

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI  
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"  
TIMISOARA  
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

**ing. Cecilia Savii**

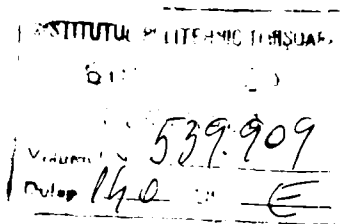
**PIGMENTI ANORGANICI TERMOREZISTENTI  
PE BAZA DE COBALT**

- Teza de doctorat -

Conducator stiintific

**Prof. dr. ing. Vasile Cocheci**

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA



- 1989 -

Teza de doctorat a fost elaborata sub directa indrumare a tovarasului profesor dr.ing. Vasile Cocheci.

Cu recunostinta si adinca pretuire imi exprim gratitudinea tovarasului profesor dr.ing. Vasile Cocheci pentru grija si competenta cu care mi-a indrumat pasii inca de pe bancile facultatii.

Adresez multumiri conducerii Centrului de Chimie Timisoara pentru conditiile create in vederea desfasurarii activitatii de cercetare fundamental-aplicative ale carei rezultate sint concretizate in prezenta lucrare.

Un calduros si sincer "multumesc" colegilor din Colectivul de Pigmenti si Compusi Oxidici, de ajutorul carora am beneficiat in toti acesti ani si fara de care as fi fost inca departe de finalizare.

## CUPRINS

	pag.
1. INTRODUCERE	3
2. CONSIDERATII GENERALE PRIVIND SINTEZA SI CARACTERISTICILE PIGMENTILR ANORGANICI TERMOREZISTENTI PE BAZA DE COBALT	10
2.1 Sinteza si proprietatile pigmentilor pe baza de cobalt.	10
2.2 Consideratii generale privind formarea si structura compusilor spinelici	17
2.3 Dezvoltarea culorii in pigmenti anorganici	24
3. SINTEZA PIGMENTILOR PE BAZA DE COBALT SI STUDIUL PROPRIETATILOR FIZICO-CHIMICE	32
3.1 Consideratii generale asupra principalelor materii prime	32
3.2 Procedeu de preparare a pigmentilor pe baza de cobalt prin reactii in stare solida	37
3.2.1 Principalele faze ale procedurii de preparare a pigmentilor si rolul lor tehnologic	43
3.3 Metode de cercetare	52
3.3.1 Studiul calitativ si cantitativ	52
3.3.2 Studiul proprietatilor pigmentare	52
3.3.3 Studiul derivatografic	53
3.3.4 Studiul roentgenostructural	53
3.3.5 Studiul spectroscopic in vizibil si in infrarosu	55
3.3.6 Studiul de microscopie electronica si microsonda electronica	56
3.3.7 Studiul proprietatilor magnetice	56
3.3.8 Studiul granulometric	57
3.3.9 Studiul colorimetric	58

3.3.10 Metode de prelucrare automata a datelor	61
4. SINTEZA SI PROPRIETATILE PIGMENTILOR IN SISTEMUL	
$\text{CoO} \cdot [\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x] \text{O}_3$	63
4.1 Studiul derivatografic	69
4.2 Spectre de difractie Rx	79
4.3 Analiza spectrala in vizibil si infrarosu	86
4.4 Culorea pigmentilor	92
4.5 Sinteza si proprietatile pigmentilor din	
sistemul $(\text{Co}, \text{Me})\text{OAl}_2\text{O}_3$	100
5. SINTEZA SI PROPRIETATILE PIGMENTILOR IN SISTEMELE	
$(\text{Co}, \text{Cd})\text{O}-\text{ZnO}$ si $(\text{Co}, \text{Cd})\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$	106
6. SINTEZA SI PROPRIETATILE PIGMENTILOR IN SISTEMELE	
$\text{CoO}-\text{SiO}_2$ si $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	115
7. APLICATII INDUSTRIALE ALE PIGMENTILOR ANORGANICI	
TERMOREZISTENTI PE BAZA DE COBALT	125
7.1 Pigmenti utilizati la fabricarea culorilor	
ceramice de penetratie	125
7.2 Pigmenti anorganici pe baza de cobalt utilizati	
in industria emailurilor	137
7.3 Pigmenti utilizati la colorarea teflonului	
7.4 Pigmenti utilizati la colorarea polimerilor	
si copolimerilor stirenici	163
CONCLUZII FINALE	173
BIBLIOGRAFIA	179

## 1. INTRODUCERE

Chimia anorganică s-a dezvoltat în mod spectaculos în ultimul secol, atât prin descoperirea a noi clase de combinații, cât și prin studiul structurii compozițiilor și a corelației acestora cu diferitele lor proprietăți.

O clasă importantă de produse, oxizii și compuşii oxidici ai metalelor tranzitionale, se constituie într-o adevărată bază de dezvoltare a unei părți din chimia anorganică - pigmentii anorganici termorezistenți - cu multiple și interesante aplicații în domeniile tehnico-industriale actuale.

Pigmentii anorganici sunt definiți a fi substanțe anorganice colorate dispersabile, insolubile în mediile de dispersie, cu capacitatea de a forma cu generatori de pelicule protectoare acoperiri decorative și/sau decorații protectoare [1].

✓ Capacitatea de colorare ridicată a pigmentilor anorganici termorezistenți permite extinderea ariei utilizării lor industriale prin colorarea în masă a: emailurilor, materialelor de construcții, maselor plastice (poli-clorura de vinil, polimeri și copolimeri stirenici, rășini fluorohidrocarbonice -teflon-, cu pronosticuri îndrăznete pentru fire și fibre sintetice).

Atribuind "pigmentilor anorganici" caracteristica "termorezistenți", sfera de cuprindere se restrânge în funcție de valoarea temperaturii limitative impuse rezistenței termice.

Ținând seama de considerațiile mai sus menționate, definiția consemnată în literatura [1,2] pentru pigmenti, poate fi reformulată astfel: pigmentii anorganici termorezistenți sunt o clasă de compuşii chimici colorați, care se prezintă sub formă de pulberi fine, având compoziții de oxizi miciști, mai rar de oxisăruri sau alte sorturi de compuşii anorganici, caracterizați prin structuri cristaline stabile și proprietăți pigmentare, în

principali, cu efecte de colorare a compunilor materiale, la suprafata sau in intreaga masa, rezistind atat in forma lor primara, cit si aplicati pe obiectul colorat, la temperaturi relativ ridicate si in medii chimice agresive, specifice domeniului de utilizare.

In ce priveste termorezistenta pigmentilor, aceasta proprietate trebuie corelata strins, atat cu temperatura la care se executa colorarea obiectului, cit si cu temperatura de exploatare a acestuia.

Limitele minime, impuse termorezistentei pigmentilor in principalele domenii de utilizare sint, cu aproximatie, urmatoarele:

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

Importanta pigmentilor anorganici rezida in multiplele lor aplicatii cu valoare practica si artistica.

Ritmul alert de dezvoltare a industriei pigmentilor anorganici in lume, sub aspect cantitativ si sortimental, precum si vechimea gustului si a preocuparilor omului, pentru aceste produse reprezinta argumente de netagaduit, ca atributurile culorii au jucat si joaca un deosebit rol in procesul activitatii complexe a omului de oriunde si oricind.\*

Istoria utilizarii pigmentilor ne poarta cu peste 7000 de ani inaintea erei noastre, in valea Nilului, unde femeile egiptene isi colorau pleoapele cu verde de malachit, isi alungeau ochii cu puara de antimoniu si se infrumusetau cu podoabe lucrate din aur, argint si cupru, a caror maestrie vimeste si astazi.

Reconstituind urmele pasilor sai prin istorie, omul tuturor timpurilor a fost emotionat in fata culorilor, cautind permanent armonizarea lor cu propriile stari afective.

Prima marturie scrisa privind sinteza pigmentilor anorganici este mentionata in manuscrisul calugarului benedictin Theophilus Presbyter, descoperit de Lessing in biblioteca din Wolfenbutel [1]. Despre descoperirea, presupunind chiar prepararea si utilizarea de catre om a pigmentilor, in scopuri decorative, exista vechi marturii nescrise, monumente datind din vremuri

preistorice, cum sînt desenele colorate din peștera Pech-Merle din sudul Franței (17.000 ani)[3], desenele din peștera Altamira.

În țara noastră s-au descoperit în peștera din Cuciulat-Salaș picturi rupestre colorate în roșu-carmin, reprezentînd o figură umană, un cal, o felină în mișcare și alte figuri, datînd din paleolitic, adică deodată cu celelalte mărturii de la Admira și Lescaux.

În Egipt au fost găsite vase decorate în albastru-turcoaz, pe baza de compusi ai cuprului, cu 5000 de ani î.e.n. [4,5]. Pliniu, naturalist roman, scrie în anul 70 e.n. că în incendiul portului Pireu au fost cuprinse de flăcări recipiente conținînd alb de plumb, pigment care, la temperaturile înalte dezvoltate, s-a transformat în miniu de plumb, întîmplarea contribuind la descoperirea procedurii de obținere a unui pigment roșu.

În evul mediu au apărut multe sortimente de pigmenți noi, ca: lapis lazuli și galben de Neapole [6]. O dezvoltare puternică a industriilor de preparare a pigmentilor, ca ramură separată a industriei, începe abia în secolul XVIII, cînd Diesbach a deschis, prin descoperirea albastrului de fer (1704) seria pigmentilor mai noi.

În deceniul al treilea al secolului XVIII, Harold realizează culori ceramice ușor fuzibile, deosebit de bogate în nuanțe, pe baza de silicat de plumb [6].

Debutul secolului al XX-lea este marcat, în această direcție de înlocuirea albului de plumb cu albul de zinc, cu deosebire utilizat în scopuri medicale, care în ultimii ani a ajuns la o producție de 300 mii tone litopon pe an [7].

În anul 1941 dioxidul de titan a fost introdus în industrie ca pigment alb, totodată cîștigînd mult teren în utilizarea sa ca rețea gazdă pentru diverși cromofori, în scopul obținerii unei mari varietăți de pigmenți anorganici, cu multiple destinații.

Scopul principal al utilizării pigmentilor a fost și a ramas slujirea nevoii omului de frumos, dar nu mai puțin protejarea suprafeței metalelor împotriva coroziunii. Acest flagel al multor tehnologii și bunuri materiale - coroziunea - a fost cunoscut și combătut încă din antichitate și evul mediu.

Surse bibliografice, relativ recente [8,9], consemnează

pentru perioada 1890-1923 ca, din 718 milioane tone metal si 1770 milioane tone produse, aproximativ 40% s-a pierdut din cauza procesului de coroziune.

Ca urmare a masurilor anticorozive, in cadrul carora un rol deosebit il joaca pigmentii anorganici termorezistenti, in anul 1940 pierderile au scazut la 33%.

Argumentele enumerate au impulsionat productia de pigmenti. Din publicatiile de specialitate [10] rezulta ca, in anul 1986 productia pigmentilor anorganici in lume a fost evaluata la 3,67 milioane tone.

In tabelul 1 sint redade valori referitoare la sortimentele de pigmenti produse la data respectiva.

Tabelul 1. Productia de pigmenti in anul 1986 [10]

Sortimentul	U.M.	Cantitate	%
TiO <sub>2</sub>	mil.tone	2,70	73,6
Oxizi de fer	"	0,57	15,5
Alti pigmenti	"	0,40	10,9
TOTAL	"	3,67	100,0

Se remarca ponderea insemnata a pigmentilor de dioxid de titan si a celor pe baza de oxid de fer.

Ponderea celorlalte sortimente de pigmenti este mai mica, dar nu mai putin importanta, prin destinatia si diversitatea lor. Astazi, numarul pigmentilor anorganici cunoscuti si fabricati este mare, iar proprietatile lor sint atit de diverse, incit orice exigenta a consumatorilor poate fi practic satisfacuta.

In ciuda evolutiei rapide a cunostintelor dobindite, fabricarea pigmentilor in general si a celor termorezistenti in special, pun inca numeroase probleme cercetarii.

Clasificarea pigmentilor anorganici, avind ca baza pozitia elementului metalic in sistemul periodic, s-a dovedit necorespunzatoare.

Pigmentii grupati dupa compozitia chimica includ o mare varietate de culori si proprietati fizico-chimice complet dife-



nite.

Criteriul culorii presupune grupe de pigmenți care reunesc compozitii și structuri cristaline diferite, implicit caracteristici din cele mai diverse.

Un alt criteriu de clasificare, având la baza atât compoziția chimică, cât și culoarea, a condus la obținerea unor categorii de pigmenți deosebit de heterogene.

Clasificarea prezentată în figura 1 [11] se referă la pigmenții anorganici termorezistenți destinați colorării emailurilor.

PIGMENTI ANORGANICI					
cromatici			acromatici		
sintetici			naturali	opaci	transparenti
oxizi	amestecuri	compusi			
metalici	de oxizi				
	metalici				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	spinelii	chromat	magnetita	TiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rutilii	de Pb,	etc.	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaSO <sub>4</sub>
etc.	piroclor	pigm.de		SnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
	etc.	cadmiu		etc.	etc.
		etc.			

Figura 1. Clasificarea pigmentilor anorganici pentru emailuri

Ratională pare a fi clasificarea având drept criteriu structura cristalină a pigmentilor [12,13], tabelul 2.

Printre cele mai stabile structuri cristaline se numără structura de tip spinel, simbolizată prin formula  $A B_2 O_4$ , în care A reprezintă unul din cationii bivalenți: Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> etc., iar B unul din cationii trivalenți: Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Mo<sup>3+</sup>, W<sup>3+</sup> etc. Denumirea structurii acestor compusi vine de la mineralul MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - spinel-.

Ați cationul A, cu cifra de oxidare +2, cât și cationul B cu cifra de oxidare +3, pot fi substituiți parțial sau total cu

Tabelul 2. Clasificarea pigmentilor anorganici dupa structura

Structura cristalina	Compusul de baza	Indicele de refractie	Temperatura de topire
Spinel	$MgO \cdot Al_2O_3$	1,800	1850°C
Perovskit	$CaTiO_3$	1,900	1300°C
Willemite	$2ZnO \cdot SiO_2$	1,719	1200-1250°C
Granat	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	1,745	1200°C
Zirconat	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	1,900	1750°C
Mulit	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1,654	1800°C
Corindon	$Al_2O_3$	2,000	2050°C

alt/alti cationi izo- sau heterovalenti. In virtutea capacitatii spinelilor de a da amestecuri izomorfe noi, rezulta posibilitatea practic nelimitata, de a crea grupe intregi de compusi cu proprietati cromatice variate si rezistenta termochimica ridicata.

O deosebita importanta prezinta pigmentii albastri cu structura spinelica, de tipul  $CoAl_2O_4$ , in cazul carora substituirea  $Co^{2+}$  si/sau  $Al^{3+}$  cu alti cationi, cum sint  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  etc. conduce la diversificarea paletii de culori si nuante dezvoltate in sistemele oxidice respective.

In elaborarea tezei s-a considerat util a se aborda studiul conditiilor piro-sintezei pigmentilor in sistemul  $CoO \cdot Al_{2x}Cr_x \cdot 3O_3$  si corelarea compozitie-structura-culoare.

S-a urmarit, de asemenea, precizarea parametrilor sintezei amestecurilor de reactanti, constind din pulberi oxidice ale cobaltului, cromului si aluminiului si substituentilor acestora in prezenta mineralizatorilor, cu implicatii specifice in caracteristicile pigmentare si structurale ale pigmentilor realizati.

S-au exprimat cantitativ, prin masurari si calcule laborioase, caracteristicile cromatice ale pigmentilor realizati.

Pentru caracterizarea pigmentilor s-au utilizat metode fizico-chimice de investigatie clasice si moderne, specifice domeniului.

Cercetarea realizata si datele experimentale obtinute, com-

pleteaza datele tehnico-stiintifice din literatura de specialitate, privind pigmentii spinelici pe baza de cobalt, justificind tema, atat prin aportul teoretic, cit si aplicativ adus, diversificind gama sortimentala a pigmentilor anorganici termorezistenti, imbogatind paleta nuanțelor acestor produse si extinzind aria intrebuintarilor tehnico-industriale, cu efecte economice considerabile.

## 2. CONSIDERATII GENERALE PRIVIND SINTEZA SI CARACTERISTICILE PIGMENTILOR ANORGANICI TERMOREZISTENTI PE BAZA DE COBALT

### 2.1 Sinteza si proprietatile pigmentilor pe baza de cobalt

Sinteza si importanta pigmentilor pe baza de cobalt sint strins legate de arta ceramica a olaritului si colorarii sticlei.

Cu toate ca inca din antichitate se cunosteau culorile albastre si turchiz, dezvoltate in sisteme oxidice pe baza de cupru, vanadiu, sau zirconiu, "culorile scinteietoare albastru-cobalt" [1] au ocupat si continua sa ocupe un loc de seama in domeniul pigmentilor.

Civilizatiile stravechi egiptene, persane si siriene au cunoscut practica prepararii culorilor ceramice albastre pe baza de cobalt din minereurile naturale [15].

Prin calcinarea minereurilor de cobalt s-au obtinut forme impure de oxid de cobalt, care folosit in combinatie cu anumite materiale ceramice a condus la obtinerea de culori interesante.

Minereul brut a fost cunoscut sub numele de "zaffre", avind un continut presupus de 7-10% Co.

Corespunzator compozitiei aproximative a "zaffre"-ului se pomeneste de existenta unor sticle si emailuri cobalto-feroase folosite de mestesugarii olari din secolele trecute [16].

La Meissen se foloseau unele minereuri ca sursa de cobalt pentru obtinerea de culori albastre in decorarea portelanului.

In Egipt s-au gasit statui, datate din timpul celei de-a V-a dinastii faraonice (2680-2530 i.e.n.), decorate cu culori pe baza de cobalt. In mormintele faraonilor s-au aflat numeroase statuete funerare din faianta "aushebits" din timpul "Noului Imperiu" (1300-1200 i.e.n.) decorate cu hieroglife trasate inainte de ardere cu o culoare albastra pe baza de cobalt [15].

Despre sticla colorata cu albastru de cobalt, s-a aflat cu

ocazia descoperirii unui colier, lucrat în jurul anului 2250 î.e.n., în nord-estul Persiei.

În anul 1480 î.e.n. asirienii au trimis în Egipt sticla colorată în albastru de cobalt sub numele de "fin lapis di Babylone".

Sticla colorată cu cobalt s-a găsit și în ruinele orașelor Troia, Pompei, Roma (în timpul împăratului Adrian), Alexandria, Bizanț, în Grecia precum și în Venetia.

În China, folosirea culorilor albastre pe baza de cobalt datează din timpul dinastiei Tang (618-907 e.n.) și s-a răspândit mult în timpul dinastiei Ming (1368-1644).

În Europa, secretul culorilor albastre fusese pierdut, dar francezul P. Weidenhammer l-a regăsit. Stabilite la Schneeberg, în 1520, realizează o culoare albastruie din minereuri cu conținut de arseniuri de Ag, Co, Ni și Bi. Această culoare era utilizată la Venetia pentru colorarea sticlei.

În anul 1540 Christian Schürner, din Boemia, a început fabricarea "smalt"-ului, un silicat dublu de cobalt și potasiu, întrebuintat de asemenea în ceramica și sticlărie.

Sinteza titanatului de cobalt datează din secolul al XVII-lea, când Bourgeois realizează în anul 1692, pentru prima dată, metatitanatul de cobalt verde, prin topirea clorurii de cobalt cu dioxid de titan [17].

Sinteza ortotitanatului de cobalt s-a realizat, însă, mult mai târziu, în 1931, de către Holgerson și Herlin prin topirea oxizilor de titan și cobalt, în raport 1:2, în prezența clorurii de sodiu.

Passerini a reluat această sinteză în anul 1960, perfecționând procedeul de obținere, prin încălzirea rapidă la 900 C a unui amestec de dioxid de titan cu azotat de cobalt, în raport molar de 1:2.

Compușii aparținând sistemului oxidic  $\text{CoO.TiO}_2$  prezintă o importanță deosebită. Multitudinea preocupărilor consemnate în literatură, în acest domeniu, probează această afirmație.

Reacțiile în stare solidă, la temperaturi ridicate, care au loc în sistemul menționat, au fost studiate de numeroși cercetători. S-au elucidat o serie de aspecte ale mecanismului de reacție [18-25], ale substituției unui cation cu celălalt [22,26] și cu alți cationi ai metalelor tranzitionale

[18,27-33]. (Proprietatile fizice [34-40] si chimice [15,19,41] ale compusilor apartinand sistemului oxidic  $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$  ii recomanda utilizarii atat ca pigmenti [18,27-32,42] cit si in alte domenii [43-50].)

Prezenta ionului  $\text{Co}^{2+}$  in retea de tip ilmenit, a sistemului oxidic  $(\text{Ni}, \text{Co}/\text{Zn})\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$  [51,52] conditioneaza aparitia unei nuante verzi, pe cind la concentratii mici in sistemul  $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$  dezvolta nuanta crem [53].

Alt pigment verde, realizat pe baza de cobalt, este "verdele lui Rinman" - un zincat de cobalt - preparat prima data in 1780, prin precipitarea unei solutii mixte de sulfati de cobalt si zinc, urmata de calcinare la circa  $1100^\circ\text{C}$  [15].

Un punct de pornire pentru obtinerea pigmentilor verzi, in sistemul  $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$ , a fost "albastrul mat" sintetizat in sistemul  $\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  in raport 1:3:9, parti in greutate.

Cresterea ponderii oxidului de zinc, in raport cu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pina la completa substituie a celui de al doilea, conduce la dezvoltarea unor nuante verzi specifice compozitiilor.

Substituirea partiala a ionului  $\text{Co}^{2+}$  in proportie de 0,3-1% cu  $\text{Cd}^{2+}$  in retea de pigmentilor din sistemul oxidic  $(\text{Co}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{O} \cdot \text{ZnO}$  are ca efect marirea intensitatii si stralucirii culorii verzi [54,55].

Kenneth Shaw mentioneaza [14] faptul ca oxidul de crom este considerat baza celor mai multi pigmenti verzi, preparati la temperaturi peste  $1000^\circ\text{C}$ .

Culoarea verde de crom si nuantele derivate se pot imbunatati prin aditia unor mici cantitati de cobalt, castigind stralucire. La o anumita valoare a concentratiei ionului  $\text{Co}^{2+}$ , nuanta verde se intuneca treptat, transformindu-se in verde-albastra, asemanatoare "verdelui de paun".

Una dintre culorile celebre, dezvoltate in sistemul  $\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$  este cea denumita "albastru Mazarin" de compozitie aproximativa 65-75%  $\text{CoO}$ , 15-20% feldspat si 10-15% cuarț [14].

Kenneth Shaw mentioneaza [14] sistemul oxidic  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , capabil sa genereze culori albastre intense. Compozitia recomandata de autor poarta denumirea de "eutectic":  $\text{CoO}$  42%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20%,  $\text{SiO}_2$  38%.

Pigmentii din clasa silicatilor sint realizati, in principiu, prin includerea in retea gazda a dioxidului de siliciu

a ionului  $\text{Co}^{2+}$  singur sau in asociatie cu alti ioni metalici.

Structurile pigmentilor realizati prin acest procedeu sint din cele mai diverse.)

Structurile de tip granat, dupa mineralul natural cu acelasi nume, cu formula  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ , in care  $\text{CaO}$  poate fi substituit cu  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; iar  $\text{SiO}_2$  cu  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , constituie retea de baza a multor varietati de pigmenti.

Nuantarea culorii albastre a pigmentilor apartinand sistemului oxidic  $\text{MgO} \cdot (\text{Ca}/\text{Co})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  s-a dovedit a fi influentata de conditiile de sinteza si mai ales de raportul cationilor  $\text{Ca}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  [56].

Variatia raportului oxizilor de baza precum si mici adaosuri de oxizi ai metalelor alcaline  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , nedepasind 2%, conditioneaza dezvoltarea, in sistemul oxidic mentionat, a unei adevarate palete de nuante, incepind de la liliachiu [57], trecind prin albastru [58] pina la albastru-verde [59].

• Din clasa silicatilor fac parte si pigmentii cu structura willemite, obtinuti prin substituirea  $\text{Zn}^{2+}$  cu  $\text{Co}^{2+}$  in oxidul mixt  $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ , rezultind compozitii de formula  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ .

Diversitatea mare a compusilor apartinand acestui sistem rezida in posibilitatile de modificare a raportului  $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ , precum si in substituirii partiale ale oxizilor componentii:  $\text{SiO}_2$  cu  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  [60,61], iar  $\text{Co}^{2+}$  cu  $\text{Mn}^{2+}$  [62] sau  $\text{Cd}^{2+}$  [63].

(Pigmentii ceramici albastri realizati pe baza retelei cristalului numit "cordierit", corespunzator formulei  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , pe calea substituirii  $\text{Mg}^{2+}$  cu  $\text{Co}^{2+}$  si a  $\text{Al}^{3+}$  cu  $\text{Cr}^{3+}$ , au fost studiatii din punct de vedere al proprietatilor coloristice, compozitiei de faza si posibilitatilor de utilizare in culorile ceramice [61].)

C. Macarovic si colaboratorii [64] citeaza un pigment de compozitie  $\text{Co}_x\text{O} \cdot \text{Mg}_{1-x}\text{O}$  denumit "rosu Benzeliuss".

(Literatura de specialitate mentioneaza lucrari de cercetare referitoare la procesul de formare a solutiei solide binare a celor doi componentii, prin descompunerea termica a hidroxizilor [65], precum si studiul spectroscopic in IR al efectului aditiei  $\text{CoO}$  asupra proprietatilor pigmentilor rezultati [66].

(Pigmentii cu nuante roz-albastri in sistemul  $\text{CoO} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  [67] au fost realizati prin coprecipitare, urmata de calcinare,

la 625°C, cu un palier de 2 ore. Creșterea conținutului în oxid de cobalt condiționează deplasarea nuanței pigmentului spre domeniul purpuriu. )

Domeniul de utilizare al acestor pigmenți se rezumă la colorarea maselor plastice (polietilena, polipropilena, polistiren), data fiind rezistența termică relativ scăzută a acestora.

Structura spinel, redată prin formula generală  $AB_2O_4$ , stă la baza unei importante game de pigmenți, cu o bogată paletă de nuanțe. Variația raportului între cationul bivalent, simbolizat prin A, reprezentat de ionul  $Co^{2+}$ , și cationul trivalent  $Al^{3+}$  conduce, în condiții bine precizate, la pigmenți din seria aluminatului de cobalt [68-72]. )

Pentru prima dată pigmentul albastru-aluminat de cobalt a fost descris în anul 1777 de către Wengel, pentru că 30 de ani mai târziu, să primească denumirea de "albastru Thenard", după numele celui care l-a preparat pornind de la sulfatii de cobalt și de aluminiu.

Hedwal, Natta și Passerini [15] au obținut aluminatul de cobalt, încălzind amestecul celor doi oxizi la temperaturi de aproximativ 1200°C. Au studiat de asemenea spinelul de configurație octaedrică, evaluând dimensiunea parametrului celulei elementare cubice,  $a = 8,6 \text{ \AA}$  și densitatea sa la 4,57 g/cm<sup>3</sup>.

Și în acest caz, posibilități practic nelimitate, de obținere a pigmentilor cu structura de tip spinel pe baza de cobalt, se creează prin substituiri parțiale sau totale, atât în subrețeaua cationilor bivalenți, cât și în cea a cationilor trivalenți.

Literatura [73] oferă un model deosebit de interesant de discuție a modului cum nuanțele pigmentilor realizați în cadrul sistemului oxidic  $(Co_{1-x}Mg_x)(Al_{2-m-p}Cr_mFe_p)O_4$  sunt condiționate de substituțiile realizate, atât din punct de vedere calitativ (natura substituenților), cât și cantitativ (concentrația substituenților).

Prepararea compusilor respectivi s-a realizat prin calcinarea amestecului de oxizi și hidroxizi la 1000°C, cu un palier de 60 minute.

Prin studii de difracție a razelor X s-a pus în evidență formarea unor soluții solide continue. Autorii menționează culoarea albastră strălucitoare dezvoltată în sistemul CoO-MgO-



$Al_2O_3$ . Adăosul de  $Cr_2O_3$  influențează virajul culorii pigmentilor, în limitele sistemului oxidic  $CoO-MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ , de la albastru la albastru-verzui.

În sistemul oxidic  $CoO-MgO-Al_2O_3-Fe_2O_3$  odată cu creșterea conținutului în  $Fe^{3+}$ , nuanța se modifică de la turchiz prin gri-rosietic la gri întunecat.

S-au studiat [74] echilibrele de schimb ionic între soluțiile solide de  $(Mn,Co)O$  și soluțiile solide de tip spinel,  $(Mn,Co)Cr_2O_4$  și  $(Mn,Co)Al_2O_4$  la  $1100^\circ C$ .

A fost, de asemenea, studiat [74] efectul substituției  $Co^{3+}$  cu  $Zn^{2+}$  și a  $Al^{3+}$  cu  $Cr^{3+}$  în spinelul aluminat de cobalt.

Ionul  $Zn^{2+}$  joacă rol de oxid "modificator" conditionind o varietate de intensități și nuanțe albastre, prin preferința sa netă pentru coordinarea tetraedrică, avind totodată și rol de mineralizator.

Sistemul  $Co(Al_{2-x}Cr_x)O_4$  a fost studiat cu precădere, urmărind îndeaproape corelarea proprietăților coloristice cu anumite elemente structurale, în condițiile substituției  $Al^{3+}$  cu  $Cr^{3+}$ , cu valorile lui  $x$  cuprinse între 0 și 2 [70].

Dacă în cazul sistemelor oxidice, prezentate anterior, cobaltul joacă un rol bine definit, determinant, în conditionarea proprietăților coloristice, fiind prezent în compoziții în proporții relativ ridicate, pot fi citați și pigmenti în care ponderea cobaltului este relativ scăzută. În acest context pot fi pomenite sortimentele de pigmenti gri [75,76], pigmentii negri fără crom [77] etc.

Pigmentii albaștri și turchiz pe baza de cobalt, cu structura spinelică, sînt utilizați, datorită stabilității lor deosebite, precum și proprietăților cromatice superioare, la realizarea pigmentilor de tip heteromorf.

Pigmentii verzi de tip heteromorf [78,79] se obțin prin amestecul fizic al pulberilor a trei sortimente: turchiz în sistemul  $Co(Al_{2-x}Cr_x)O_4$ ; galben pe baza de sulfura de cadmiu și alb pe baza de  $TiO_2$ .

Alte surse bibliografice citează pigmentii heteromorfi roz [80] la realizarea cărora au concurat pigmenti conținind în compoziția lor cationi  $Co^{3+}$ .

Destinația pigmentilor de tip heteromorf este, în principal, cea a colorării emailurilor și ceramicii fine.

Oxidul de cobalt a fost mult utilizat în stare pură, ca pigment, în domeniile citate mai sus, generând, în frite potrivite, culori specifice "albastru cobalt", care conferă valoare artistică deosebită articolelor decorate.

Tendința actuală este de a reduce consumul de oxid de cobalt deficitar, prin înlocuirea cu compusi care să condiționeze efecte similare [81,82,83].

(În ce privește gama sortimentală a pigmentilor pe baza de cobalt, caracterizată prin culorile și nuanțele dezvoltate în sistemele oxidice menționate, principiul de bază l-a constituit grefarea în rețelele structurilor cristaline stabile, de tip : spinei, rutil, ilmenit, granat, willemit, cordierit, corindon etc., ioni sau grupe de ioni cu rol cromofor, compensator de sarcină sau mineralizator, cu posibilități mari de extindere a acestora, pe calea aditiei sau substitutiilor izovalente sau heterovalente.)

Majoritatea lucrărilor existente în acest domeniu prezintă cazuri particulare, uneori rezumându-se la date tehnologice.

Interpretările mecanismului sintezei pigmentilor, prin reacții în stare solidă, lipsesc adesea sau sînt sumare, fără a se insista asupra detaliilor legate de corelarea proprietăților pigmentilor cu factorii care le condiționează.

Date extrem de puține se găsesc în lucrările de specialitate, referitoare la studiul culorii - atribuit principal al acestei grupe de produse, evaluarea culorilor făcându-se arbitrar, prin termeni improprii, convenționali.

Desigur, denumirile celebre, adevărate amprente ale istoriei asupra devenirii acestei importante grupe de compusi - pigmentii anorganici pe baza de cobalt - cum sînt: "albastru Thenard", "verde Rinman", "albastru Mazarin", "albastru royal", "albastru flow", "roșu Berzelius" etc., au o importanță documentară.

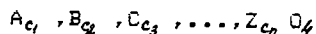
O clasificare rațională precum și o nomenclatură adecvată a pigmentilor în general și a celor pe baza de cobalt în special, prin stabilirea de corespondențe logice, bine definite, între denumiri și caracteristicile specifice, vor contribui la facilitarea abordării domeniului sub aspectul accesului rapid la cunoștințele teoretice și practice existente.

Structura cristalină de tip spinel și mecanismul de dezvoltare a culorii în compozițiile ce conduc prin pirosinteza, la obținerea de pigmenți termorezistenți pe baza de cobalt prezintă un interes deosebit. Abordarea teoretică succintă a acestor aspecte va sluji la înțelegerea și interpretarea celor prezentate în partea experimentală.

## 2.2 Considerații generale privind formarea și structura compusilor spinelici

Compusii, oxidici care cristalizează izomorf cu mineralul  $MgAl_2O_4$  numit spinel, poartă denumirea de spineli [84,85].

Formula generală a spinelilor este:



unde:

O este ionul oxigen;

A...Z - cationi cu diferite stări de oxidare;

$c_1 \dots c_n$  - coeficienți stoichiometrici, care respectă relația:

$$\sum_{i=1}^n c_i = 3.$$

Ionii  $O^{2-}$  mai voluminoși, cu o mobilitate mai mică, determină o rețea cubică compactă, relativ rigidă, cu parametrul egal cu  $a/2$ .

În raport cu aceasta se definesc două tipuri de poziții, în care se dispun cationii coordinați tetraedric, respectiv octaedric, și care alcatuiesc subrețelele particulare ale rețelei totale.

Cationii coordinați tetraedric au o rețea de tip diamant, rezultată prin întrepătrunderea a două rețele cubice compacte cu parametrul celulei egal cu  $a$  la  $1/4$  din lungimea diagonalei cubului, figura 2 [85,86].

Aranjamentul cationilor coordinați octaedric rezultă prin întrepătrunderea unei rețele cubice compacte, cu parametrul celulei  $a$ , cu alte trei rețele identice, la  $1/4$  din diagonalele fețelor ce se intersectează într-un vîrf.

Din structura compactă a ionilor de oxigen, considerați ca

539 909  
140 E

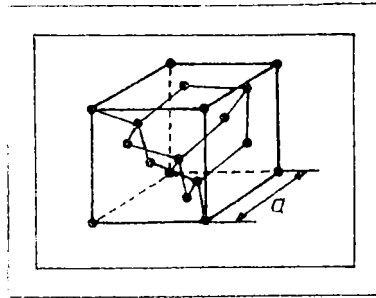


Figura 2. Celula elementara spinelica

sfere rigide, tangente, cu raza  $r = 1,32 \text{ \AA}$ , se pot calcula marimile caracteristice rețelei spinelice ideale:

- parametrul rețelei  $a$ , dat de relatia:

$$a = 4 \sqrt{2} \cdot r = 7,5 \text{ \AA};$$

- raza golurilor tetraedrice:

$$r_t = \frac{\sqrt{3}}{8} a - r = 0,297 \text{ \AA};$$

- raza golurilor octaedrice:

$$r_o = \frac{1}{4} a - r = 0,546 \text{ \AA}.$$

Din analiza dimensiunilor golurilor, reiese ca in interstitiile tetraedrice nu ar putea incapa nici un cation.

Concluzia este ca ionii  $O^{2-}$  se deplaseaza pe directia diagonalelor octantilor respectivi, avind loc astfel o marire a razei golurilor tetraedrice si o oarecare micșorare a golurilor octaedrice vecine neocupate. Ocuparea locurilor octaedrice induce o deplasare mai redusa a  $O^{2-}$  si o comprimare a golurilor tetraedrice vecine neocupate.

Structura spinelica reala, rezultata ca urmare a ocuparii golurilor tetraedrice si octaedrice este deformata-figura 3[85].

2.2.5 Factorii care favorizeaza aparitia structurii spinelice de tip  $AB_2O_4$  sînt:

- raza mica a cationilor B si puterea polarizanta mare;
- raza mare a cationilor A si puterea polarizanta mica;

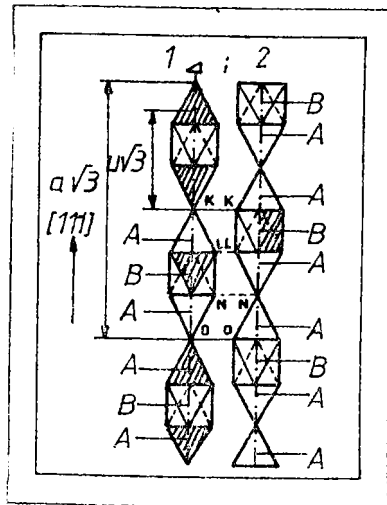


Figura 3. Succesiunea golurilor tetraedrice și octaedrice

- temperatura ridicata.

Ordonarea in rețeaua spinelica se poate face in mai multe variante.

1. Ordonarea la mica distanta se refera la coordonarea comparativa a celor doua feluri de cationi, adica la repartitia acestora intre cele doua feluri de goluri. Din acest punct de vedere se disting:

- spineli normali, in care golurile sint ocupate omogen de un anumit fel de cationi. Cationii A prezenti in proportie mai mica ocupa golurile tetraedrice (a), iar cationii B, prezenti in proportie mai mare, ocupa golurile octaedrice (b). Structura ordonata a spinelilor normali este data de formula :  $A_a(B_b)_2O_4$  ;

- spinelii inversi, in care golurile octaedrice au o ocupare neomogena, continind toti cationii A si jumatate din cationii B, iar golurile tetraedrice sint ocupate omogen de jumatate din cationii B. Aceasta structura ordonata se poate reda prin formula:  $B_a B_b A_b O_4$  ;

- spinelii cu structura intermediara, in care ambele tipuri de goluri au ocupare neomogena, continind atat cationii A, cit si cationii B. Formula corespunzatoare acestei structuri dezordonate este:



in care parametrul  $\lambda$  se numeste grad de inversiune.

Formula reda starea generala a ordinii la mica distanta a spinelilor  $AB_2O_4$ . Pentru valori definite atribuite parametrului  $\lambda$ , regasim cazurile particulare: spineli normali pentru  $\lambda = 0$ , spineli inversi pentru  $\lambda = 1$ , iar pentru  $\lambda = 2/3$  - spineli statistici.

2. Ordonarea la mare distanta se refera la distributia ordonata a cationilor in cele doua subretele. Acest mod de ordonare se ia in considerare, cind cel puțin o retea este alcatuita din cationi diferiti. Se deosebesc trei tipuri de ordonare:

- distributia regulata 1:1, in subretea cationilor tetracoordinati, fiecare cation de un tip este coordonat de alti patru cationi de alt tip;

- distributia regulata 1:1, in subretea cationilor coordinati octaedric, rezulta prin intrepatrunderea a cite doua retele cubice compacte ale fiecarui cation;

- distributia regulata 1:3, in subretea cationilor coordinati octaedric, rezultata prin intrepatrunderea a trei retele cubice compacte ale unui cation, cu o retea a celuilalt.

Σ In cazul spinelilor nestoechiometrici, retea prezinta defecte, care pot aparea atat in subretelele cationice - vacante cationice - cit si in retea oxigenului - vacante anionice. ]

La spinelii oxidati (exces  $B_2^{II} O_3$ ) e posibila prezenta vacantelor cationice, iar la spinelii redusi (exces  $A^{II} O$ ) e posibila prezenta cationilor interstitiali.

Σ Principali factori care influenteaza repartitia cationilor intr-un anumit tip de subretea sint:

- raza cationilor - intrucit raza golului octaedric este aproape dubla ca dimensiune fata de cea a golului tetraedric, cationii cu volum mare vor avea tendinta de a ocupa golurile octaedrice;

- sarcina cationilor ; se cunoaste ca energia unei retele cristaline ionice se compune din patru termeni:

- energia electrostatica (Madelung);
- energia de atractie van der Waals;
- energia de repulsie la distante mici (Born);
- energia de vibratie a ionilor in cristal.

La formarea retelei se tinde spre energie de retea minima, deci spre cresterea primilor doi termeni. Deoarece energia electrostatica depinde direct proportional de sarcina cationului

si invers proportional de distanta minima pina la ionul de semn contrar, la raze egale ionii cu sarcina mai mare vor prefera golurile octaedrice. Astfel, cresterea razei si sarcinii cationului vor conduce la marirea preferintei pentru ocuparea golurilor octaedrice. }

3. Configuratia electronica a cationilor isi spune cuvintul la ocuparea golurilor prin influenta pe care o are cimpul cristalin.

Ionii cu configuratie de gaz rar  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$  pot fi intilniti si in golurile octaedrice si in golurile tetraedrice - functie de preferinta partenerului. Acelasi comportament poate fi prevazut si pentru ionii cu substratul d semi- sau complet ocupat.

Ionii cu subnivelul d partial ocupat sint mult influentati de cimpul cristalin.

Datorita diferentierii energetice a orbitalilor d, functie de relatia ce se stabileste intre parametrul de scindare  $-\Delta-$  si energia necesara cuplării de spin  $-P-$ , configuratiile  $d^3$  si  $d^6$  in cimp octaedric si configuratiile  $d^4$  si  $d^7$  in cimp tetraedric, pot aparea doua stari:

- starea de spin maxim, normala, care se realizeaza cind  $\Delta < P$ ;

- starea de spin minim, care apare cind  $\Delta > P$ .

Stabilizarea energetica a unui ion tranzitional prin influenta cimpului cristalin este data de relatiile:

$$E = \frac{1}{10} \Delta (4.m - 6.n), \text{ pentru ionii in cimp octaedric, unde:}$$

$\Delta$  este parametrul de scindare;

m - numarul electronilor pe orbitalii  $d_g$  ;

n - numarul de electroni pe orbitalii  $d_e$  .

$$E = \frac{1}{10} \Delta (6.p - 4.q), \text{ pentru ionii in cimp tetraedric, unde:}$$

$\Delta$  este parametrul de scindare;

p - numarul de electroni pe orbitalii  $d_e$  ;

q - numarul de electroni pe orbitalii  $d_g$  .

In cazul ionului  $Co^{2+}$  de configuratie  $d^7$  - spin minim -

apare o stabilizare suplimentara in cimp octaedric ca urmare a suprimarii degenerarii orbitalilor  $t_{2g}$  si  $e_g$ , in special a celor din urma, care sînt inegal ocupati, prin comprimarea octaedrului (efect Jahn-Teller). Efectul Jahn-Teller consta in stabilizarea unor configuratii electronice ca urmare a distorsionarii poliedrului de coordinatie, ce suprima degenerarea energetica a orbitalilor  $d_e$  si  $d_f$  si se manifesta, desi mai putin, si in cimpuri tetraedrice pentru configuratiile  $d^5$  si  $d^4$  (cazul cationului  $Cr^{3+}$  cu configuratia  $d^3$ ) - spin maxim.

In tabelul 3 sînt indicate energiile de stabilizare in cimp cristalin pentru ionii  $Co^{2+}$  si  $Cr^{3+}$ , cu spin maxim, pe baza datelor furnizate de Orgel, Dunitz si Mc Clure cu privire la acvocomplecsi. Dupa [85], datele se pot utiliza si pentru oxizi.

