in toate cazurile, aparitia unei singure faze spinelice a carei formare este practic desavarsita la 950 °C. Intensitatea maximelor de difractie caracteristice pentru ZnO creste continuu de la 500 °C pana la 950 °C ceea ce ne permite sa avansam ipoteza ca spinelul s-a format din precipitat nu pe seama ZnO, format anterior prin descompunerea hidroxidului de zinc.

4. Urmarind obtinerea pigmentilor termorezistenti prin reactii de precipitare compozitiile fazale identificate in probele din seria (1) cap. III conduc la o singura faza - solutia solida metasilicatica - $\text{CaO} (1 - x\text{MgO}) x\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ derivata din structura diopsidului prin substitutia in proportii variabile a MgO cu FeO . Temperatura de calcinare in cazul acestor pigmenti este de $800\text{ }^\circ\text{C}$ si asigura formarea metasilicaturii iar in cazul unor amestecuri mai bogate in oxizi metalici, metasilicatul leaga noi cantitati de MeO cu formare de ortosilicat ($2\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$).

5. Studiile intreprinse privind metoda de preparare bazata pe calcinarea unor precursori hidrosilicatici au dus la obtinerea compusilor $\text{MeO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ la temperaturi cuprinse intre $850\text{ }^\circ\text{C}$ si $900\text{ }^\circ\text{C}$ cu palier de o ora in comparatie cu metoda clasica a sintezei din oxizi pentru care nu s-a reusit sintetizarea compusului pana la temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

6. In cazul pigmentilor studiatii in sistemul $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ pigmentul al carui compozitie este $2,11\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ce contine doar Cr_2O_3 ca oxid cromofom are culoarea roz. Curbele de reflexie ale acestui pigmenti prezinta doua maxime de absorbtie la 380 nm si respectiv 540 nm specifice ionului Cr^{3+} hexacoordinat. Pigmentii cu aceeasi compozitie dar care contin alaturi de Cr_2O_3 si Fe_2O_3 au culori ce variaza de la bej pal pana la maroniu odata cu cresterea continutului de Fe_2O_3 . O alta categorie de pigmenti de aceeasi compozitie dar care contin alaturi de Cr_2O_3 si CoO au culori ce variaza de la turcoaz deschis pana la vernil inchis odata cu cresterea continutului de oxid de cobalt.

7. Culoarea pigmentilor cu structura de olivine din seria $2\text{MgOSiO}_2 - 2\text{NiOSiO}_2$, variaza de la alb - verzui pana la oliv intens odata cu cresterea continutului in NiO .

8. Alura curbelor de reflexie a pigmentilor in sistemul $\text{CoO} - \text{SiO}_2$, ne permite sa afirmam ca in aceste probe este prezent atat cobaltul tetracoordinat care determina culoarea albastra cat si cobaltul hexacoordinat care determinat coloratia roz dar in proportii variabile.

9. Analiza fazala RX, realizata asupra unor pigmenti termorezistenti in sistemul $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ a pus in evidenta faza spinelica; faza spinelica alaturi de ortosilicat de cobalt si α -cristobalit si respectiv faza spinelica si α -cristobalit functie de raportul molar al compozitiilor.

10. Culoarea pigmentilor din sistemul $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ variaza de la verde - albastrui la albastru - verzui in compozitiile cu raport molar $\text{CoO} / \text{Al}_2\text{O}_3 > 1$, respectiv albastru deschis la probele care au raportul molar $\text{CoO} / \text{Al}_2\text{O}_3 < 1$. Aceasta ne indreptateste sa afirmam ca prezenta tentei verzui este determinata de formarea unei faze spinelice de tipul Co_3O_4 respectiv a unei solutii spinelice $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 - \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Ortosilicatul de cobalt este pus in

evidenta doar in amestecurile bogate in CoO, ceea ce inseamna ca prezenta Al_2O_3 in amestecuri favorizeaza formarea fazei spinelice sub forma unei solutii solide si implicit o parte din SiO_2 ramane nelegat sub forma de α - cristobalit.