Tabelul 3. Energii de stabilizare in cimp cristalin

Ionul	$-\Delta E$ octaedric	$-\Delta E$ tetraedric	$(\Delta E_o - \Delta E_t)$
	[kcal/mol]	[kcal/mol]	[kcal/mol]
$Co^{2+}$	22,2 (17,1)	14,8 (15,0)	7,4 (2,1)
$Cr^{3+}$	53,7 (60,0)	16,0 (13,3)	37,7 (46,7)

Stabilizarea in cimp cristalin favorizeaza acaparea de catre golurile octaedrice a tuturor cationilor cu spin maxim, cu exceptia celor cu configuratie  $d^5$ .

Din determinari experimentale s-a stabilit ca ionii:  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  au tendinta de a ocupa goluri tetraedrice [87], iar ionii  $Cr^{3+}$  ocupa in mod obisnuit goluri octaedrice.

Seria cationilor cu preferinta din ce in ce mai mica pentru golurile tetraedrice, nu poate fi fundamentata teoretic, dar reprezinta un criteriu practic foarte util in discutarea calitativa a repartitiei cationilor, intre goluri in retea spinelica, adica a ordonarii la mica distanta. Aceasta serie determinata experimental este urmatoarea:  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $Rh^{3+}$  [85].

Pozitia cationilor in serie este determinata de variatia entalpiei libere  $-\Delta G$  - in reactia de interschimbare a ionilor



considerati, aflati in soluri diferite.

Pe baza calculelor efectuate s-a stabilit si verificat experimental ca toti spinelii  $MeAl_2O_4$  si  $MeCr_2O_4$  sint spineli normali.

Determinarea entropiilor de formare a fazelor spinelice duce, in general, la valori mici, de unde rezulta ca reactiile de formare sint exoterme. Din unele date experimentale [85] rezulta ca si reactiile de formare din oxizi au efecte termice negative, cu valori absolute mai mici decit 10 kcal/mol.

Cresterea temperaturii favorizeaza evolutia sistemelor compatibile cu aparitia unor spineli, spre aparitia predominanta a acestor faze.

Cu toata stabilitatea termodinamica deosebita a fazei spinelice, exista conditii in care aceasta poate interactiona cu unii parteneri.

Cele mai importante sint interactiunile in urma carora se conserva structura spinelica. Ele pot fi clasificate in urmatoarele categorii:

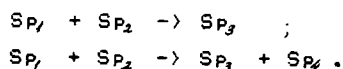
- reactii chimice propriuzise;
- interactiuni cu caracter fizico-chimic.

In cazul reactiilor chimice propriu-zise, dintr-o faza spinelica de o anumita compozitie rezulta una sau mai multe faze spinelice de compozitii diferite.

Un exemplu il ofera relatiile de izomorfism in alcatuirea seriilor spinelice sau sisteme oxid - spinel.

Cazul particular al fazelor de tipul  $A'' B_2'' O_4$  se poate constitui din seria cationilor bi- si trivalenti de raza mica.

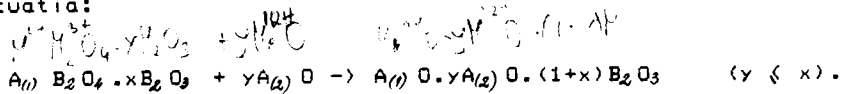
O prima clasa de reactii ar fi aceea intre doi spineli, reprezentata prin substitutia izomorfa redada prin reactiile:



O reactie de substitutie de tipul  $AB_{1/2} O_4 \rightleftharpoons AB_{1/2} O_4$  are loc cu conditia unei concentratii a oxizilor trivalenti mai mare decit cea corespunzatoare solutiei solide "oxidate" limita. Acest caz poate fi exemplificat prin sistemul oxidic in care  $A = Co^{2+}$ ,  $B_1 = Al^{3+}$  si  $B_2 = Cr^{3+}$ .

E dovedita experimental existenta, pentru unele sisteme, a unui domeniu de omogenitate a fazei spinelice cu exces de  $B_2 O_3$  (forme spinelice "oxidate" ), caz in care interactiunea cu

oxizii bivalenti ar putea decurge ca un proces de aditie descris de ecuatia:



Aceste reactii sint conditionate de factori termodinamici si cinetici, ultimii avind o influenta predominanta.

In masura in care o reactie de acest tip este termodinamic posibila, ea se va manifesta cu atit mai usor, la o temperatura data, cu cit reactivitatea fazei spinelice este mai pronuntata, adica cu cit aceasta a fost obtinuta in conditii mai blinde de tratament termic si cu o cristalinitate mai scazuta.

La formarea pigmentilor in sistemul  $\text{Co}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$  pot fi imaginate reactiile partiale, care au loc in timpul tratamentului termic al amestecului de oxizi:

- formarea, prin descompunerea termica a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a fazei  $\text{CoO}$  in "statu nascendi" cu reactivitate mare;
- asocierea  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu  $\text{CoO}$  si a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cu  $\text{CoO}$  si formarea fazelor spinelice;
- omogenizarea - reactia celor doua faze spinelice,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  si  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , cu formarea spinelului ternar omogen.

### 2.3. Dezvoltarea culorii in pigmentii anorganici

O definire exhaustiva a culorii, acest fenomen complex, este dificila.

Intr-o forma primara, culoarea poate fi definita ca efect al absorbtiei selective a radiatiilor apartinand domeniului vizibil al spectrului electromagnetic.

• Newton [88], reluind ideea avansata de Kepler cu privire la culoarea corpurilor, a facut citeva consideratii valabile si astazi:

- a) un corp transparent apare colorat in culoarea complementara celei pe care o absoarbe;
- b) un corp opac apare colorat in culoarea pe care o reflecta;
- c) corpul care reflecta integral toate radiatiile apare opac, de culoare alba;

d) corpul care absoarbe integral toate radiatiile apare opac, de culoare neagra.

Intre culoarea alba si neagra se situeaza gama culorilor gri rezultate prin reflexia (respectiv absorbtia) partiala, dar omogena, a tuturor radiatiilor din spectrul vizibil.

Culorile alb, negru si toate nuantele de gri intermediare poarta denumirea de culori acromatice.

• Din observatii s-a constatat ca substantele anorganice isi datoreaza culoarea unor stari, cum ar fi:

- prezenta in compozitia chimica a ionilor metalelor tranzitionale cu substratul d partial ocupat;

- prezenta in compozitie a unor cationi metalici care prezinta doua stari de oxidare;

- prezenta in compusii chimici (solizi necolorati in mod normal) a unor centri de culoare F sau V [89].

Rezulta ca absorbtia selectiva a luminii de catre substante este strins legata de structura lor interna [90].

Explicatia culorii unei substante consta, in ultima instanta, in interpretarea spectrului sau de absorbtie (reflexie) in domeniul vizibil.

Spectrele de absorbtie ale substantelor, implicit ale pigmentilor anorganici, se datoresc tranzitiilor electronice d-d si/sau transferului de sarcina, indeosebi ale metalelor tranzitionale cu orbitali 3d.

Daca spectrul de absorbtie al unui compus consta dintr-o singura banda, culoarea sa functie de lungimea de unda a radiatiilor luminoase este indicata in tabelul 4.

Trecerea de la o culoare la alta, in cadrul spectrului vizibil se face treptat, limitele domeniilor fiind departajate conventional, oarecum arbitrar.

Este cunoscut faptul ca dintr-un fascicul de raze ale luminii albe, la incidenta cu o substanta sint absorbiti numai fotonii cu numere de unda corespunzatoare diferentelor de energie dintre starea fundamentala si starea excitata a atomilor, ionilor sau moleculelor. Fotonii absorbiti produc o deplasare a unui electron din starea fundamentala pe un nivel cu continut energetic superior.

Tratarea teoretica a spectrului atomilor sau ionilor, cu ajutorul teoriei cimpului cristalin [88,89], ofera explicatii

Tabelul 4. Culorile complementare

Domeniul lungimilor de unda		Culoarea	
Limite [nm]	Marime [nm]	Absorbita	Aparenta
400 - 435	35	violeta	verde-galbui
435 - 460	25	indigo	galbena
460 - 500	40	albastra	portocalie
500 - 565	65	verde	rosu-rosa
565 - 595	30	galbena	violeta
595 - 615	20	portocalie	albastra
615 - 800	185	rosie	verde

satisfacatoare formarii culorii majoritatii compusilor, respectiv pigmentilor anorganici.

Daca in cazul speciilor cu straturi s, p sau d complete, primul nivel energetic superior (excitat) este foarte inalt, saltul unui electron pe unul din aceste nivele necesita energii superioare celor corespunzatoare domeniului vizibil. Deci si in aceste cazuri au loc absorbtii, dar in ultravioletul indepartat, compusii respectivi aparind incolori.

Ionii metalelor tranzitionale, cu subnivelul d partial ocupat (cu exceptia configuratiei  $d^5$ ), sufera suprimarea degenerarii orbitalilor periferici, sub influenta cimpului cristalin al liganzilor, functie de sarcina lor si cifra de coordinare [90].

In conceptia lui Orgel, notind cu  $\Delta$  energia medie a orbitalilor d, se poate face o reprezentare sugestiva a starii energetice ale acestora, dupa suprimarea degenerarii.

Cei cinci orbitali d, datorita orientarii lor spatiale, se vor comporta diferit.

Orbitalii  $t_{2g}$  (respectiv  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  si  $d_{yz}$ ) cu densitatea maxima de sarcina de-a lungul bisectoarelor unghiurilor dintre axele de coordonate, vor fi stabilizati intr-o dispozitie octaedrica a liganzilor, cu o valoare ( $-\frac{2}{5}\Delta$ ) in detrimentul orbitalilor  $e_g$  (respectiv  $d_{x^2-y^2}$  si  $d_{z^2}$ ), care sint indreptati de-a lungul axelor de coordonate (direct spre liganzi) cu un continut energetic  $+\frac{3}{5}\Delta$ , figura 4,a.

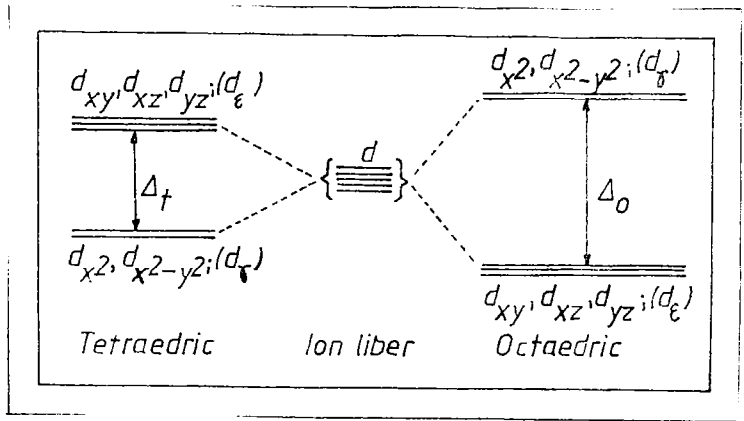


Figura 4. Scindarea orbitalilor d

Situatia se prezinta diferit in cazul coordinarii tetraedrice, unde continutul mai bogat in energie il au orbitalii  $t_{2g}$ , iar cei stabilizati sint orbitalii  $e_g$ , figura 4,b.

Diagramele nivelelor de energie sint discutate amanuntit in literatura de specialitate [90,91], demn de subliniat fiind faptul, ca ele dau indicatii pentru interpretarea spectrelor de absorbtie ale metalelor tranzitionale, furnizind implicit informatii referitoare la mecanismul dezvoltarii culorii in compusii acestora.

Marimea energiei de scindare nu poate fi calculata teoretic, dar poate fi determinata experimental din spectrele de absorbtie ale compusilor solizi.

• Spectrele de absorbtie in domeniul vizibil, in conditiile aparitiei culorii pe seama tranzitiilor electronice d-d si a transferului de sarcina (de la anion la cation, sau intre doua stari de oxidare ale aceluasi cation) se interpreteaza astfel:

- benzile de absorbtie, situate in domeniul lungimilor de unda mari, sint rezultatul tranzitiilor electronice d-d intre starea fundamentala si cea excitata, datorate influentei cimpului cristalin;

- cu cit stările excitatē se situeaza la valori mai mari energetice, benzile de absorbtie se deplaseaza spre domeniul lungimilor de unda mai scurte;

- in cazul in care spectrul de absorbtie este conditionat de transferul de sarcina, benzile de absorbtie pot fi deviate spre lungimi de unda mai mari, efect batocrom (spre exemplificare pot fi citati pigmentii pe baza de fer  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ), sau spre lungimi de unda mai mici - efect hipsocrom;

- daca spectrele de absorbtie sint datorate suprapunerii

efectelor tranzitiilor d-d cu cele ale transferului de sarcina, vor fi mai dificil de interpretat, dar se poate preciza ca formarea culorii poate fi pusa pe seama transferului de sarcina.

Daca banda de absorbtie se extinde pe un domeniu mai larg de lungimi de unda, atunci maximul de absorbtie nu caracterizeaza o culoare, ci un amestec de culori. In cazul cind exista doua maxime de absorbtie, cel cu coeficientul de extinctie mare va influenta hotaritor culoarea finala. Daca unul din maxime se afla in apropierea domeniului ultraviolet, acesta nu va contribui decisiv la precizarea culorii. /

Sint situatii cind starea fundamentala nu se scindeaza, dar exista posibilitatea scindarii unei stari excitate, nivelele de energie astfel formate situindu-se la energii corespunzatoare absorbtiei in domeniul vizibil.

Ionii cu configuratia electronica  $d^n$  sau  $d^{n+5}$  (pentru  $n < 5$ ) prezinta similaritati in ce priveste structura spectrelor de absorbtie [89].

Interpretarea, in maniera prezentata, a spectrelor de absorbtie ale unor pigmenti spinelici cu ioni ai metalelor tranzitionale, ofera explicatii satisfacatoare dezvoltarii culorii acestora. Spre exemplu, in spinelul  $CoAl_2O_4$ , deoarece ionul  $Al^{3+}$  are subnivelul d complet gol, configuratia  $Al^{3+}$  nu va fi afectata de cimpul cristalin. Rezulta ca toate benzile de reflexie in vizibil si infrarosu apropiat ale compusului vor fi datorate in exclusivitate cationului  $Co^{2+}$ . Cu alte cuvinte, din spectru rezulta "amprentele digitale" ale ionului  $Co^{2+}$ , coordinat octaedric sau tetraedric.

Dupa Fr. Stone [92] energia de scindare este invers proportionala cu  $R^5$  ( $R$  = distanta anion-cation). Daca distanta  $R$  creste, benzile de absorbtie se deplaseaza spre lungimi de unda mai mari.

Pentru un ion dat, benzile reprezentative ale configuratiei tetraedrice sint mult mai intense decit spectrele corespunzatoare configuratiei octaedrice, iar metoda spectrala este in special adecvata determinarii ionilor metalelor tranzitionale in pozitii tetraedrice. *Veru luv.*

Desigur, situatiile enumerate a fi principalele cauze ale dezvoltarii culorii substantelor nu sint singurele.

Exista si cationi ai metalelor din grupele principale

capabili sa induca nuantarea compusilor in a caror compozitie intra [14], exemple fiind: Cu, Ag, Au, Cd, Se etc.

Cele de mai sus trebuie intregite cu mentionarea cazurilor de formare a culorii prin mecanisme cum ar fi includerea in masa solida de grupari moleculare cromofore, ioni sau radicali liberi. Cazul poate fi exemplificat de mineralul lazurit si dublura sa sintetica, ultramarinul, de a caror culoare este raspunzatoare molecula de sulf ( $S^{2-}$ , paramagnetic - continind doi electroni neimperecheati), in opinia lui Mayer si Schumacher [89].

L.Tcheichvili si W.A.Weil s-au ocupat de studiul formarii culorii pigmentilor ceramici, pe baza conceptelor chimice ale cristalului la temperaturi ridicate [93]. Ei au luat in considerare doua din proprietatile de baza ale pigmentilor destinati colorarii ceramicii:

- culoarea si stabilitatea ei termica;
- viteza mica de dizolvare a pigmentilor in mediul fondant (frita),

ajungind la concluzia ca un cristal gazda a unei grupari cromofore este de dorit sa aiba un indice de refractie mare si o reactivitate scazuta fata de mediul fritei. Prezenta lacunelor structurale in cristal va facilita introducerea centrului de culoare. In cazul existentei unei diferente de sarcina intre cationul cromofor "musafir" si cationul gazda, alierea acestora necesita energii deosebit de ridicate, implicit aport termic insemnat. Introducerea in retea, concomitent, a unor compensatori de sarcina (cationi cu cifra de oxidare oscilanta) colorati sau necolorati, faciliteaza dezvoltarea culorii la un aport energetic redus.

Alti factori cu contributie importanta in adincirea (intensificarea) culorii sint:

- simetria retelei cristaline (cu cit asimetria retelei este mai accentuata vor fi absorbite radiatii cu lungime de unda mai mare);

- gradul de oxidare al cationului;

- raza cationului; de exemplu in cazul unui anion comun:

ZnS (alb)-- CdS (galben)-- HgS (rosu);

- raza anionului; cresterea razei cauzeaza deplasarea nuantei spre culori mai inchise, de exemplu:

AgCl (alb)-- AgI (galben);

*Din post!*

• In cazul pulberilor de pigmenti, difuzia luminii este conditionata de gradul de dispersie al particulelor si de forma lor. Cu scaderea dimensiunii particulelor, intensitatea si saturatia culorii cresc. Pe o suprafata de separatie (aer/particula) difuzia luminii de catre pulberea de pigment este cu atat mai mare cu cit dimensiunea particulei este mai mica. In acest caz intervin indicii de refractie ai celor doua medii. Cu cit diferenta indicilor de refractie este mai mare, cu atat puterea de colorare este mai mare.

• Comportamentul pigmentului pulverulent in pelicula este, de asemenea, conditionat de diferenta dintre indicii de refractie ai pigmentului si liantului. Pentru indici de refractie egali, pelicula obtinuta este transparenta. Daca indicele de refractie al pigmentului este mai mare decit cel al liantului, pelicula obtinuta este opaca.

Pentru amestecurile de pigmenti multicomponenti dispersati intr-o pelicula, coeficientii de absorbtie si de dispersie sint functie de valorile acestor coeficienti pentru constituinti.

• Acesti coeficienti variaza cu lungimea de unda, prin urmare si cu gradul de reflexie al peliculei, culoarea rezultind ca o informatie calculabila.

D.R.Duncan [89] a formulat astfel fenomenul:

$$\frac{K}{S} = \frac{a \cdot K_A + b \cdot K_B}{a \cdot S_A + b \cdot S_B}$$

in care:

K - coeficientul de absorbtie;

S - coeficientul de dispersie;

A si B - simbolurile pigmentilor din amestec;

$K_A, K_B, S_A, S_B$  - coeficientii de absorbtie respectiv de dispersie pentru pigmentii A si B;

a si b - proportiile pigmentilor A si B in amestec.

Inca din 1871 lord Rayleigh a demonstrat ca pentru unitatea de intensitate a radiatiei, intensitatea dispersata  $I_S$  este data de relatia:

$$I_S = \frac{24 \pi^3 (m^2 - 1)^2}{\lambda^4 (m^2 + 2)^2} \sqrt{2}$$

in care:



$V$  este volumul particulei;

$m$  - raportul indicilor de refractie particula/mediu.

In conformitate cu aceasta relatie, problema gasirii variatiei coeficientului de dispersie cu lungimea de unda devine cea a determinarii variatiei indicelui de refractie cu lungimea de unda. Din aceste date se obtine curba de dispersie, care caracterizeaza pigmentul cercetat.

Din sumarele consideratii relevate rezulta complexitatea fenomenului denumit culoare, atat sub aspectul tratarii teoretice, cit si al conditionarii practice, in sensul corelarii cu factorii care-l determina si il influenteaza.

### 3. SINTEZA PIGMENTILOR PE BAZA DE COBALT SI STUDIUL PROPRIETATILOR FIZICO-CHIMICE

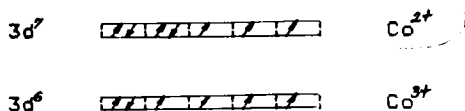
#### 3.1 Consideratii generale asupra principalelor materii prime

Materiile prime principale folosite in sinteza pigmentilor albastri-verzi, descrisi de formula generala  $\text{Co}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ , in care  $0 \leq x \leq 1$ , sint:

- oxidul de cobalt,  $\text{CoO}$ ;
- trioxidul de aluminiu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Trioxidul de crom,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

In combinatiile sale cu oxigenul -oxizii- cobaltul poate avea cifra de oxidare +2 sau +3.

Configuratia electronica a nivelului 3d al cationilor  $\text{Co}^{2+}$  si  $\text{Co}^{3+}$  este urmatoarea:



Oxizii cobaltului:  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  si  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se obtin intr-o forma sau alta, in functie de conditiile de preparare [94,95].

Reteaua cristalina a oxidului de cobalt  $\text{CoO}$  este similara retelei cristaline a clorurii de sodiu, cationii  $\text{Co}^{2+}$  ocupind golurile octaedrice intr-un ansamblu cubic cu fete centrate, format din ionii de oxigen. Aceasta structura ii confera o stabilitate deosebita, oglindita in proprietatile sale fizico-chimice, punct de topire ridicat, proprietati semiconductoare (la temperaturi ridicate), rezistenta la agenti chimici [96,97].

Ca aspect,  $\text{CoO}$  este o pulbere verde cenusie, are densita-

tea  $6,45 \text{ g/cm}^3$ , se topește fără descompunere la  $1935 \text{ }^\circ\text{C}$ , este stabil pînă la  $2860 \text{ }^\circ\text{C}$  (cînd se descompune în elementele componente), este paramagnetic peste  $19 \text{ }^\circ\text{C}$  [98] și antiferomagnetic sub această temperatură (punctul Curie). Este greu solubil în apă sau în solvenți obișnuiți, se transformă în  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prin încălzire în oxigen peste  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  și se reduce la cobalt metalic sub acțiunea hidrogenului, carbonului, monoxidului de carbon, a siliciului, a borului, a alcoolului sau amoniacului la cald.

$\text{CoO}$  este un oxid bazic, se dizolvă în acizi minerali la rece și în acizi organici la cald, formînd săruri ale cobaltului bivalent.)

Prin topirea  $\text{CoO}$  cu exces de  $\text{KOH}$ , sau de  $\text{NaOH}$  se obțin cobaltiti -  $\text{Me}'\text{CoO}_2$  - albaștri intens, iar prin dizolvarea  $\text{CoO}$  în soluțiile calde ale hidroxizilor alcalini se obțin soluții albastre, intens colorate, ale hidroxocobaltitilor -  $\text{Me}'_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$  - care hidrolizează și se oxidează extrem de ușor. X

Prin încălzirea  $\text{CoO}$  la temperaturi ridicate ( $800\text{-}1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) cu diferiți oxizi metalici:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$  etc. rezultă compusi diferiți sau soluții solide intens colorate în albastru verde sau roz.

Trioxidul de cobalt -  $\text{Co}_2\text{O}_3$  - face parte din combinațiile cobaltului trivalent, caracterizate de o stabilitate redusă, are caracter oxidant, cu tendința de punere în libertate a oxigenului și formarea de combinații ale cobaltului bivalent.

$\text{Co}_2\text{O}_3$  se prezintă în monocristale hexagonale negre, care au densitatea  $5,34 \text{ g/cm}^3$ . Se transformă la încălzire ( $265 \text{ }^\circ\text{C}$ ) în  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cu eliberare de oxigen, iar la  $940 \text{ }^\circ\text{C}$  în  $\text{CoO}$ . Formează la cald cobaltiti -  $\text{Me}'[\text{Co}_2\text{O}_4]$  - cu diferiți oxizi ai metalelor bivalente.

În atmosfera reductoare de  $\text{H}_2$  sau  $\text{CH}_4$ , la cald,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  se reduce la cobalt metalic.

Cobaltitii:  $\text{Mg}[\text{Co}_2\text{O}_4]$ ,  $\text{Zn}[\text{Co}_2\text{O}_4]$ ,  $\text{Mn}[\text{Co}_2\text{O}_4]$ ,  $\text{Fe}[\text{Co}_2\text{O}_4]$ ,  $\text{Co}[\text{Co}_2\text{O}_4]$  sau  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}[\text{Co}_2\text{O}_4]$ ,  $\text{Cu}[\text{Co}_2\text{O}_4]$  au structura spinelică și se prezintă sub formă de pulberi negre.

Cobaltitul de cobalt -  $\text{Co}_3\text{O}_4$  - are formula  $\text{Co}''[\text{Co}_2\text{O}_4]$  și se prezintă sub formă de cristale octaedrice negre, care au structura spinelică și densitatea de  $6,1\text{-}6,2 \text{ g/cm}^3$ . Sînt paramagnetice, se transformă în  $\text{CoO}$  prin încălzire la  $940 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se pot reduce

Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impur. wat. p<sub>1</sub>u<sub>2</sub>

la cobalt metalic prin incalzire la 940°C in prezenta agentilor reductori.

Se cunoaste existenta unui oxid de cobalt tetrivalent -  $\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - de culoare neagra.

Trioxidul de aluminiu -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - cristalin prezinta mai multe modificatii polimorfe, dintre care cele mai importante sint:  $\alpha$  si  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Citeva caracteristici ale acestor modificatii polimorfe sint prezentate in tabelul 5 [85].

Tabelul 5. Formele alotrope ale trioxidului de aluminiu

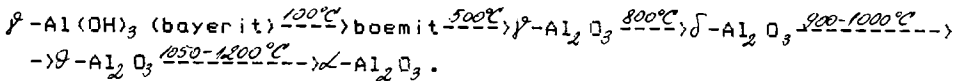
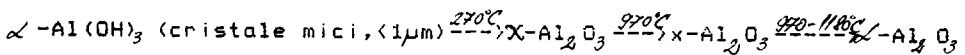
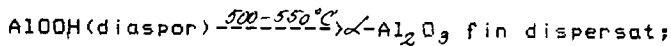
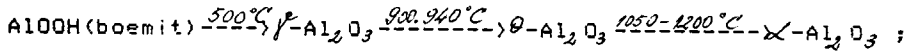
Compusul	Temperaturi caracteristice [°C]	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Sistemul cristalin	Linii Rx principale d [Å]
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	2050 (topire)	3,95-4,02	romboedric	2,09 2,55 1,60
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	peste 1000 → $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	3,29-3,62	cubic	1,98 1,40 2,39

In sinteza pigmentilor, ce fac obiectul lucrarii s-a folosit  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , corindonul. Proprietatile fizico-chimice ale acestuia sint: refractaritate ridicata, duritate mare, conductivitate termica buna, precum si rezistenta mare la atac chimic, ceea ce il recomanda pentru diverse utilizari speciale.

Corindonul cristalizeaza in sistemul romboedric. Impachetarea hexagonala compacta a anionilor  $\text{O}^{2-}$  formeaza soluni octaedrice, din care o fractiune este ocupata de cationii  $\text{Al}^{3+}$ .

Reteaua corindonului este o gazda pentru ionii unor metale tranzitionale cum sint:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  etc. prin insertia carora se obtin pigmenti anorganici termorezistenti, sau minerale semipretioase ca: safirul, rubinul etc.

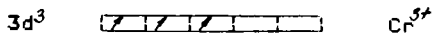
Diferitele forme metastabile ale trioxidului de aluminiu apar ca urmare a descompunerii termice a diferitilor compusi ai aluminiului:



Cunoscind evolutia termica a diferitelor forme alotropice ale  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sau a compusilor sai, se poate prevedea comportamentul speciilor respective, in timpul tratamentului termic aplicat amestecului materiilor prime oxidice, supuse sintezelor de pigmenti in sistemul preconizat.

Trioxidul de crom -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - cristalizeaza in sistemul romboedric, avind tipul structural  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  cu constantele de retea romboedrica  $a = 5,35$  si  $\alpha = 55^\circ 6'$  [85].

Configuratia electronica a nivelului 3d a cationului  $\text{Cr}^{3+}$  este urmatoarea:



Se cunoaste o singura modificatie cristalina a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Unica transformare de faza corespunde trecerii din starea antiferomagnetica in starea paramagnetica la  $45^\circ\text{C}$ . Temperatura de topire a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , dupa M.Hammelin, este  $2435^\circ\text{C}$ , in timp ce alti autori dau o valoare mai scazuta,  $2260-2275^\circ\text{C}$  [85]. In apropierea temperaturii de topire  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  este volatil, dupa cum rezulta din figura 5 [84,99].

Diferentele intre punctele de topire gasite se datoresc probabil existentei unei faze omogene cu limitele de compozitie  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_{3,2}$ . Pentru aceasta faza este caracteristica posibilitatea eliminarii treptate a oxigenului suplimentar peste raportul stoechiometric obisnuit.

Diagrama de faza  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CrO}_3$  prezentata in figura 6 pune in evidenta existenta unor compusi oxidici de compozitie dependenta de presiunea partiala a oxigenului [85,100].

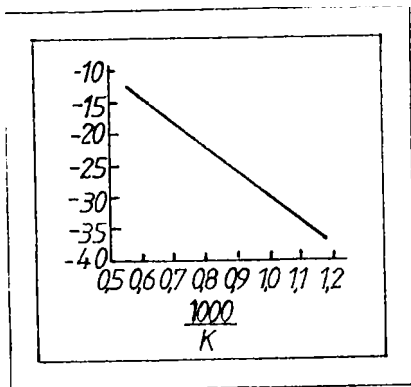


Figura 5. Dependenta tensiunii de disociere a  $Cr_2O_3$  de temperatura

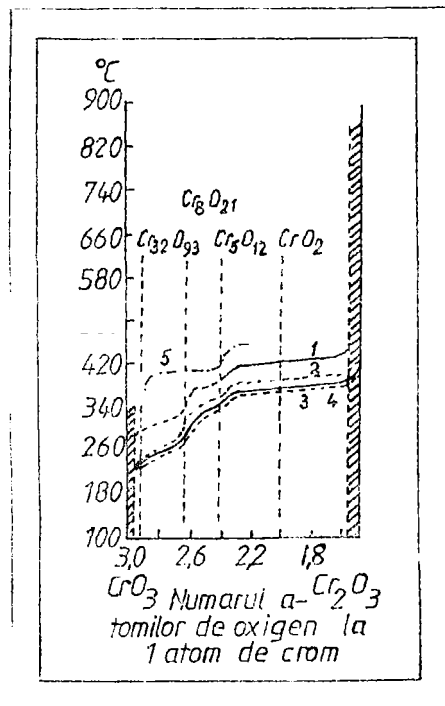


Figura 6. Diagrama temperatura-compozitie a sistemului  $CrO_3-Cr_2O_3$

Diagrama mai pune in evidenta descompunerea termica a  $CrO_3$ . Urmarindu-se stabilitatea termica a  $CrO_3$ , intr-un spatiu inchis, in intervalul de temperatura 200-550  $^{\circ}C$ , s-a obtinut diagrama din figura 7, de unde rezulta ca in aceste conditii exista doar oxizii  $Cr_2O_5$ ,  $CrO_2$  si  $Cr_2O_3$  [85,101].

Pentru precizarea stabilitatii fazelor intermediare, dintre  $Cr_2O_3$  si  $CrO_3$ , este redata diagrama din figura 8 [85,102].

Fara a neglija importanta  $CrO_2$ , compus care poate sta la baza chimiei cromului tetravalent, pentru sinteza pigmentilor albastri-verzi s-a folosit trioxidul de crom, materie prima corespunzatoare calitativ si accesibila la un pret de cost convenabil.

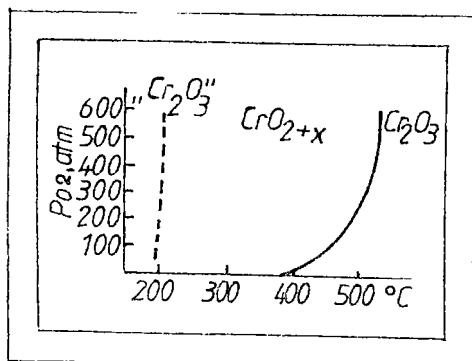


Figura 7. Diagrama p-T pentru sistemul Cr-O [101]

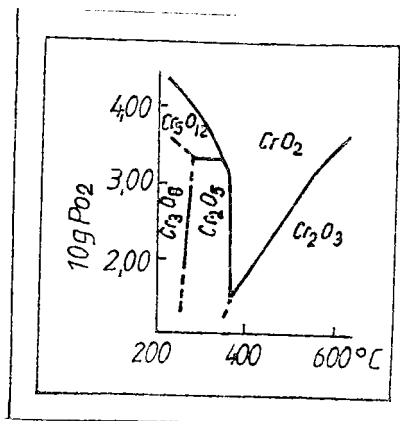


Figura 8. Diagrama p-T pentru sistemul Cr-O [102]

### 3.2 Procedeu de preparare a pigmentilor pe baza de cobalt prin reactii in stare solida

Abordarea sistematica a studiului transformarilor in stare solida s-a facut relativ tarziu, in comparatie cu reactiile in stare gazoasa sau lichida. Cauza principala a acestei stari de fapte poate fi pusa pe seama vitezei relativ mici a transformarilor in stare solida, la temperaturi obisnuite. Mult timp s-a crezut in dictonul "corpora non agunt nisi fluida" [85].

Abia dupa imbogatirea cunostintelor despre structura reala a cristalelor, despre multiplele posibilitati de aranjamente cu defecte de structura, s-a abandonat acest principiu [89, 104-129].

Fenomenele elementare, in reactiile sistemelor oxidice solide, au fost cercetate in deceniul doi al acestui secol de Tamman, Hedvall si elevii lor. Tamman a formulat primul ipoteza ca reactiile care au loc intre corpuri solide, in timpul incalzirii, sint rezultatul unei interactiuni intre cristalitele reactantilor, fara participarea unei faze lichide sau gazoase [112, 123].

Principalele transformari in stare solida sint transformari polimorfe enantiotrope si/sau monotrope, precum si reactiile in stare solida.

Transformarile polimorfe sint caracterizate de scaderea

entalpiei libere, pe baza cresterii maxime absolute a entropiei. Transformarile polimorfe enantiotrope sint intotdeauna endoterme ( $\Delta H_{p,2} > 0$ ), iar cele monotrope - exoterme. Precizarea este deosebit de utila in interpretarea derivatogramelor.

Pentru a controla o reactie in stare solida este necesar sa se determine, atit sensul de evolutie a reactiei, cit si conditiile de stabilire a echilibrului.

Directia probabila a reactiei este data de semnul energiei libere -  $\Delta G$ . Semnul minus arata ca reactia este posibila termodinamic.

In conditiile unor sisteme oxidice binare, prin compararea valorilor energiilor libere, in functie de raportul componentilor initiali, valoarea minima a energiei libere va indica reactia cea mai probabila si care vor fi compusii rezultati cei mai stabili.

Transformarile in stare solida, desi posibile, fapt constatat din consideratii termodinamice, vor avea loc cu viteze mai mari sau mai mici, functie de influenta altor factori.

Forma generala a unei ecuatii in faza solida este:



in care membrul drept se refera atit la un compus unitar, cit si la un amestec de corpuri solide. Ecuatia propusa este reprezentativa pentru reactiile de formare a oxizilor micsti, respectiv a pigmentilor anorganici pe baza de cobalt cu structura spinelica [130].

Interactiile intre componentii chimici pot fi limitate de reactiile care au loc la interfata granulelor, de difuzia de volum a ionilor, prin stratul de produs al reactiei si de difuzia in pori sau de-a lungul limitelor intergranulare, in cazul cind produsul de reactie prezinta o structura afinata. Ultimul fenomen este deosebit de sensibil la structura, oglindind de fapt intreaga istorie a sistemului reactant (procedeul de obtinere, temperatura de prelucrare, dispersia etc.).

Legatura intre reactivitatea fazelor solide si mobilitatea elementelor de retea este reflectata de regula lui Tammann si efectul Hedvall.

Regula lui Tammann [103,112,130] spune ca viteza de difuzie a imperfectiunilor de retea, respectiv viteza de reactie



a solidului real corespunzator, atinge valori masurabile la temperaturi egale cu  $2/3$  din temperatura de topire (in K).

Efectul Hedvall [131] se refera la faptul ca viteza de reactie intre solide inregistreaza cresteri importante la temperaturi corespunzatoare transformarilor de faza ale unuia din reactanti. Astfel, formarea spinelului de cobalt este mult accelerata la  $1000^{\circ}\text{C}$ , temperatura care corespunde cu temperatura de tranzitie dintre formele  $\alpha$  - si  $\beta$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Wagner a descris teoria interactiilor chimice dintre corpuri solide [132] in cazul reactiilor dintre pastile presate constituite din reactanti solizi.

Bengston si Jagitsch au elaborat o metoda ingenioasa, cunoscuta ca "metoda marcarii interfetelor", care s-a dovedit adecvata reactiilor la temperaturi ridicate de formare a spinelilor [133], pentru care viteza de reactie are inca valori relativ reduse. Metoda consta in plasarea unor repere inerte chimic, intre pastilele reactante. In figura 9 [130] este redata schema de principiu a metodei.

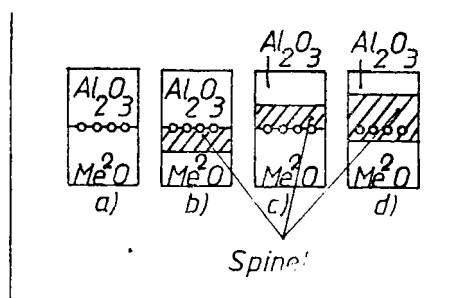


Figura 9. Schema metodei "marcarii interfetelor"

S-a constatat ca reactia are loc preponderent prin difuzia ionilor  $\text{Me}^{2+}$  si migrarea electronilor prin stratul de spinel. Avind posibilitatea separarii si masurarii pienderilor in greutate, se pot evalua parametrii cinetici ai reactiei de formare a spinelului  $\text{Me Al}_2\text{O}_4$ .

Schmalzried [134,135] a cercetat prin aceasta metoda formarea spinelilor  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  si  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , in domeniul temperaturilor de  $1400-1500^{\circ}\text{C}$ , ajungind la aceeasi concluzie, ca

mecanismul reactiei consta in difuzia ionilor  $\text{Co}^{2+}$  si migrarea electronilor prin stratul de spinel nou format.

Mai frecvente, cu aplicabilitate mult extinsa, sint reactiile in amestecuri de pulberi [111]. Acestea pot fi limitate de formarea germenilor cristalini, de reactiile la interfete, sau de difuzia superficiala.

Notiunea de "ordin de reactie" are o posibilitate limitata de folosire in cazul acestor reactii.

In ceea ce priveste studiul cinetic al reactiilor ce se desfasoara in amestecuri de pulberi, acesta pune problema sistematizarii si incadrarii datelor experimentale, cu ajutorul unor ecuatii cinetice, cit mai adecvate particularitatilor sistemelor studiate.

Astfel, se desprind din multitudinea modelelor propuse [109,123,125] citeva care pot deschide posibilitati de studiu al sistemelor oxidice abordate in lucrare.

1. Modelul Jander [136] reprezinta un model difuzional pentru reactii in amestecuri de pulberi. Se admite ca granulele presupuse sferice, ale unuia din reactanti - B - se acopera cu celalalt reactant - A , figura 10 [130], si ca viteza de reactie este limitata de viteza de difuzie a ionilor, sau atomilor din reactantul A prin stratul de produs al reactiei, AB. Presupunind ca reactia are loc pe intreaga suprafata a reactantului B, valorile concentratiei componentei difuzante, la interfețele B | AB si AB | A sint constante, reactantii nu formeaza solutii solide si volumele echivalente ale reactantului B si produsului de reactie sint egale. Ecuatia cinetica este de forma:

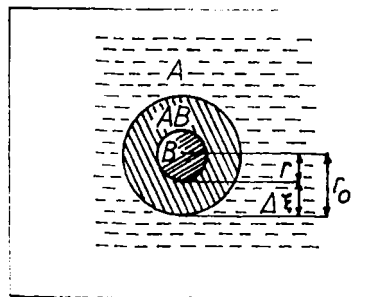


Figura 10. Modelul Jander

$$\left[ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right]^3 = \frac{k_1 t}{r_0^2} ,$$

unde:

- $\alpha$  este gradul de transformare;
- $k$  - constanta de viteză;
- $t$  - timpul de reacție;
- $r$  - raza inițială a granulei B.

Ghinstling și Brounstein [137] au stabilit o ecuație cinetică mai riguroasă, considerând că difuzia este nestationară (pentru o anumită valoare a grosimii  $x$ , într-o secțiune a stratului de produs al reacției, cantitatea din reactantul A, ce difuzează în unitatea de timp, variază). Ecuația în forma sa finală este următoarea:

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_1 t ,$$

unde:

$$k_1 = \frac{2k}{r_0^2} .$$

Ecuația descrie, în mod satisfăcător, datele cinetice referitoare la o serie de reacții în amestecuri de pulberi.

Alte ecuații cinetice au fost descrise de Dunwald și Wagner [138], Serin și Ellikson [139], de forma:

$$1 - \alpha = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r_0^2}}$$

unde  $n$  reprezintă un număr întreg, iar  $r_0$  are semnificația ce rezultă din figura 10.

Mentinând ipotezele formulate mai sus, dar luând în considerare posibilitatea că desfășurarea reacțiilor dintre corpuri solide pulverulente este condiționată de difuzia unilaterală a corpusculelor din reactantul B, prin stratul de produs al reacției AB, către fața externă AB : A, unde are loc creșterea stratului de produs al reacției, se obțin următoarele ecuații cinetice [140,141,142]:

- ecuația anti-Jander:

$$\left[ (1 + \alpha)^{1/3} - 1 \right]^3 = k_3 t ;$$

- ecuația anti-Ghinstling-Brounstein:

$$1 + \frac{2}{3}\alpha - (1 + \alpha)^{2/3} = k_p t \quad \text{etc.}$$

Modelul Wagner elaborat pentru reactii ce se desfasoara intre substante sub forma de pastile presate sau monocristale, bazat pe difuzia in sens contrar a ambilor cationi, a fost extins si pentru descrierea reactiilor in pulberi [141,143,144].

In functie de specificitatea sistemului si natura fenomenului limitativ al vitezei de reactie, unul din modelele propuse va descrie fidel evolutia procesului studiat, in intregime sau, ceea ce este mai probabil, pe etape. Se desprinde, insa, faptul general valabil ca exista factori care influenteaza hotaritor viteza de reactie. Dintre acestia enumeram:

- defectele de structura, a caror prezenta este conditionata de gradul de prelucrare mecanica (macinarea) si influenteaza puternic reactivitatea pulberilor de oxizi. Se stie ca defectele punctiforme [110,119] (Schotky, Frenkel etc.) se anuleaza, in solidele reale, doar la zero absolut. Prin incalzire, concentratia defectelor punctiforme creste, echilibrul atins astfel poate fi "inghetat" prin racirea brusca a cristalului;

- temperatura ridicata influenteaza mult viteza de transformare in sistemele oxidice, conditionind o mobilitate crescuta particulelor constituinte ale amestecului de reactie.

La realizarea practica a transformarii in stare solida se va pleca, deci, de la cristale cit mai deranjate (folosind in acest scop macinarea) cu suprafata specifica mare, pentru asigurarea unui contact intim al reactantilor. Se vor utiliza, de asemenea, reactanti in starea lor de maxima reactivitate:

- faze instabile, susceptibile de transformari polimorfe (efect Hedvall);
- faze in "status nascendi";
- compusi care sa sufere reactii de descompunere;
- compusi activati prin iradiere etc.