11. Curbele de reflexie ale pigmentilor cu raportul molar $CoO / Al_2O_3 > 1$ prezinta un domeniu de absorbtie mai ingust (512 - 650 nm) si deplasat spre lungimi de unda mai mari iar in domeniul lungimilor de unda sub 440 nm absorbtia este mai ridicata. In cazul probei cu compozitia molară 0,8 CoO. SiO_2 maximul de absorbtie de la 520 nm, 570 nm si 640 nm (specifice cobaltului tetracoordinat) sunt mai putin nuanate decat in cazul celorlalte probe, ceea ce se explica prin suprapunerea peste maximele curbelor de reflexie a unui maxim larg de absorbtie specific cobaltului hexacoordinat, aspect ce justifica si nuanta ceea mai roz.

12. Rezultatele experimentale cele mai bune din punct de vedere coloristic si pigmentar au fost obtinute pentru probele cu raport molar $MeO: CuO: SiO_2 = 1 : 0,8 : 4$. Probele corespunzatoare raportului stoechiometric din compusul $MeO. CuO. 4SiO_2$ prezinta o impurificare a culorii albastre spre gri, fapt ce poate fi interpretat prin prezenta in cantitati mici (nedecelabile RX) a CuO de culoare neagra care modifica culoarea albastra a compusilor.

Curbele de reflexie difuza pun in evidenta maxime de absorbtie in domeniul 610 - 630 nm, iar variatia acestor maxime ale intensitatii cresc in ordinea Ca, Sr, Ba.

13. Intr-o ultima etapa pigmentii sintetizati si prezenati in cap. II - VI au fost verificati la SC "METALICA" SA Oradea fiind utilizati la colorarea unor emailuri de acoperire pentru obiecte de menaj. Emailurile obtinute cu 4 % si respectiv 6 % pigment au prezentat culori in concordanta cu culoarea pigmentilor obtinuti.

Utilizarea pigmentilor obtinuti pentru colorarea emailurilor de acoperire la S.C. METALICA S.A. Oradea a avut o comportare foarte buna. Astfel, s-a permis obtinerea unei palete de culori variind de la nuante de albastru - liliachiu, spre nuante cu tenta verzuie si respectiv nuante de albastru deschis.

Caracterul aplicativ al lucrarilor de cercetare intreprinse a fost impus de solicitarile deosebite ale economiei romanesti. Domeniul studiat este prioritar in Romania si in lume.

Pigmentii sintetizati si procesele tehnologice corespunzatoare sunt in curs de asimilare la S.C. METALICA S.A Oradea. Toate produsele sunt realizate dupa o conceptie originala. Valoarea de intrebuintare deosebita a acestor pigmenti mareste interesul pentru aplicarea rapida in productie.

In teza sunt prezentate 60 compozitii ale pigmentilor studiatii, verificati si testati in faza de laborator si industrie pentru colorarea emailurilor de acoperire prezentand culori in concordanta cu culorile pigmentilor.

BIBLIOGRAFIE

1. Norton, F. H., Fine ceramics, Mc Grow - Hill, New York, 1970.
2. Orban, N., Pigmenti anorganici, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1974.
3. Albu, C. D., Chimia culorilor, Ed. Stiintifica, Bucuresti, 1967.
4. Tavala, T. P., Teza de doctorat, I.P. Timisoara, 1983.
5. Simonfi, P., Teza de doctorat, I.P. Timisoara, 1987.
6. Balta, P., Balta, E., Introducere in chimia fizica a starii vitroase, Ed. Academiei R.S.R, Bucuresti, 1971.
7. Tumanov, S.G., Steklo i Keram., 1, 1967, p. 33.
8. Armeanu, V., Chimie analitica, Ed. didactica si pedagogica, Bucuresti, 1971.
9. Eppler, A. R., Ullmann 's Encyclopedia of industrial chemistry VCH Verlagsgesellschaft mbH, D- 6940, Weinheim, 1986, vol. A5, p.545.
10. Tcheichvili, L., Weyl, A.W., Glass industry, 1 si 2, 1963, p. 24 - 25,22.
11. Tcheichvili, L., Weyl, A.W., Glass industry, 3 si 4, 1963, p. 145 - 232.
12. Veronica Chiriac, Teza de doctorat, Timisoara, 1983.
13. Neneitescu, C. D., Chimie generala, Ed. didactica si pedagogica, Bucuresti, 1971.
14. Dragulescu, C., Petrovici, E., Introducere in chimia anorganica moderna, Ed. Facla, Timisoara, 1973.
15. Tribunescu, P., Chimie fizica, Lit. Inst. Politehnic "Traian Vuia", Timisoara, vol. I, 1981.
16. Macarovici, C. Gh.; Macarovici, D., Chimia oxizilor dublii si utilizarilelor, Ed. Academiei R.S.R., Bucuresti, 1975, p.40.
17. Becherescu, D., Cristea, V., Menessy, I., Winter, Fr., Chimia starii solide, Ed. Stiintifica si Enciclopedica, vol: 2, Bucuresti, 1987, p: 20.
18. Bragg, W. H., Nature, 95, 1915, p. 561.
19. Nishikawa, S., Proc. Tokyo Math. Phys. Soc., 8, 1967, p.199.
20. Evans, R.C., Chimie et structure cristalline, Dunod, Paris, 1954, p.227.
21. Iovan, V., Becherescu, D., Sesiunea anuala de comunicari stiintifice, Universitatea Oradea, mai 1995.
22. Berejnoi, A. S., Monogokomponentniie sistemi okislov, Izd. Naukova Dumks. Kiev, 1970, p. 190 - 196.
23. Toropov, N. A. Barzakovskii, V. P., Lapin, V. V., Kurteva, N. N., Diagrami sostoiania silikatnih sitem, Izd., "Nauka", Leningrad, 1969, p. 122.
24. Petrov, In. F., Parcov, V. P., Steklo i keramica. 6, 1972. p.28.