O reala contributie la intensificarea reactiilor in stare solida aduc mineralizatorii, indiferent de mecanismul prin care actioneaza asupra procesului [145-150].

Temperaturile de sinteza ale pigmentilor cu structura spinelica, din oxizi, se situeaza la valori de 1750-1850°C [1].

În cazul sistemului studiat în lucrare, prin utilizarea mineralizatorilor și a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ca materie primă, se limitează temperatura de calcinare la  $1250-1350^\circ\text{C}$ .

Descrierea sumară a câtorva considerații referitoare la reacțiile în pulberi oxidice, având drept produs de reacție pigmenți anorganici, dezvăluie câteva elemente esențiale, de care trebuie să se țină seama la elaborarea procesului tehnologic de obținere a acestor produse, pentru evaluarea cât mai judicioasă a locului și rolului fiecărei operații tehnologice în parte.

În majoritatea proceselor industriale, privind reacții cu compusi oxidici, lucrurile sînt încă și mai complicate. Aceste procese au un caracter pirotehnologic. Cu toate că aceste procese sînt larg răspîndite, găsindu-și o largă aplicabilitate, metodele și căile de dirijare spre anumite proprietăți ale produsului finit sînt încă departe de a fi complet elucidate. În acest sens, modelele termodinamice și cinetice de studiu pot aduce contribuții însemnate la fixarea legăturilor de bază ale proceselor termochimice, găsindu-se cai adecvate pentru rationalizarea și intensificarea acestora.

### 3.2.1 Principalele faze ale procedurii de preparare a pigmentilor și rolul lor tehnologic

Prepararea pigmentilor anorganici termorezistenți, pe baza de cobalt, se realizează prin procedeul pirosintezei amestecului intim al reactanților, cel mai frecvent sub forma de pulberi ale oxizilor metalici.

Logica ordonării fazelor și operațiilor tehnologice conduce implicit la schema generală de preparare a pigmentilor prezentată în figura 14.

Necesitatea realizării unei game sortimentale extinse de pigmenți cu multiple destinații, presupune detalii preparatorii impuse de diversificare, care completează sau modifică anumite operații tehnologice.

Schema fluxului tehnologic este relativ simplă, cu utilaje de gabarit redus, cu siguranța maximă în exploatare și posibilități de control interfazic eficient. Instalația de

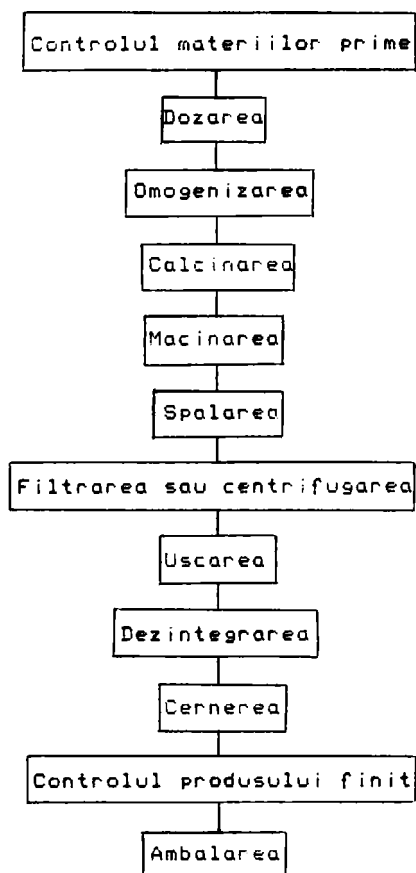


Figura 11. Schema generala de preparare a pigmentilor

laborator propusa si folosita are profil universal, permitind adaptarea ei la diversitatea gamei sortimentale de pigmenti si alte produse pulverulente sau granulate.

Principalele faze tehnologice isi au locul si rolul bine precizate, in contextul procedului de preparare, dupa cum rezulta din cele ce urmeaza.

Puritatea, constanta compozitiei chimice si a caracteristicilor fizico-tehnologice ale materiilor prime sint esentiale pentru calitatea si reproductibilitatea pigmentilor. In acest scop, se impune permanent controlul si testarea

calitatii acestora prin metodele chimice si fizice specifice.

Materiile prime, de calitate corespunzatoare, sint dozate cu precizie de 0,10%, prin cintarire la balanta semiautomata. Precizia dozarii este importanta. Faptul ca ionii cromofori  $Co^{2+}$  si  $Cr^{3+}$  au mare putere de colorare face ca abateri mici de la cantitatea preconizata sa produca efecte nedorite asupra nuantei pigmentilor rezultanti.

Mineralizatorii prevazuti in reteta se adauga, in general, sub forma de solutie cu concentratie de 10%, calculata la amestecul reactant.

Omogenizarea compozitiei se realizeaza prin macinare, optiune impusa de necesitatea asigurarii unei dimensiuni medii impuse si a unei distributii granulometrice optime, cu implicatii esentiale in realizarea unui contact intim intre particulele reactantilor. Acest efect favorizeaza evolutia reactiei in stare solida, sub aspect termodinamic si cinetic, prin eliminarea barierei in calea difuziei - proces limitativ de viteza - in majoritatea cazurilor.

Operatia de omogenizare s-a realizat pe cale umeda cu mori centrifugale cu bile din agat, respectind raportul material: apa:bile de 1:1,2:1. Apa pentru umezirea amestecului a fost deionizata sau distilata. Durata omogenizarii s-a stabilit la 30 de minute, pentru o viteza constanta de 1500 rot/min. Dimensiunea medie a particulelor, dupa macinare, a fost de ordinul micrometrilor.

Uscarea amestecului rezultat de la omogenizare s-a efectuat in etuva la temperatura de 110...130°C.

Calcinarea compozitiei omogenizate constituie operatia cheie a intregului proces tehnologic. In cadrul acestei faze au loc transformari fizico-chimice menite sa conduca la definitivarea structurii si culorii pigmentilor.

Temperatura de calcinare optima, specifica fiecarui sortiment sau categorii de pigmenti, s-a determinat prin studiu derivatografic.

Temperatura de ardere a fost atinsa conform diagramei de ardere, figura 12, proprie cuptorului utilizat, tip Kammerofen KO II - R.D.G.

Palierul de calcinare a fost stabilit experimental.

Atmosfera din zona de ardere a fost normala.

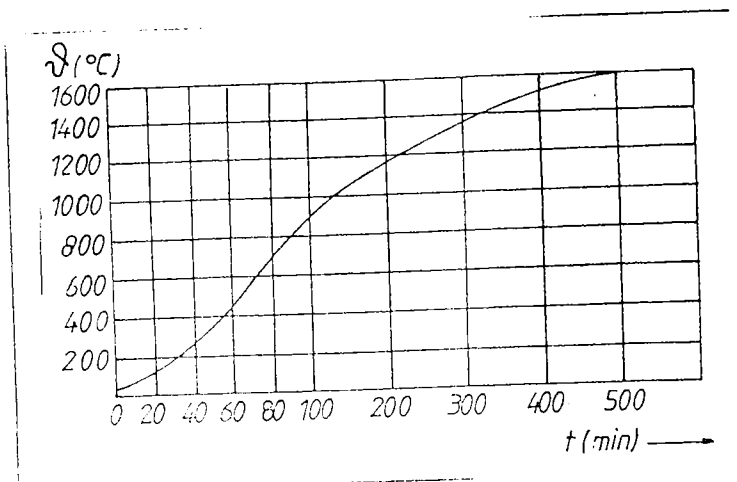


Figura 12. Diagrama de ardere a cuptorului KO II

Amestecul reactant a fost supus tratamentului termic în creuzete din portelan neglazurat, cu diametrul de 38 mm și înălțimea de 50 mm. Conducerea procesului de ardere trebuie să asigure condițiile necesare pentru minimizarea gradientului de temperatură în masa reactantă, eliminarea eventualelor gaze și vapori de apă, astfel încât în final să se obțină produși de reacție omogeni structural și coloristic.

După desăvîșirea reacției în faza solidă, la un grad de conversie optim, masa reactionată este răcită brusc. "Calirea" se realizează prin imersarea în apă deionizată sau distilată, cu sau fără adăus de substanțe tensioactive cu rol dispersant.

Operația de "calire" condiționează efecte tehnologice și calitative benefice pigmentilor rezultați, printre care se menționează:

- conservarea structurii cristaline formată în timpul tratamentului termic;
- îmbunătățirea proprietăților texturale ale pigmentilor;
- friabilizarea masei sinterizate la temperatură înaltă, reducându-i substanțial rezistența la macinare;



- accentuarea strălucirii culorii;
- eliminarea posibilității formării, prin răcire lentă, a unor compusi secundari de reacție insolubili;
- ușurarea solubilizării și eliminării unor eventuale impurități;
- reducerea timpului interfazic de răcire, cu implicații asupra îmbunătățirii capacității de producție a cuptorului, de până la 30%.

Finetea pigmentilor, rezultată în urma "calirii" masei calcinate, nu corespunde, în majoritatea cazurilor, valorilor impuse de domeniile lor de utilizare, atât sub aspectul dimensiunii medii, cât și al distribuției granulometrice.

Dimensiunea maximă a particulelor de pigmenti trebuie să fie sub dimensiunile particulelor mediului dispersant de utilizare, fie că este vorba de frite ceramice sau emailuri, fie de colorarea unor mase plastice prelucrate sub formă de folii sau tuburi subțiri, cum este cazul izolației conductorilor electrici cu diametre de ordinul micrometrilor. /

În ce privește distribuția mărimii particulelor, aceasta constituie un factor important de influențare a nuanței și proprietăților pigmentare ale acestor produse: puterea de acoperire, puterea de colorare, indicele absorbției de ulei etc.

Macinarea este operația menită să asigure finetea și distribuția granulometrică a particulelor de pigment la valorile optime condiționate de destinația acestora.

Din considerente de ordin tehnologic și economic, s-a abordat un studiu comparativ al efectelor de macinare prin realizarea acestei operații tehnologice folosind trei tipuri de utilaje

- moara planetară cu bile din oțel;
- moara centrifugală, cu excentric tip "PULVERISETTE 7" din agat;
- echipament cu ultrasunete.

Primele două utilaje corespund procedurii clasice - macinarea în mori cu bile, domeniu în care există o vastă experiență [151,152,153]. Se știe că, pe lângă consumul mare de energie, acest procedeu poate conduce, datorită durității mari a particulelor pigmentilor supuși macinării, la impurificări prin erodarea corpului morilor și bilelor.

Echipamentul cu ultrasunete adaptat tehnologic operației

de macinare și dispersie a particulelor de pigment în mediu lichid, se încadrează într-un domeniu de aplicații abordat relativ recent, atât în lume, cât și la noi în țară [154-159].

Pentru scopul propus a fost adaptat echipamentul cu ultrasunete tip "Baie de curățare", realizat la Institutul Politehnic "Traian Vuia" din Timisoara.

În cadrul adaptării tehnologice a echipamentului cu ultrasunete, s-au definit criteriile și condițiile constructiv-funcționale impuse acestei unități, obiectului prelucrării și mediului suport, pentru o funcționare optimă, în cazuri concrete de lucru. În scopul macinării este necesară o dispersare a energiei ultrasonice în mediul lichid de lucru, spre deosebire de alte aplicații, când este necesară concentrarea acesteia.

Echipamentul cu ultrasunete utilizat este format din două părți principale:

- generatorul de ultrasunete, figura 13;
- baia de curățare, figura 14, compusă din rezonator și cuvă propriu-zisă.

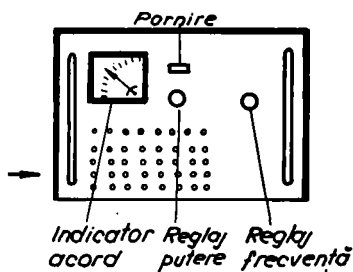


Figura 13. Generator de ultrasunete

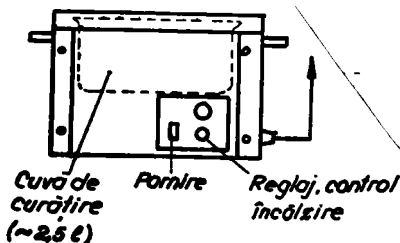


Figura 14. Baie de spălare

Asamblarea cuveii cu piesa dubla din ferita, de profil I, care joaca rol de rezonator, s-a facut prin lipire cu o rasina epoxidica.

Reglarea frecventei si puterii la generator se realizeaza manual, cu scopul reaccordarii barii la modificarea conditiilor de lucru.

Obiectul experimentarilor l-a constituit pigmentul albastru pe baza de cobalt, simbolizat prin A, iar mediul de dispersie a fost apa distilata.

Conditiiile de lucru, pentru cele trei utilaje de macinare mentionate, sint cele prezentate in tabelele 6 si 7.

Simbolizarea utilizata, pe linga litera ce semnifica pigmentul, A, se refera la tipul utilajului de macinare:

- P pentru moara tip "Pulverisette";
- M - moara cu bile;
- U - echipamentul cu ultrasunete,

precum si la prezenta (indicata de litera D) sau absenta unei substante tensioactive.

Substanta tensioactiva utilizata, ca adaus la macinare, a fost produsul "Dispensil C50" al Intreprinderii "Colorom" Codlea, in proportie de 0,1% in mediul de dispersie.

Tabelul 6. Conditiiile de macinare pentru moara "Pulverisette" si moara cu bile

Simbol	Timp	Raport	Turatia	Putere max.
proba	[min]	mater.:apa:bile	[rot/min]	absorb.[W]
AP,APD	60	1,2:1,4:1,0	2500	360
AM,AMD	240	1,0:1,0:3,0	75	1000

Tabelul 7. Conditiiile de macinare cu ultrasunete

Simbol	Timp	Generator	Putere max.
proba	[min]	Putere [W]   Frecv.[kHz]	absorb.[W]
IAU,AUD	10	120   20	130

Efectul macinării, concretizat în dimensiunea particulelor și în distribuția granulometrică a pulberii de pigment, s-a obținut prin analiza granulometrică, realizată cu granulometrul tip "CILAS" - Franta. Rezultatele acestor analize sînt prezentate în figurile 15, 16 și 17.

Reprezentarea distribuției granulometrice s-a făcut comparativ, înainte și după macinare, pentru fiecare din utilajele folosite, cu un program specializat ("FIGARO"), pe un microcalculator TIM-S 105.

Consumul redus de energie, concretizat în puterea maximă absorbită de 130W și timpul de macinare de 10 minute, cu efecte comparabile cu cele ale procedeelor de macinare utilizate în paralel, recomandă echipamentul cu ultrasunete ca mijloc de macinare și dispersie a pigmentilor.

Acest procedeu este susceptibil de îmbunătățiri, prin creșterea frecvenței ultrasunetelor la 40 kHz, posibil de realizat prin înlocuirea feritei-rezonator cu pastile ceramice.

Spălarea pigmentilor s-a făcut cu apă distilată și/sau apă deionizată, în scopul eliminării eventualelor impurități solubile și pentru aducerea pH-ului cât mai aproape de neutru.

În ultima apă de spălare, după necesități, se adaugă substanțe tensioactive, pentru evitarea aglomerării la uscare și îmbunătățirea dispersibilității în mediile de utilizare [158 - 163].

Operația de uscare s-a realizat în dulapuri tip etuva, la temperaturi de 105-115°C pînă la o umiditate de maxim 1%. Se recomandă limitarea temperaturii la valorile specificate, pentru a nu afecta nuanța și proprietățile texturale ale pigmentului.

După uscare și dezagregare umeza cernerea și ambalarea pigmentilor.

Verificarea calității reprezintă, de asemenea, o operație importantă, care necesită atenție deosebită.

Din prezentarea sumară a operațiilor tehnologice, proprii procedurii de preparare a pigmentilor pe baza de cobalt, rezulta importanța acestora în condiționarea complexului de însușiri ce caracterizează în detaliu produsul finit.

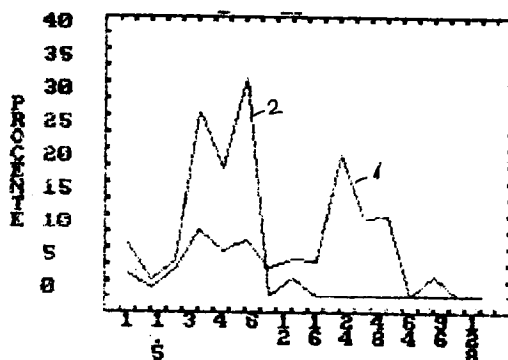


Figura 15. Distribuția granulometrică pentru pigmentii A(1), AP(2)

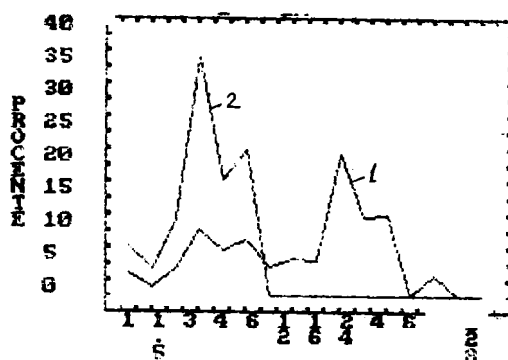


Figura 16. Distribuția granulometrică pentru pigmentii A(1), AM(2)

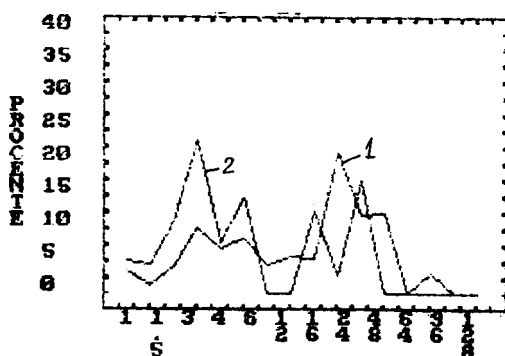


Figura 17. Distribuția granulometrică pentru pigmentii A(1), AU(2)

### 3.3 Metode de cercetare

Cercetările întreprinse în fază de laborator, vizând studiul condițiilor de sinteză și caracterizarea pigmentilor pe baza de cobalt, au fost organizate astfel încât să permită soluționari tehnologice optime în cadrul procedurii de preparare, prin reacții în stare solidă și corelări riguroase între parametrii tehnologici și caracteristicile fizico-chimice, în special cromatice, ale sortimentelor piro-sintetizate.

Pe baza datelor din literatura de specialitate, a practicii experimentale și a aparaturii de investigație utilizate, au fost executate sinteze, respectând detalii preparatorii specifice, și studii prin metode clasice și instrumentale moderne, care, coroborate, au permis interpretări globale și corelări între compoziție - structură - proprietăți, pentru fiecare pigment realizat. Aceste date au oferit posibilitatea parametrizării optime a respectivei tehnologii.

În cele ce urmează sunt prezentate sumar studiile efectuate și aparatura utilizată.

#### 3.3.1 Studiul calitativ și cantitativ

Analiza cantitativă a materiilor prime și a pigmentilor s-a realizat cu ajutorul microsondei electronice (subcapitolul 3.3.6).

Determinarea cantitativă a componentelor chimici majoritari s-a făcut prin metode chimice clasice [164,165], iar a impurităților prin metoda spectroscopiei de absorbție atomică [166,167] cu un aparat S.A.A. de tip PYE UNICAM SP 1900 -Anglia.

#### 3.3.2 Studiul proprietăților pigmentare

Caracteristicile tehnice și tehnologice principale ale pigmentilor, cu implicații directe asupra calității și posibilităților de utilizare în domeniile tehnico-industriale, au fost determinate conform metodelor prevăzute în STAS și în normele interne (N.I.):

- coordonate tricromatice	STAS 6880-63
- puterea de acoperire	STAS 6105-70
- indicele absorbtiei de ulei	STAS 7948/5-67
- umiditate si substante volatile	STAS 7948/3-67
- pH-ul extractului apos	STAS 7948/8-67
- rezistenta la lumina	STAS 5706-63
- rezistenta la agenti chimici	N.I.
- rezistenta termica	N.I.
- densitatea picnometrica	STAS 7940/10-70
- reziduu pe sita	STAS 7948/4-67

### 3.3.3 Studiul derivatografic

Studiul termogravimetric si termodiferential a constituit mijlocul de investigare a transformarilor fizico-chimice care se petrec pe parcursul arderii compozitiilor si conduc la formarea structurii si la dezvoltarea culorii pigmentilor, contribuind la stabilirea parametrilor optimi ai piro-sintezelor sortimentelor preconizate a fi obtinute [168,169,170].

S-a utilizat derivatograful Erdey-Paulik-Paulik tip M.O.M. - Ungaria, care a functionat in conditii de atmosfera obisnuita, cu o viteza de incalzire de 12 °C/min., in intervalul de temperaturi 0-1200°C, fara posibilitatea mentinerii probei in conditii izoterme.

### 3.3.4 Studiul roentgenostructural

Determinarile structurale prin difractia razelor X au permis identificarea fazelor din care sint constituiti pigmentii [168,171,172].

Spectrele au fost inregistrate cu ajutorul difractometrului de raze X tip DRON II - U.R.S.S., folosind tehnica inregistrarii impulsurilor cu un contor Geiger-Muller, in urmatoarele conditii:

- radiatia  $Co K_{\alpha}$  ;
- viteza de rotatie a contorului: 1%/min. pentru inregistrarea formei lungi a spectrului si 4%/min. pentru forma scurta;
- tensiunea de lucru: 30 kV ;

- intensitatea curentului: 20 mA ;
- scala impulsurilor: 2000 impulsuri/s;
- viteza hirtiei: 600 mm/ora.

Cunoscind compozitia si structura materiilor prime, precum si conditiile de sinteza, structurile cristaline ale compusilor oxidici, s-au stabilit pe baza analogiei cristaline cu substante chimice omoloage, prin comparare cu datele din fisele ASTM (American Society for Testing Materials).

Pentru structurile din sistemul cubic, in cazul studiat - spinelii, s-a efectuat indexarea imaginilor de difractie asociind fiecarei linii de difractie inregistrate in spectru, indicii h, k, l, care definesc planul cristalin care a cauzat maximul de difractie. Distanța  $d_{hkl}$  dintre doua plane vecine echivalente este data de relatia:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

in care „a” este parametrul celulei cubice. Inlocuind in relatie valoarea  $d = \lambda/2 \cdot \sin \theta$  se obtine relatia:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2).$$

Valorile maximilor a si  $\lambda$  fiind constante, daca se considera doua linii oarecare din spectru, cu indicii i si j, rezulta:

$$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_j} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_j^2 + k_j^2 + l_j^2}$$

Valoarea acestui raport este un numar rational.

S-au calculat valorile rapoartelor  $\sin^2 \theta_j / \sin^2 \theta_i$  pentru toate unghiurile  $\theta_j$ , luind ca referinta linia de difractie cea mai intensa, apoi s-au determinat perechi de numere intregi, m, ale caror rapoarte au aceleasi valori. Numerele intregi (m) s-au descompus in sume de trei patrati de numere intregi, aflindu-se, in acest mod, grupurile de indici h, k, l, pentru fiecare linie de difractie.

Din datele difractometrice s-a calculat parametrul celulei elementare cubice, „a”, a compusului analizat.



### 3.3.5 Studiul spectroscopic in vizibil si in infrarosu

Dupa cum s-a specificat in subcapitolul 2.3, spectrul compusilor ridicat in domeniul vizibil particularizeaza culoarea pigmentilor [173,174].

Aparatul de care s-a facut uz a fost spectrofotometrul UNICAM SP800 - Anglia, adaptat pentru reflexia difuza a pulberilor micrometrice de pigmenti.

Pregatirea probelor si alegerea etalonului au avut in vedere asigurarea conditiilor pentru respectarea relatiei care exprima functia de remisie. Conditia ca transmitanta,  $T$ , sa fie nula [168] este asigurata de grosimea pastilei, cu valoarea de 3 mm, obtinuta prin presare la o presa manuala prevazuta cu un traductor de forta, pentru controlul presiunii, ce trebuie sa aibe aceeasi valoare pentru toate probele, 24 MPa.

Calitatea suprafetei (fara luciu, omogena) s-a realizat prin utilizarea unui poanson cu suprafata activa sablata.

Etalonul alb ales a fost  $TiO_2$  (rutil), care indeplineste conditiile impuse: reflectanta sa difuza nu depinde de lungimea de unda si este situata la valori apropiate de unitate.

Astfel, functia de remisie [168] este verificata si de reflectanta relativa a probei, in raport cu etalonul ales:

$$f(R'_d) = \frac{(1 - R'_d)}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s};$$

in care:

$k$  este coeficientul de absorbtie;

$s$  - coeficientul de difuzie.

Datele obtinute prin spectroscopia de difractie a razelor X au fost completate cu informatiile furnizate de spectrele IR ale pigmentilor [175-177], realizate cu ajutorul aparatului SPECORD-75-IR- R.D.G.

Pregatirea probelor pentru analiza IR s-a facut prin dispersarea pigmentului in bromura de potasiu, in raport de 1:470, urmata de pastilare sub vid la presiunea de 25 MPa.

### 3.3.6 Studiul de microscopie electronica si microsonda electronica

Forma si dimensiunile particulelor de pigmenti, au fost determinate cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj, tip JEOL I.S.M.-50, la o tensiune de accelerare de 25 kV si o putere de rezolutie de 100 Å.

Pregatirea probelor a constat in operatii, menite sa faca conductibila suprafata pastilei de pigment, prin depunerea unor pelicule de carbon si de cupru, cu grosimi de 100 Å, in vid.

Cu microsonda electronica s-a executat analiza calitativa a unor sortimente de pigmenti, utilizind etaloane de oxizi puri.

Pregatirea probelor a constat in pastilarea, la presiuni de 20-25 MPa, si conductibilizarea suprafetei probelor. S-au realizat imagini de distributie a cationilor in raport cu o axa aleasa arbitrar.

Echipamentul utilizat pentru aceste determinari a fost microsonda electronica tip JDXA-50A, cu tensiunea de accelerare de 25 kV, folosind pentru corectii programele CCS-APL-QNA-B-A-12K-A2 si CCS-APL-QNC-ZAF-12K-8(1/7)(OFF-LINE), comandate de calculatorul PDP-8/m.

### 3.3.7 Studiul proprietatilor magnetice

Metodele de determinare a proprietatilor magnetice ale substantelor dia- si paramagnetice au la baza masurarea susceptibilitatii magnetice [2,98,178,179].

Pentru masurarea susceptibilitatii magnetice a pigmentilor s-a folosit metoda Gouy.

Principiul metodei consta in masurarea fortei cu care este atrasa o proba de forma cilindrica, suspendata de bratul unei balante, intre polii unui magnet, cu un capat in cimpul uniform de intensitate maxima, iar cu celalalt capat in regiunea de cimp nul (neglijabil).

Fora de atractie spre regiunea de cimp maxim, este data de relatia:

$$f = k \cdot v \cdot H \frac{\delta H}{\delta S} ,$$

unde:

k este susceptibilitatea magnetica;  
 v - volumul probei;  
 H - intensitatea cimpului magnetic;  
 $\delta H/\delta S$  - gradientul de cimp;

si care, prin integrare, devine:

$$F = 0,5.k.H^2.S = g.\Delta G ,$$

unde:

S este sectiunea transversala a probei;  
 g - greutatea probei;  
 $\Delta G$  - schimbarea aparenta de greutate dupa aplicarea cimpului magnetic.

Balanta magnetica la care s-au facut determinarile de susceptibilitate magnetica a fost construita la Centrul de Chimie Timisoara.

Probele au fost sub forma de pulberi, iar suportul probelor l-a constituit un tub din cuarț. Greutatea maxima a probei a fost de 0,5 g.

Balanta a fost calibrata, pentru determinarea intensitatii cimpului magnetic, cu substante etalon cu susceptibilitati magnetice cunoscute.

### 3.3.8 Studiul granulometric

Sortimentele de pigmenti, pentru orice destinatie, se prezinta sub forma de pulberi fine. Marimea si distributia granulometrica a particulelor influenteaza proprietatile pigmentilor [170-174].

Dintre metodele granulometrice cunoscute [13,185,186] s-a optat pentru o metoda ce permite determinarea dimensiunii particulelor cu valori intre 0 si 192 micrometri. In acest scop s-a folosit granulometrul cu laser, tip CILAS-715 - Franta, care permite clasificarea particulelor, in functie de diametru, in grupe cu limitele: 0-1-1,5-2-3-4-6-8-12-16-24-32-48-64-96-128 micrometri.

Principiul de functionare este urmatorul: un fascicul de lumina coerent, provenit de la sursa laser, trece prin suspensia

de pulbere și se difracte. Distribuția energiei depinde de mărimea elementelor de difracție. Determinarea mării particulelor este posibilă prin analiza distribuției energiei într-un sistem de lentile.

Granulometrul utilizează un laser He-Ne, sistem de agitare cu ultrasunete, detector optoelectronic și un bloc de comandă pe baza de microprocesor.

### 3.3.9 Studiul colorimetric

Colorimetria are ca obiect măsurarea culorii, mai precis caracterizarea numerică a senzației de culoare [187].

Culoarea este cea mai importantă caracteristică a pigmentilor anorganici, considerent pentru care toate acțiunile întreprinse sînt subordonate ideii de realizare și conservare a nuanțelor dorite.

Evaluarea culorii reprezintă dezideratul major în contextul metodelor de investigație aplicate pigmentilor.

Notiunile, nomenclatura și principiile fundamentale ale colorimetriei tricromatice, precum și unele aplicații practice, sînt prevăzute în STAS 6880-63.

Colorimetrul tricromatic permite determinarea componentelor fundamentale ale culorii X, Y, Z, ale căror valori se citesc direct pe scala aparatului, în urma comparării probei analizate cu etalonul alb, cu componentele fundamentale cunoscute.

S-a utilizat colorimetrul MOMCOLOR - Ungaria, și un etalon alb cu  $X = X_1 + X_2 = 64,16 + 16,48$ ,  $Y = 84,90$  și  $Z = 99,00$ .

Pregătirea probelor din pulberile de pigmenti sub formă de pastile, s-a realizat prin presare la 24 MPa, cu ajutorul unei prese cu poanson sablat.

Coordonatele tricromatice ale culorii, care precizează locul punctului reprezentativ al culorii în diagrama cromaticității CIE, figura 18, s-au calculat cu relațiile:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

Nuanța spectrală, exprimată prin valoarea lungimii de undă dominante,  $\lambda$ , se determină analitic sau grafic, din panta  $t$  a dreptei care unește punctul stimulului acromatic cu punctul culorii măsurate în diagrama cromaticității. Intersecția curbei

stimulilor monocromatici cu dreapta definita mai sus reprezintă valoarea lungimii de undă dominante, :

$$t = \frac{y - y_w}{x - x_w}$$

in care  $x_w = 0,31010$  si  $y_w = 0,31616$  reprezintă coordonatele tricromatice ale stimulului acromatic de referință, definit pentru iluminantul D, standard, stabilit de Comisia Internaționala de Iluminare, CIE, in anii 1931 și 1964, iar  $x$  si  $y$  sint coordonatele tricromatice ale culorii de măsurat.

Luminozitatea  $Y$ , in sistemul tricromatic, se definește ca fiind valoarea componentei tricromatice  $Y$ , exprimata in procente.

Pentru precizarea mai exactă și mai sugestivă a nuanțelor, in special in compararea lor, se utilizeaza mărimile colorimetrice din scala Hunter :  $L, a, b, \Delta L, \Delta a, \Delta b, \Delta E, \Delta C$ , figura 19.

Mărimile  $L, a, b$  se exprimă in unitați de culoare cu uniformitate vizuală aproximativ in toată masa pigmentului. Astfel:

-  $L$  indică luminozitatea culorii și are valori de la 100, pentru albul standard, pîna la 0, pentru negru, intr-o manieră asemănătoare modului de evaluare a luminozității cu ochiul liber;

-  $a$  indica gradul de roșu dacă are valoare pozitivă, gradul de verde dacă are valoare negativă și este zero pentru gri;

-  $b$  indica gradul de galben dacă are valoare pozitivă, gradul de albastru dacă are valoare negativă si este zero pentru gri;

-  $\Delta L, \Delta a, \Delta b$  reprezintă diferențele de luminozitate, respectiv de nuanțe, calculate față de valorile corespunzatoare etalonului:

$$L_e = 91,9; a_e = -0,9; b_e = 0,6;$$

$$\Delta L = L - L_e; \Delta a = a - a_e; \Delta b = b - b_e;$$

-  $\Delta C$  reprezintă diferența de cromaticitate, calculată cu:

$$\Delta C = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2};$$

-  $E$  reprezintă diferența totală de culoare, calculată cu:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}.$$

Intre mărimile colorimetrice specifice sistemului XYZ și cele ale sistemului Hunter-Lab exista relațiile:

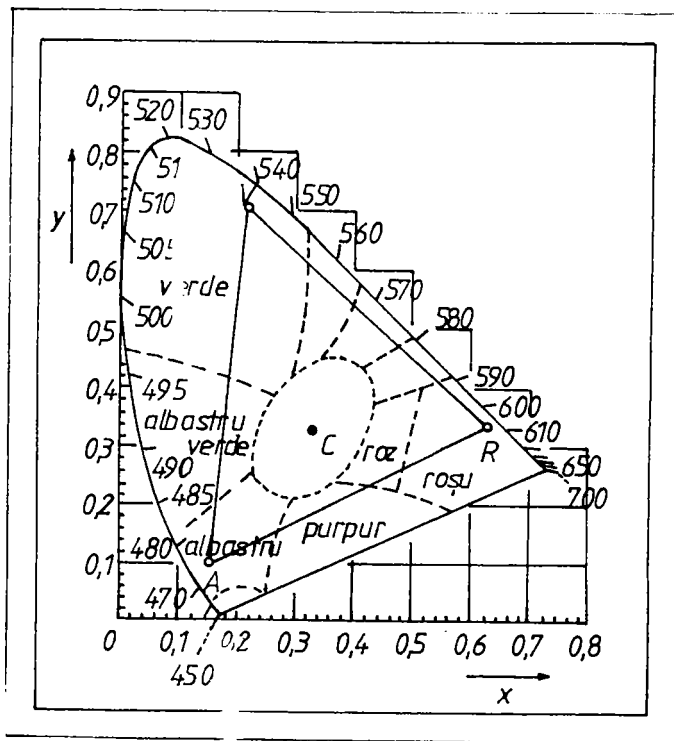


Figura 18. Diagrama cromaticitatii

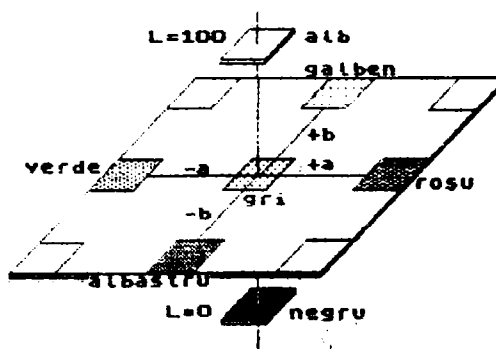


Figura 19. Sistemul Hunter Lab

$$L = 10 \sqrt{Y} ; Y = 0,01.L^2 ;$$

$$a = \frac{17,5.[(X/0,98041) - Y]}{\sqrt{Y}} ;$$

$$X = 0,98041.(0,01.L^2 + \frac{a.L}{17,5}) ;$$

$$b = \frac{7,0.[Y - (Z/1,18103)]}{\sqrt{Y}} ;$$

$$Z = 1,18103.(0,01.L^2 + \frac{b.L}{7,0}) .$$

Calculul marimilor colorimetrice definite s-a realizat cu ajutorul unor programe de calcul automat, executate pe calculatoarele TI58 - SUA ,PRAE si TIM-S - FMECTC Timisoara.

### 3.3.10 Metode de prelucrare automata a datelor

In domeniul sintezei si caracterizarii pigmentilor anorganici se impune necesitatea fundamentarii stiintifice a fenomenelor studiate, pe baza corelarii datelor experimentale obtinute prin cele mai adecvate si eficiente metode de investigare [188].

Eliminarea empirismului in evaluarea proceselor de dezvoltare a culorii, de formare a retelei cristaline pe seama conversiei materiilor prime in produse finite, precum si corelarea diversilor parametri tehnologici si structurali cu indicii calitativi impusi pigmentilor anorganici, presupune o prelucrare corecta si rapida a datelor experimentale.

Una din metodele cele mai adecvate in prelucrarea datelor experimentale si in domeniul chimiei este metoda de aproximare a functiilor denumita "a celor mai mici patrate".

Pentru a descrie efectele unor parametri independenti asupra marimii studiate, se folosesc dependente liniare de forma:

$$y = a_1 \cdot x + a_0 \quad (1)$$

Aceste dependente nu au, de regula, un continut fizic, in sensul ca nu explica mecanismul fizic cauzator. Ele sint folosite doar pentru a descrie cantitativ datele experimentale, in scopul corelarii lor sau al determinarii conditiilor in care marimea studiate are valori extreme.

Daca, pentru o functie de mai multe variabile  $x$ , dispunem de date experimentale intr-un numar oarecare,  $m$ , de puncte in

spatiul variabilelor, se pot determina coeficientii  $a_i$  ai functiei liniare, prin metoda celor mai mici patrate, punind conditia ca suma a patratelor abaterilor datelor experimentale fata de functia de aproximare sa fie minima:

$$\epsilon = \left[ \sum_{k=1}^m y_k \cdot \left( a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_{ik} \right) \right]^2, \quad (2)$$

in care  $n$  este numarul variabilelor independente.

Conform metodei mentionate, se minimizeaza functia (2). Punind conditia de minim, ca fiecare derivata partiala sa fie nula, se obtine un sistem de  $n+1$  ecuatii cu  $n+1$  necunoscute, care, printr-un artificiu de calcul se poate aduce la forma:

$$\sum_{j=1}^n B_j \cdot r_{ij} = r \cdot y_i, \quad (3)$$

in care  $B_j$  sint coeficientii de regresie standard, iar  $r_{ij}$  - coeficientii de corelatie. Rezulta astfel un sistem de  $n$  ecuatii cu  $n$  necunoscute, numit sistem de ecuatii normale standardizate:

$$\begin{aligned} B_1 + B_2 \cdot r_{12} + \dots + B_n \cdot r_{1n} &= r_{y1} \\ : \\ B_1 \cdot r_{n1} + B_2 \cdot r_{n2} + \dots + B_n &= r_{yn} \end{aligned} \quad (4)$$

prin a carui rezolvare se ajunge, indirect, la coeficientii  $a_i$ .

Se calculeaza, apoi, coeficientul de corelatie total:

$$R_{cor} = \frac{\sum_{k=1}^m (y_k - y_{calc.})^2}{\sum_{k=1}^m (y_k)^2}; \quad (5)$$

Valoarea coeficientului  $R_{cor}$  este de dorit sa fie cit mai apropiata de unitate.

In cazuri mai complexe, cind dependenta intre marimile luate in considerare este departe de cea liniara, se poate cauta o dependenta exponentiala aproximativa, analog algoritmului pentru dependanta liniara. Astfel, variabila dependenta  $y$  se inlocuieste cu expresia  $\ln(y - y_0)$ , iar variabila independenta cu expresia  $\ln(x - x_0)$ . Rezulta o ecuatie de forma:

$$\ln(y - y_0) = a_1 \cdot \ln(x - x_0) + a_0 \quad (6)$$

sau:

$$y - y_0 = (x - x_0)^{a_1} + a_0. \quad (7)$$



#### 4. SINTEZA SI PROPRIETATILE PIGMENTILOR IN SISTEMUL $\text{CoOAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$

Materii prime si auxiliare.

Consideratiile generale referitoare la procedeul de preparare a pigmentilor pe baza de cobalt, precum si caracterizarea principalelor materii prime au fost facute in capitolul 3.

In tabelul 8 se prezinta compozitia chimica a principalelor materii prime:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdCO}_3$  si  $\text{SiO}_2$ , ce participa la sinteza pigmentilor in sistemul oxidic  $\text{CoOAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  si substituenti.

Se mentioneaza ca mineralizatorii utilizati ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) au fost de provenienta "Reactivul", puritate p.a.

Parametrul  $x$ , reprezentind concentratia molara a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substituit cu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ia valori in intervalul  $0 \leq x \leq 2$ .

In cazurile  $x = 0$  si  $x = 2$  rezulta compozitii corespunzatoare spinelilor  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , respectiv  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ .

Cind  $x$  ia valori intre 0 si 2, coexistind in sistem toti cei trei oxizi:  $\text{CoO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , se creaza si posibilitatea formarii solutiilor solide  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , alaturi de spinelii mentionati,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  inclusiv spinelul ternar  $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .

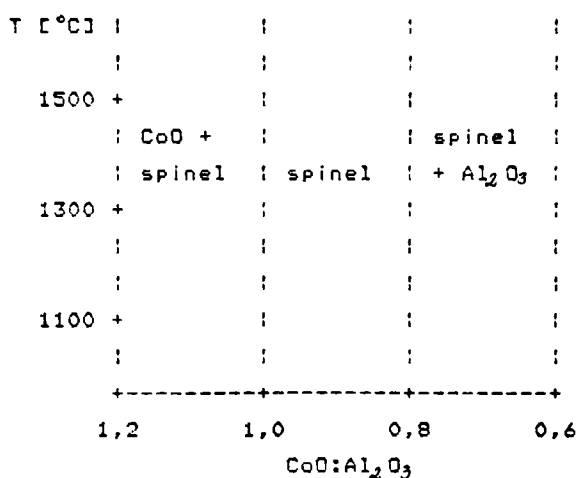
Studiul conditiilor de formare a fazelor binare, posibile in conditiile date, precum si a proprietatilor acestora, contribuie la elucidarea mecanismului de formare a compusului ternar.

Sistemul  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  este reprezentativ in domeniul culorilor albastre pe baza de cobalt.

Diagrama de faza a sistemului oxidic  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  [172] este prezentata in figura 20.

Tabelul 8. Compozitia chimica procentuala a materiilor prime

Materia prima ->	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	CdCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Compozitia chimica						
Co [%]	71,00	-	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	0,03	97,82	-	-	-	0,43
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	-	-	98,50	-	-	-
ZnO [%]	-	-	-	99,20	-	-
CdO [%]	-	-	-	-	64,30	-
SiO <sub>2</sub> [%]	0,05	0,12	-	-	-	98,10
NiO [%]	0,35	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	0,20	0,24	-	-	-	0,02
CuO [%]	0,10	-	-	-	-	-
CaO [%]	-	0,27	-	-	-	-
MgO [%]	0,01	-	-	-	-	-
PbO [%]	-	-	-	0,14	-	-
umiditate [%]	0,40	0,38	0,70	0,22	0,29	0,13
subst.solub.in apa	-	-	0,80	0,11	-	-
subst.insol.in HCl	0,11	0,30	0,28	0,07	-	-
pierderi la calcin.	-	1,42	-	-	-	0,30

Figura 20. Diagrama de faza a sistemului oxidic CoO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Literatura de specialitate [7, 14, 71, 72, 189-192] mentioneaza compozitii de saruri solubile ale celor doua metale, care, prin coprecipitare si calcinare, in limite de temperatura precizate, dupa Pascal [15] la 1200°C, se obtin anumite nuante albastre, conditionate de raportul cationilor  $Co^{2+}/Al^{3+}$ .

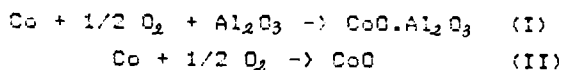
Limitele de concentratie 10-45% ale CoO, cu diferenta procentuala in  $Al_2O_3$ , conduc la culorile: "bleu de roy", "bleu celeste", "bleu de Thenard", cunoscute si utilizate pe scara larga, in diferite scopuri.

Concentratia oxidului de cobalt, pentru conservarea culorii albastre, este limitata la 45% [14].

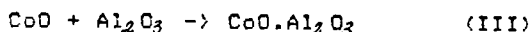
In ce priveste excesul de  $Al_2O_3$ , la un raport molar intre oxizii  $Al_2O_3$  si CoO, care depaseste unitatea, conduce la obtinerea unor pigmenti a caror stabilitate termica depaseste 1300°C.

Aukrust si Muan [193], utilizand tehnica termogravimetrica au determinat valoarea energiei libere standard -  $\Delta G_m^\circ$  - de formare a fazei spinelice, prin reactia cobaltului cu trioxidul de aluminiu, in intervalul de temperatura 1000-1350°C.

Reactiile elementare considerate sint:



Scazind ecuatia (II) din (I) rezulta:



Iar energia libera standard se calculeaza cu relatia:

$$\Delta G_m^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ = 2,3 \cdot RT \cdot \lg(P_{O_2, I} / P_{O_2, II})^{1/2}$$

Rezultatele obtinute sint prezentate in tabelul 9.

Valoarea obtinuta in acest mod pentru temperatura de 1000°C este mai negativa decit cea gasita de Schmalzried, -4,9 kcal [194]

Din cele de mai sus rezulta ca, din punct de vedere termodinamic, reactia de formare a spinelului -  $CoAl_2O_4$  - este posibila.

Tabelul 9. Energii libere standard de formare  
a fazei spinelice  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Faza	Temperatura [°C]	Energia libera standard [kcal]
$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1000	$-6,9 \pm 0,4$
	1300	$-6,3 \pm 0,4$

În cadrul prezentei lucrări am realizat sinteza pigmentului albastru, respectând raportul molar  $\text{CoO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1:1.

Parametrii tehnologici specifici sintezei, precum și studiile derivatografic, structural, spectroscopic, colorimetric etc. sunt prezentate în subcapitolele următoare.

#### Sistemul $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Trioxidul de crom are culoarea verde închis și o putere de colorare mare, asemănătoare cu a oxidului de cobalt. Prin îmbogățirea amestecului binar,  $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , în oxid de cobalt, prin piro-sinteză, se obțin pigmenți ale căror culori, de o strălucire deosebită, se nuantează treptat, de la verde la albastru închis, la un exces mare de oxid de cobalt, trecând prin albastru-verde (turchiz).

Culoarea grupării  $\text{Cr}_2\text{O}_3^{2+}$  este verde închis. În prezența ionului  $\text{Co}^{2+}$  combinația probabilă este spinelul  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , care are culoarea albastră, prezentând o stabilitate deosebit de mare.

Aceiași autori [193] au determinat energia liberă standard de formare a fazei spinelice  $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , cu exces de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pentru același interval de temperatură, 1000-1350°C, tabelul 10.

La 1000 °C, energia liberă standard,  $\Delta G_n^0$  a fazei spinelice, nu a putut fi calculată. Viteza de reacție mică, la această temperatură, nu permite atingerea echilibrului.

Sinteza și studiul pigmentului în sistemul  $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , de compoziție corespunzătoare raportului molar al reactanților, de 1:1, sunt prezentate în cele ce urmează.

Oxizii  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , având structuri izomorfe, formează o serie continuă de soluții solide [195-198], după cum rezultă din diagrama de fază, prezentată în figura 21 [172].

Tabelul 10. Energia liberă standard de formare a fazei spinelice  $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$

Faza	Temperatura [°C]	Energia liberă standard [kcal]
$\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	1000	-
	1350	$- 11,2 \pm 0,6$

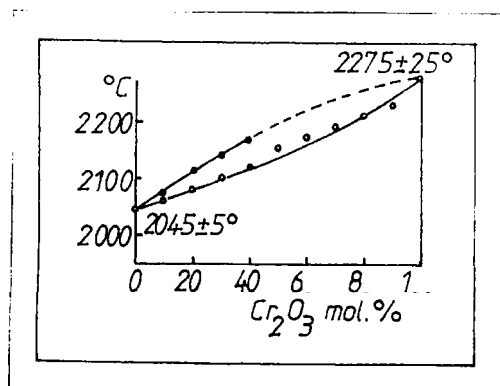


Figura 21. Diagrama de fază a sistemului  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$

Figurile 22 și 23 [172,199,200] ilustrează evoluția unor proprietăți ale sistemului studiat, pe măsura creșterii procentului de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pe seama diminuării proportionale a concentrației  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Parametrii rețelei cristaline a soluțiilor solide, specifice acestui sistem, depind liniar de concentrațiile componentelor. Schimbarea culorii de la gri spre verde intens se datorește deplasării benzilor de absorbție, în domeniul vizibil, spre lungimi de undă mai mari (efect batocrom), pe măsură adăugării unui număr tot mai mare de cationi  $\text{Cr}^{3+}$  [201].

Sistemul oxidic  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  a fost mai puțin studiat, deși pigmenții sintetizați în acest sistem au dat rezultate dintre cele mai bune, în diferite domenii de utilizare, fiind caracterizați prin proprietăți pigmentare superioare.

Dupa cum s-a mai arătat, arderea amestecului intim al pulberilor fine din oxizii componentei al acestui sistem, în intervalul de temperatură  $800\text{--}1500^\circ\text{C}$ , conduce la formarea de

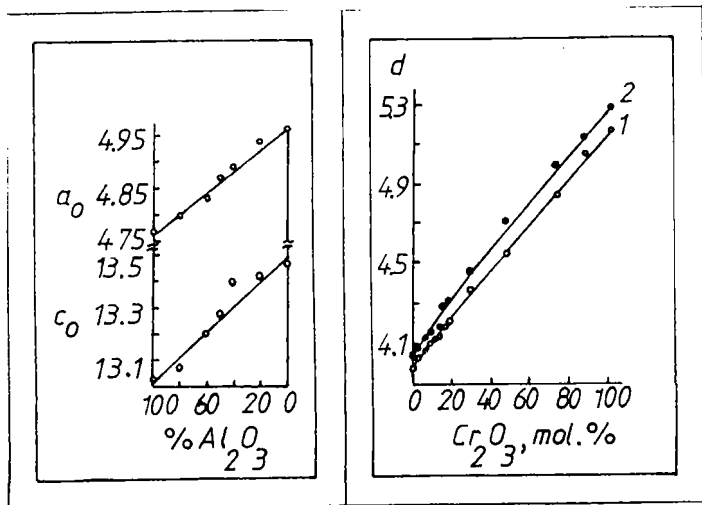


Figura 22. Parametrii de rețea ai soluției solide  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  picnometric și röntgenografic

soluții solide intens colorate în albastru, turchiz și verde, precum și de oxizi miști cu structura cristalină spinel [202].

Sinteza și studiul pigmentilor în sistemul ternar  $\text{CoO}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ , pentru  $0 < x < 1$ , cu un pas de variație de 0,1 și pentru  $x = 2$  au fost abordate în detaliu. Compozițiile preparate în aceste condiții sunt prezentate în tabelul 11 și figura 24.

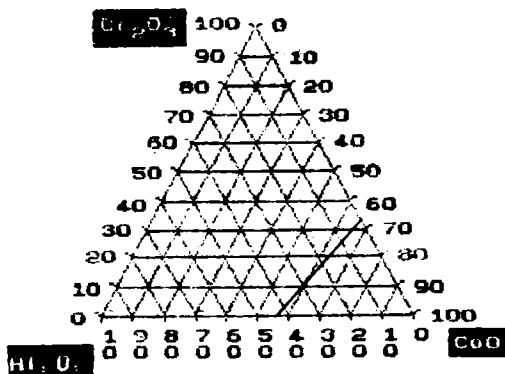


Figura 24. Triunghiul lui Gibbs

Pigmentii simbolizați 0 - 11 au fost obținuți prin pirosinteza pulberilor oxidice ale materiilor prime, conform procedurii descris în subcapitolul 3.1.

Tabelul 11. Compozitiile probelor in sistemul  $\text{CoO}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$

Nr. proba	Raport molar $\text{CoO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$	Compozitia
0	1 : 2,0 : 0,0	$\text{Co}(\text{Al}_2)\text{O}_4$
1	1 : 1,9 : 0,1	$\text{Co}(\text{Al}_{1,9}\text{Cr}_{0,1})\text{O}_4$
2	1 : 1,8 : 0,2	$\text{Co}(\text{Al}_{1,8}\text{Cr}_{0,2})\text{O}_4$
3	1 : 1,7 : 0,3	$\text{Co}(\text{Al}_{1,7}\text{Cr}_{0,3})\text{O}_4$
4	1 : 1,6 : 0,4	$\text{Co}(\text{Al}_{1,6}\text{Cr}_{0,4})\text{O}_4$
5	1 : 1,5 : 0,5	$\text{Co}(\text{Al}_{1,5}\text{Cr}_{0,5})\text{O}_4$
6	1 : 1,4 : 0,6	$\text{Co}(\text{Al}_{1,4}\text{Cr}_{0,6})\text{O}_4$
7	1 : 1,3 : 0,7	$\text{Co}(\text{Al}_{1,3}\text{Cr}_{0,7})\text{O}_4$
8	1 : 1,2 : 0,8	$\text{Co}(\text{Al}_{1,2}\text{Cr}_{0,8})\text{O}_4$
9	1 : 1,1 : 0,9	$\text{Co}(\text{Al}_{1,1}\text{Cr}_{0,9})\text{O}_4$
10	1 : 1,0 : 1,0	$\text{Co}(\text{Al}_1\text{Cr}_1)\text{O}_4$
11	1 : 0,0 : 2,0	$\text{Co}(\text{Cr}_2)\text{O}_4$

Temperatura de calcinare a fost de  $1250^\circ\text{C}$ , iar palierul la aceasta temperatura, de 90 minute.

Mineralizatorul folosit a fost clorura de sodiu in proportie de 3g la 100g amestec reactant.

#### 4.1 Studiul derivatografic

In sistemul oxidic ternar  $\text{CoO}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$  materiile prime:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  si  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , in timpul tratamentului termic interactioneaza, cu formarea unor compusi intermediari, cu stabilitate variabila, evoluind in sensul definitivatarii structurale a sortimentelor de pigmenti rezultati din compozitiile aferente.

In figurile 25-28 sint prezentate derivatogramele compozitiilor supuse studiului din sistemul  $\text{CoO}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ , pentru valorile lui  $x=0; 0,5; 1$  si  $2$ .

Natura fenomenelor, pe seama carora pot fi puse efectele termice pe curbele reprezentative ale derivatogramelor celor patru compozitii, fac posibila o grupare a lor.

In intervalul de  $20\text{-}450^\circ\text{C}$  compozitiile pentru care  $x=0$

si  $x=0,5$  (figurile 25 si 26) nu sufera transformari evidentiata de studiul termic, datorita inertiei oxizilor  $\text{CoO}$  si  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  majoritari.

Odata cu cresterea concentratiei  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , in acest interval termic in sistem apar picuri endo- si exoterme, evidentiata de curbele DTA si DTG, insotite de variatia greutatii probei, indicata de curba TG.

Astfel, la temperaturile de  $190^\circ$  si  $275^\circ\text{C}$  efectele endoterme, insotite de pierderi in greutate, de maxim  $0,93\%$ , sint atribuite eliminarii umiditatii si eventualelor impuritati volatile.

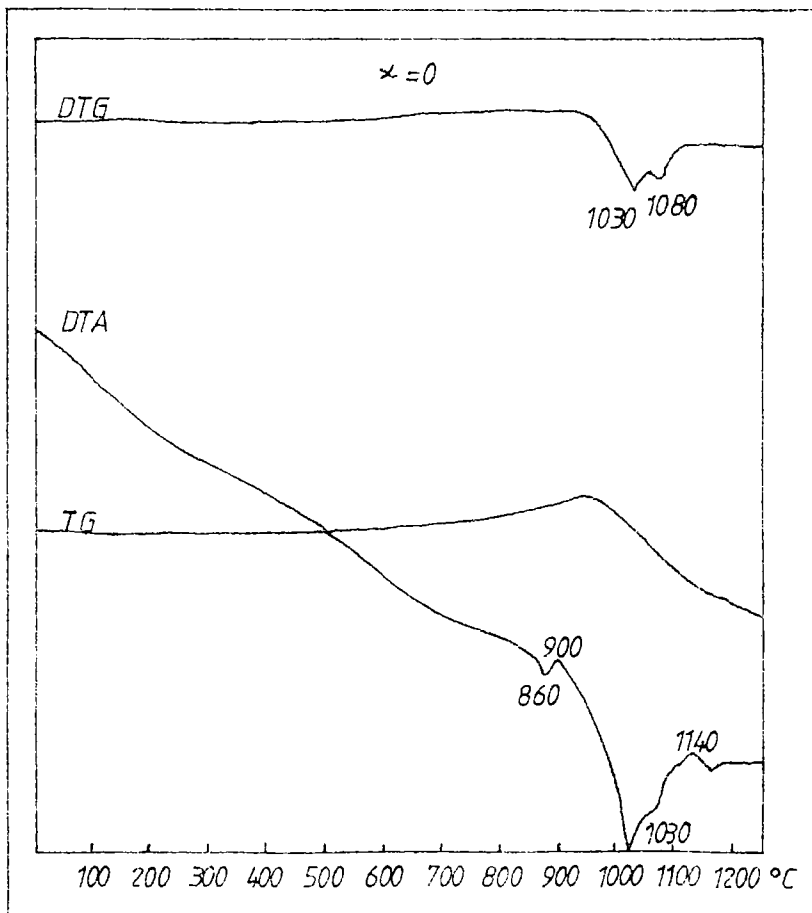


Figura 25. Derivatograma compozitiei  $\text{CoO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$



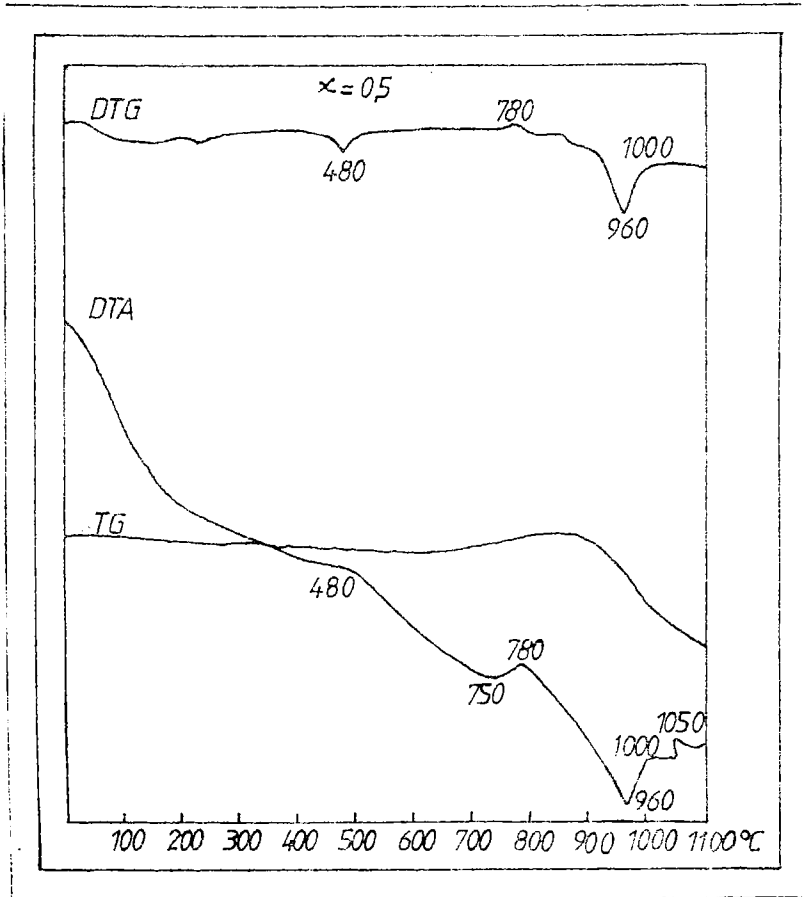


Figura 26. Derivatograma compozitiei  $\text{CoO}[\text{Al}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}]\text{O}_3$

Picul slab endoterm, marcat pe curba DTA, in intervalul 480-510°C, pentru compozitiile cu  $x = 0,5$ ,  $1$  si  $2$  (figurile 26, 27 si 28), insotit de o usoara crestere in greutate, poate fi pus pe seama absorbtiei  $O_2$  de catre  $Co_3O_4$  [203] si a unor reactii de oxidare a trioxidului de crom. Reactiile de oxidare preced formarea probabila a fazei intermediare instabile  $CoCr^V O_4$ , fenomen oglindit pe curba DTA printr-un efect exoterm, cu intensitate maxima pentru compozitia cu  $x=2$  (figura 28), insotit de o crestere in greutate de 4,6%. Aceasta presupunere este in acord cu afirmatia facuta de Tranbouze [204], potrivit careia, in intervalul 500-660°C se formeaza faza spinelica, cromit, in care

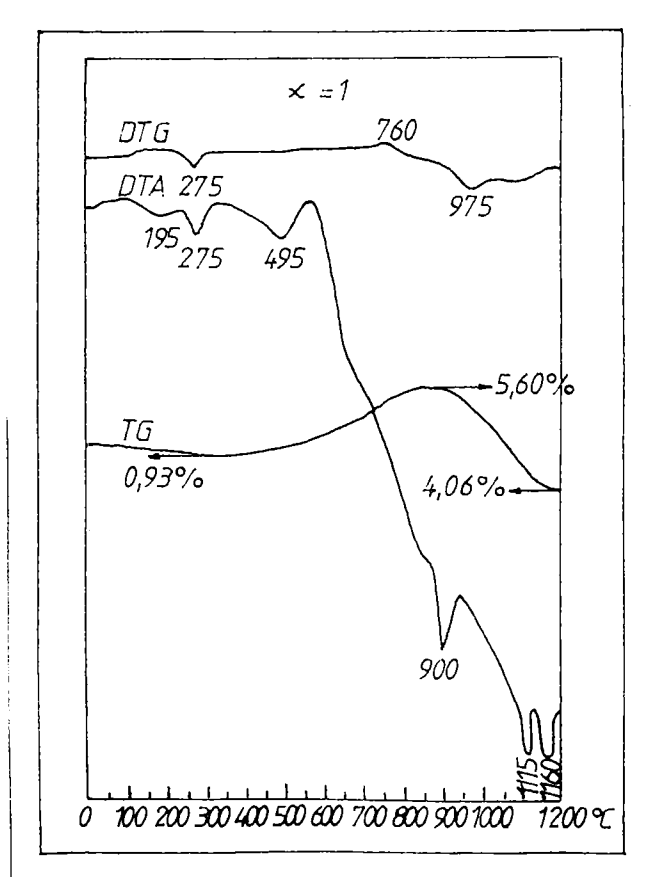


Figura 27. Derivatograma compozitiei  $Co_0AlCr_1O_3$

cromul are cifra de oxidare +6. Acest compus are o structura asemanatoare spinelului cu celula cubica deformata [112].

Fenomenele consemnate sînt esalonate in intervalul de temperatura cu limita superioara la 850 °C, in functie de compozitia analizata.

Debutul transformarilor premergatoare formarii fazei spinelice, specific fiecarui sistem in parte, poate fi considerat in jurul temperaturii de 900 °C, cind pe curbele DTA si DTG se remarca inceputul unui pic endoterm pronuntat, iar pe curba TG, o pierdere insemnata in greutate.

Efectul endoterm este rezultatul suprapunerii efectelor reactiilor simultane posibile in acest interval de temperatura, si anume:

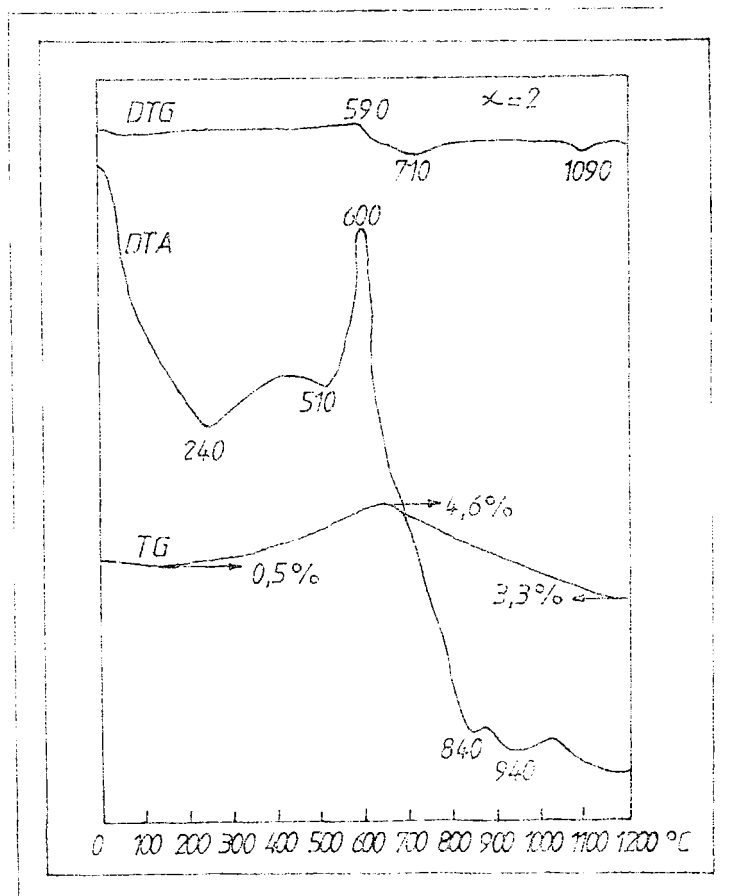


Figura 28. Derivatograma compozitiei  $\text{CoO}[\text{Cr}]_2\text{O}_3$

- reducerea  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la  $\text{CoO}$ , la  $900^\circ\text{C}$  [203] si desorbția oxigenului;

- reducerea fazei spinelice probabile  $\text{CoCr}^{\text{V}}\text{O}_4$ ;

- transformarea polimorfa  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  la  $1000^\circ\text{C}$  [85];

- formarea solutiilor solide  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ;

- formarea fazelor spinelice binare  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  si  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  [172];

- formarea fazei spinelice ternare  $\text{Co}[\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x]\text{O}_4$ .

Procesele complexe care au loc se esaloneaza pina la temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ .

Scindarea picului endoterm, pentru compozitia  $\text{Co}[\text{Al}_{40}\text{Cr}_{60}]\text{O}_3$ , figura 27, in doua maxime, situate la temperaturile de  $1115$  si  $1150^\circ\text{C}$ , diferentiaza, probabil, fenomenele fizico-chimice specifice definitivarii fazelor spinelice binare:  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  si  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , caracterizate de viteze diferite de formare, in acest interval termic [193].

Studiul cinetic al reactiilor eterogene, ce au loc in timpul incalzirii de-a lungul intervalului termic este dificil din cauza complexitatii fenomenelor si a numeroaselor variabile, ce intervin in descrierea matematica a proceselor. Din acest motiv si modelele matematice propuse sint numeroase [103, 105, 136-140].

Tratarea problemelor cinetice printr-un singur model matematic are doar o valoare informativ-comparativa.

Daca mai multe modele matematice conduc la aceleasi valori parametrilor cinetici calculati pot fi admisi ca reali [168].

In sistemele oxidice studiate, reactiile au loc in trepte, implicand concomitent formarea si descompunerea unor faze.

Wendlandt [170] afirma ca studiul cinetic al reactiilor in stare solida prin metoda termogravimetrica se poate face atit in regim izoterm, cit si neizoterm. In ambele cazuri, aplicind ecuatiile adecvate mecanismului de reactie, tinind cont de procesul limitativ de viteza, reprezentarile grafice ale logaritmului constantelor de viteza functie de inversul temperaturii vor fi linii drepte si paralele.

Procesele dinamice de transformare, ca expresie a unei sume de reactii cu efecte suprapuse, in cazuri reale nu au loc in regim izoterm.

Datele acestor procese pot fi, totusi, prelucrate, considerindu-le ca o suma de infinitati de procese izoterme [205-207]

Constanta de viteză va putea fi calculată din relațiile stabilite pentru regimul cvasi-izoterm, pentru reacțiile de formare a compusilor în faza solidă, cu viteza de reacție controlată de difuzie, tabelul 12, în care  $\alpha$  este gradul de transformare, al reacției globale, proporțional cu scăderea în greutate înregistrată pe curba TG în intervalul de temperatură considerat,  $t$  este timpul, iar  $k$  sînt constantele de viteză.

Tabelul 12. Relații de calcul în cinetica reacțiilor în regim cvasi-izoterm

Tipul relației	Tipul difuziei	Expresia relației cinetice în regim cvasi-izoterm
Jander (1)	superficială	$\alpha^2 = 2 \cdot k_{ji} \cdot t$
Jander (2)	volumică	$[1 - \sqrt[3]{(1 - \alpha)^2}]^2 = k_{jv} \cdot t$
Ginstling- Brounshtein	volumică	$1 - \frac{2}{3} \alpha - \sqrt[3]{(1 - \alpha)^2} = k_{GB} \cdot t$

Principalele transformări, menite să ducă la definitivarea structurii finale a pigmentilor studiați prin tehnica derivator-grafică, au loc în intervalul de temperatură 900-1200°C.

Debutul acestora este însoțit de o scădere în greutate a probei.

S-a reprezentat axa timpului ca fiind durata de rotație a tamburului, marcînd hîrtia înregistratoare prin linii întrerupte care să semnifice unități de timp.

Curba TG a compoziției pentru  $x = 0,5$  (figura 26), s-a reprezentat separat, în figura 29.

La momentul  $t_i$  a rămas cantitatea de substanță corespunzătoare diferenței de greutate  $x_0 - x_i$ , la momentul  $t_j$  - cantitatea  $x_0 - x_j$  etc. Gradele de transformare corespunzătoare se calculează cu:

$$\frac{x_0 - x_i}{x_0} \cdot 100; \quad \frac{x_0 - x_j}{x_0} \cdot 100 \quad \text{etc.}$$

Prin inlocuire in relatiile indicate in tabelul 12, rezulta valorile constantelor vitezelor de reactie corespunzatoare diferitelor temperaturi  $T$ , la diferitele momente  $t$  (tabelul 13).

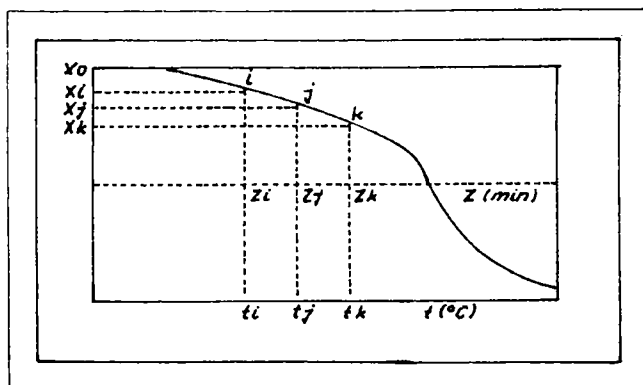


Figura 29. Variatia in greutate a probei functie de timp respectiv de temperatura

Tabelul 13. Valorile constantelor de viteza pentru trei modele

t	T [K]	$\alpha$	$K_{j1}$	$K_{j2}$	$K_{63}$
0	1128	0	-	-	-
5	1168	0,002	$4,70 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$
10	1204	0,010	$5,91 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$
15	1238	0,038	$4,82 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$
17	1253	0,054	$8,69 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-5}$
20	1272	0,065	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$2,47 \cdot 10^{-5}$	$2,44 \cdot 10^{-5}$
25	1300	0,078	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$2,87 \cdot 10^{-5}$	$2,83 \cdot 10^{-5}$
30	1326	0,092	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^{-5}$
35	1353	0,108	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$4,04 \cdot 10^{-5}$	$3,95 \cdot 10^{-5}$

Reprezentarile grafice ale functiei  $\ln k = f(1/T)$ , obtinute prin trasarea unor drepte de regresie prin punctele calculate sint diferentiate prin pante diferite pe intervale de temperatura, figura 30. Pentru prelucrare automata s-a folosit un program in limba BASIC, figura 31, executat pe un calculator TIM-S

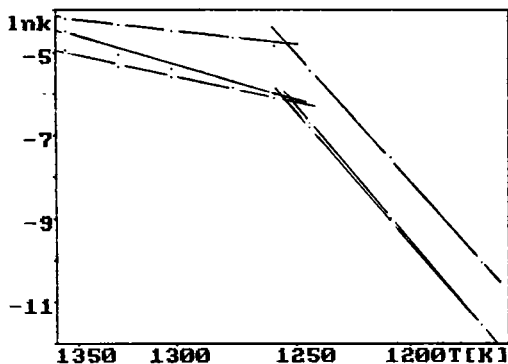


Figura 30. Graficele funcțiilor  $\ln k(1/T)$

```

1 PLOT 0,0: DRAW 255,0: DRAW 0,172: DRAW -255,0: DRAW 0,-172
5 LET m=110
10 READ t,TG,Te
20 LET alfa=TG/m
30 LET KJ1=alfa*alfa/2/t
40 LET KJ2=(1-(1-alfa)^(1/3))^2/t
50 LET KGB=(1-2/3*alfa-(1-alfa)^(2/3))/t
60 LET upT=1/Te: LET xg=(upT-.737E-3)*2E6
63 LET yg=(LN KJ1+12)*20: PLOT xg,yg
64 LET yg=(LN KJ2+12)*20: PLOT xg,yg
65 LET yg=(LN KGB+12)*20: PLOT xg,yg
66 GOTO 10
70 PRINT t*1000*upT, LN KJ1, LN KJ2, LN KGB
75 PRINT
80 GOTO 10
100 DATA 5,2,1168,10,10,1204,15,35,1238,17,50,1253,20,60,1272,25
,72,1300,30,85,1326,35,100,1353
200 INPUT x1,y1,x2,y2
205 LET x1=x1*1E-6: LET x2=x2*1E-6
210 LET amic=(y2-y1)/(x2-x1): LET b=y1-x1*amic
230 PRINT amic,bmic
240 GOTO 200

```

Figura 31. Program pentru calcule cinetice

Luind in considerare ecuatia de tip Arrhenius:

$$k = C \cdot e^{-E/RT},$$

in care:

- k este constanta de viteza;
- E - energia de activare;
- R - constanta universală a gazelor;
- T - temperatura absoluta;
- C - factor preexponential.

rezulta posibilitatea determinării grafice a energiei de activare, E, specifice celor trei mecanisme propuse, pentru fiecare interval de temperatura in parte.

Pentru intervalul termic 895-973°C energiile de activare au valorile:

$$E_{j1} = 193 \text{ kcal/mol}, E_{j2} = 200 \text{ kcal/mol} \text{ si } E_{g3} = 204 \text{ kcal/mol}.$$

In intervalul de temperatura 973-1080°C valorile energiilor de activare sînt:

$$E_{j1} = 22 \text{ kcal/mol}, E_{j2} = 50 \text{ kcal/mol} \text{ si } E_{g3} = 38 \text{ kcal/mol}.$$

In baza datelor prezentate, se apreciaza posibilitatea delimitării, cu o mai mare exactitate, a momentului inceperii unui anumit tip dominant de reactie fizico-chimica, decurgind dupa un mecanism cinetic specific, intr-un anumit interval de temperatura, cu energie de activare constanta.

Temperatura de 973°C, la care are loc schimbarea pantei dreptelor  $\ln k(1/T)$  pentru cele trei modele de studiu cinetic aplicate, reprezinta trecerea la definitivarea fazei spinelice, caracterizata de o energie de activare mult mai mica, de ordinul 50 kcal/mol, fata de cea necesara etapei precedente, de ordinul 200 kcal/mol.

Studiul cinetic efectuat pe baza datelor termogravimetrice da posibilitatea identificării mai exacte a fenomenelor complexe, care se petrec in sistemul oxidic ternar, prin precizarea limitelor de temperaturi a efectelor termoponderale, prin evaluarea vitezelor de reactie in diverse etape si prin estimarea energiei de activare specifice proceselor ce au loc.

In concluzie pot fi evidentiate citeva aspecte:

- picurile corespunzatoare transformărilor fizico-chimice similare, sufera o deplasare spre temperaturi inferioare celor mentionate in literatura, datorita efectului mineralizatorului,



NaCl, adaugat sistemului, aspect care se accentueaza pe masura aditiei  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la rindul sau cu insusiri de mineralizator;

- principalele transformari fizico-chimice, hotaritoare pentru proprietatile optice si structurale ale pigmentilor sintetizati, au loc in intervalul 900-1200°C;

- desi formarea structurii spinelice, deosebit de stabila, are loc cu degajare de caldura, efectul termic global este, totusi, endoterm, datorita fenomenelor secundare care se desfasoara simultan si ale caror efecte endoterme sint preponderente.

#### 4.2 Spectre de difractie Rx

Spectrele de difractie a razelor X, pentru pigmentii din sistemul  $\text{CoOAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{IO}_3$ , dau informatii cu privire la stadiul procesului de definitivare a structurii acestora, completind datele obtinute prin metoda derivatografica.

Intensitatea liniilor, in special, dar si aspectul general al spectrului, depind in mare masura de tehnica de preparare a probelor, de modul de inregistrare etc. Din acest motiv s-au inregistrat spectrele materiilor prime si ale pigmentilor pastrand riguros conditiile de lucru, mentionate la subcapitolul 3.3.4.

In figura 32 sint prezentate spectrele de difractie a razelor X pentru materiile prime:

- trioxidul de aluminiu, modificatia  $\mathcal{L}$ , cu principalele maxime de difractie corespunzatoare distantelor interplanare:  $d(I/I_0) = 2,07(100); 2,58(76); 3,43(42); 1,73(38)$  si  $2,36(33)$ ;

- trioxidul de crom, cu principalele linii de difractie la  $d(I/I_0) = 2,64(100); 1,66(95); 2,44(76); 3,58(50)$  si  $1,42(45)$ ;

- oxidul de cobalt,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , cu structura cubica, avind principalele maxime de difractie la  $d(I/I_0) = 2,45(100); 2,11(92); 1,49(54)$  si  $2,83(23)$ .

In aceeaasi figura, 32, sint prezentate spectrele de difractie ale pigmentilor in sistemul  $\text{CoOAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{IO}_3$  pentru valorile parametrului x: 0; 0,1; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1 si 2.

Oxidul  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , precum si pigmentii corespunzatori compozitiilor cu x= 0; 1 si 2, sint bine definiti, ca faze

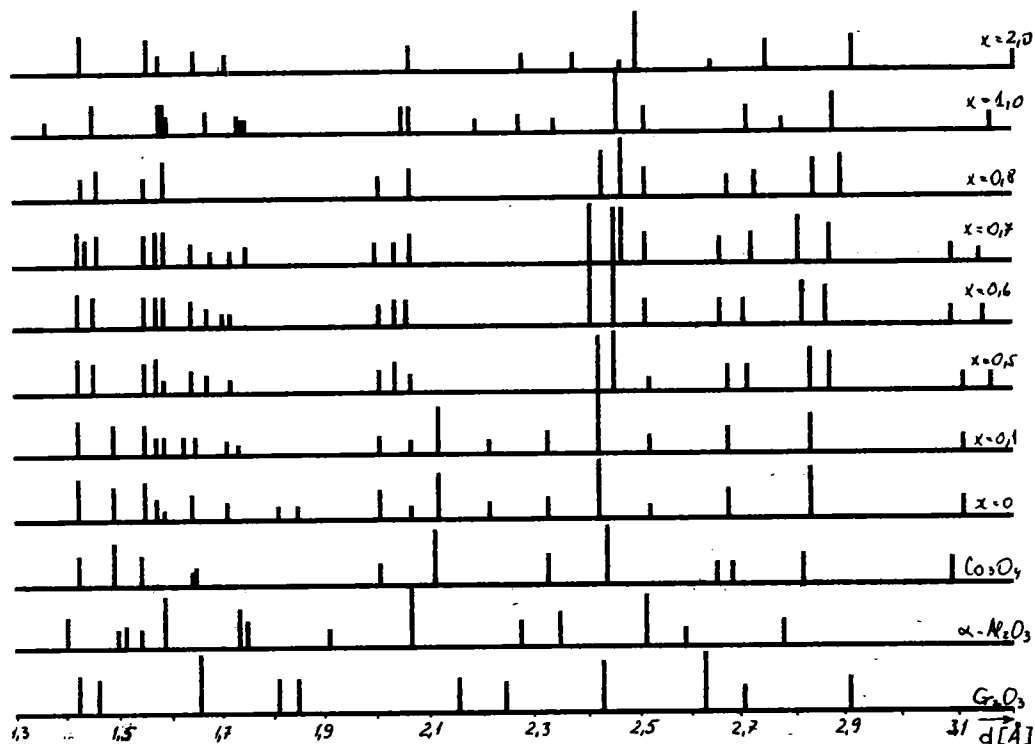


Figura 32. Spectre de difracție Rx ale pulberilor materiilor prime  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  și pigmentilor din sistemul  $\text{CoOAl}_x\text{Cr}_x\text{IO}_3$ , pentru  $x=0; 0,1; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1,0; 2,0$

spinelice, fapt oglindit în maximele de difracție înguste și de mare intensitate.

Seria pigmentilor, limitată de compozițiile:  $x=0$  și  $x=1$  se caracterizează printr-o structură heteromorfa, fazele spinelice nou formate coexistind alături de materiile prime nereactionate. Se remarcă, în cazul acestor pigmenți, o lărgire a benzilor, datorată apariției unor faze cristaline cu maxime de difracție foarte apropiate. De exemplu, liniile de difracție cu intensitate relativă maximă, 100, ale fazelor spinelice:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  și  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  se găsesc la distanțele interplanare:  $d = 2,45 \text{ \AA}$ ;  $2,43 \text{ \AA}$  și, respectiv,  $2,51 \text{ \AA}$ , cu indicii Miller asociați 311.

În spectrul pigmentului,  $\text{CoAl}_{0,5}\text{Cr}_{0,7}\text{IO}_3$  ( $x=0,7$ ), apare un

maxim extins, limitat de valorile distanțelor interplanare 2,42-2,48 Å, cu picuri aparente la  $d(I/I_0) = 2,42(100)$ ; 2,46(88) și 2,48(88). Picul de la 2,52 Å poate fi atribuit fazei spinelice  $CoCr_2O_4$ , precum și  $Cr_2O_3$  liber, ale căror maxime de difracție interfera.

Maximul de difracție corespunzător distanței 2,47 Å, cu intensitatea relativă 100, cu indicii Miller asociați 311, precum și celelalte linii mai importante:  $d(hkl) = 2,89(220)$ ; 1,67(422); 1,59(511) și 1,45(440), aparținând pigmentului pentru care  $x=1$ , sunt caracteristice structurii spinelice a fazei  $Co[AlCr]O_4$ .

Celula elementară cubică a spinelului  $Co[AlCr]O_4$  este prezentată în figura 33 [11,64,208,209]. Parametrul  $a$  este lungimea muchiei cubului format din alte opt cuburi (octanți), cu lungimea muchiei  $a/2$ . În fiecare octant, patru anioni,  $O^{2-}$ , sunt așezați în vârful unui tetraedru, pe diagonalele octanților, la  $1/4$  din lungimile lor, de la vârf spre centru.

Ionii  $O^{2-}$  formează o rețea cubică cu fețe centrate, cu parametrul rețelei  $a/2$ . Ionii  $Co^{2+}$ , coordinați tetraedric, ocupă centrul și vârfurile alternative ale octantului drept. Centrul octantului stâng nu este ocupat. Aici cationul  $Co^{3+}$  ocupă doar două poziții, situate la capetele diagonalei feței din stânga, similar cu cationii respectivi de la capetele diagonalei feței din dreapta a octantului drept.

Astfel, se repetă pozițiile cationilor  $Co^{3+}$ , la o distanță egală cu parametrul,  $a$ , al celulei elementare.

Cationii  $Cr^{3+}$  ocupă interstițiile octaedrice din octantul stâng, situați fiind în poziții similare cu cele ale anionilor  $O^{2-}$ , pe aceleși diagonale cubice ale octantului stâng, la distanța de  $1/4$  din lungimea diagonalelor, de la capatul opus.

În celula elementară întreaga, octanții identici sunt numai aceia care au o muchie comună, alternând în așezarea cationilor  $Co^{3+}$  și  $Cr^{3+}$ .

Formarea spinelului ternar are loc, printr-o reacție de substituție izomorfa, condiționată exclusiv de mărimea relativă a cationilor [85]. Deoarece raza cationului  $Cr^{3+}$  este puțin diferită de cea a  $Al^{3+}$ , limitând substituția izovalentă la un mol, structura se deformează, într-o oarecare măsură, raporturile de coordonare în rețea se păstrează, fără a se

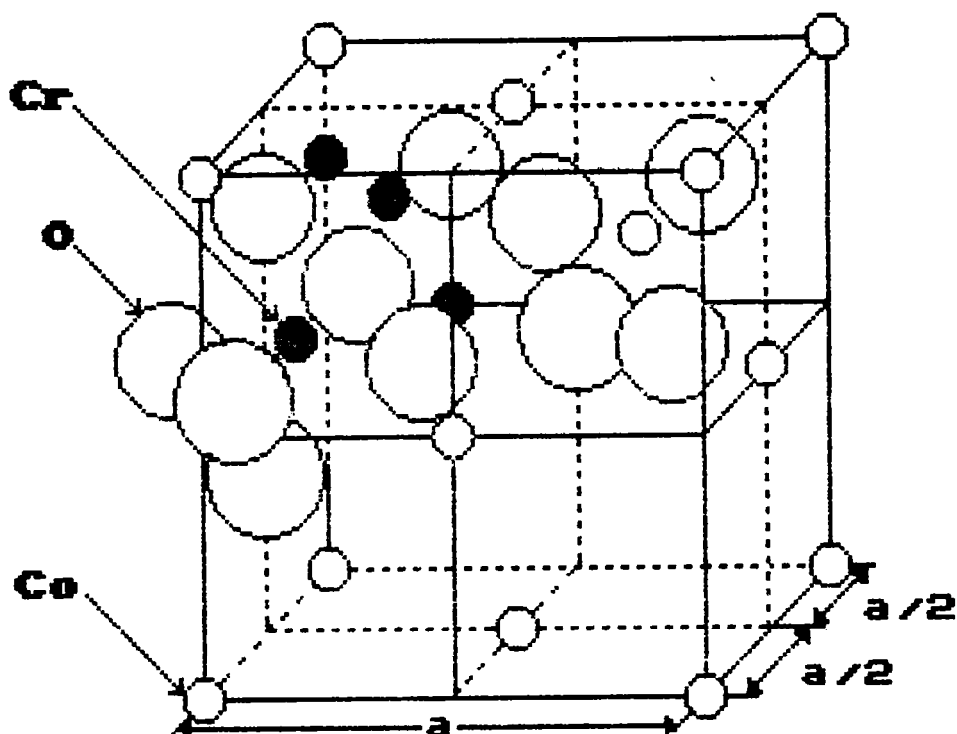


Figura 33. Celula elementara a fazei spinelice  $\text{Co}[\text{Al}_{2x}\text{Cr}_x]\text{O}_4$  pentru  $x = 1$

ajunge la o reorganizare fundamentala a rețelei spinelice. Astfel, substitutia  $\text{Al}^{3+}$  cu  $\text{Cr}^{3+}$  în pigmentii din sistemul  $\text{Co}[\text{Al}_{2x}\text{Cr}_x]\text{O}_4$  este definita ca homeotipa [85]. Poliedrii fazelor nou formate, desi identici, apartin unor grupe spatiale diferite, ca urmare a ocuparii nodurilor rețelei cu specii diferite.