25. Rolf Seim, Minerale, Leipzig, 1981, p. 344.
26. Solacolu, S., Florica Paul, Chimia fizica a solidelor silicaticice si oxidice, Ed. Dacia, Cluj Napoca, 1984, p. 43.
27. Bowen, N. L., Anderson, O., "Am. J. Sci.", 488 (1914).
28. Akimoto, S., Komada, E., Kushiro, I., "Tech. Rep. Inst. Solid. State Phys. Univ. Tokyo", seria A., 212(1966).
29. Menessy, I., Mineralogie si petrografie, lit. I.P. Timisoara, 1972, p.114.
30. Bowen, N. L., Schairer, J. P., "Am. J. Sci.", 24, 341 (1932).
31. Greig, I. W., "Am. J. Sci.", 51, 13, 133 (1927).
32. Brinker, C. J., Scherer, C. W., Sol - Gel Science, Academic Press, N. Y., (1990).
33. Luminta Nimara, Cecilia Savi, Zilele Academice Timisene, 21 - 25 mai 1995, seria chimie, p.39.
34. Luminita Nimara, Menessy, I., Iovi, A., Ana Nimara, Buletin Stiintific al U.T. Timisoara, vol. 40 (54), chimie 1995, p. 103.
35. Schmidt, H., J. Non - Cryst. Solids, 100, 51 - 64, (1988).
36. Marie E. Pozo de Fernandez, Chem. Eng. Progr. (1993).
37. Sakka, S., Am. Ceram. Soc. Bull, 64,11, (1985).
38. Dislich, H., J. Non - Cryst. Solids, 49, 11, (1982).
39. Livage, J., Sanchez, C., J. Non - Cryst. Solids, 145, 11 - 19 (1992)
40. Laurie, A. P., et. al Pr. Roy. Soc. A 89, 418 (1914).
41. Marx, Fr., Analiza structurala cu raze X, Lit. Inst. Politehnic "Traian Vuia", Timisoara, 1975.
42. Becherescu, D., Cristea, V., Marx, Fr., Menessy, I., Winter, Fr., Metode fizice in chimia silicatilor, Ed. Stiintifica, Bucuresti, 1977.
43. Agheeva, N. V., Teoriya obrazovaniya textur v metallah i splavah, Izd. Nauka, Moskva, 1979.
44. Luca, E., Chiriac, M., Strat, M., Barboiu, V., Analiza structurala prin metode fizice, vol. II, Ed. Academiei R.S.R., Bucuresti, 1985.
45. Lopez, P. E., Monzani, C. G., Navarro, J. A., "Ceram Inst." 10 (4), 1984, p.153.
46. Lazau, I., Chimia fizica a starii solide - SILICATI -, vol. 1a, U.T. Timisoara, 1993.
47. Bally, D., Benes, I., Manaila, R., Difractia razelor X si a neutronilor, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1972.
48. Borodkina, M. M., Spektor, E. N., Rentghenograficeskii analiz texturi metallov i splavov, Metallurghiya Moskva, 1981.
49. Haiker, D. M., Rentghenovskaiya difraktometria monocristallev, Izd. Masinosticenie, Leningrad, 1973.
50. Kurbatova, I. I., Metode moderne de analiza chimica a materialelor de constructii, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1975.
51. Pop, I., Niculescu, V., Structura corpului solid, metode fizice de studiu, Ed. Academiei, Bucuresti, 1971.

52. Jeffery, P. G., Metode chimice de analiza a rocilor, Traducere din limba engleza. Ed. Tehnica. Bucuresti. 1983.
53. Lazau, I., Jurca, M., Fundamente in stiinta silicatilor, Bucuresti, (3) 1990.
54. Rotsche, I., Schroder, R., Reichel, I., "Silikatechimik", 10, 1985, p. 316.
55. Sturn Joseph, E., Amer. Ceram. Soc. Bull. 6, 1980, p.649.
56. Solacolu, S., Chimia fizica a silicatilor tehnici, Ed. Tehnica. Bucuresti. 1968.
57. Avram, M., Mateescu, G. D., Spectroscopia in infarosu, Ed. Tehnica. Bucuresti, 1968.
58. Gagea, L., Surdeanu, L., Industria usoara, 7, 1973, p.426.
59. Gagea Lucia, Teza de doctorat, 1981.
60. Lazau, I., Jurca, M., Fundamente in stiinta silicatilor, Bucuresti, 15, 1990.
61. Petzold, A., Emailul, I. D. T. Bucuresti, 1961.
62. Marsinska, M., Steklo i keramika, 11, 1974, p.3-40.
63. Iovan, V., Becherescu, D., Lazau, I., Samuila Gabriela, Szakacsy - Nagy Maria, Materiale de constructii, vol. XXIV, nr. 4, 1994.
64. Botto, I. L., Barov, E. J., Minell, G., An Asoc. Quim Argent. 75 (4), 1987, p. 429 - 437.
65. Jurca, M., Lazau, I., Menessy, I., Materiale de constructii, 23 (2), 1993, p. 125.
66. Jurca, M., Lazau, I., Conferinta nationala de chimie si inginerie chimica, vol. 3, p.785, octombrie, 1993.
67. Budnikov, P. P., Ginstling, A. M., Reactii v smescik tverdh verscontov, Izd. Hit. Po stroitelst. Moskva, p. 349 - 352.
68. Hutting, E. M., J. Res. Nat. Bur. Stand, 8, 1932, p. 279.
69. Arlett, R. H., J. Amer. Chem. Soc., 45, 1962, p. 523.
70. Cecilia Savi, Teza de doctorat, Inst. Pol. "Traian Vuia", Timisoara, 1989.
71. Becherescu, D., Menessy, I., Winter, Fr., Buletin stiintific si tehnic al I.P.T., 16 (30), 1970, p. 47.
72. Winter, Fr., Menessy, I., Chiriac, V., Buletin stiintific si tehnic al I.P.T., 27(41), 1982, p. 5.
73. Iovan, V., Lazau, I., Jurca, M., Sesiunea anuala de comunicari stiintifice, Universitatea Oradea, mai 1994.
74. Lazau, I., Materiale de constructii, vol. XXIII, nr. 4, 1993.
75. Tumanov, S. G., Steklo i keramika, 2, 1981, p. 21.
76. Lazau, I., Jurca, M., Simon, S., Materiale de constructii, vol. 22, nr. 4, 1992, p. 286
77. Iovan, V., Becherescu, D., Lazau, I., Materiale de constructii. Vol. 23, nr. 2, 1993.
78. Brevet R.S.R. nr. 93046/1987.
79. Brevet R.S.R. nr. 94694/1988.
80. Iovan, V., Becherescu, D., Lazau, I., Sesiunea anuala de comunicari stiintifice, Universitatea Oradea, mai 1996, (Lucrare trimisa spre comunicare).

81. Iovan, V., Becherescu, D., Lazau, I., Sesiunea anuala de comunicari stiintifice, Universitatea Oradea, mai 1996, (Lucrare trimisa spre comunicare).
82. Aurkust, E., Muan, A., J. Amer. Ceram. Soc., vol. 46, nr. 7, 1963, p. 358.
83. Pis, I. V., Rotman, T. I., Romanenko, Z. A., Steklo i keramika, 6, 1967, p. 33.
84. Brevet URSS nr. 1114633 / 1991.
85. Iovan, V., Lazau, I., Jurca, M., Rusu Simona, Ana Hategan, Sesiunea anuala de comunicari stiintifice, Universitatea Oradea, mai 1994.
86. Levin, E., M., Robins, C. R., McMurdie, H.F., Phase diagrams for ceramis, Columbus, Ohio, 1964, p. 141.
87. Hinz, W., Silikate, VEB Verlag fur Bauwesen, vol. 2, Berlin, 1963, p. 136.
88. Brevet URSS nr. 1698199 / 1991.
89. Brevet URSS nr. 1694493 / 1991.
90. Brevet RSC nr. 269098 / 1990.
91. Brevet RSC nr. 240733 / 1987.
92. Brevet RSC nr. 240724 / 1987.
93. Brevet RSC nr. 243657 / 1987.
94. Brevet RSC nr. 237365 / 1987.
95. Brevet RSC nr. 263137 / 1990.
96. Brevet RSC nr. 263138 / 1990.
97. Brevet RSC nr. 263139 / 1990.
98. Troian, M., Ceram. Inst. , voi. 16, nr. 5, 1990, p. 295.
99. Iovan, V., Becherescu, D., Lazau, I., Jurca, M., Ana Hategan, Zilele Academice Timisene, 25 - 27 mai 1995, seria chimie, p. 311.
100. Dragoi, I., Cor, D., Melania Pascut, Lazau, I., Jurca, M., Chem. Bull. I. Tech., Univ. Timisoara, vol. 38 (52), 1993, p. 44 - 51.
101. Becherescu, D., Lazau, I., Menessy, I., Vlaicu, S., Brevete R.S.R. nr. 93046, 94694, 94695.
102. Lazau, I., Jurca, M., Cor, D., Mariana Timocea, Magdalena Cor, Balla, M., Materiale de constructii. vol. XXIV, nr. 3, 1993, p. 205.
103. Iovan, V., Becherescu, D., Sesiunea anuala de comunicari stiintifice, Universitattea Oradea, mai 1995.