Din studiul efectuat se desprind citeva considerente.

Materiile prime nereactionate coexista, alaturi de fazele cristaline nou formate, în proportii variabile. Daca oxizii  $\text{Al}_2\text{O}_3$  si  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pot fi dizolvati în faza spinelica,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  este nemiscibil în aceste conditii [210].

Pigmentii studiati, în cele mai multe cazuri, reprezinta compusi cu o structura heteromofa, solutii solide ale fazelor spinelice concretizate prin maxime de difractie mult extinse.

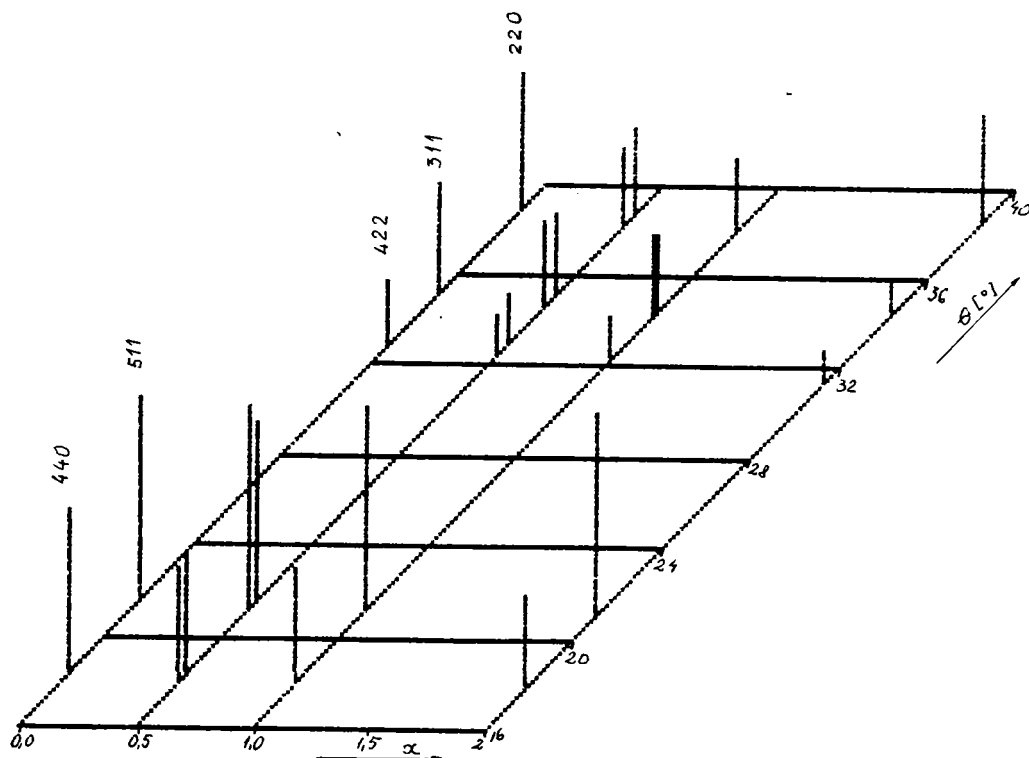
Comparind alura spectrelor pigmentilor, în care cationii  $\text{Cr}^{3+}$

substituie parțial  $Al^{3+}$ , cu cea a spectrului fazei  $CoAl_2O_4$ , se remarcă unele particularități, ilustrate în figura 34, printr-o reprezentare tridimensională a intensității relative a principalelor maxime de difracție caracteristice structurii spinelice, funcție de unghiul de difracție,  $\theta$ , și parametrul compozițional,  $x$ :

- scăderea intensității liniilor de difracție, proporțional cu creșterea concentrației ionilor  $Cr^{3+}$ ;

- deplasarea liniilor de difracție ale fazelor spinelice substituie, spre distanțe interplanare mai mari, ceea ce denotă creșterea taliei celulei elementare.

Evoluția valorilor parametrului celulei elementare,  $a$ , a fazelor spinelice  $Co(Al_{2-x}Cr_x)_3O_4$  calculate pentru  $0 < x < 1$ , este prezentată în figura 35.



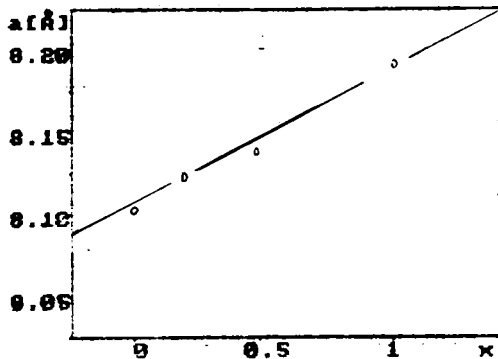


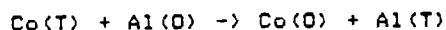
Figura 35. Valoarea parametrului celulei elementare spinelice functie de concentratia substituentului  $\text{Cr}^{3+}$

Rezultatele sînt in acord cu cele teoretice, prevazute de legea lui Vegard, conform careia volumul celulei elementare este functie liniara de compozitie.

Dimensiunile celulelor elementare date in literatura pentru compusii spinelici  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  si  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  sînt 8,09 Å; 8,09 Å si respectiv 8,34 Å [211].

Din datele spectrale se desprind argumente favorabile existentei fazei spinelice normale, ordonate, data fiind preferinta deosebita a cationului  $\text{Cr}^{3+}$  pentru coordinarea octaedrica.

Dupa Michel Vannier [212], gradul de inversiune,  $i$ , al unui spinel poate fi calculat functie de entalpia libera. Pentru spinelul  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  se poate reprezenta echilibrul interstitiilor octaedrice si tetraedrice printr-o ecuatie de forma:



unde:

$\text{Co}(T)$ ,  $\text{Al}(T)$  reprezinta cationii  $\text{Co}^{2+}$  si  $\text{Al}^{3+}$  in interstitiile tetraedrice;

Co(O), Al(O) - cationii  $Co^{2+}$  si  $Al^{3+}$  in interstitii octaedrice.

Notind  $i = [Al(T)]$ , deci  $[Co(T)] = 1 - i$ , rezulta:

$$[Al(O)] = (2-i)/2 ; [Co(O)] = i/2 .$$

Aplicind legea actiunii maselor si asimilind activitatea cu concentratia, se obtine:

$$(2-i) \cdot (1-i)/i = \exp[\Delta G/(RT)] ,$$

unde  $\Delta G$  este variatia entalpiei libere corespunzind reactiei, deci:

$$i = \frac{4}{3 + \sqrt{1 + 8 \cdot \exp[\Delta G/(RT)]}}$$

Inlocuind valorile numerice corespunzatoare, rezulta concentratii foarte mici ale ionilor trivalenti in pozitiile tetraedrice, deci si un grad de inversiune foarte apropiat de zero.

Chiar daca in prima faza a reactiei de substitutie cationii  $Cr^{3+}$  ocupa statistic interstitiile retelei, creind un oarecare dezechilibru prin formare de goluri, diferenta intre sarcinile cationilor, precum si tendinta golurilor de a se ordona, duc, in final, la posibile suprastructuri cu vacante ordonate [96,110,213,214].

Aceste fenomene sint strins legate de temperatura. Se poate defini, in cele mai multe cazuri, un punct de tranzitie, peste care defectele se inmultesc, pentru ca sub aceasta limita compusii sa fie ordonati.

Din literatura rezulta ca, din cele peste 22 elemente capabile sa formeze structuri spinelice, putine sint deviate de la structura ideala [96].

Indexarea spectrelor de difractie, calculul parametrilor celulei elementare pe baza datelor spectrale, precum si reprezentarea grafica a spectrelor s-a realizat cu ajutorul unor programe in limbaj BASIC (figura 36) executate pe un calculator TIM-S.

```

10 INPUT n
20 DIM m(n): DIM t(n): DIM s(n): DIM r(n)
30 FOR i=1 TO n
35 INPUT t(i):LET t(i)=t(i)*PI/180
40 LET s(i)=(SIN t(i))*(SIN t(i)): LET r(i)=s(i)/s(1)
50 NEXT i
60 FOR y=0 TO 30
65 FOR i=1 TO n
70 LET rap0=r(i)*y: LET rap=INT (rap0+.5): LET m(i)=rap
80 INVERSE 0: IF ABS ((rap0-rap))>.02 THEN INVERSE 1
90 PRINT rap;" ";rap0
100 PRINT
110 NEXT i
120 PRINT : PRINT "mai departe?"
125 LET i$=INKEY$: IF i$="" THEN GO TO 125
126 IF i$="n" THEN GO TO 300
130 NEXT y
200 INPUT "theta,radical";teta,rad
210 PRINT "a=";1.785/2/SIN (teta*PI/180)*SQR rad
220 GO TO 200
300 FOR j=1 TO n: PRINT "a=" ;1.785/2/SIN t(j)*SQR m(j):NEXT j

```

Figura 36. Program pentru calculul parametrilor structurali

#### 4.3 Analiza spectrala in vizibil si infrarosu

Cercetarea spectrelor, obtinute prin mijloacele mentionate (subcapitolul 3.3.5), ca rezultat al interactiunii radiatiei electromagnetice cu pigmentii anorganici, ne furnizeaza date cu privire la structura si proprietatile cromatice ale acestora.

In domeniul vizibil, pigmentii anorganici sub forma de pulberi, se comporta ca si corpuri opace, care nu pot fi analizate prin metodele clasice ale spectrofotometriei de transmise.

Pentru studiul pigmentilor din sistemul  $\text{CoO}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)_3\text{O}_3$ , s-a facut apel la metoda spectrofotometrica de reflexie difuza [168]. Interactiunea radiatiei luminoase cu suprafata neregulata a probei nu este una simpla, de oglindire. Radiatia patrunde in



interiorul substantei, la o anumita adancime, unde, prin reflexii si absorbtii multiple, pe fetele diferitelor particule constitutive, este dirijata spre exterior in mod difuz.

Spectrele vor fi expresia insumarii radiatiilor difuze, rezultate in urma procesului de absorbtie selectiva a luminii la incidenta cu suprafata colorata. Astfel, dupa cum s-a aratat in subcapitolul 2.3 tabelul 5, corpul apare colorat in culoarea complementara celei absorbite.

In figura 37 sint prezentate spectrele de reflexie ale pigmentilor din sistemul  $\text{CoO}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$  pentru care  $x=0$  si  $x=1$ .

Domeniul de absorbtie maxima a pigmentului cu  $x=0$  se situeaza la lungimi de unda de 580-640 nm (galben-portocaliu), avind culoarea albastra.

Pentru pigmentul cu  $x=1$ , domeniul maximului absorbtiei se situeaza la 578-658 nm, deplasat spre lungimi de unda mai mari (portocaliu-rosu), printr-un efect batocrom, concretizat in nuanțarea in verde a pigmentului.

Spectrele IR ale materiilor prime sint prezentate in figura 38 a, b, c. Aparitia maximelor de absorbtie la numerele de unda corespunzatoare celor indicate in literatura, constituie un argument in favoarea puritatii si structurii presupuse ale acestora [176].

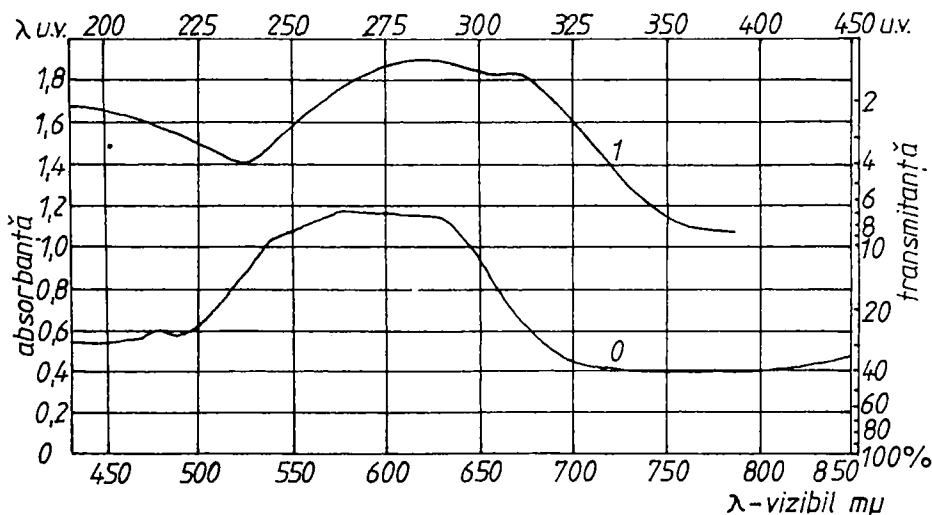


Figura 37. Spectre de reflexie in domeniul vizibil pentru pigmenti in sistemul  $\text{CoO}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$   
 0 -  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ( $x=0$ ); 1 -  $\text{Co}(\text{Al}_{10}\text{Cr}_{10})\text{O}_4$  ( $x=1$ )

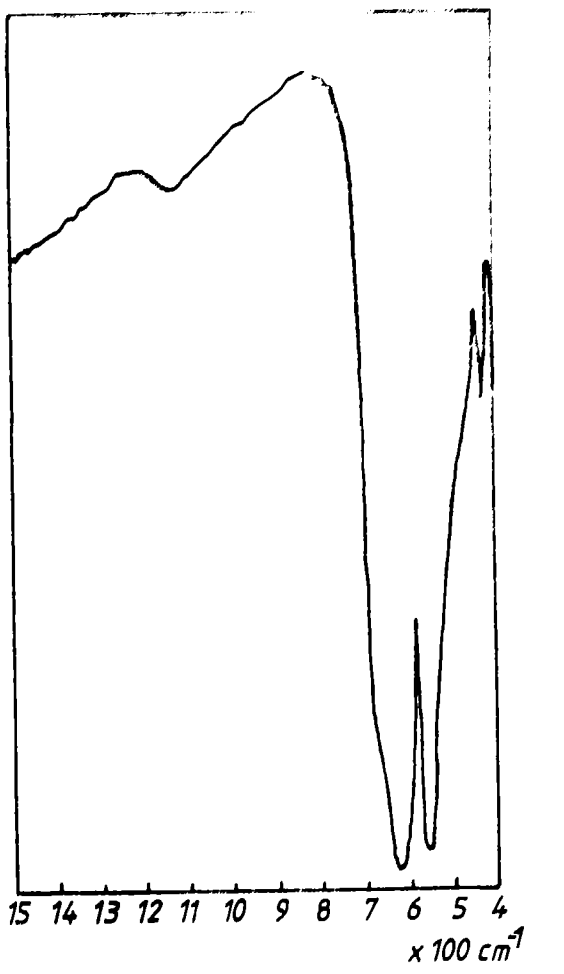


Figura 38a.

Spectrul IR al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Spectrul IR al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , figura 38a, arată ca benzile de absorbție situate la numerele de undă 410 și  $440\text{ cm}^{-1}$  sunt reduse în intensitate. Maximele care apar la  $570$  și  $640\text{ cm}^{-1}$  sunt foarte bine conturate, relativ intense, comparativ cu cele ale  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figura 38b).

Spectrul IR al compusului  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , figura 38c, cu structura de spinel normal, în care pozițiile tetraedrice sunt ocupate de ioni  $\text{Co}^{2+}$ , iar cele octaedrice de  $\text{Co}^{3+}$ , prezintă două maxime bine definite, la numerele de undă  $660$  și  $566\text{ cm}^{-1}$ , în acord cu datele din literatura [176].

Interpretarea spectrului se face prin corelarea acestuia

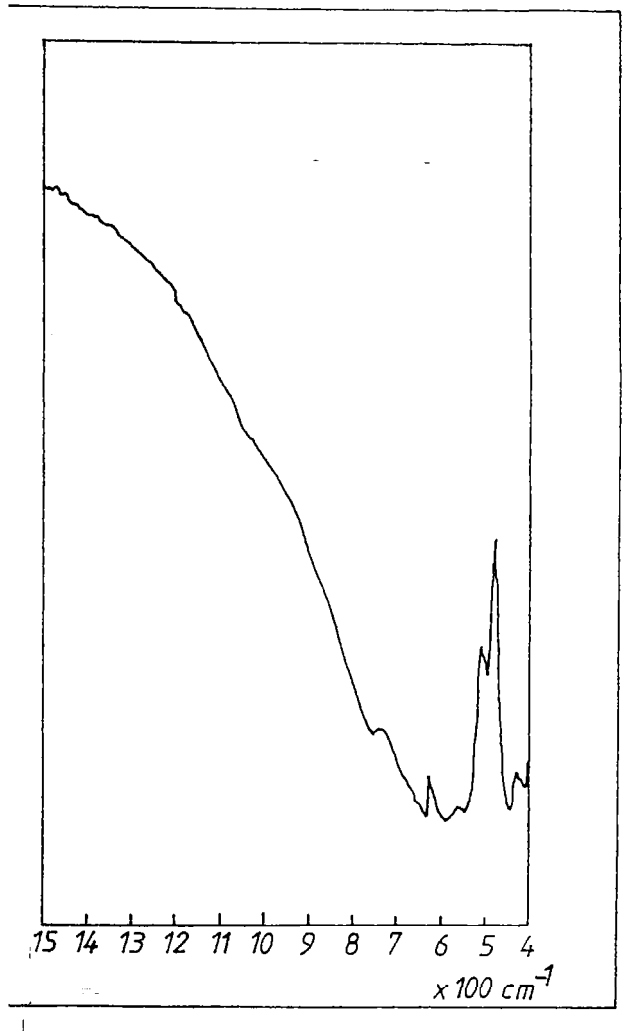


Figura 38b.

Spectrul IR al  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

cu parametrul scindării în câmp cristalin,  $\Delta q$ , a orbitalilor  $d$  parțial ocupați.

Parametrul  $\Delta q$  are valoare invers proporțională cu  $R^5$  ( $R$  = distanța anion-cation) [92]. Dacă această distanță crește, interacțiunea metal-oxigen este mai slabă, rezultând o deplasare a benzilor de absorbție spre lungimi de undă mai mari. Micșorarea distanței  $R$  are un efect invers.

Pentru un ion dat, benzile reprezentative ale configurației tetraedrice sînt mult mai intense, decît cele ale configurației octaedrice. Rezultă ca benzile compusului  $Co^{II}Co^{III}_2O_4$  pot fi atribuite cationului  $Co^{2+}$ , cu configurația electronică  $d^7$ , tetracoordinat

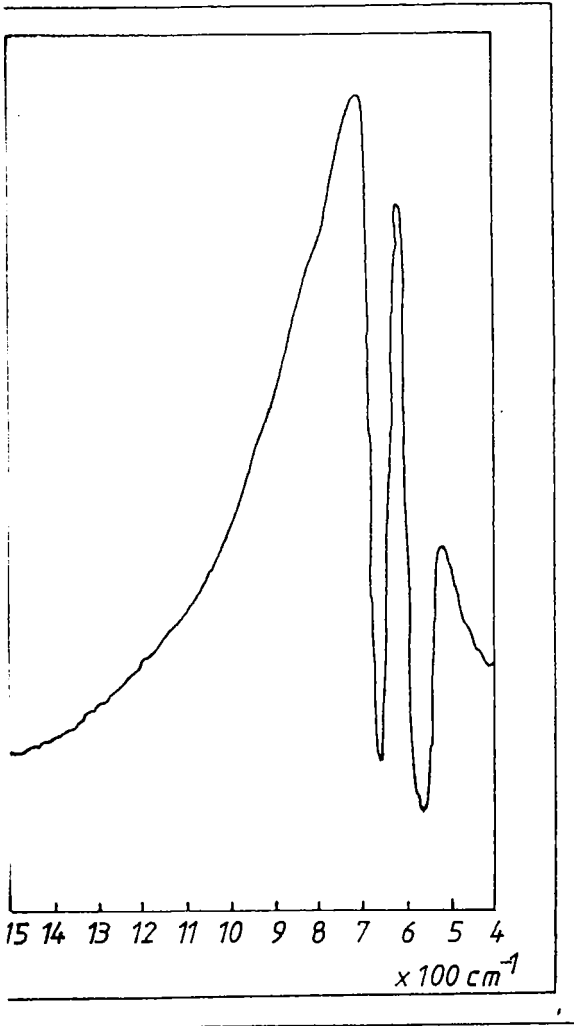


Figura 38c.

Spectrul IR al  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 

În cazul pigmentului  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ( $x=0$ ), figura 39, intrucit configurația electronică a  $\text{Al}^{3+}$ , cu subnivelul d complet gol, nu va fi afectată de câmpul cristalin, benzile de absorbție corespunzătoare numerelor de undă  $675$  și  $550 \text{ cm}^{-1}$  se vor datoră, în exclusivitate, cationului  $\text{Co}^{2+}$ , aflat în poziții tetraedrice. Poziția benzilor, puțin modificată, se explică prin schimbarea speciei cationilor trivalenti care ocupă nodurile vecine ale rețelei spinelice.

Pe măsura creșterii proporției de cationi  $\text{Al}^{3+}$  substituiți cu  $\text{Cr}^{3+}$ , alura spectrului (numărul și poziția benzilor) nu se schimbă prea mult, pentru domeniul de valori  $0,1 < x < 0,6$ .

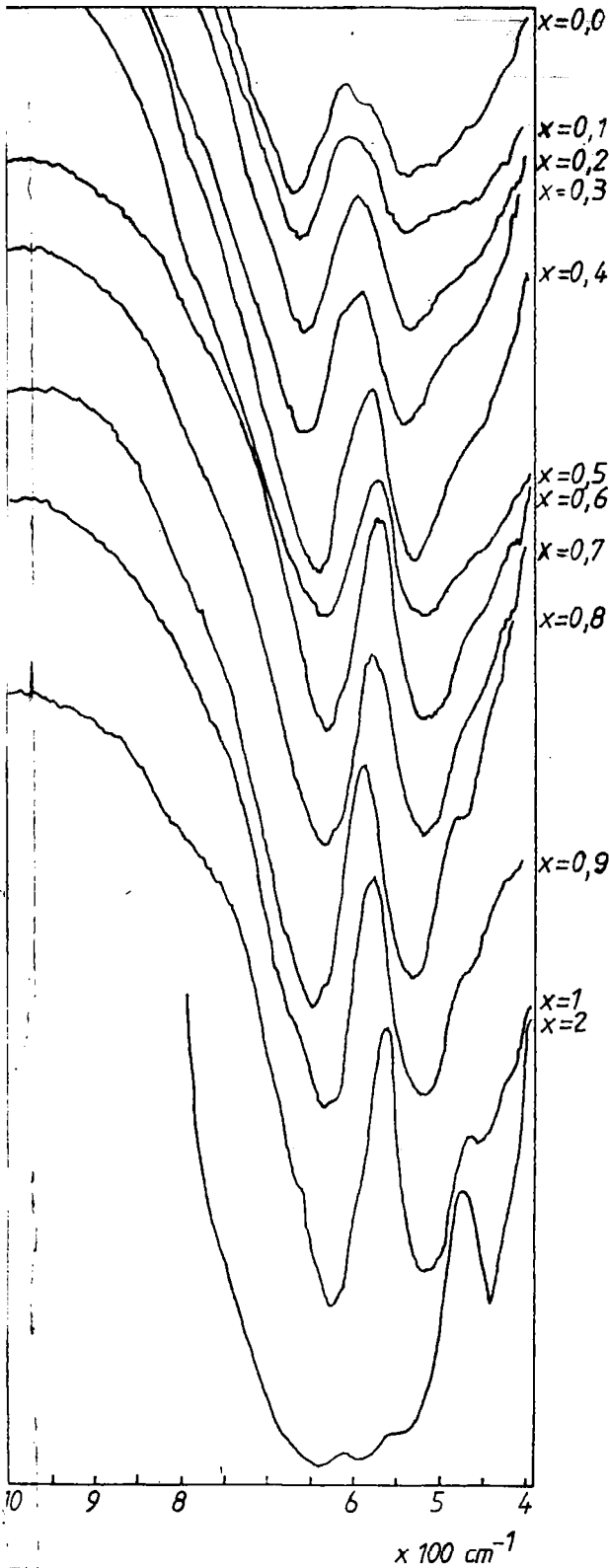
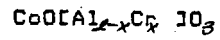


Figura 39.

Spectre IR ale pigmentilor  
din sistemul oxidic



Cationul  $Cr^{3+}$  cu configurația electronică  $d^3$ , are o energie de stabilizare deosebit de mare, în câmp octaedric, cu valoarea  $12 \Delta_0$ , față de  $8 \Delta_0$  corespunzătoare configurației tetraedrice. Astfel, benzile datorate  $Cr^{3+}$  coordonat octaedric, în fazele spinelice din sistemul  $CoO(Al_{1-x}Cr_x)_2O_4$  vor fi deplasate spre domeniul vizibil al spectrului.

Pentru  $x=0,8$ , la  $440 \text{ cm}^{-1}$  apare un umar al benzii de absorbție, care se accentuează la  $x=1,0$  și are intensitate maximă la  $x=2$  ( $CoCr_2O_4$ ) și se datorează prezentei  $Cr_2O_3$  liber.

Interferența maximelor de absorbție ale  $Co^{2+}$  tetraedric, din spinelul amintit, cu cele ale  $Cr_2O_3$  liber, conduce la obținerea unui maxim extins în domeniul numerelor de undă  $680-570 \text{ cm}^{-1}$ .

Prezența  $Cr_2O_3$  în sistem, la valori mari ale lui  $x$ , este dovedită și de rezultatele studiului de difracție a razelor X efectuat pentru pigmentii respectivi.

#### 4.4 Culoarea pigmentilor

Culoarea, acest fenomen complex, atribuit al majorității compunilor materiale din lumea inconjurătoare, ce conferă calități practice și artistice, reprezintă, deseori, un criteriu major de apreciere a acestora.

Importanța pigmentilor anorganici rezidă în însușirea lor de a-și transfera proprietățile cromatice compunilor materiale, prin efecte complexe, cu sau fără conservarea nuanței inițiale. Evaluarea cantitativă a acestei caracteristici - culoarea - corespunde unei necesități obiective.

Spectroscopia în vizibil reprezintă o tehnică de investigație cu rezultate de ordin general, calitativ, privind aprecierea domeniului de absorbție, respectiv reflexie, caracteristic culorii substanței studiate. Din analiza curbelor spectrale  $K = f(\lambda)$ , unde  $K$  este coeficientul de absorbție, iar  $\lambda$  - lungimea de undă, se pot desprinde și unele informații cantitative [79].

Colorimetria tricromatică, bazată pe principiul conform căruia unei culori îi corespund diferite compoziții spectrale ale radiațiilor din domeniul vizibil, dar unei compoziții date a unei radiații îi corespunde o anumită culoare, permite

caracterizarea numerica a senzatiei de culoare.

Descrierea sumara a metodei in ceea ce priveste maniera de masurare, stabilirea algoritmilor de calcul automat al caracteristicilor colorimetrice tricromatice, terminologia si notiunile fundamentate prin STAS, au fost prezentate in subcapitolul 3.3.9 si figura 40.

```

10 PRINT "INTRODU X,Y,Z":INPUT X,Y,Z
20 LET X1=X+Y+Z:LET Y1=Y/X1:LET Z1=Z/X1:LET X1=X/X1
30 PRINT "x=";X1,"y=";Y1,"z=";Z1
40 LET X9=.31006:LET Y9=.31616:LET T=(Y1-Y9)/(X1-X9)
50 IF T > 1 THEN LET T=1/T: PRINT "1/T=";T:GOTO 70
60 PRINT "T=";T
70 GOSUB 500: LET X3=X1-X9: LET Y3=Y1-Y9
80 IF X3 > Y3 THEN GOTO 100
90 LET P=Y3/(Y2-Y9)*Y2/Y1: GOTO 110
100 LET P=X3/(X2-X9)*Y2/Y1
110 PRINT "PURITATEA=";100*P;"%"
120 LET L=SQR(Y):LET A=17.5*(1.02*X-Y)/L:PRINT "a=";A
130 LET B=7*(Y-.847*Z)/L:PRINT "b=";B
140 LET L=10*L:PRINT "L=";L:LET DL=L-91.9:PRINT"DL=";DL
150 LET DA=A+.9:PRINT"Da=";DA:LET DB=B-.6:PRINT"D b=";DB
160 LET DE=SQR(DL^2+DA^2+DB^2):PRINT "DE=";DE
180 LET DC=SQR(DA^2+DB^2):PRINT "DC=";DC: GOTO 10
500 PRINT "INTRODU LMIC, TMIC, TMARE":INPUT L1, T1, T2
510 LET LD=L1+(T-T1)/(T2-T1):PRINT"L.DOMIN.=";LD
520 PRINT "INTRODU LJ,XJ,YJ,LS,XS,YS":INPUT L2,X2,L3,X3,Y3
530 LET XD=X2+(LD-L2)*(X3-X2)/(L3-L2)
540 LET YD=Y2+(LD-L2)*(Y3-Y2)/(L3-L2)
550 PRINT "X DOMIN.=";XD,"Y DOMIN=";YD
560 RETURN

```

Figura 40. Program de calcul al caracteristicilor colorimetrice

In tabelul 14 sint prezentate caracteristicile tricromatice CIE, iar in tabelul 15 - atributele culorii, exprimate in scala Hunter-Lab, pentru pigmenti sintetizati in sistemul oxidic  $CoO[Al_{2-x}Cr_x]O_3$ , cind x ia valori intre 0 si 1 inclusiv.

Tabelul 14. Caracteristicile colorimetrice tricromatice ale pigmentilor in sistemul  $CoO[Al_{2-x}Cr_x]O_3$

Simbol proba (10x)	Componente tricromatice			Coordonate tricromatice		Lung.undal dominanta $\lambda_d$ [nm]
	X	Y	Z	x	y	
0	3,35	4,55	8,20	0,2081	0,2826	487,4
1	3,20	4,30	7,90	0,2078	0,2792	486,9
2	3,30	4,60	7,70	0,2115	0,2949	488,9
3	3,40	4,90	7,40	0,2116	0,3121	491,4
4	3,10	4,40	7,10	0,2113	0,3014	490,1
5	2,25	3,30	6,10	0,1905	0,2857	488,4
6	2,40	3,50	6,60	0,1920	0,2800	487,7
7	4,85	6,20	13,50	0,1976	0,2525	484,1
8	7,10	8,85	22,30	0,1856	0,2314	482,3
9	5,50	7,20	17,90	0,1797	0,2353	483,2
10	5,40	7,50	17,70	0,1765	0,2451	484,5

Tabelul 15. Atributele culorii in scala Hunter pentru pigmentii din sistemul  $CoO[Al_{2-x}Cr_x]O_3$

Simbol	a	b	L	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta L$	$\Delta C$	$\Delta E$
0	-9,3	-7,85	21,33	-8,40	-8,45	-70,57	11,91	71,57
1	-8,74	-8,06	20,74	-7,84	-8,66	-71,16	11,69	72,12
2	-10,07	-6,26	21,45	-9,17	-6,86	-70,45	11,45	71,38
3	-11,32	-4,32	22,14	-10,42	-4,92	-69,76	11,52	70,71
4	-10,33	-5,38	20,98	-9,43	-5,98	-70,92	11,16	71,80
5	-9,68	-7,19	18,17	-8,78	-7,79	-73,73	11,74	74,66
6	-9,84	-7,81	18,71	-8,94	-8,41	-73,19	12,28	74,21
7	-8,81	-14,70	29,90	-7,91	-15,30	-67,00	17,23	69,18
8	-9,46	-23,60	29,75	-8,56	-24,20	-62,15	25,67	67,24
9	-10,37	-20,76	26,83	-9,47	-21,36	-65,07	23,36	69,13
10	-12,73	-19,14	27,39	-11,83	-19,74	-64,51	23,01	68,49



Valorile coordonatelor tricromatice, situate in intervalele:  $0,1765 < x < 0,2166$  si  $0,2314 < y < 0,3121$ , precum si ale lungimilor de unda dominanta - - fixeaza locul nuanțelor pigmentilor respectivi in domeniul verde-albastru al diagramei cromaticitatii, figura 41.

Diferenta de cromaticitate,  $\Delta C$ , se mentine in jurul valorii 12 pentru  $x < 0,6$  moli. La  $x = 0,8$  moli, valoarea sa se dubleaza, ramaind aproximativ constanta.

Diferenta totala de culoare -  $\Delta E$  - inregistreaza un maxim pentru  $0,5 < x < 0,6$ , in exteriorul acestui interval mentinandu-se aproximativ in jurul valorii 71 pentru  $x < 0,4$  si 68 pentru  $x > 0,7$ .

Calitativ, se remarca accentuarea nuanțarii in verde (-a) cu cresterea valorii parametrului  $x$  pina la 0,3, dupa care se mentine aproximativ constanta, oscilind cu amplitudini relativ reduse.

Continutul in nuanța albastră (-b) scade mult cu cresterea lui  $x$  pina la 0,3 moli, inregistrind, peste aceasta limita, o crestere neliniara cind  $x$  tinde la 1.

Valorile unitatilor de culoare  $a$  si  $b$ , din scala Hunter, exprima cantitativ, deosebit de sugestiv, variatia nuanței pigmentilor din seria studiata, fapt ce justifica alegerea acestora ca marimi caracteristice pentru a fi corelate cu parametrul  $x$ . In acest scop s-a realizat reprezentarea grafica a marimilor  $a = f(x)$  si  $b = f(x)$ , figura 42, respectiv figura 43.

Curbele experimentale obtinute s-au aproximat, pe subdomenii, prin functii liniare de forma:

$$y = m \cdot x + n$$

sau de tip exponential, de forma:

$$y - y_0 = (x - x_0)^p \exp(q)$$

Coefficientii  $m$  si  $n$ , precum si exponentii  $p$  si  $q$  s-au determinat prin metoda celor mai mici patrate.

In tabelul 16 sint prezentate functiile de aproximare a curbelor experimentale, pe subdomenii de valori ale parametrului  $x$ , considerat variabila independenta. Se remarca, in primul rind, faptul ca functiile calculate descriu suficient de fidel distributia punctelor experimentale, coeficientul de corelare  $R_{cor}$  fiind mai mare decit 0,997.

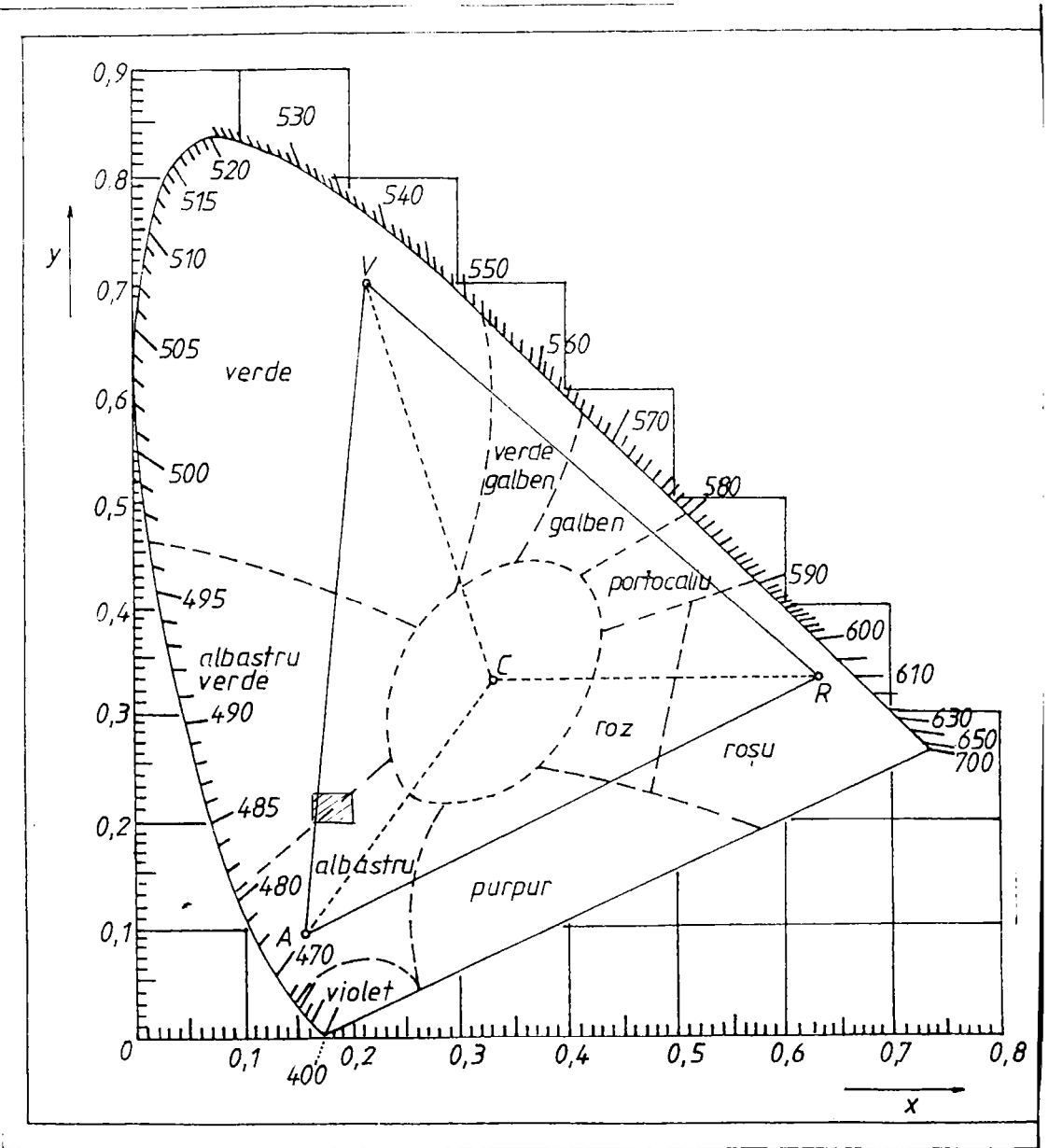


Figura 41. Pozițiile pigmentilor sintetizati in diagrama cromaticitatii

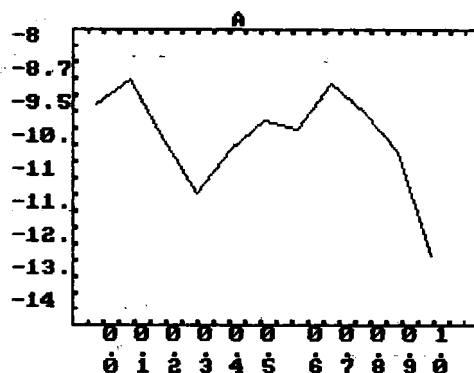


Figura 42. Dependenta unității de culoare "a" de compoziție

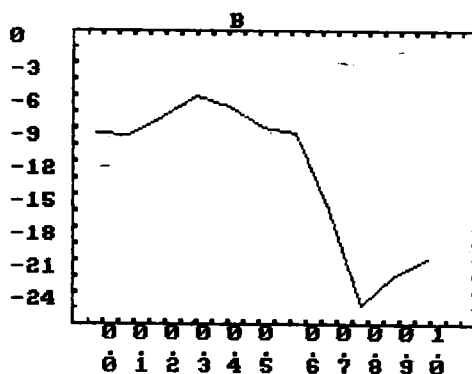


Figura 43. Dependenta unității de culoare "b" de compoziție

Numărul mare de funcții de aproximare în domeniul  $0 < x < 1$ , evidențiază discontinuitatea fenomenelor fizico-chimice care au loc pe parcursul sintezei pigmentilor în sistemul studiat.

Valoarea practică a corelării rezidă în crearea posibilității de predicție a nuanței pigmentilor sintetizați în limitele sistemului oxidic  $\text{CoO}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ .

Datorită interesului pe care-l prezintă pentru diferite domenii de utilizare, în cadrul tezei au fost sintetizați și studiați pigmentii în sistemul  $\text{CoO}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ , folosind un exces de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de pînă la 2,5 moli, la diferite rapoarte molare ale oxizilor cromofori.

Condițiile de sinteză au fost cele indicate la începutul

Tabelul 16. Funcțiile de corelare ale unitatilor de culoare  
 $a = f(x)$  și  $b = f(x)$  pentru pigmentii aparținind  
sistemului  $CoO(Al_{2-x}Cr_x)O_3$

Domeniul (x Emoli)	Funcțiile de corelare	Coefficientul de corelare
0,0-0,1	$a = -9,3000 + 5,6 \cdot x$	1,0000
0,1-0,3	$a = -7,4633 - 12,9 \cdot x$	0,9998
0,3-0,6	$a = -20,6642 \cdot (10,54 - x)^{1,7216} - 9,60$	0,9997
0,6-0,8	$a = -40,9920 \cdot (10,72 - x)^{1,6604} - 8,75$	0,9970
0,8-1,0	$a = -96,5190 \cdot (x - 0,63)^{3,3463} - 9,20$	0,9998
0,0-0,1	$b = -7,8500 - 2,1 \cdot x$	1,0000
0,1-0,3	$b = -9,9533 + 18,7 \cdot x$	0,9998
0,3-0,4	$b = -1,14 - 10,6 \cdot x$	1,0000
0,4-0,6	$b = 43,471 \cdot (0,63 - x)^{2,002} - 7,85$	0,9990
0,6-0,8	$b = -39,895 + 78,95 \cdot x$	1,0000
0,8-1,0	$b = -8,433 \cdot (1,8 - x)^{3,267} - 15,0$	0,9997

acestui capitol.

Compoziția pigmentilor, exprimată în procente, valoarea parametrului  $x$  și excesul de  $Al_2O_3$  sunt indicate în tabelul 17, iar caracteristicile cromatice - în tabelele 18 și 19.

Din datele colorimetrice tricromatice rezultă că mărirea excesului de  $Al_2O_3$ , la rapoarte egale ale oxizilor cromofori are, în general, un efect de deschidere a culorii, prin deplasarea lungimii de undă dominantă spre valori mai mici în domeniul vizibil. În cazul pigmentilor simbolizați 17, 25 și 33, la o valoare  $x = 0,46$ , la o variație a excesului de  $Al_2O_3$  de la 1,94 la 2,29 moli, lungimea de undă dominantă scade de la 484,8 la 479,2 nm, intensificându-se nuanța albastră ( $24,66 < -b < 32,23$ ) în detrimentul celei verzi ( $5,68 < -a < 16,96$ ).

Deoarece valorile lui  $x$  corespunzătoare pigmentilor studiați aparțin unui interval restrâns în jurul valorii 0,5 moli, este sugestivă compararea caracteristicilor colorimetrice cu cele ale pigmentului simbolizat 5 ( $x=0,5$ ) fără exces de  $Al_2O_3$  (tabelele 14 și 15).

Tabelul 17. Compozitia pigmentilor din sistemul  $\text{CoOAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$   
cu exces de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Simbol pigment	Compozitia			x ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [mol%]	Exces $\text{Al}_2\text{O}_3$ [mol%]
	CoO [%]	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [%]	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ [%]		
11	13,50	71,0	15,50	0,55	2,45
12	13,75	71,0	15,25	0,54	2,34
13	14,00	71,0	15,00	0,52	2,24
14	14,25	71,0	14,75	0,51	2,17
15	14,50	71,0	14,50	0,49	2,07
16	14,75	71,0	14,25	0,47	2,00
17	15,00	71,0	14,00	0,46	1,94
21	13,50	72,0	14,50	0,53	2,46
22	13,75	72,0	14,25	0,51	2,35
23	14,00	72,0	14,00	0,49	2,27
24	14,25	72,0	13,75	0,47	2,20
25	14,50	72,0	13,50	0,46	2,10
26	14,75	72,0	13,25	0,44	2,03
27	15,00	72,0	13,00	0,43	1,97
31	13,50	73,0	13,50	0,49	2,47
32	13,75	73,0	13,25	0,47	2,36
33	14,00	73,0	13,00	0,46	2,29
34	14,25	73,0	12,75	0,44	2,21
35	14,50	73,0	12,50	0,42	2,11
36	14,75	73,0	12,25	0,41	2,05
37	15,00	73,0	12,00	0,39	1,97

Luminozitatea L a pigmentului 5 are valoare redusa la jumătate fata de pigmentii cu exces de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De asemenea, continutul in nuanța albastră, -b, al pigmentului 5 este net inferior celui al pigmentilor cu exces de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabelul 18. Caracteristicile colorimetrice tricromatice  
ale pigmentilor din sistemul  $\text{CoO}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$   
cu exces de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Simbol	X	Y	Z	x	y	z	$\lambda$ [nm]
11	10,2	12,2	30,5	0,1928	0,2306	0,5766	481,8
12	10,6	12,4	31,1	0,1959	0,2292	0,5749	481,0
13	9,8	11,6	29,6	0,1922	0,2275	0,5803	481,1
14	8,8	10,4	27,7	0,1876	0,2217	0,5907	480,9
15	8,5	9,8	26,8	0,1884	0,2173	0,5943	480,1
16	7,4	8,7	22,8	0,1902	0,2237	0,5861	480,9
17	9,2	12,8	30,8	0,1769	0,2462	0,5769	484,8
21	8,1	11,3	25,4	0,1808	0,2522	0,5670	485,1
22	9,4	11,2	29,7	0,1869	0,2227	0,5904	481,1
23	7,3	8,9	24,0	0,1816	0,2214	0,5920	481,7
24	8,7	10,0	27,8	0,1871	0,2151	0,5978	480,0
25	9,5	11,0	30,9	0,1848	0,2140	0,6012	480,1
26	8,6	9,8	27,8	0,1861	0,2121	0,6017	479,2
27	9,6	10,8	31,1	0,1864	0,2097	0,6039	479,2
31	9,1	10,4	28,1	0,1912	0,2185	0,5903	480,0
32	9,8	11,2	31,0	0,1885	0,2154	0,5961	480,0
33	10,9	12,2	33,4	0,1929	0,2159	0,5912	479,2
34	10,4	11,6	32,9	0,1894	0,2113	0,5993	479,1
35	10,3	11,8	31,8	0,1911	0,2189	0,5900	479,9
36	10,6	12,3	32,0	0,1931	0,2240	0,5829	480,5
37	10,5	11,6	34,6	0,1852	0,2046	0,6102	479,0

#### 4.5 Sinteza si proprietatile pigmentilor din sistemul $(\text{Co}, \text{Me}^{II})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Prin substituirea izovalenta a cationului  $\text{Co}^{2+}$  cu  $\text{Zn}^{2+}$  sau  $\text{Cd}^{2+}$ , in cadrul sistemului oxidic  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , am obtinut pigmenti ale caror proprietati cromatice sunt dependente, atat de natura cationului substituent, cit si de raportul de substituere.

In tabelul 20 sunt prezentate rapoartele molare de substi-

Tabelul 19. Atributele culorii in scala Hunter pentru pigmentii din sistemul  $\text{CoO}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$  cu exces de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Simbol	a	b	L	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta L$	$\Delta E$	$\Delta C$
11	-8,90	-27,31	34,93	-8,00	-27,91	-56,97	29,03	63,94
12	-8,15	-27,76	35,21	-7,25	-28,36	-56,69	29,28	63,80
13	-8,24	-27,58	34,06	-7,36	-28,18	-57,84	29,12	64,76
14	-7,47	-28,42	32,17	-6,57	-29,02	-59,73	29,76	66,73
15	-6,32	-28,83	31,30	-5,42	-29,42	-60,60	29,92	67,58
16	-6,84	-25,17	29,50	-5,44	-25,77	-62,40	26,44	67,78
17	-16,96	-24,66	35,78	-16,06	-25,26	-56,12	29,93	63,60
21	-15,82	-21,25	33,62	-14,92	-21,95	-59,29	26,48	64,01
22	-8,43	-29,17	33,47	-7,53	-29,77	-58,43	30,71	66,01
23	-8,93	-26,80	29,93	-7,93	-27,40	-62,07	28,52	68,31
24	-6,23	-29,97	31,63	-5,33	-30,57	-60,29	31,03	67,80
25	-6,91	-32,00	33,17	-6,01	-32,60	-59,73	33,15	67,45
26	-6,03	-30,72	31,30	-5,15	-31,32	-60,60	31,70	68,40
27	-5,37	-33,00	32,86	-4,47	-33,60	-59,04	33,89	68,07
31	-6,07	-29,07	32,25	-5,17	-29,47	-59,45	30,12	66,82
32	-6,30	-31,48	33,47	-5,40	-32,09	-59,43	32,53	66,80
33	-5,68	-32,23	34,93	-4,78	-32,83	-56,97	33,17	65,93
34	-5,10	-33,41	34,06	-4,20	-34,01	-57,84	34,27	67,23
35	-6,85	-30,82	34,35	-5,95	-31,42	-57,55	31,98	65,84
36	-7,43	-29,53	35,07	-6,53	-30,13	-54,93	30,83	64,65
37	-4,84	-36,28	34,06	-3,94	-36,88	-57,84	37,09	68,71

tulne pentru pigmentii din sistemele oxidice  $(\text{Co}_{1-p}\text{Zn}_p)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  si  $(\text{Co}_{1-q}\text{Cd}_q)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  pentru care se prezinta proprietatile.

Tabelul 20. Rapoartele molare de substituine

Simbol pigment	ZN1	ZN2	ZN3	ZN4	CD1	CD2	CD3	CD4
p, q [moli]	0,1	0,25	0,5	0,75	0,1	0,25	0,5	0,75

Pirosinteza amestecului intim de pulberi ale oxizilor s-a realizat la temperatura de 1150°C, cu un palier de 90 minute, folosind ca mineralizator NaCl, conform schemei tehnologice din figura 11.

Studiul derivatografic al compozitiilor din sistemele  $(Co,Zn)O \cdot Al_2O_3$  si  $(Co,Cd)O \cdot Al_2O_3$  pune in evidenta transformarile suferite in cursul tratamentului termic. In figura 44 este prezentata derivatograma pigmentului rezultat prin pirosinteza compozitiei  $(Co_{0,5} Cd_{0,5})O \cdot Al_2O_3$ , simbolizat CD3. Efectele puternic endoderme, marcate pe curbele DTA si DTG, insotite de o pierdere de masa inregistrata pe curba TG, sint expresia descompunerii carbonatului de cadmiu, folosit ca sursa de CdO, in amestecul initial.

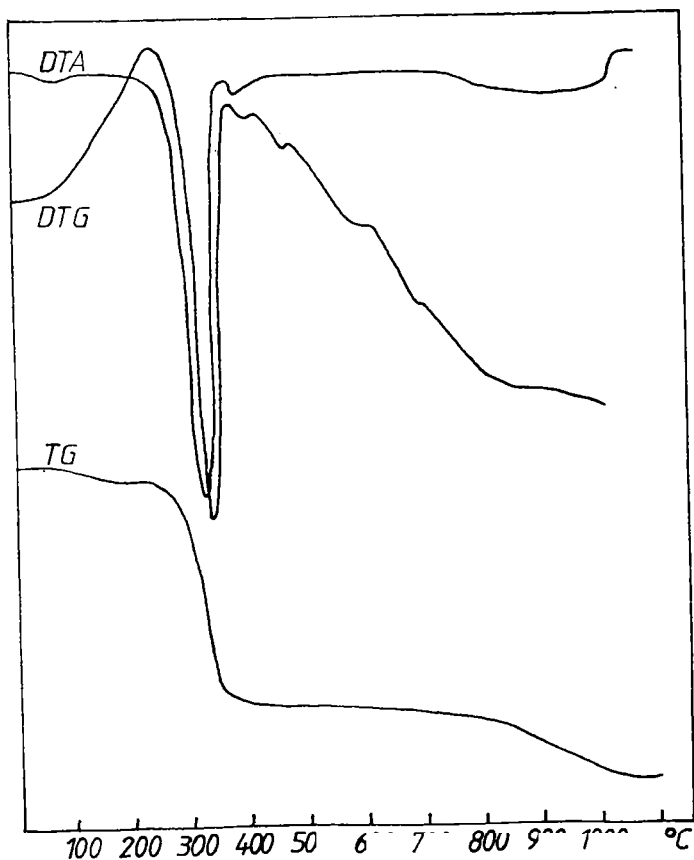


Figura 44. Derivatograma pigmentului CD3



Transformările fizico-chimice hotărâtoare pentru definitivarea structurii finale a pigmentilor, atât în cazul sintezelor în care substituentul este  $\text{Cd}^{2+}$ , cât și în cazul substituirii  $\text{Cd}^{2+}$  cu  $\text{Zn}^{2+}$ , au loc la temperaturi ce depășesc  $800^\circ\text{C}$ .

O contribuție însemnată la reducerea temperaturii de sinteză a are reacția de descompunere citată mai sus, prezenta mineralizatorului, care în ambele serii de sinteză este clorura de sodiu, precum și prezenta oxidului de zinc, el însuși cu rol de mineralizator.

Structura pigmentilor din ambele sisteme este de tip spinel. Comparând spectrele de difracție a razelor X, figura 45, pentru pigmentii în care  $\text{Cd}^{2+}$  este substituit cu  $\text{Zn}^{2+}$  sau  $\text{Cd}^{2+}$ , în proporție 0,25 molar ( $\text{Zn}_2$  și  $\text{Cd}_2$ ), se observă că faza spinelică se conserve, prezentând o cristalinitate ridicată. Se remarcă apariția maximelor la aceleași unghiuri de difracție, practic identice ca poziție, însă de înălțimi diferite.

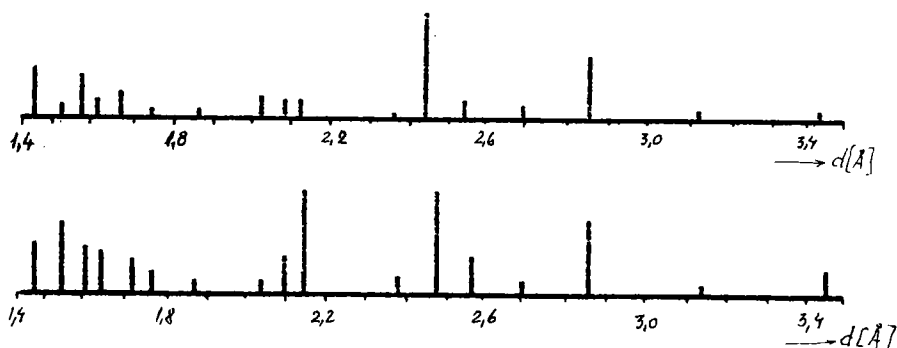


Figura 45. Spectre de difracție R.

Coordonatele tricromatice, precum și valorile lungimilor de undă dominante, plasează pigmentii, funcție de natura substituentului, în domenii complet diferite ale diagramei cromaticității, tabelele 21 și 22.

Pigmentii obținuți în sistemul  $(\text{Co}_{1-p}\text{Zn}_p)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  acoperă domeniul verde, corespunzător lungimilor de undă dominante 508-491 nm.

Tabelul 21. Caracteristicile colorimetrice ale pigmentilor  
in sistemul  $(Co_{1-p}Zn_p)O \cdot Al_2O_3$

Simbol	x	y	a	b	L	$\lambda_d$ [nm]
ZN1	0,3088	0,3128	0,25	-0,35	21,61	567,4
ZN2	0,3151	0,3241	-0,33	0,84	20,80	461,0
ZN3	0,3087	0,3179	-0,37	0,08	22,83	508,5
ZN4	0,2619	0,3145	-6,15	-2,31	23,32	491,0

Tabelul 22. Caracteristicile colorimetrice ale pigmentilor  
in sistemul  $(Co_{1-q}Cd_q)O \cdot Al_2O_3$

Simbol	x	y	a	b	L	$\lambda_d$ [nm]
CD1	0,2941	0,2919	0,79	-2,32	16,52	463,8
CD2	0,2684	0,2733	0,48	-4,90	16,67	476,5
CD3	0,2084	0,1919	4,16	-25,49	22,11	472,3
CD4	0,2206	0,2102	3,13	-23,06	25,46	473,2

Cu cresterea proportiei substituentului de la 0,5 la 0,75 moli, lungimea de unda dominanta se mareste, creste intensitatea nuantei verzi, luminozitatea mentinandu-se aproape constanta.

Aparitia nuantei verzi intense, cu luminozitate scazuta, poate fi pusa pe seama formarii fazelor binare:  $ZnAl_2O_4$ , gahnitul, care se prezinta sub forma de cristale verde-inchis si  $CoZnO_2$ , verdele Rinman, fara a exclude posibilitatea formarii spinelului  $ZnCo_2O_4$ , de culoare neagra, care contribuie, de asemenea, la inchiderea nuantelor.

In cazul sistemului  $(Co_{1-q}Cd_q)O \cdot Al_2O_3$ , valorile lungimii de unda dominanta si cele ale coordonatelor tricromatice fixeaza locul nuantelor pigmentilor in domeniul albastru-violaceu al diagramei cromaticitatii.

Cu cresterea gradului de substituine q, valorile lungimii de unda dominanta se deplaseaza spre valori mai mari, creste foarte mult continutul in nuanta albastra, concomitent cu o accentuare moderata a nuantei rosii (tabelul 22).

Pigmentii prezentati sint utilizati cu succes in industria emailurilor. Culorile albastre dezvoltate in contextul unor frite potrivite sint pozitiv apreciate de specialistii in domeniu.

## 5. SINTEZA SI PROPRIETATILE PIGMENTILOR IN SISTEMELE $(Co,Cd)O \cdot ZnO$ SI $(Co,Cd)O \cdot ZnO \cdot SiO_2$

Verdele de cobalt [15], descoperit in anul 1780, reprezinta o solutie solida de forma  $CoO \cdot aZnO$ .

Culoarea pigmentilor sintetizati prin calcinarea la 1000-1100°C, a unor saruri de cobalt cu oxid de zinc, variaza de la verde deschis la verde inchis, fiind influentata hotaritor de raportul celor doi oxizi. Cu cresterea valorii numerice a raportului  $CoO:ZnO$  culoarea se inchide.

Rapoartele molare  $CoO:ZnO$  indicate in literatura [14] pentru diverse nuante de verde sint 1:15 pentru verde inchis si 1:50 pentru verde deschis. Lungimea de unda dominanta caracteristica nuantei verde inchis este 508 nm, iar pentru verde deschis 509-510 nm.

Raportul reactantilor  $CoO$  si  $ZnO$  nu rezulta din calcule stoechiometrice corespunzatoare unui anumit compus chimic definit, ci se stabileste experimental functie de nuanta dorita pentru pigment. Cantitatea de 2-6% oxid de cobalt in oxid de zinc reprezinta un continut optim din punct de vedere al conservarii nuantei verzi. O concentratie de 12%  $CoO$  conduce la obtinerea unui pigment de culoare verde-inchis, aproape negru. Explicatia consta in faptul ca prin prezenta unor cantitati mici (sub 30%) de oxid de cobalt in oxid de zinc, are loc formarea unor solutii solide cu retea hexagonala, caracteristica oxidului de zinc, de culoare verde deschis pina la verde malachit.

Depasirea valorii de 30%  $CoO$  in  $ZnO$  conduce la aparitia unor faze cu structura cubica, cum ar fi spinelul  $ZnCo_2O_4$ , culoarea verde nemaiconservindu-se in aceste conditii.

In scopul maririi luminozitatii, stralucirii si saturatiei culorii verzi a pigmentilor in sistemul  $CoO \cdot ZnO$ , in amestecul

reactantilor (sulfati, carbonati) se introduc mici cantitati de saruri de cadmiu.

Neverov si Cernova [54] indica o concentratie optima de sare de cadmiu intre limitele 0,3-1%.

Pentru realizarea unei corelari culoare-compozitie, in cadrul cercetarilor efectuate am executat sintezele, in conditii de laborator, ale unor pigmenti in sistemul (Co,Cd)O.ZnO, cu compozitiile prezentate in tabelul 23 [56].

Tabelul 23. Compozitia pigmentilor din sistemul (Co,Cd)O.ZnO

Simbol pigment	CoO [%]	CdO [%]	ZnO [%]	Simbol pigment	CoO [%]	CdO [%]	ZnO [%]
1	2	2	96	14	4	5	91
2	2	3	95	15	4	8	88
3	2	4	94	16	5	2	93
4	2	5	93	17	5	3	92
5	3	1	96	18	5	4	91
6	3	2	95	19	5	5	90
7	3	3	94	20	5	10	85
8	3	4	93	21	7	3	90
9	3	5	92	22	7	4	89
10	3	7	90	23	8	4	88
11	4	2	94	24	10	5	85
12	4	3	93	25	10	10	80
13	4	4	92				

Sintezele au fost realizate la temperatura de 1000 °C, cu un palier de 180 minute, in prezenta NaCl, cu rol de mineralizator.

Studiul termogravimetric al pigmentului simbolizat 1, figura 46, evidentiaza, prin efecte termice si ponderale, transformarile suferite de amestecul de reactie in timpul calcinarii, cum ar fi eliminarea umiditatii, descompunerea CdCO<sub>3</sub> folosit ca materie prima etc.

Formarea CdO, prin descompunerea carbonatului de cadmiu, avind o conductivitate electrica ridicata, determina aparitia unui maxim endoterm fals, in intervalul 265-300 °C. Acest efect

endoterm nu poate fi atribuit, în întregime, procesului de eliminare a  $\text{CO}_2$ . Cauza principală o constituie scurgerea de electricitate între termocuplu și creuzet, favorizată de prezența  $\text{CdO}$  [168]. Fenomenul menționat este confirmat de prezența picurii endoterm pe curbele DTG și DTA, la temperatura de  $260^\circ\text{C}$ .

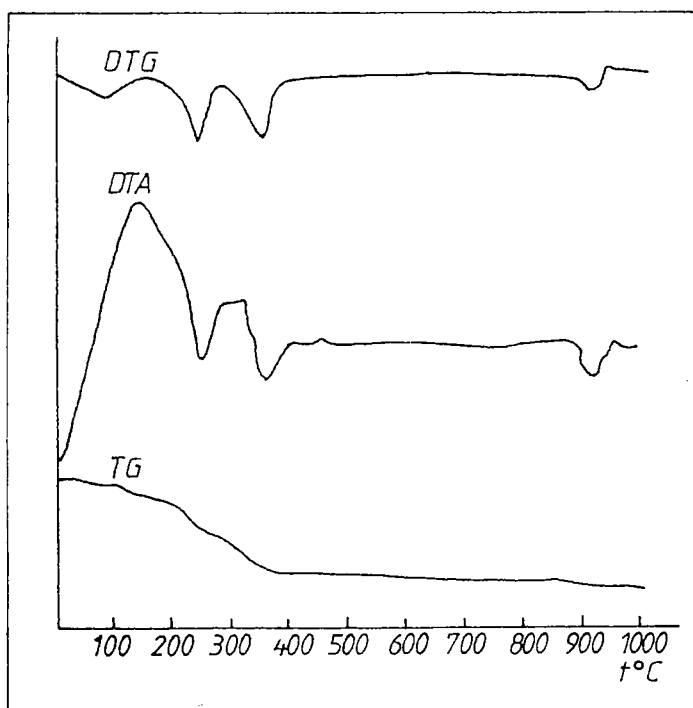


Figura 46. Derivatograma pigmentului 14

Desăvîrsirea reacției de decarbonatare are loc la temperatura de  $430^\circ\text{C}$ , cînd nu se mai înregistrează pierdere de masă pe curba TG.

Transformările fizice legate de includerea în rețea a cationilor substituenți  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Cd}^{2+}$ , precum și formarea structurii finale a pigmentului, au loc la temperaturi ce depășesc  $950^\circ\text{C}$ .

Structura pigmentilor din sistemul oxidic citat este de tip würtzită ( $\text{ZnS}$ ), caracterizată printr-o rețea cristalină hexagonală.

Oxidul de zinc cristalizează cu aceeași rețea, iar prin substituția parțială a  $\text{Zn}^{2+}$  cu  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Cd}^{2+}$ , în diferite proporții  $(\text{Co}^{2+} + \text{Cd}^{2+})/\text{Zn}^{2+}$  și  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  se obțin structuri

similare, cu celula elementara putin deformata. Afirmatia este probata de alura spectrului de raze X a pigmentului simbolizat 14, prezentat in figura 47.

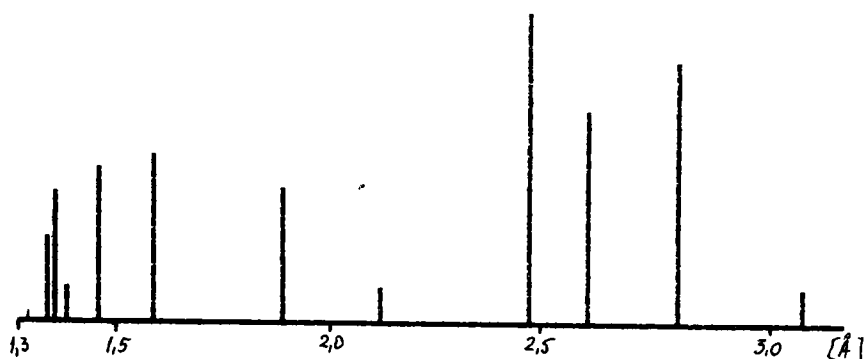


Figura 47. Spectrul Rx al pigmentului simbolizat 14

Principalele maxime de difracție, corespunzătoare distanțelor interplanare și intensitatilor relative, caracteristice structurii würtzitei:  $d(I/I_0) = 2,81(100)$ ;  $2,60(79)$ ;  $2,46(45)$ ;  $1,62(61)$  și  $1,46(40)$  se regăsesc în spectrul Rx al pigmentului simbolizat 14, ca de altfel toate celelalte linii proprii aranjamentului hexagonal al structurii citate.

Imaginea de microscopie electronică a pulberii pigmentului simbolizat 3 oglindeste forma și distribuția marimii particulelor, figura 48. Se observă forma hexagonală a cristalitelor precum și omogenitatea granulației.

Deosebit de interesante sînt rezultatele studiului colorimetric, evidențiind efectele pe care le are asupra nuanței pigmentului substituirea  $Zn^{2+}$  cu  $Co^{2+}$  și  $Cd^{2+}$ .

În tabelele 24 și 25 sînt prezentate valorile principalelor caracteristici colorimetrice tricromatice și în scala Hunter în funcție de proporția de substituire a  $Zn^{2+}$  cu  $Cd^{2+}$ , menținînd concentrația  $Co^{2+}$  constantă.

În figura 49 sînt reprezentate variațiile conținutului

in nuanta galbena (+b) a culorii pigmentilor sintetizati in sistemul (Co,Cd)O.ZnO, in functie de proportia de substituine a  $Zn^{2+}$  cu  $Co^{2+}$  mentinind constanta concentratia  $Cd^{2+}$ .

Tabelul 24. Caracteristicile colorimetrice tricromatice ale pigmentilor din sistemul (Co,Cd)O.ZnO

Simbol	X	Y	Z	x	y	$\lambda_y$ [nm]
1	33,90	43,23	40,60	0,2879	0,3672	526,0
2	35,95	45,95	40,50	0,2954	0,3718	538,6
3	31,80	41,20	33,90	0,2975	0,3854	544,4
4	25,15	33,75	25,75	0,2971	0,3987	546,0
5	28,35	36,60	36,75	0,2788	0,3599	511,4
6	24,26	32,60	30,10	0,2790	0,3749	519,2
7	26,05	34,75	29,80	0,2875	0,3836	533,3
8	23,00	32,50	25,45	0,2841	0,4015	535,6
9	22,90	31,06	23,60	0,2953	0,4005	544,8
10	26,40	35,35	25,15	0,3038	0,4068	551,0
11	23,60	32,10	22,40	0,3022	0,4110	550,0
12	18,00	25,60	22,80	0,2711	0,3855	517,5
13	24,60	33,60	27,30	0,2877	0,3930	536,7
14	20,27	28,00	21,85	0,2891	0,3993	539,5
15	25,60	33,90	31,85	0,2802	0,3711	518,5
16	17,80	25,70	22,90	0,2681	0,3870	516,0
17	16,50	23,90	20,53	0,2708	0,3923	520,0
18	19,25	24,40	21,85	0,2812	0,3996	532,5
19	20,30	28,20	21,70	0,2892	0,4017	540,0
20	12,30	18,45	11,90	0,2884	0,4326	544,1
21	17,00	24,85	20,75	0,2716	0,3970	522,7
22	13,85	20,09	16,70	0,2692	0,4062	524,3
23	13,41	20,15	16,55	0,2676	0,4021	521,5
24	11,10	17,55	13,30	0,2646	0,4184	525,0
25	10,00	15,45	10,15	0,2809	0,4340	540,0



Tabelul 25. Caracteristicile colorimetrice in scala Hunter ale pigmentilor din sistemul (Co,Cd)O.ZnO

Simbol	a	b	L	$\Delta C$	$\Delta E$
1	-23,03	9,42	65,75	23,82	35,38
2	-22,33	11,40	67,27	23,99	34,39
3	-23,90	13,63	64,18	26,42	38,30
4	-24,39	14,40	58,10	27,24	43,42
5	-22,23	6,34	60,50	22,09	38,39
6	-24,08	8,72	57,09	24,55	42,50
7	-24,28	11,30	58,94	25,71	41,80
8	-27,75	13,45	57,01	29,77	45,86
9	-24,19	13,91	55,73	26,82	45,03
10	-24,79	16,54	59,46	28,72	43,33
11	-24,80	16,23	56,66	28,55	45,36
12	-25,04	8,71	50,60	25,47	48,52
13	-25,68	12,66	57,97	27,56	43,72
14	-24,23	13,57	52,91	26,21	46,98
15	-23,41	8,33	58,22	23,80	41,24
16	-26,04	8,71	50,70	26,42	48,95
17	-25,31	9,33	48,89	25,92	50,22
18	-25,82	11,85	52,30	27,34	48,12
19	-24,70	12,95	53,10	26,81	47,16
20	-24,05	13,65	42,95	55,70	26,58
21	-26,36	10,22	49,85	27,22	50,09
22	-25,93	10,35	45,72	26,86	53,43
23	-25,23	9,57	44,89	25,93	53,69
24	-26,02	10,51	41,89	27,00	56,83
25	-23,38	12,21	39,31	25,30	58,36

Din tabelul 24 rezulta pozitia nuanțelor pigmentilor obținuți, în domeniul verde-verde galbui al diagramei cromaticității, limitat de lungimile de undă dominantă 511 și 551 nm.

În ceea ce privește influența creșterii raportului de substituție a  $Zn^{2+}$  cu  $Co^{2+}$ , la concentrații constante ale  $CoO$ , de 2, 3, 4 și 5%, se remarcă o creștere practic liniară a conținutului în nuanță galbenă (+b), la un conținut aproape constant în nuanță verde (-a), tabelul 25.



Figura 48. Imaginea, la microscopul electronic, a pigmentului 3

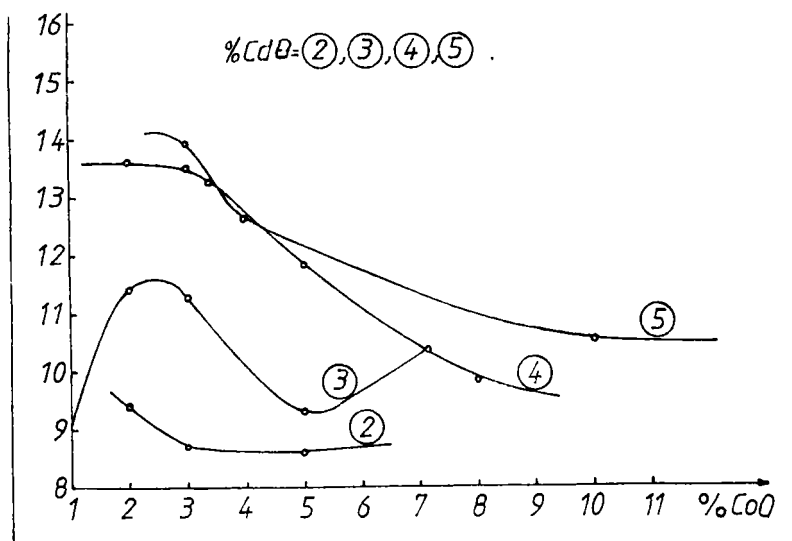


Figura 49. Variatia continutului in nuanta galbena

Din figura 49 rezulta ca marirea raportului de substituire a  $Zn^{2+}$  cu  $Co^{2+}$ , la concentratii constante ale CdO, de 2, 3, 4 si 5%, are, in general, un efect de diminuare a continutului in nuanta galbena (+b).

Cea mai reusita si saturata nuanta de verde-iarba se constata in cazul pigmentului simbolizat 12, la un continut de 4% CoO, 3% CdO si 93% ZnO.

Pentru a urmari influenta substituirii heterovalente a cationului  $Zn^{2+}$ , asupra nuantei am considerat necesar si util a se realiza sinteze de pigmenti in sistemul  $(Co,Cd)O \cdot ZnO \cdot SiO_2$ .

Conditiiile de sinteza au fost aceleasi, in ceea ce priveste temperatura de calcinare, palierul si mineralizatorul utilizat. Compozitiile pigmentilor sint consemnate in tabelul 26.

Tabelul 26. Compozitia pigmentilor in sistemul  $(Co,Cd)O \cdot ZnO \cdot SiO_2$

Simbol pigment	CoO [%]	CdO [%]	ZnO [%]	SiO <sub>2</sub> [%]
26	3	7	80	10
27	3	7	70	20
28	3	7	45	45

Caracteristicile colorimetrice, prezentate in tabelul 27 demonstreaza clar ca nuanta verde a pigmentului, simbolizat 10 (cu compozitia CoO 3%, CdO 7%, ZnO 90%), este puternic afectata de substitutia realizata. Cu cit raportul de substitutie creste, nuanta se deplaseaza spre domeniul albastru al spectrului, valorile lungimilor de unda dominante modificandu-se de la 551 la 467 nm.

Desigur, substituirea partiala a  $Zn^{2+}$  cu  $Si^{4+}$  are implicatii structurale, dupa cum reiese din diagrama de difractie Rx a pigmentului simbolizat 28, prezentata in figura 50.

Numarul mare de linii de difractie, prezente in spectrul Rx denota o structura complexa, heteromorfa, a pigmentului 28. Amestecul de faze cristaline: würtzita ( $d = 2,83; 2,63; 2,48 \text{ \AA}$ ), willemite ( $d = 3,50; 2,83; 2,63; 2,48; 2,35 \text{ \AA}$ ) coexista cu materi-

Tabelul 27. Caracteristici colorimetrice ale pigmentilor din sistemul  $(Co,Cd)O.ZnO.SiO_2$

Simbol	x	y	$\lambda_d$ [nm]	a	b	L
10	0,3038	0,4068	551,0	-24,79	16,54	59,46
26	0,2655	0,3624	505,9	-20,95	4,33	47,38
27	0,2577	0,3107	490,4	-15,84	-7,24	58,82
28	0,2218	0,1935	467,0	15,87	-58,48	53,57

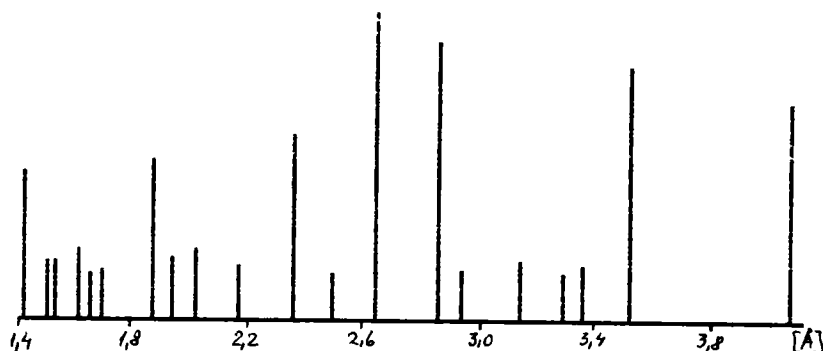


Figura 50. Spectrul de difracție Rx al pigmentului 28

ile prime nereactionate:  $\alpha$ -cristobalit ( $d = 4,06; 2,83 \text{ \AA}$ ) și oxid de zinc ( $d = 2,83; 2,63 \text{ \AA}$ ). Proprietățile cromatice ale fazelor coexistente condiționează nuanța rezultantă, albastră, a pigmentului simbolizat 28.

Beneficiarii pigmentilor care fac obiectul prezentului capitol sînt industria vopselelor pentru pictură și zugrăveli, precum și colorarea maselor plastice.

În condiții termochimice mai severe nuanțele pigmentilor nu se conservă.

## 6. SINTEZA SI PROPRIETATILE PIGMENTILOR IN SISTEMELE $\text{CoO.SiO}_2$ si $\text{CoO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$

Silicatii de cobalt cuprind marea majoritate a pigmentilor cu efecte de colorare in nuante de albastru, deosebit de reusite, a portelanului si emailurilor (albastru Mazarin, albastru royal, albastru flow etc.).

Diagrama de faza a sistemului oxidic  $\text{CoO.SiO}_2$  [172] pune in evidenta posibilitatile de asociere ale celor doi oxizi. La temperatura de  $1345^\circ\text{C}$  se formeaza solutia solida  $2\text{CoO.SiO}_2$ , cu densitatea  $4,677 \text{ g/cm}^3$ .

In cadrul prezentei lucrari am realizat sinteze de pigmenti in sistemul  $\text{CoO.SiO}_2$ , la rapoartele molare prezentate in tabelul 28.

Tabelul 28. Compozitia pigmentilor din sistemul  $\text{CoO.SiO}_2$

Simbol pigment	SI1	SI2	SI3	SI4	SI5
raport $\text{CoO/SiO}_2$	0,25	0,50	0,75	1,00	2,00

Pirosinteza amestecului reactant, format din oxizi, in prezenta mineralizatorului  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (4 g/100g amestec) s-a realizat la temperatura de  $1250^\circ\text{C}$  si palierul de 60 minute.

Spectrul de difractie al razelor X pentru pigmentul simbolizat SI5, figura 51, prezinta imaginea structurii de tip willemit, cu principalele maxime de difractie corespunzatoare distantelor interplanare si intensitatilor relative  $d(I/I_0) = 2,47(100)$ ;  $2,80(88)$ ;  $1,75(80)$  si  $3,51(70)$ .

Rezultatele obtinute in cadrul determinarilor experimen-

tale confirma rezultatele din literatura [215,216], care arata ca la temperatura de 1200 °C oxidul de cobalt si oxidul de zinc reactioneaza cu cuarțul, formind willemitul albastru  $(ZnCoO)SiO_2$ .

Dupa Aukust si Muan [193] energia libera standard de formare a fazei  $2CoO.SiO_2$  din oxizi, calculata la doua temperaturi, 1000 °C si 1350 °C, din date termogravimetrice [217], are valorile  $-3,2 \pm 0,3$  si respectiv  $-2,8 \pm 0,2$  kcal. valorile calculate sint in concordanta cu cele comunicate de Lebedev, Levitskii si Burtsev [218].

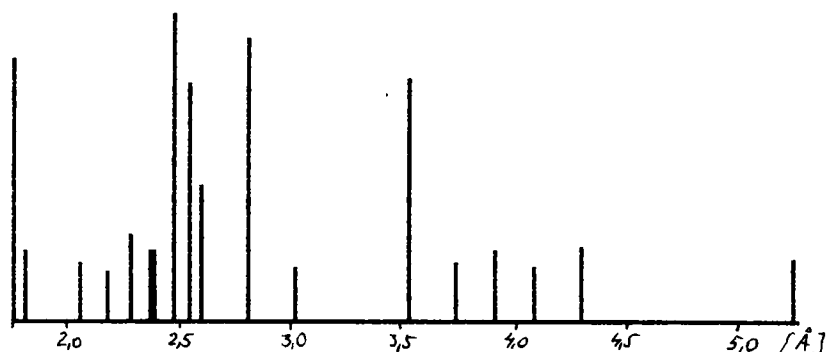


Figura 51. Spectrul Rx al pigmentului S15

Schmitz-Dumont [219] mentioneaza ca in willemit zincul ocupa un spatiu tetraedric usor distorsionat.

Din punct de vedere structural este de asteptat ca prezenta  $Co^{2+}$ , prin substituirea totala a  $Zn^{2+}$  in willemit, sa nu implice modificari esentiale, date fiind razele ionice apropiate ale celor doi cationi (0,72 Å pentru  $Co^{2+}$ , respectiv 0,74 Å pentru  $Zn^{2+}$  [94]).

Este prezenta in sistem si faza  $\alpha$ -cristobalit, evidentiata prin maximul de difractie situat la distanta interplanara 4,06 Å.

Caracteristicile cromatice ale pigmentilor sintetizati in sistemul  $CoO.SiO_2$  sint prezentate in tabelele 29 si 30.

Din datele colorimetrice se desprinde evolutia culorii pigmentilor in sensul intensificarii nuantei roz cu cresterea concentratiei  $CoO$ . Lungimile de unda dominante, cu valori negative, fixeaza pozitia nuantelor respective in domeniul purpurii

Tabelul 29. Caracteristici colorimetrice tricromatice ale pigmentilor din sistemul  $\text{CoO.SiO}_2$

Simbol	X	Y	Z	x	y	$\lambda_d$ [nm]
SI1	36,56	23,50	50,93	0,3294	0,2117	-544,1
SI2	34,26	26,50	46,34	0,3199	0,2474	-546,8
SI3	28,42	21,03	38,49	0,3232	0,2391	-545,2
SI4	26,74	19,27	35,60	0,3277	0,2361	-542,0
SI5	22,75	15,86	30,04	0,3297	0,2298	-541,2

Tabelul 30. Caracteristicile de culoare in scala Hunter a pigmentilor din sistemul  $\text{CoO.SiO}_2$

Simbol	a	b	L	$\Delta C$	$\Delta E$
SI1	49,79	-28,36	48,48	58,37	72,75
SI2	28,71	-17,34	54,48	34,62	53,22
SI3	30,37	-17,66	45,86	36,21	58,58
SI4	31,91	-17,36	43,90	37,40	60,85
SI5	32,28	-17,38	39,82	37,74	64,31

al diagramei cromaticitatii.

Pigmentii din sistemul  $\text{CoO.SiO}_2$ , desi au culori deosebit de interesante, nu prezinta interes aplicativ, intrucat proprietatile lor de pigmentare (puterea de acoperire, puterea de colorare etc.) au valpni sub limitele acceptate, iar nuantele nu se conserva in medii de utilizare agresive.

Ca urmare, in cadrul lucrarilor noastre [81,82,83] am realizat sinteze de pigmenti in sistemul  $\text{CoO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$  cu adaosuri de oxizi amelioratori,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  etc. Trioxidul de crom joaca un rol important in conditionarea nuantei, fiind un cromofor, in pastrarea electroneutralitatii compusului, jucind rol de compensator de sarcina, contribuind, de asemenea ca mineralizator la reducerea temperaturii de sinteza a pigmentilor, in a caror

compozitie intra. Oxidul de calciu imbunatateste proprietatile de pigmentare ale pigmentilor, in special puterea de acoperire.

In tabelul 31 sint prezentate rapoartele molare  $\text{CoO}/\text{SiO}_2$  corespunzatoare pigmentilor realizati in sistemul oxidic mentionat.

Tabelul 31. Rapoartele molare  $\text{CoO}/\text{SiO}_2$  pentru pigmentii din sistemul  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Simbol	1	2	3	4	5	6	7
Raport	0,10	0,19	0,23	0,43	0,70	0,77	0,79
Simbol	8	9	10	11	12	13	
Raport	0,82	0,84	0,86	0,95	1,00	1,08	

Cu cresterea raportului  $\text{CoO}/\text{SiO}_2$  scade continutul in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Conditiiile de sinteza sint cele mentionate in cazul pigmentilor din sistemul  $\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$ .

Derivatograma pigmentului simbolizat 13, figura 52, oglindeste transformarile fizico-chimice insotite de efecte termice si ponderale, care au loc in timpul procesului de tratament termic:

- eliminarea umiditatii si a unor eventuale impuritati volatile, la temperatura de  $138^\circ\text{C}$ ;
- descompunerea carbonatului de calciu, prezent in amestecul reactant, proces care se desfasoara in jurul temperaturii de  $800^\circ\text{C}$ ;
- transformarea  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , materie prima, in  $\text{CoO}$ , la  $960^\circ\text{C}$ ;
- transformarile de faza menite sa conduca la definitivarea structurii cristaline.

Structura pigmentului simbolizat 13 este de tip willemit, fapt constatat din studiul structural realizat prin difractie de



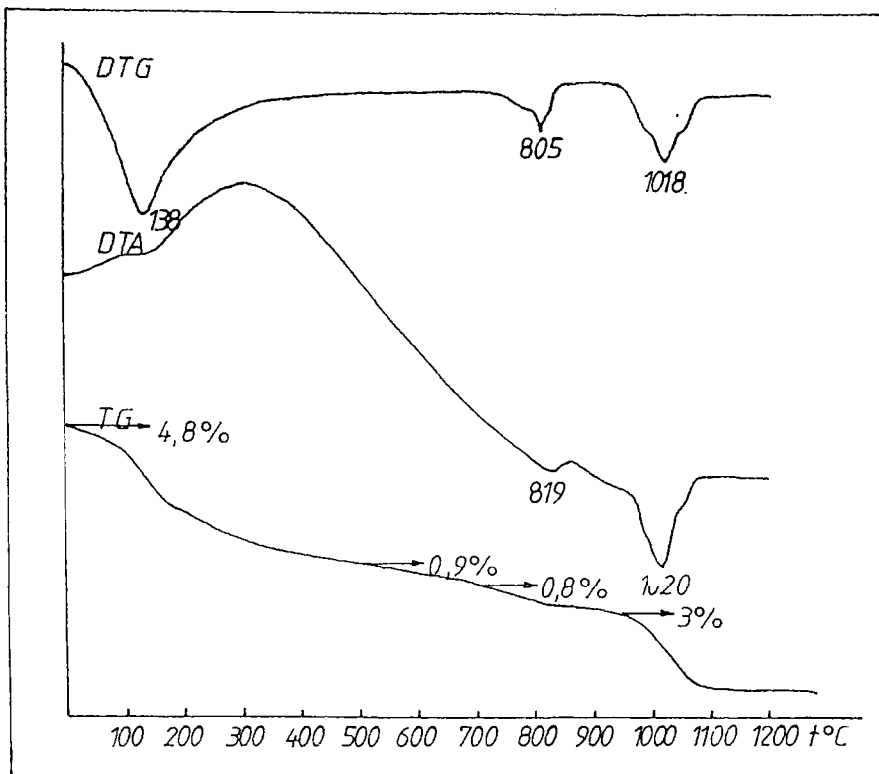


Figura 52. Derivatograma pigmentului 13

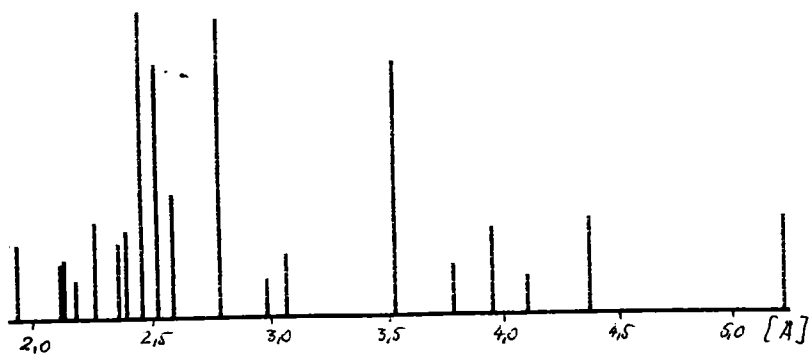


Figura 53. Spectrul RX al pigmentului 13

raze X. Principalele linii ale structurii mentionate, figura 53, pot fi regasite la distantele interplanare  $d(I/I_0) = 2,79(100)$ ;  $2,47(98)$ ;  $2,53(74)$ ;  $2,59(27)$ .

Se evidentiaza prezenta  $\alpha$ -cristobalitului, prin linia sa cea mai intensa, situata la  $d=4,06 \text{ \AA}$ , precum si a silicatului calcic, cu maximul de difractie la  $d=2,73 \text{ \AA}$ .

Datele obtinute din spectrele de absorbtie in domeniul IR se alatura, ca argumente suplimentare, rezultatelor obtinute prin studiul de raze X, aducind informatii cu privire la implicatiile de finete, pe care le conditioneaza interactiunile ionice, in conditiile de sinteza, asupra unor compozitii similare. Faptul ca spectrul IR este determinat de natura, numarul si pozitia relativa a atomilor componentii, orice modificare a unui element structural sau compozitional implica modificarea corespunzatoare a spectrului.

In figurile 54 si 55 sint prezentate spectrele IR ale unor pigmenti sintetizati in sistemele oxidice  $\text{CoO.SiO}_2$ , si  $\text{CoO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$  cu adaosuri.

La analiza spectrelor pigmentilor studiatii luind in considerare, in primul rind, distorsiunea structurii cristaline se observa ca retea este cu atat mai deranjata cu cit este mai mare numarul speciilor ionice si diferenta intre razele si volumele acestora. Acesti factori conditioneaza eliminarea degenerarii orbitalilor periferici, in special cei partial ocupati (de exemplu ai  $\text{CO}^{2+}$ ) creind, in acest mod, posibilitatea aparitiei in spectru a unui numar mare de linii.

In al doilea rind, datorita distributiei statistice a cationilor in subretelele cationice se remarca o complicare si mai avansata a spectrului, influenta acestui de al doilea factor este cu atat mai pronuntata cu cit diferenta maselor cationice este mai mare, fiind legata de faptul ca vibratiile sint localizate pe ansamblul structural al atomilor usori.

Concret, comparind spectrele celor doua grupuri de pigmenti analizati (figurile 54 si 55) se observa ca deplasările maximelor de absorbtie sint practic nesemnificative. Se remarca insa, o reducere substantiala a intensitatilor, concomitent cu extinderea benzilor, prin aparitia unei structuri fine, in cazul pigmentilor din sistemul  $\text{CoO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$  cu adaosuri.

Culoarea pigmentilor, simbolizati 1 - 13, respectiv acti-

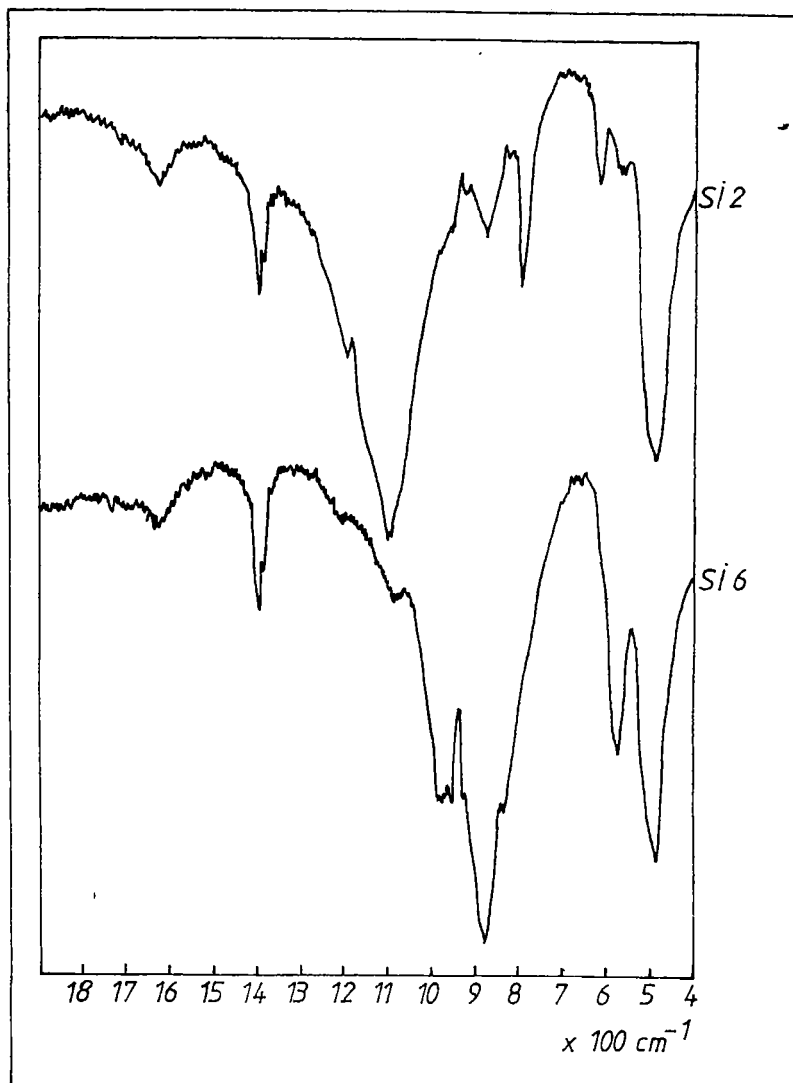


Figura 54. Spectre IR ale pigmentilor din sistemul  $\text{CoO.SiO}_2$

vitarea acestora in domeniul vizibil al spectrului, evolueaza de asemenea, in strinsa legatura cu factorii mentionati.

Datele de colorimetrie tricromatica sint prezentate in tabelul 32 .

Cu cit elementele subretelelor cationice sint mai numeroase si diferite, cu atit absorbtia luminii are loc la valori mai mari ale lungimilor de unda, pigmentii fiind colorati in culorile complementare, respectiv in sensul rosu  $\rightarrow$  violet  $\rightarrow$  albastru  $\rightarrow$  verde si negru. Pigmentii 1-13 au nuante albastre - albastru-violacee, pina la violet inchis, pe masura ce raportul

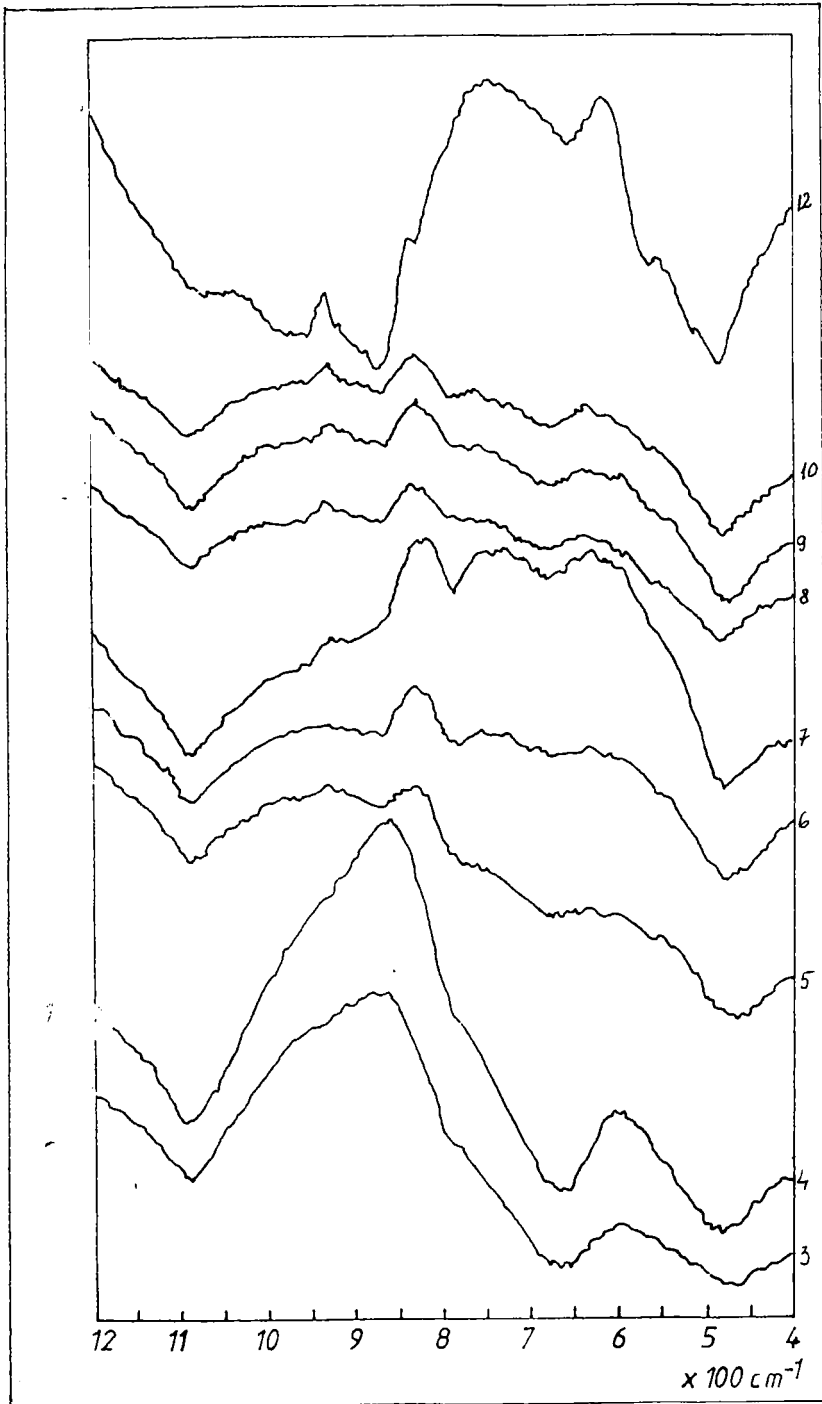


Figura 55. Spectre IR ale pigmentilor din sistemul  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Tabelul 32. Caracteristicile colorimetrice tricromatice  
ale pigmentilor din sistemul  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Simbol pigment	x	y	$\lambda_d$ [nm]	a	b	L	$\Delta D$	$\Delta E$
1	0,1937	0,2108	478,7	-4,24	-37,34	38,39	38,08	65,72
2	0,1800	0,1846	566,8	-0,33	-46,44	34,64	47,04	74,10
3	0,1553	0,1753	478,6	-5,25	-46,44	30,98	49,24	72,33
4	0,1503	0,1793	479,5	-6,46	-38,66	25,50	39,66	77,34
5	0,1595	0,2386	484,8	-14,27	-20,41	25,65	24,91	70,78
6	0,1656	0,2420	485,1	-12,62	-17,93	23,87	21,93	71,47
7	0,1636	0,2509	485,8	-15,39	-17,95	26,27	23,54	69,73
8	0,1624	0,2564	486,4	-16,97	-17,63	27,39	24,30	68,94
9	0,1672	0,2642	486,9	-17,43	-16,19	28,11	23,56	68,00
10	0,1748	0,2589	486,1	-15,42	-16,88	28,28	22,73	67,55
11	0,2047	0,2692	485,8	-12,94	-15,10	32,94	19,78	62,19
12	0,2538	0,2801	482,9	-5,12	-11,07	38,06	12,41	54,53
13	0,2674	0,2741	477,2	-0,32	-11,05	37,88	11,66	55,26

$\text{CoO/SiO}_2$  se apropie de valoarea limita 2.

Imaginea de microscopie electronica realizata la o marire de 1000 ori (figura 56), prezinta un pigment cu o textura neuniforma, repartitia formei si dimensiunilor granulelor fiind neomogena. Explicatia poate consta in faptul ca textura pigmentului este deosebit de dura.

Valoarea practica a pigmentilor descrisi consta in proprietatile lor de pigmentare superioare, la utilizarea in colorarea emailurilor, inlocuind oxidul de cobalt folosit la realizarea culorilor "albastru cobalt", substitutie ce induce importante avantaje economice.

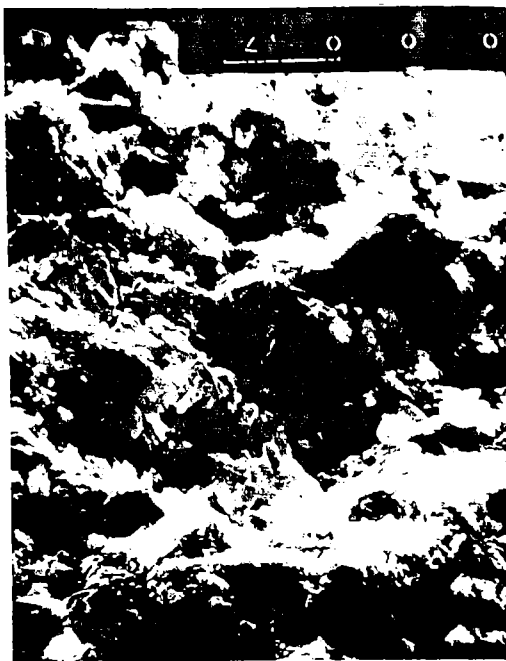


Figura 56. Imaginea, la microscopul electronic, a pulberii pigmentului 13

## 7. APLICATII INDUSTRIALE ALE PIGMENTILOR ANORGANICI TERMOREZISTENTI PE BAZA DE COBALT

### 7.1 Pigmenti utilizati la fabricarea culorilor ceramice de penetratie

Numarul sortimentelor de pigmenti anorganici, destinati fabricarii culorilor ceramice de penetratie, este limitat de necesitatea conservarii culorii, in conditiile deosebit de severe impuse de mediul de utilizare - tehnologia portelanului : temperaturi inalte, 1200-1400 °C, atmosfera de ardere (oxidanta, reductoare), agresivitatea chimica a fritelor si glazurilor topite etc.[220].

Dintre structurile cristaline ale pigmentilor ceramici, spinel, perowschit, ilmenit, willemit etc., structura spinelica se detaseaza net.

In tabelul 33 sint prezentati compusii cu structura spinelica, de interes pentru culorile ceramice [220].

Culorile ceramice de penetratie sint compozitii, formate din pigmenti anorganici si frite, in proportii bine delimitate, care uneori contin adaosuri (glazuri sau oxizi).

Adaosurile vizeaza marirea refractaritatiei, a stabilitatii la lumina si a stralucirii culorii, accentuarea proprietatilor de opacizare, egalizarea coeficientilor de dilatare ai componentelor, micșorarea tensiunii superficiale etc.

In cercetarile noastre am urmarit realizarea unor culori ceramice, la temperatura de 1250 °C, utilizind pigmenti pe baza de cobalt.

Fluxurile si glazurile utilizate sint cele folosite in fabricatia curenta, in industria ceramica.

Tabelul 33. Compusi cu structura spinelica pentru culori ceramice

Spinelul	Formula	Sistem cristalin	Duritate [Mohs]	Densitate	Temperat. topire [°C]
Cahnite	$ZnAl_2O_4$	cubic	7,5-8	4,58	1930
Chrysoberyl	$BeAl_2O_4$	rombic	8,5	3,72	1870
Galactite	$MnAl_2O_4$	cubic	-	4,12	-
Hannycite	$FeAl_2O_4$	cubic	7,5-8	4,39	1780
	$CoAl_2O_4$		7,0	4,45	2020
	$NiAl_2O_4$		-	4,45	2020
Magnesio-cromite	$MgCr_2O_4$		6,0	4,43	2330
	$CaCr_2O_4$	rombic	6,0	4,80	2170
	$ZnCr_2O_4$	cubic	7,0	5,39	-
	$MnCr_2O_4$	"	7,0	4,87	2180
Ferro-chromite	$FeCr_2O_4$		-	5,00	2180
	$CoCr_2O_4$	"	-	5,58	-
	$NiCr_2O_4$		-	5,16	-
	$CuFe_2O_4$		-	5,70	-
	$PnFe_2O_4$	rombic	-	-	desc. 620
Magnesio-ferrite	$MgFe_2O_4$	cubic	6,65	4,58	1750
Jacobite	$MnFe_2O_4$	"	6,0	4,90	-
Crednerite	$CuMn_2O_4$	monoclinic	-	5,00	-
	$MgLa_2O_4$	cubic	-	-	2030
	$Mg_2TiO_4$		6,0	3,56	1740
	$FeTiO_3$	"	-	4,86	1470
	$Mg_2SnO_4$	"	-	4,84	1850

In tabelul 34 sint prezentate compozitiile chimice ale fritelor utilizate in laborator.

Pigmentii anorganici utilizati apartin sistemelor oxidice:  $CoO \cdot ZnO$ ,  $CoO \cdot Al_2O_3$ ,  $CoO \cdot ZnO \cdot Al_2O_3$ .

Conditiiile tehnologice de sinteza ale pigmentilor au fost cele prezentate in capitolele anterioare, cu unele modificari, indicate in continuare.



Tabelul 34. Frite pentru culori ceramice

Compozitia chimica[%]	Frita GF	Frita ST	Frita X
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	65	-	-
PbO	-	70	-
Na B O	10	-	-
SiO <sub>2</sub>	25	10	47
H B	-	20	39,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	10
CaO	-	-	7
K <sub>2</sub> O	-	-	2,20
Na <sub>2</sub> O	-	-	11,80
Densitatea [g/cm <sup>3</sup> ]	4,237	5,059	2,562

Principala materie prima, oxidul de cobalt, CoO, a fost preparat in laborator din azotat de cobalt Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O chimic pur [221], prin deshidratare si descompunere termica. Sarea de cobalt a fost incalzita intr-o capsula de portelan, la flacara unui bec de gaz, pina la obtinerea unei mase solide. Masa obtinuta s-a macinat si s-a calcinat la 1000°C, intr-un creuzet de portelan acoperit, timp de 3 ore. Racirea s-a facut rapid, prin imersie in apa. Stratul superficial de oxid s-a indepartat. Masa cenusiu-verzuie rezultata s-a spalat si s-a uscat.

Sortarea particulelor s-a realizat printr-o sita, care a asigurat o finete de 20 micrometri. Analiza chimica a oxidului rezultat a evidentiat un continut de cobalt de 71,32%

Compozitia chimica, precum si principalii parametri tehnologici ai sintezei pigmentilor destinati prepararii culorilor ceramice sint prezentati in tabelul 35.

S-au realizat cinci culori ceramice albastre, simbolizate C1...C5, ale caror caracteristici sint prezentate in tabelul 36, conform fluxului tehnologic prezentat in figura 57.

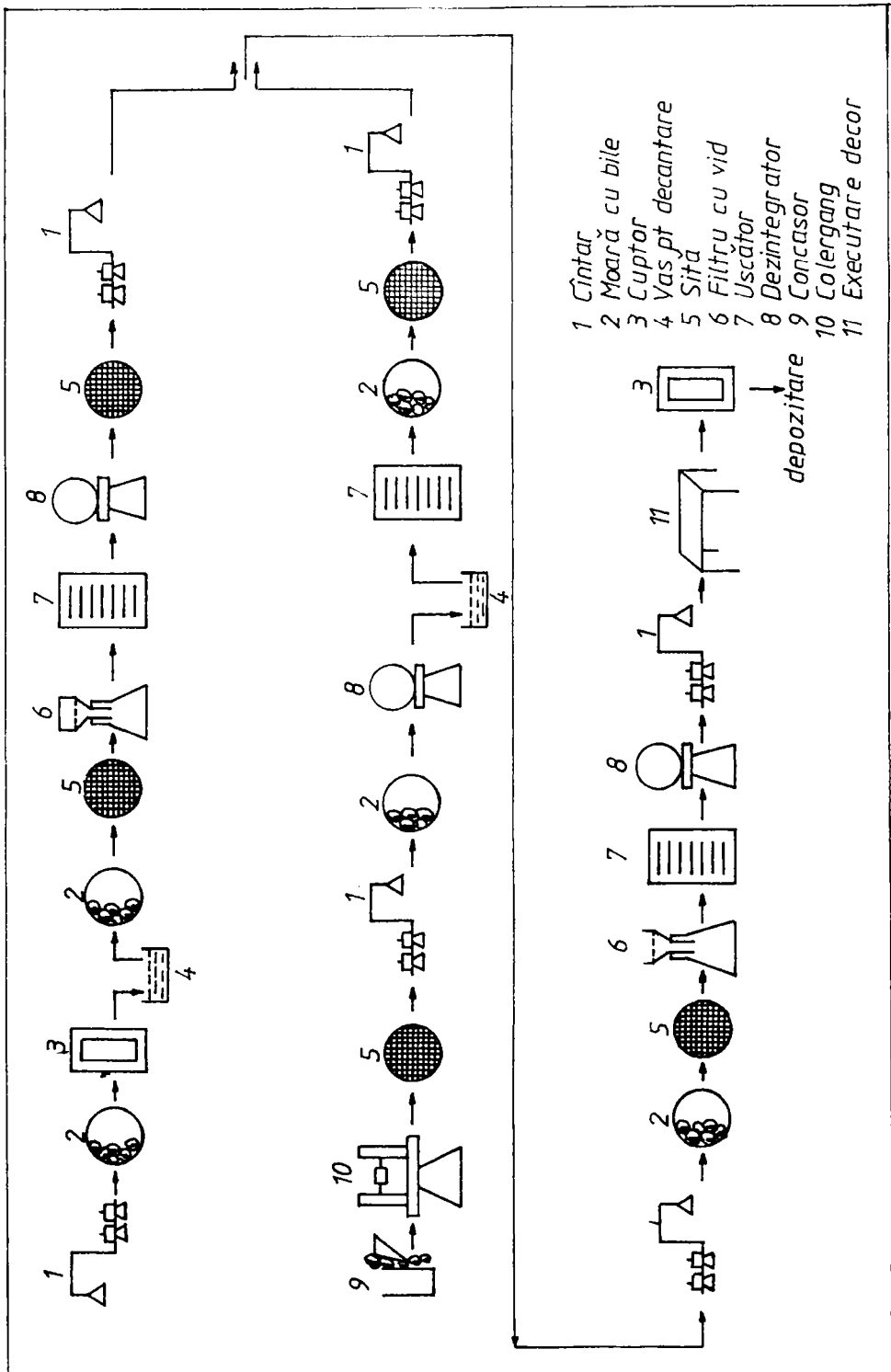


Figura 57. Fluxul tehnologic pentru realizarea culorilor C1-C5

Tabelul 35. Parametrii tehnologici ai sintezei pigmentilor

Materia prima/ Parametrul	Pigmentul		
	P1	P2	P3
CoO [%]	35	22	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	-	78	80
ZnO [%]	65	-	14
Temperatura de calcinare [°C]	1250	1250	1250
Timpul de mentinere [min]	90	90	90
Timp de macinare umeda [ore]	24	16	24
Raport pigment:apa:bile	1:1:1,4	1:1:1,4	1:1:1,4
Temperatura de uscare [°C]	110	110	110
Finetea [µm]	<20	<20	<20
Culoarea pigmentului	verde inchis	albastru	albastru deschis

Finetea pulberii colorate, precum si omogenitatea ei, sint conditii esentiale in reusita obtinerii decorunilor de calitate. Apa necesara macinarii umede, spalarii etc. trebuie sa fie distilata sau de condens, pentru a evita o eventuala impurificare suplimentara.

Prepararea culorilor in vederea executarii decorunilor pe obiecte din portelan s-a facut prin utilizarea unui liant numit "ulei de rand", de urmatoarea compozitie: colofoniu 50%, terebentina 25%, benzina 25%. S-au mai folosit : ulei de in fierat, guma arabica, sirop de zahar 6% si ulei silionic. Cele mai bune rezultate s-au obtinut prin utilizarea uleiului silionic tip 5,50.

Uscarea s-a realizat lent, atat in cazul pulberii, cit si a decorului aplicat, pentru a evita defectele, fisurile in stratul pelicular, bule realizate la eliminarea apei prin fierbere.

Arderea decorului s-a efectuat intr-un cuptor cu bare de silita, conform graficului din figura 58.

Tabelul 36. Parametrii tehnologici ai sintezei culorilor

Materia prima/ Parametrul	Culoarea				
	C1	C2	C3	C4	C5
Pigment P1 [%]	35	-	-	-	-
Pigment P2 [%]	-	30	-	-	-
Pigment P3 [%]	-	-	30	30	30
Frita GF [%]	35	-	-	39	39
Frita ST [%]	-	70	65	-	-
Glazura G9 [%]	30	-	5	30	30
ZnO <sub>2</sub> [%]	-	-	-	1	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	-	-	-	-	1
Timp de macinare: umeda [ore]	24	12	16	16	16
Raport culoare:apa:bile:	1:1:1	1:1:1	1:1:1	1:1:1	1:1:1
Temperatura de uscare [°C]	110	110	110	110	110
Finetea [µm]	<5	<5	<5	<5	<5
Temperatura de ardere decor[°C]	1250	1250	1250	1250	1250
Timp de mentine- re [min.]	25	25	25	25	25
Culoarea decorului	albastru inchis	albastru	albastru deschis	albastru deschis	albastru deschis

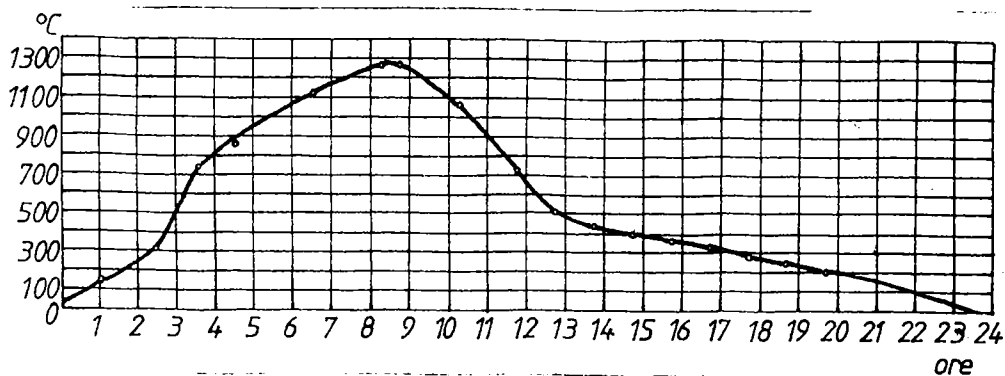


Figura 58. Grafic de ardere a culorilor ceramice de penetratie

Viteza de incalzire a fost variabila. Temperatura de 300 °C s-a atins dupa 150 minute. Dupa arderea liantului, in intervalul 300-740 °C, ridicarea temperaturii s-a facut cu o viteza de 29 min pina la 1250 °C.

Racirea s-a executat lent, in 7-8 ore, pentru a evita generarea unor defecte.

In figura 59 sint prezentate spectrele de reflexie, in vizibil, ale pigmentului P1, culorii ceramice de penetratie sub forma de pulbere C1 si a culorii aplicate pe un suport ceramic glazurat D1.

Spectrele au fost realizate cu un spectrofotometru UV-VIS PYE-UNICAM, cu atenuator 1,8.

Se constata o absorbtie pronuntata in domeniul vizibil, intre 600 si 685 nm, ceea ce corespunde nuantei albastru-violete a probelor. In ceea ce priveste spectrul placii glazurate, nu prezinta specificitate, datorita reflexiei de oglindire a luminii de catre suprafata lucioasa.

De retinut este faptul ca, din interactiunea pigmentului P1 cu fritta GF, cu continut de dioxid de siliciu, a rezultat culoarea albastru cobalt intens, a carei stralucire este accentuata de prezenta oxidului de zinc.

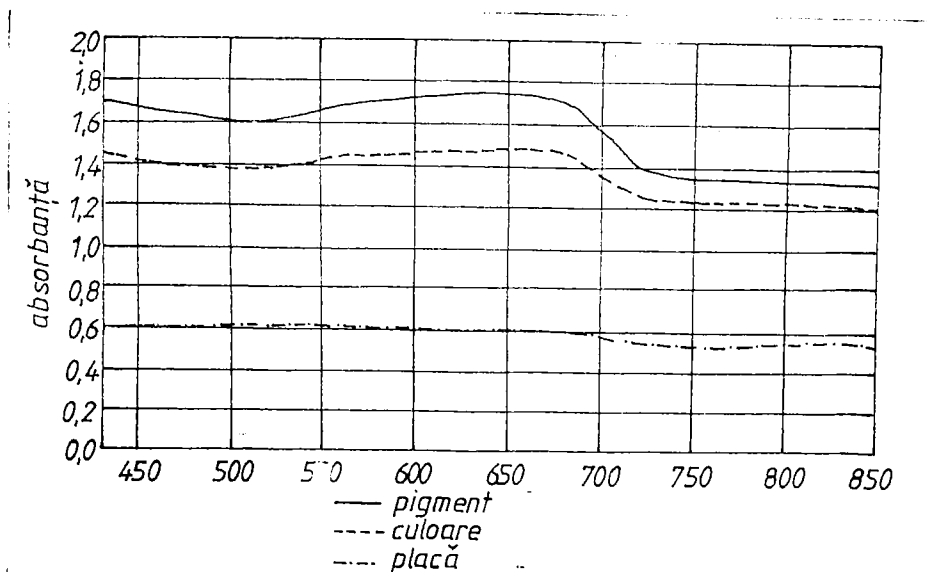


Figura 59. Spectre de reflexie in vizibil  
 ---- pigment P1, - - culoare C1, -.-. decor D1

In figura 60 sint prezentate spectrele de reflexie in domeniul vizibil, ale pigmentului P2 si ale culorii ceramice C2 sub forma de pulbere si aplicata ca decor.

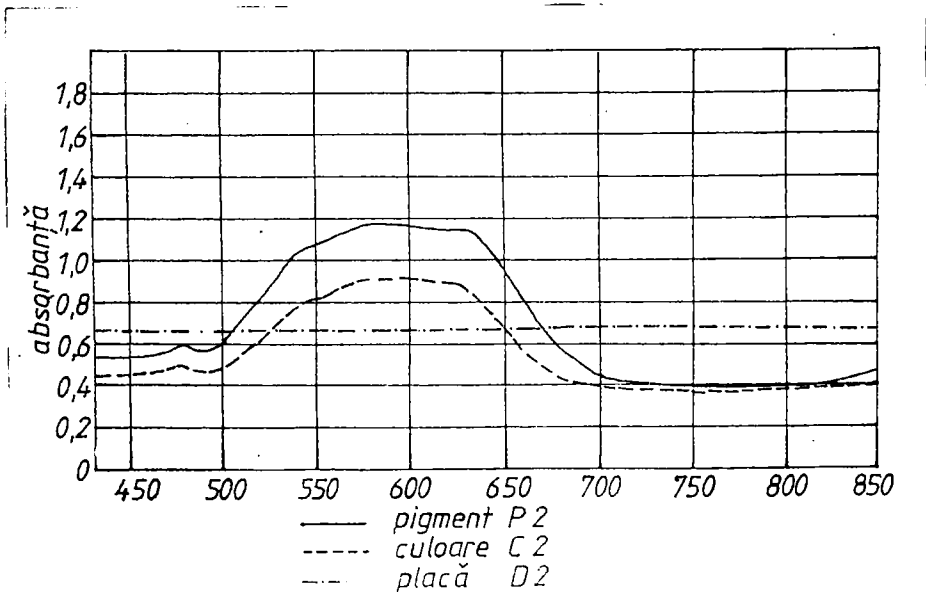


Figura 60. Spectre de reflexie in vizibil  
 ---- pigment P2, - - culoare C2, -.-. decor D2

Absorbția în vizibil, în domeniul lungimilor de undă 580-634 nm releva nuanța albastră, specifică cobaltului. Aceeași concluzie cu privire la stabilitatea nuanței pigmentului P3 în culorile ceramice C3, C4 și C5 se desprinde din studiul spectrelor de reflexie prezentate în figurile 61, 62 și 63.

S-au determinat susceptibilitățile magnetice, conform metodei descrise la subcapitolul 3.3.9, atât pentru pigmenți, cât și pentru culorile ceramice de penetrație sub forma de pulberi, tabelul 37. Se remarcă o ușoară accentuare a paramagnetismului pigmentilor calcinați față de compoziția necalcinată, fenomen pus pe seama transformărilor structurale care au loc pe parcursul pirrosintezei. Susceptibilitatea magnetică a culorilor ceramice este inferioară celei a pigmentilor care intră în compoziția lor. Faptul poate fi explicat prin efectul de diluare cu frite sau glazuri cu conținut ridicat de  $\text{SiO}_2$  - diamagnetic.

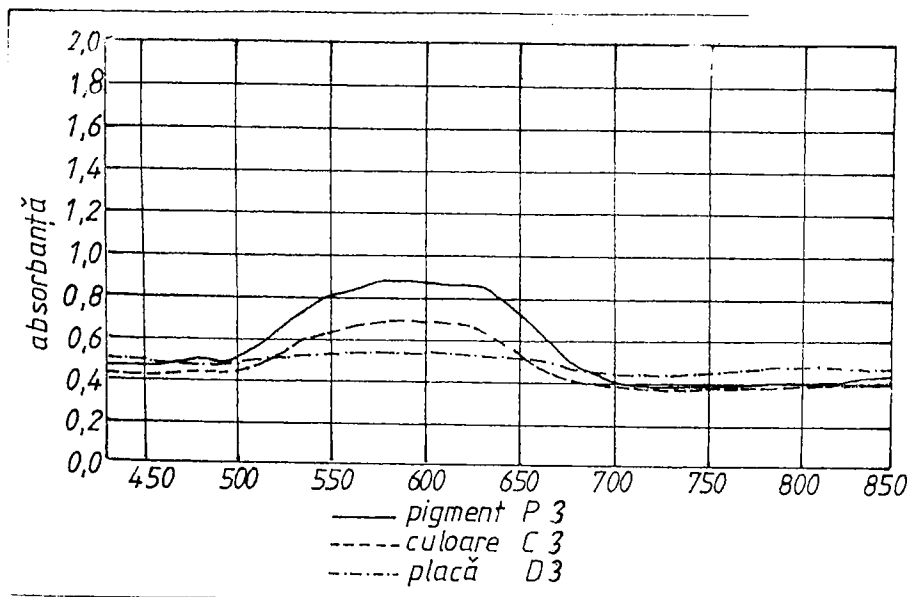


Figura 61. Spectre de reflexie in vizibil  
 ---- pigment P3, - - culoare C3, -.-. decor D3

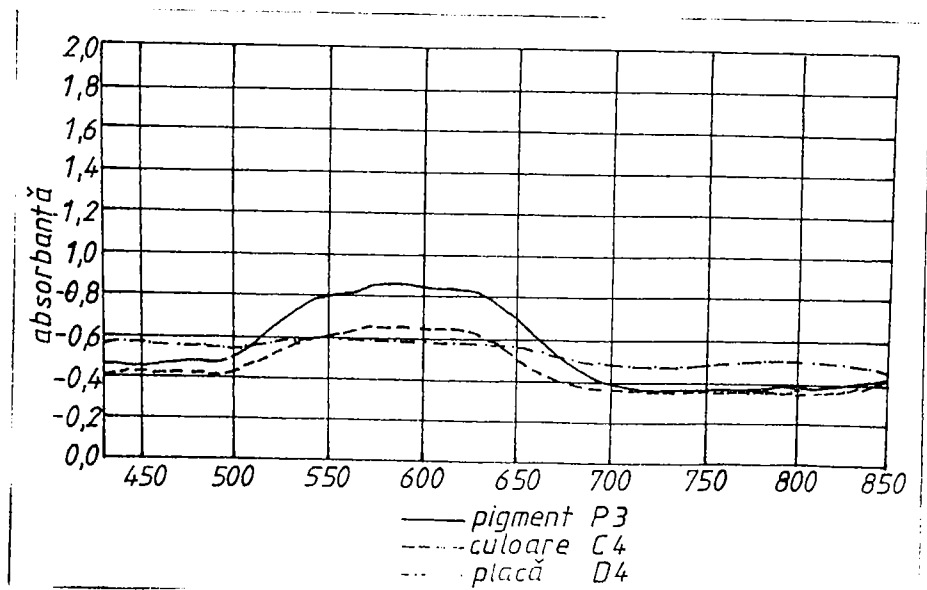


Figura 62. Spectre de reflexie in vizibil  
 ---- pigment P3, - - culoare C4, -.-. decor D4

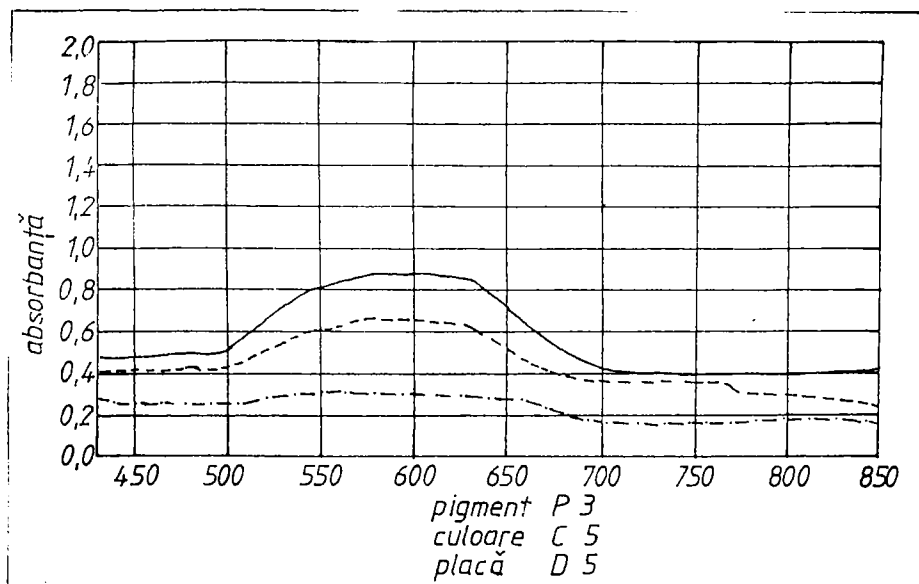


Figura 63. Spectre de reflexie in vizibil  
--- pigment P3, - - culoare C5, -.-. decor D5

Tabelul 37. Susceptibilitati magnetice ale pigmentilor si  
culorilor ceramice

Compozitia	Susceptibilitate magnetica [u.e.m.]		
	Pigment necalcinat	Pigment calcinat	Culoare
C1	$1,09 \cdot 10^{-6}$	$22,01 \cdot 10^{-6}$	$4,86 \cdot 10^{-6}$
C2	$6,14 \cdot 10^{-6}$	$19,03 \cdot 10^{-6}$	$4,03 \cdot 10^{-6}$
C3	$0,25 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$-0,10 \cdot 10^{-6}$
C4	$0,25 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$-0,72 \cdot 10^{-6}$
C5	$0,25 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$-0,77 \cdot 10^{-6}$

Realizarea celor cinci culori ceramice de penetratie albastre s-a facut prin utilizarea a trei sortimente de pigmenti, cinci sortimente de frite ceramice, doua sortimente de glazuri, precum si adaosuri de oxizi.

Compozitiile continind 20-30% pigment P1 si 70-80% frita GF au generat culori albastre, reusite ca nuanta, dar cu contu-



nurile decorului nedefinite, datorita difuziei culorii.

Decoruri de nuante albastre, cu contur net, bine precizat, s-au obtinut prin folosirea culorii ceramice C1, corespunzatoare compozitiei (in parti greutate): 0,35 pigment P1, 0,35 frită GF si 0,30 glazura G9. Compozitia, precum si tratamentul aplicat, au asigurat rezistenta termica si stabilitatea culorii pina la 1250°C si compatibilitatea coeficientilor de dilatare ai compozitiilor.

Fritele folosite pentru realizarea culorilor ceramice albastre, in a caror compozitie intra pigmentul P2, au fost cele aluminosae, cu continut redus de silice si plumb. In acest mod se evita dizolvarea pigmentului in frită, cu efecte nedorite asupra nuantei finale a decorului ars.

Pentru realizarea culorilor ceramice C3, C4 si C5 s-a utilizat pigmentul P3, cu un exces considerabil de alumina, cu stabilitate termica ridicata, pina la 1250°C.

In scopul maririi fuzibilitatii culorilor C3, C4 si C5 s-au incercat frită de compozitii diferite, simbolizate GF si ST, cu adaosuri variabile de glazura G9 si oxizi ( $ZnO_2$ ).

Dioxidul de zirconiu are rolul de a reduce coeficientul de dilatare termica a glazurii, de a imbunatati refractaritatea compozitiei si a mari stabilitatea culorii.

Frită ST, cu continut redus in  $SiO_2$ , a fost folosita pentru evitarea formarii, in proportie ridicata, a alumino-silicailor de cobalt, cu efecte nedorite asupra nuantei culorii ceramice si a decorului. Fritele pe baza de  $Al_2O_3$ , sarace in oxizi alcalini, plumb si bor, au efecte de conservare a nuantei albastre.

Caracterul amfoter al  $Al_2O_3$  conditioneaza neutralizarea efectelor componentelor in exces (acide sau bazice), mentinind un echilibru in sistem, fapt ce asigura dezvoltarea culorii albastre si conservarea nuantelor dorite, pina la 1250°C.

Determinarile experimentale au scos in evidenta cauzele aparitiei defectelor in decor si, implicit, modalitatile de evitare a acestora.

a) Aparitia de defecte in urma degajarii unor gaze: oxigen, dioxid de carbon, dioxid de sulf, vapori de apa, produse de descompunere a liantilor etc. poate fi evitata prin:

- alegerea temperaturii optime de calcinare a pigmentilor

precum și spalarea acestora;

- asigurarea unei viteze mici de ardere a decorului, în intervalul 1050-1150 °C;

- adăugarea de glazură, minimum 4%, de compoziție comună cu glazura utilizată la realizarea obiectului de ceramică.

b) Contururile umbrite, difuze, cauzate de:

- solubilitatea mare a culorilor ceramice în glazuri și fritate (cu conținut mare de plumb și bor);

- utilizarea unor fritate cu fuzibilitate mare;

- procent de frită ridicat;

- prezenta unor electroliți în compoziția culorii;

pot fi evitate prin:

- sinteza pigmentilor la temperaturi superioare temperaturii de ardere a decorului;

- utilizarea unor fritate sarace în plumb și bor: în acest sens, utilizarea oxidului de strontiu ca substituent al oxidului de plumb are efecte salutare;

- reducerea procentului de frită, în compoziția culorii, adăugându-se în compensație glazuri sau oxizi cu refractanță ridicată ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ );

- spalarea pigmentilor, cu scopul îndepărtării compusilor solubili care pot avea rol de electroliți;

- fritarea fluxurilor la temperatura fuzibilității lor.

c) Decolorarea nuanței, cauzată în special de o supra-ardere a culorii, când o parte din pigment se solubilizează în glazură sau reacționează cu alți componente, ceea ce denotă incompatibilitatea ingredientelor culorii ceramice, poate fi evitată prin:

- respectarea graficului de ardere, stabilit experimental;

- adăugarea de amelioratori adecvați, care să acționeze în direcția reducerii tensiunii superficiale în mediul decorului și care să aibă coeficienți de dilatare comparabili cu ai componentelor;

- asigurarea unei atmosfere de ardere ușor oxidante.

d) Deslipirea și scurgerea culorii este cauzată de distribuția granulometrică necorespunzătoare a componentelor sau folosirea fritelor cu puncte de fuzibilitate incompatibile cu temperatura arderii decorului.

- e) Aspectul mat sau "uscat" al culorii este datorat

refractaritatii depasite a culorii de penetratie si continutului excesiv de  $\text{SiO}_2$ .

f) Fisurarea suprafetei decorului are loc datorita:

- tensiunilor superficiale mari, ca urmare a incompatibilitatii coeficientilor de dilatare:

- uscarii in conditii necorespunzatoare: temperaturi ridicate, curenti de aer, umiditate mare.

g) Voalarea nuantei aceluiasi decor, cauzata de:

- modul necorespunzator de aplicare a decorului;
- viscozitatea mare a culorii in momentul aplicarii;
- supraarderea decorului,

poate fi evitata prin :

- mecanizarea operatiilor de executare a decorului;

- optimizarea conditiilor de ardere, prin uniformizarea atmosferei din mediul de ardere, si anulara gradientului de temperatura.

Din sumarele consideratii prezentate, legate de sinteza si utilizarea pigmentilor pe baza de cobalt la realizarea culorilor ceramice de penetratie, rezulta multitudinea, diversitatea si complexitatea problemelor pe care acestea le ridica.

Cercetarile noastre privitoare la procesul de obtinere si aplicare a culorilor albastre conduc la concluzia ca obtinerea unei calitati superioare si a unei reproductibilitati a nuantelor albastre ale culorilor ceramice de penetratie, prezentate in aceasta lucrare, sint strins legate de conditiile tehnologice de realizare a acestora:

- puritatea si constanta compozitiei si structurii materiilor prime (oxizi, saruri) si a intermediarilor (pigmenti, frite, glazuri);

- realizarea operatiilor prevazute in fluxul de fabricatie respectind riguros parametrii tehnologici.

## 7.2 Pigmenti anorganici pe baza de cobalt utilizati in industria emailurilor

Emailarea reprezinta una din cele mai eficiente cai de protejare anticoroziva. Utilizarea pigmentilor anorganici termorezistenti in procesul de emailare are implicatii directe, de

ordin practic si artistic, atat in desfasurarea procesului, cit si asupra calitatii suprafetelor metalice emailate.

Functie de destinatia obiectelor emailate, emailurile se clasifica in urmatoarele grupe[9]:

- emailuri rezistente la produsele pentru curatat, pentru uz casnic;

- emailuri rezistente la produsele alimentare;

- emailuri rezistente la atacul apei si al vaporilor de apa;

- emailuri rezistente la agentii atmosferici;

- emailuri rezistente la agentii chimici (solutii acide, bazice, saline agresive, gaze si vapori corosivi).

In ultima instanta, indiferent de natura mediului care actioneaza asupra emailurilor, problema se reduce la acelasi numitor, si anume rezistenta la agenti chimici.

In general, emailurile rezista in intregul interval de valori ale pH, 0...14, singurele limite fiind:

- solutii, vapori de acid fluorhidric sau compusi fluorurati;

- alcalii topite, solutii cu normalitati ce depasesc valoarea 1, la temperaturi superioare mediului ambiant.

Performantele omintite pot fi dobindite pe doua cai:

- realizarea unor compozitii speciale ale emailurilor;

- utilizarea unor tehnici speciale de emailare (in mai multe straturi, cu emailuri fundamentale speciale, rezistente la arderi repetate).

Compozitia, structura si proprietatile emailurilor.

Un deziderat deosebit de important in caracterizarea emailurilor este corelarea compozitiei chimice (uneori intelegind si structura reticulara) cu proprietatile fizico-chimice ale acestora, cu scopul influentarii proprietatilor in sensul dorit, si, de asemenea, pentru o posibila predictie a comportamentului emailului in anumite conditii date [223,224].

Se prezinta, in continuare, pe scurt, principiile de baza ale compozitiei si caracteristicile emailurilor cu matrice vitroasa si cristalina, rezistente la agenti chimici, pentru utilizari industriale [225,226].

In general, se poate considera ca emailurile vitroase deriva din sticla, iar cele cristaline - din vitroceramica[227].

Punctul de plecare pentru dezvoltarea emailurilor cristaline este dat în diagramele de fază.

Se pot lua în considerare, în acest sens, următoarele sisteme:

a)  $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2$ , cu faza cristalină principală  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ;

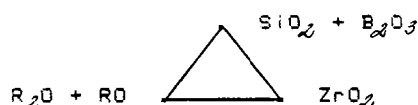
b)  $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{CaO}) \cdot \text{SiO}_2$ , cu faza cristalină principală  $\text{SiO}_2$ ;

c)  $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ , cu faza cristalină principală  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ .

Compoziția va fi aleasă în funcție de comportarea fazei cristaline cerute.

Adăugând compoziției de bază alți oxizi, folosiți în mod curent în producția emailurilor, se condiționează caracteristicile cerute pentru emailul cristalin.

Pentru emailurile vitroase se poate pleca de la triunghiul concentrațiilor prezentat în figura 64.



$\text{R}_2\text{O}$  = oxid alcalin,  $\text{RO}$  = oxid alcalino-pământos

Figura 64. Triunghiul concentrațiilor

Cu cât este mai ridicat procentul de  $\text{SiO}_2$  ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), cu atât e mai mare rezistența la mediul acid. Prezența  $\text{ZrO}_2$  mărește rezistența la alcalii.

Emailurile vitroase prezintă o rezistență la coroziune ușor superioară celei a emailurilor din sistemul cristalin.

Rezistența la coroziune a emailurilor cristaline, pentru industria chimică, depinde de faza cristalină care se separă și de faza vitroasă rămasă.

Cunoscând destinația emailului elaborat și efectele componentelor de bază, se poate delimita zona optimă din triunghiul concentrațiilor, care să stea la baza compoziției emailului.

Domeniul optim de topire impus emailurilor cristaline și vitroase este situat în intervalul 1200–1500 °C. Condițiile de ardere și fuzibilitatea emailurilor trebuie să fie reciproce

adaptabile.

De asemenea, este necesar sa se realizeze o buna legatura intre metalul acoperit (otel) si email, iar temperatura de ardere trebuie sa nu depaseasca limita corespunzatoare deformatiei pieselor metalice.

Coeficientul de dilatare termica trebuie sa fie reglat astfel incit la tensiunea de compresiune rezultata sa garanteze rezistenta ceruta la soc termic.

Alte doua proprietati importante snt rezistenta la abraziune si cea la lovire. Rezistenta superioara la abraziune a emailurilor cristaline nu este realizata numai prin duritatea acestora, ci si prin fortele de compresiune ce apar in email la dezvoltarea fazei cristaline fata de faza vitroasa ramasa.

In cazul recipientelor solicitate prin lovire, nu se vor folosi pentru protectie emailuri vitroase, care snt foarte fragile si putin rezistente la acest tip de solicitare.

Elementele chimice constitutive ale fritelor si emailurilor in general, au un rol bine definit in realizarea echilibrului necesar dezvoltarii structurii. Aportul fiecarui element este strins legat de proprietatile lui, adica de pozitia sa in tabelul periodic.

Pornind de la structura sticlelor silicatiche, se poate schita, prin analogie, un punct teoretic de plecare in elucidarea rolului fiecarui element, in formarea structurii fritelor si emailurilor. In tabelul 38 se reda subdivizarea elementelor sistemului periodic in cateva grupe:

- grupa elementelor reticulo-formatoare, simbolizata RF;
- grupa elementelor reticulo-modificatoare, RM;
- grupa elementelor incomplet formatoare, RIF;
- grupa elementelor intermediare, INT;
- grupa elementelor reticulo-ocasional-formatoare, ROF.

Semnificatia notatiilor este explicata in cele ce urmeaza.

Elementul component principal al unei sticle este oxigenul. Acesta ocupa cel mai mare spatiu, iar forta de legatura dintre oxigen si ceilalti componente determina stabilitatea sticlei respective, figura 65.

Ionii de oxigen care leaga poliedrii elementelor reticulo-formatoare (Si, B, P) si ai elementelor intermediare (Al), figura

Tabelul 38. Subdivizarea elementelor sistemului periodic

I		II												III	IV	V	VI	VII	VIII	
H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar		
		III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
RM1		RM2		RIF										RM3		INT	RF			

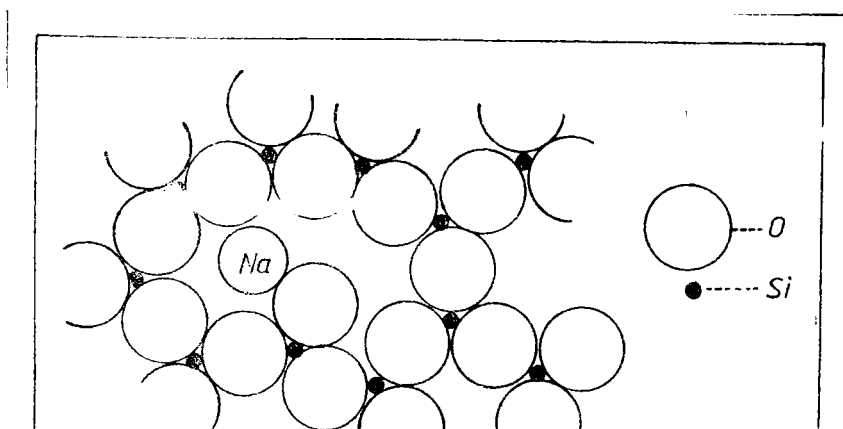


Figura 65. Raportul dimensiunilor ionilor in retea a unei sticle

66, poarta denumirea de "punti de oxigen" [228].

Anionii  $O^{2-}$ , care leaga de siliciu un alt grup de cationi, reticulo-modificatori (ioni alcalini, elemente cu electroni s pe stratul exterior) sint denumiti "non-punti" de oxigen (figura 66) si reprezinta o intrerupere a stratului. Existenta unor astfel de anioni de oxigen deformati faciliteaza actiunea solubilizanta a apei.

Slabirea rezistentei emailurilor are loc, in principal, pe doua cai:

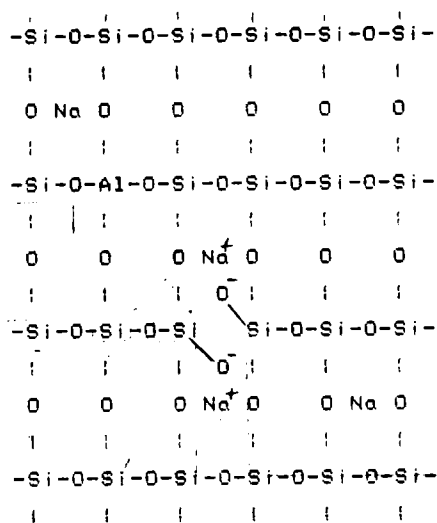


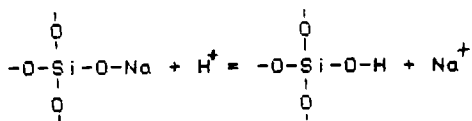
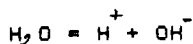
Figura 66. Structura unei sticle

- prin atac chimic acid, cind are loc solubilizarea ionilor reticulo-modificatori, in special ionul  $\text{Na}^+$ ;

- prin atac chimic bazic, cind solutia apoasa ataca direct stratul vitros, solubilizind elementele reticulo-formatoare.

Apa fierbinte reuneste posibilitatile de atac ale ambelor mecanisme.

Charles [228] descrie simplificat reactiile care oglindesc procesele:



Rezistenta emailurilor la atac chimic, acid sau bazic, inclusiv apa fierbinte, sau alti agenti corozivi este strins dependenta de caracteristicile celor trei componente de baza ai sai:

- anionii  $\text{O}^{2-}$ ;
- elementele reticulo-modificatoare;



- elementele reticulo-formatoare.

Prin introducerea elementelor reticulo-modificatoare, RM, tabelul 38, creste numarul anionilor  $O^{2-}$  reformatori de punti si se reduce rezistenta chimica a materialului respectiv.

Reducerea concentratiei elementelor RM este limitata de rolul lor important in realizarea unei viscozitati optime, precum si de contributia lor la alte caracteristici.

Alte elemente ale sistemului periodic, cum sint cele din grupurile RIF si INT (tabelul 38), introduc anioni de oxigen, care sint inglobati in straturile vitroase, avind, totodata, rolul de a lega aceste straturi.

Introducerea elementelor de tip RIF si INT nu modifica numarul ionilor  $O^{2-}$  formatori de punti (figura 66).

Elementele din grupul RM functioneaza ca donatoare de oxigen, contribuind astfel la mentinerea unei independente relative a unei unitati structurale, facind posibile unele oscilatii termice si dilatarea termica.

Tendinta elementelor de tip RIF si INT de a forma complexi cu anioni  $O^{2-}$  poate fi calculata cu ajutorul formulei lui Magnus [229]:

$$U_H = \frac{2 \cdot K_Z (Z - 2 \cdot C) \cdot e^2}{a}$$

in care:

$K_Z$  este numarul de coordinare;

Z - sarcina electrica;

C - constanta;  $K_Z=4 \rightarrow C=0.92$  ;  $K_Z=6 \rightarrow C=1.62$ ;

e - sarcina electronului;

a - distanta internucleara.

Pornind de la indicii calculati de Magnus [230], se pot pune bazele formularii fritei, avind in vedere rezistenta chimica necesara.

Distribuirea elementelor din tabelul periodic in grupele indicate in tabelul 38, s-a realizat pe baza electronegativitatii lor, x, a distantelor internucleare si indicilor lui Magnus.

Practic, aportul in frita a elementelor ce formeaza punti de oxigen este limitat de raritatea si costul lor ridicat.

Criteriile hotaritoare in alegerea elementelor reticulo-modificatoare (RM) sint raza ionilor si forta de legatura.

Dietzel exprima forta de legatura prin intensitatea cimpur-

lui  $z/a^2$  și a polarizabilității - ar unde  $z$  reprezintă sarcina electronului, iar  $a$  distanța interionica.

Într-o compoziție (ipotetică) cationii elementelor bivalente Mg, Ca, Sr, Ba cu electroni exteriori s, vor tinde să se înconjoare cu cât mai mulți anioni  $O^{2-}$  disponibili (observație valabilă în special pentru Ca). Astfel, din elementele bivalente menționate, este recomandabil să se aleasă acelea care au o afinitate mai mică față de  $O^{2-}$ , cum este  $Ba^{2+}$ .

În cazul utilizării  $Ca^{2+}$ , viscozitatea fritei scade, efect ce poate fi favorabil în cazul fritelor cu temperatura joasă de ardere.

Bariul are inconvenientul de a fi toxic, ceea ce limitează mult folosirea lui în obținerea fritelor. Magneziul are efectele cele mai nedorite asupra compoziției fritei. Strontiul are caracteristici similare cu ale bariului, fiind de asemenea toxic.

Din studiile realizate [227] s-a constatat că, practic,  $Ba^{2+}$  nu poate lipsi din fritele cu temperatura de calcinare sub  $800^\circ C$  carora li se cere să aibă o rezistență chimică ridicată.

În tabelul 39 sunt prezentate compozițiile și proprietățile unor emailuri utilizate la realizarea unor probe industriale cu rezultate bune.

Tabelul 39. Proprietățile unor emailuri

Email nr.	Compoziția chimică % greutate			Raport Si/O	Rezistența chimică în 6 ore	Temperatura de calcinare [ $^\circ C$ ]
	RF	RFI	RM			
1	69,7	3,3	23,8	0,323	3,0	820
2	69,7	4,35	22,1	0,324	2,0	820
3	65,9	6,1	23,2	0,298	5,0	770
4	66,6	6,1	24,1	0,302	3,0	780

În concluzie se poate afirma că obținerea de frită și emailuri cu caracteristici impuse este posibilă numai prin cunoașterea detaliată a factorilor care contribuie la realizarea lor: compoziție, structură, parametri tehnologici.

Interactiunea emailului cu suprafata emailata.

Caracteristicile care deosebesc emailul de alte acoperiri sint doua. Prima se refera la natura fortelor de legatura email-metal. Este vorba de legaturi de tip covalent, care se formeaza in urma difuziunii si solubilizarii atomilor metalului suport in stratul de email.

A doua caracteristica distinctiva a emailurilor consta in natura lor vitroasa, care le confera rezistenta mecanica (la abraziune, duritate), termica (de ordinul sutelor de grade), chimica si altele.

In literatura [231], asupra aderenței emailului s-au emis doua ipoteze:

- aderența se realizează printr-o "ancorare mecanică" a emailului pe suprafața rugoasă a oțelului [232,233];

- aderența rezulta ca urmare a faptului ca emailul se satureaza in oxid de fier, ceea ce conduce la un echilibru chimic in zona interfaciala si la o legatura chimica intre oțel si email [234,235,236].

Saturarea in oxid de fier are loc in urma unor reactii de oxido-reducere, la care participa fierul bivalent al zgurii si fierul metalic al suportului.

Factorii care influenteaza aderența email-metal.

Referitor la reactiile care au loc la interfata email-otel exista numeroase teorii, mai mult sau mai putin contradictorii, care in orice caz, se completeaza reciproc. In general, s-au acceptat doua teorii:

- teoria electrochimica a lui Dietzel [237,238];

- teoria legaturii chimice [239,240].

Un exemplu de email fundamental are urmatoarea compozitie (in greutate) [241]:

$Al_2O_3$ - 4%	$SiO_2$ - 40%	$Na_2O$ - 20%	$P_2O_5$ - 0,8%
$CaO$ - 7%	$B_2O_3$ - 20%	$K_2O$ - 2%	F - 3,7%

si oxizi de aderența ( $NiO$ ,  $CoO$ ,  $CuO$  si  $MnO$ ) - 2,5%.

Studiile efectuate cu ajutorul microsondei electronice, dupa arderea emailului pe suport, au pus in evidenta existenta unei zone de reactie, care se intinde paralel cu interfata, la 6-10 um. Aceasta zona se caracterizeaza prin prezenta unor compusi de forma sferica si aciculara, putin solubili in email. Acesti compusi sint "noduri" de Ni, Co, Cu, care au fost

introdusi sub forma de oxizi in compozitia emailului, cu rolul de "promotori" ai aderenței. Acestia migreaza spre interfata ca urmare a unui proces de reducere cu fier sau FeO, formind particule metalice de formele mentionate.

Alaturi de aceste metale se gasesc si particule de  $Cr_2O_3$ , putin solubile in email.

Utilizand microscopia electronica, s-au evidentiat curbele de difuziune ale Cr si Fe in zona de reactie.

In figura 67 sint prezentate concentratiile  $Cr_2O_3$  si FeO dupa 15 minute de ardere la  $810^\circ C$ .

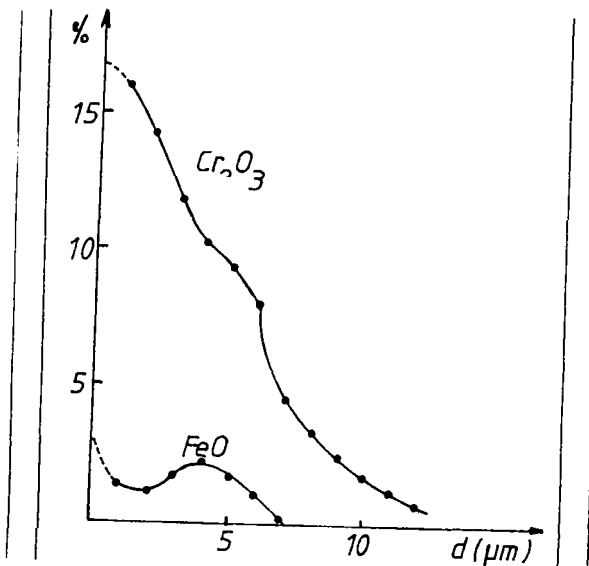


Figura 67. Concentratia  $Cr_2O_3$  si FeO in otel feritic

Se poate presupune ca profunzimea de penetrare a  $Cr^{3+}$  in email este in strinsa legatura cu aderența.

Cresterea aportului de oxizi "promotori" ai aderenței a fost studiata si prezentata in literatura de specialitate [242], constatandu-se o dependenta proportionala. In acest scop, adausurile sint constituite din oxizi cu efect favorabil, cunoscuti din literatura de specialitate, cum sint NiO si CoO.

In tabelul 40 sint prezentate date referitoare la corelarea aderenței cu concentratia CoO din email pentru doua tipuri de otel inoxidabil.

Tabelul 40. Corelarea aderenței cu concentrația CoD

Aderența	Conținutul de CoD în email fundamental, % greutate				
la	0,34	1,02	1,83	2,67	4,28
Oțel MST	5	5	5	4-5	4
Oțel ST12	1	1	1	1	1

Pigmentii anorganici destinați colorării emailurilor, se deosebesc de alți coloranți (organici sau anorganici) prin faptul că nu se dizolvă în emailul topit.

Pigmentii organici se descompun la temperaturi cuprinse în intervalul 200-400 °C, fiind inadecvați coloranți emailurilor.

În industria emailurilor se utilizează pigmenți cu întreaga gamă a culorilor cromatice sau acromatice, cu condiția să reziste în condițiile termo - chimice deosebit de agresive ale mediului de utilizare.

O clasificare a pigmentilor pretabili scopului amintit este ilustrată în figura 1. După cum rezultă majoritatea pigmentilor sînt oxizi miciști ai metalelor tranzitionale [11]. Conform bibliografiei citate, aceștia se împart în 14 clase, în funcție de structura lor cristalină, care, la rîndul lor, se subdivizează în alte 51 de categorii, în funcție de elementele chimice constituente.

Sumarele considerațiilor făcute asupra compoziției, structurii și proprietăților emailurilor, cu menționarea rolului elementelor chimice în conferința, atenuarea sau accentuarea unor proprietăți, pot constitui baza de pornire, în fundamentarea științifică a procesului de colorare, prin folosirea pigmentilor anorganici termorezistenți pe baza de cobalt, cu stabilirea aportului calitativ al fiecărui element constitutiv.

Din acest context decurg firesc caracteristicile principale pe care trebuie să le posedă pigmentii anorganici, în general și cei pe baza de cobalt, care fac obiectul prezentei lucrări, în special, pentru a fi potriviți utilizării în scopul propus - colorarea emailurilor:

- să fie insolubili în emailul topit;
- să fie ușor dispersabili;
- să aibă putere mare de acoperire și colorare;

- sa prezinte stabilitate a culorii in conditiile de ardere;

- sa asigure pastrarea sau chiar imbunatatirea proprietatilor emailurilor, cum sint: rezistenta termo-chimica, aderența la suport etc.;

- sa nu prezinte toxicitate.

Metodele moderne de emailare, care fac uz de aparatura automatizata, cu productivitate marita, in special cele uscate impun limite precise variatiei proprietatilor magnetice si electrice ale pigmentilor, pentru regiunea stratului de email depus, cu implicatii de ordin calitativ si economic.

In cazul fritelor cu continut ridicat de oxizi diamagnetici ( $\text{SiO}_2$ ), o contributie insemnata, in conferinta proprietatilor magnetice ale emailurilor colorate, au pigmentii care contin oxizi paramagnetici ( $\text{CoO}$ ), feromagnetici etc.

Comportarea pigmentilor pe baza de cobalt, sub aspectul compatibilitatii cu sortimentele de emailuri utilizate, depinde mult de natura acestora din urma, dupa cum reiese din tabelul 41

In cadrul cercetarilor noastre, alaturi de preocuparile privind sinteza si studiul pigmentilor pe baza de cobalt, au stat si cele privitoare la testarea si utilizarea pigmentilor, in conditii industriale, urmarind indeaproape crearea conditiilor pentru optimizarea procesului de emailare [223-226].

Sistemele oxidice utilizate ca baza compositionala a pigmentilor pe baza de cobalt sint:

-  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  - pentru pigmentul simbolizat ER1;

-  $\text{CoO} \cdot (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  - pentru pigmentii simbolizati ER2, ER3;

-  $(\text{Co}, \text{Zn})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  - pentru pigmentul simbolizat ER4;

-  $(\text{Co}, \text{Zn})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  - pentru pigmentul simbolizat ER5

-  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  - pentru pigmentul simbolizat ER6;

-  $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$  - pentru pigmentul simbolizat ER7;

-  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  - pentru pigmentul simbolizat ER8;

-  $\text{CoO} \cdot (\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  - pentru pigmentul simbolizat ER9;

-  $\text{CoO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$  - pentru pigmentul simbolizat ER10;

-  $(\text{Co}, \text{Cu})\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$  - pentru pigmentul simbolizat ER11.

- pigmentul heteromorf, simbolizat ERH a fost realizat prin amestecarea fizica a pulberilor micronice ale pigmentului albastru simbolizat PE, sintetizat in sistemul  $\text{CoO} \cdot (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  si pigmentului galben pe baza de sulfura de cadmiu.

Tabelul 41. Rezistența pigmentilor pe baza de cobalt, la ardere, în diferite emailuri

Nr. cont.	Sistem oxidic Culoare email	Stabilitatea la ardere în email						
		Em. de baza	Email	Email	Email	Sb	Zn	Ti
1	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ albastru verzui	+	+	+	+	+	+	+
2	$\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ albastru turchiz	+	+	+	+	+	+	-
3	$\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ albastru	+	+	+	+	+	+	-
4	$\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$ albastru rosietic	+	+	+	+	+	+	-
5	$\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ negru	+	+	+	+	+	+	-
6	$\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ crem	-	-	-	-	-	-	+

Pigmentii mentionati au fost obtinuti prin piro-sinteza amestecului de pulberi oxidice ale reactantilor, conform rețetelor stabilite, cu respectarea principalelor faze ale procedurii descris anterior.

Detaliile tehnologice preparative specifice sortimentelor de pigmenti, precum și caracteristicile fizico - chimice sînt mentionate în tabelele 42-47.

Din datele experimentale prezentate rezulta, calitativ și cantitativ, modul de evoluție a proprietatilor pigmentilor, concretizate în comportamentul acestora în colorarea emailurilor, în funcție de condițiile de obținere. Pigmentii simbolizati ER1, ER2, ER3, ER4, ER5, ER9, ER10, ER11, cu nuanțe albastre, albastru-gri, albastru-verzi și negre își conservă nuanțele, avînd o bună putere de colorare, la concentrații de 3% rareori 5%, în emailuri.

Pigmentii verzi din sistemul  $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$ , precum și pigmentii violeti din sistemul  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , în email, nu își pastrează

Tabelul 42. Parametrii tehnologici si caracteristicile pigmentilor ER1, ER2 si ER3

Parametri si caracteristici	UM	Valoarea		
		ER1	ER2	ER3
Temperatura de calcinare	°C	1150	1200	1250
Palier de calcinare	min.	60	120	90
Temp.de uscare	°C	105	105	105
Randamentul	%	94	92	94
Structura cristalina	-	spinel	spinel	spinel
Densitatea picnometrica	g/cm <sup>3</sup>	4,48	4,10	4,10
Culoarea	-	albastra	albastra- verde	albastra
pH extract apos	pH	6,0	6,7	6,8
Indicele obs.de ulei	g/100g	22,24	20,19	19,02
Puterea de acoperire	g/cm <sup>2</sup>	60,82	51,40	50,38
Rezistenta la lumina	expunere 24 ore	f.b.	f.b.	f.b.
Rezist.la agenti chimici	-	buna	buna	buna
Reziduu pe sita de 22.500 ochiuri/cm <sup>2</sup>	%	0	0	0
Caract.colonimetrica				
x	-	0,164	0,131	0,186
y	-	0,225	0,220	0,215
$\lambda_d$	nm	483,2	480,1	480,1
a	-	-8,80	-18,17	-7,53
b	-	-17,99	-27,62	-35,87
L	-	19,75	26,46	37,50
Culoarea in email	-	albastra	albastra- verde	albastra

nuanta originara, in schimb dezvolta o culoare albastru-inten-violacee, deosebit de reusita, in contextul fritelor pe baza d titan, avind totodata caracteristici de pigmentare valoroase.

De remarcat sint efectele substituirii TiO<sub>2</sub> cu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , i



Tabelul 43. Parametrii tehnologici si caracteristicile pigmentilor ER4 si ER5

Parametri si caracteristici	UM	Valoarea	
		ER4	ER5
Temperatura de calcinare	°C	1250	1200
Palier de calcinare	min.	90	90
Temp.de uscare	°C	105	105
Randamentul	%	92	90
Structura cristalina	-	spinel	spinel
Densitatea picnometrica	g/cm <sup>3</sup>	4,08	4,10
Culoarea	-	albastra	albastra- gri
pH extract apos	pH	6,8	6,5
Indicele abs.de ulei	g/100g	22,82	23,10
Puterea de acoperire	g/cm <sup>2</sup>	60,62	59,20
Rezistenta la lumina	expunere 24 ore	f.buna	f.buna
Rezist.la agenti chimici	-	f.buna	f.buna
Reziduu pe sita de 22.500 ochiuri/cm <sup>2</sup>	%	0	0
Caract.colorimetrice			
x	-	0,182	0,153
y	-	0,203	0,183
$\lambda_d$	nm	579,5	509,3
a	-	-4,84	-16,36
b	-	-35,80	-40,75
L	-	32,79	28,10
Culoarea in email	-	albastra	albastra gri

ale pigmentului simbolizat ER7 (39,9 g/cm<sup>3</sup>) si respectiv ER8 (52,70 g/cm<sup>3</sup>), se constata o crestere a valorii acestui parametru, considerata insa acceptabila. Avantajul consta in economiile realizate prin substituirea partiala a unei materii prime deficitare, cu pret de cost ridicat - TiO<sub>2</sub> - cu o materie

Tabelul 44. Parametrii tehnologici si caracteristicile pigmentului ER6

Parametri si caracteristici	UM	Valoarea ER6
Temperatura de calcinare	°C	1200
Timp de calcinare	min.	90
Temp. de uscare	°C	105
Randamentul	%	90
Structura cristalina	-	Sol. sol. willemit
Densitatea picnometrica	g/cm <sup>3</sup>	4,41
Culoarea	-	albastra-violeta
pH extract apos	pH	8,62
Indicele abs. de ulei	g/100g	13,91
Puterea de acoperire	g/cm <sup>2</sup>	38,14
Rezistenta la lumina	expunere	f. buna
	24 ore	
Rezist. la agenti ch.	-	f. buna
Reziduu pe sita de 22.500 ochiuri/cm <sup>2</sup>	%	0
Caract. colorimetrice		
x	-	0,280
y	-	0,272
$\lambda_d$	nm	-
a	-	3,22
b	-	-10,28
L	-	37,01
Culoarea in email	-	albastru-cobalt

prima mai ieftina, accesibila -  $Al_2O_3$ . Utilizarea, in acest caz, a mineralizatorului  $H_2BO_3$  are un efect salutar, privind implicatiile in reducerea temperaturii de calcinare si conditionarea unei nuante intense a pigmentului in email.

Pigmentii sintetizati in limitele sistemelor oxidice, cu formula generala  $(Co, Me^{II})O \cdot (Al, Cr)_2O_3$ , cu sau fara adausuri de alti oxizi ( $SiO_2$ ), se prezinta intr-o gama bogata de nuante

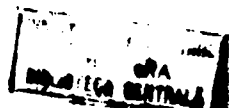
Tabelul 45. Parametrii tehnologici si caracteristicile pigmentilor ER7 si ER8

Parametri si caracteristici	UM	Valoarea	
		ER7	ER8
Temperatura de calcinare	°C	1100	1150
Palier de calcinare	min.	120	90
Temp.de uscare	°C	105	105
Randamentul	%	88	92
Structura cristalina	-	spinel	spinel-ilmenit
Densitatea picnometrica	g/cm <sup>3</sup>	5,27	5,13
Culoarea	-	verde inchis	albastru
pH extract apos	pH	8,9	7,1
Indicele abs.de ulei	g/100g	17,90	18,80
Puterea de acoperire	g/cm <sup>2</sup>	39,90	52,70
Rezistenta la lumina	expunere	buna	f.buna
	24 ore		
Rezist.la agenti chimici	-	buna	f.buna
Reziduu pe sita de 22.500 ochiuri/cm <sup>2</sup>	%	0	0
Caract.colorimetrice			
x	-	0,281	0,195
y	-	0,339	0,246
$\lambda_d$	nm	535,1	483,5
L	-	24,8	30,90
Culoarea in email	-	albastra- violet	albastra

albastre si albastre verzi.

Substituirile, atat la nivelul subretelelor cationilor bivalenti cit si trivalenti, au diverse implicatii de ordin calitativ.

Prezenta titanului, in sistemul oxidic  $CoO.Al_2O_3.TiO_2$ , atrage o imbunatatire a proprietatilor pigmentare, aparitia unei faze cristaline noi, de structura ilmenitica, precum si intensificarea si intunecarea nuantei verzi.



Tabelul 46. Parametrii tehnologici si caracteristicile pigmentilor ER9, ER10 si ER11

Parametri si caracteristici	UM	Valoarea		
		ER9	ER10	ER11
Temperatura de calcinare	°C	1050	930	930
Palier de calcinare	min.	180	90	90
Temp.de uscare	°C	105	105	105
Randamentul	%	80	87	70
Structura cristalina	-	spinel	spinel	spinel
Densitatea picnometrica	g/cm <sup>3</sup>	3,89	5,71	5,95
Culoarea	-	neagra	neagra	neagra
pH extract apos	pH	7,1	8,6	7,0
Indicele abs.de ulei	g/100g	16,27	13,02	11,16
Puterea de acoperire	g/cm <sup>2</sup>	14,63	17,30	14,95
Rezistenta la lumina	expunere	buna	buna	buna
	24 ore			
Rezist.la agenti chimici	-	slaba	slaba	slaba
Reziduu pe sita de 22.500 ochiuri/cm <sup>2</sup>	%	0	0	0
Caract.colorimetrice				
x	-	0,289	0,291	0,285
y	-	0,312	0,330	0,328
L	-	21,75	21,70	20,50
Culoarea in email	-	neagra	neagra	neagra

Utilizarea substituentilor Fe<sup>3+</sup> sau Mn<sup>3+</sup> conduce la realizarea unor sortimente de pigmenti negri, cu proprietati pigmentare bune, dar cu rezistenta chimica diminuată, in special la actiunea acizilor. Totusi, rezultatele testarilor acestor pigmenti in colorarea emailurilor, folosind frite transparente si semitransparente, sint bune.

Din cele expuse mai sus se poate desprinde concluzia ca paleta de nuante, precum si celelalte proprietati ale pigmentilor apartinand sistemului oxidic CoO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au fost mult imbogatite, printr-un numar mare de sinteze, pe calea

Tabelul 47. Parametrii tehnologici si caracteristicile pigmentilor PE, CdS si ERH

Parametri si caracteristici	UM	Valoarea		
		PE	CdS	ERH
Temperatura de calcinare:	°C	1250	-	-
Palier de calcinare	min.	90	-	-
Temp.de uscare	°C	105	105	105
Randamentul	%	93	-	95
Structura cristalina	-	spinel hexagonal heterom.		
Densitatea pichometrica	g/cm <sup>3</sup>	4,10	4,59	4,38
Culoarea	-	galbastro	galbena	verde
pH extract apos	pH	7,10	6,68	6,75
Indicele abs.de ulei	g/100g	18,54	16,95	13,90
Puterea de acoperire	g/cm <sup>2</sup>	49,10	49,52	18,41
Rezistenta la lumina	expunere:	-	-	buna
	24 ore			
Rezist.la agenti chimici:	-	-	-	buna
Reziduu pe sita de		0	0	0
22.500 ochiuri/cm <sup>2</sup>	%			
Caract.colorimetrice				
x	-	0,187	0,505	0,307
y	-	0,224	0,437	0,401
$\lambda_d$	nm	481,2	584,0	553,7
a	-	-9,23	21,37	-15,96
b	-	-30,62	-6,08	9,77
L	-	35,78	68,36	36,33
Culoarea in email	-	-	-	verde

substituirilor cationice in reteaua spinelica de baza.

In ce priveste calitatile de pigmentare ale pigmentului ERH de tip heteromorf, au fost apreciate ca bune, in urma testarii in colorarea emailurilor.

Prezenta diferitelor faze cristaline in sistem, intr-o tonalitate extinsa si variata, conditioneaza in mare masura aparitia culorii specifice pigmentilor,ca rezultanta a nuanțelor

Calitatile cromatice si de pigmentare, precum si rezultatele favorabile ale testarilor la care au fost supusi in colorarea emailurilor, in cele mai diverse conditii constituie garantia aplicarii cu succes, la sara industriala pigmentilor descrisi.

### 7.3 Pigmenti utilizati la colorarea teflonului

Caracteristicile principale ale pigmentilor destinat colorarii teflonului.

Compusii chimici destinati colorarii teflonului se impart in :

- pigmenti - compusi chimici colorati insolubili in mediu de dispersie;

- coloranti - compusi chimici colorati solubili in mediu de dispersie.

In cele ce urmeaza ne vom ocupa, in exclusivitate, de pigmenti pe baza de cobalt destinati colorarii teflonului.

Pigmentii folositi la colorarea maselor plastice, in general si a teflonului in special, trebuie sa indeplineasca, pe de o parte, unele proprietati specifice si, pe de alta parte, sa satisfaca unele cerinte impuse de materialul de colorat [246-248]

Dintre proprietatile de baza pe care trebuie sa le intruneasca pigmentii anorganici folositi in scopul propus, mentionam culoarea, puterea de acoperire, puterea de colorare, structura cristalina, forma si dimensiunea particulelor, dispersia, termorezistenta, rezistenta la agenti chimici, lumina si agentii atmosferici, lipsa efectului de migrare si a toxicitatii [249-259]

In marea lor majoritate pigmentii anorganici indeplinesc cerintele impuse. In plus, se poate face mentiunea ca in comparatie cu pigmentii organici, sint mai ieftini, avanta diminuat insa prin stralucirea mai putin intensa, precum si de puterea de acoperire mai mica.

Dimensiunile particulelor pigmentilor pe baza de cobalt folositi au fost cuprinse intre 0,1 si 1 micrometru.

Lipsa efectului de migrare este o calitate specifica pigmentilor anorganici, acest fenomen poate fi produs de ma-

dispensie prea inaintat etc.

Limitele de toxicitate impuse materialelor colorate sînt respectate prin utilizarea pigmentilor pe baza de cobalt, datorita insolubilitatii acestora, chiar in conditii mai severe.

Consideratii asupra caracteristicilor materialelor plastice colorate.

Natura polimerilor, caracteristicile lor de termoplasticitate sau termorigiditate isi spun cuvintul in procesul de colorare a materialelor plastice .

Trasatura esentiala, la evaluarea pigmentilor pentru teflon consta in necesitatea respectarii unor parametri specifici de prelucrare, mai cu seama cu privire la temperaturile de lucru, eventual privind recepturile pentru prepararea epruvetelor si lipsa totala a umiditatii.

Principalele incercari de evaluare a pigmentilor pentru materiale plastice in general se refera la urmatoarele:

- proba compatibilitatii pigmentului cu materialul pe care il coloreaza, care se executa prin incercari experimentale;
- proba evaluarii calitatilor de colorare se refera la determinarea concentratiei de pigment, corespunzatoare unei nuante impuse, fara afectarea proprietatilor initiale utile ale materialului. Concentratia pigmentului se determina cu formula:  $X = G_1 / G \cdot 100$ , in care :  $G_1$  este cantitatea de pigment necesara pentru epruveta etalon, iar  $G$  este cantitatea de pigment necesara pentru proba, in grame. Calitatile de colorare ale pigmentului sînt considerate a fi satisfacatoare cind valoarea lui  $X$  este apropiata de 100.

Nuanta epruvetei colorate se apreciaza prin tehnica colorimetriei tricromatice.

Transparenta se masoara spectrofotometric, citind transmisia luminii in domeniul lungimilor de unda 420-680 nm. Pentru comparatie, raportarea se face la unitatea de masura a grosimii, in general la 1 mm.

Consideratii asupra caracteristicilor teflonului.

Teflonul, denumire data unei serii intregi de polimeri fluorurati si-a dobindit aplicabilitatea in foarte multe domenii datorita proprietatilor sale deosebite. Cel mai important compus din aceasta serie este politetrafluoretilena - PTFE, caracterizata prin cele mai bune proprietati de rezistenta la

recomandand-o pentru un domeniu larg de aplicatii, intre care s  
industria electrotehnica [243.244.245].

In tabelul 48 sint consemnate, comparativ, principalele  
caracteristici ale celor doua materiale polimerice.

Tabelul 48. Caracteristici ale PTFE si PE

Caracteristica	U.M.	Valoarea	
		PTFE	PE
Modul de elasticitate	MPa	400	1200
Coefficient de frecare	-	0,04	0,2
Stabilitatea la lumina	ani	20	mica
Cristalinitatea	%	95	70
Permeabilitate pentru O <sub>2</sub>	-	10 <sup>-10</sup>	1,5.10 <sup>-10</sup>
Stabilitate termica	°C	260	105
Rezistenta la actiunea solventilor	-	excelenta	mica
Coefficient de pierderi dielectrice	-	2.10 <sup>-4</sup>	2.10 <sup>-4</sup>

PTFE se poate prelucra, cu precadere, prin presare urmat  
de sinterizare. Proaspat polimerizata se prezinta sub forma d  
pulbere fina alba. In aceasta forma se poate prelucra si prin  
extrudare, amestecind pudra, in prealabil, cu un solvent organic  
(nafta) cu formarea unei paste, din care, la faza de sinterizare  
se elimina solventul.

Produsul este cunoscut sub denumirile comerciale de  
"Teflon"- firma DuPont (SUA); "Fluon" - ICI (Marea Britanie)  
"Hostafion TF"- Hoechst (RFG); "Algoflon"- Montecatini (Italia)  
"Tanflon"- Tarnow (RDG); "Flonlon 4"- (URSS) si "Norafion"- CCH  
Fagaras.

Alti polimeri fluorurati utilizati frecvent sint: politetra-  
fluoracetilena - PCTFE, polifluorura de viniliden - PVF<sub>2</sub>,  
polifluorura de vinil - PVF si, din seria copolimerilor pe baza  
de tetrafluoracetilena - TFE: "Teflon FEP", P-PEP-polietilenpropil-  
lena fluorurata (60% HFP + 40% TFE, HFP- hexafluoropropilena) s  
27.01.1980 (20% HFP + 80% TFE)



In industria electrotehnica frecventa maxima de utilizare a are polimerul P-PEP, care este mai usor de prelucrat, pretindu-se si la extrudare. Prin aceasta tehnologie se executa izolariile de cabluri. Izolatiile se coloreaza diferit, spre identificare. Pentru conductele de conexiune se utilizeaza 12 culori, prevazute prin standarde internationale.

Principalele caracteristici ale teflonului destinat industriei electrotehnice.

PTFE poseda proprietati electrice exceptionale, practic constante in intervalul de temperatura  $-100...+300$  °C, la frecvente pina la 100 MHz. Rezistivitatea este mai mare de  $10^{18}$  ohm.cm si ramine invariabila, chiar dupa imersia in apa calda. Dintre materialele izolante, PTFE are constanta dielectrica cu valoarea cea mai scazuta. Aceasta valoare ramine constanta pentru frecvente pina la 1 GHz si temperaturi pina la 300 °C, chiar daca acesti factori actioneaza timp indelungat.

Colorarea teflonului si caracteristicile teflonului colorat.

In cadrul lucrarilor noastre de cercetare s-a urmarit colorarea polimerilor fluorurati folositi la izolarea cablurilor unifilare si multifilare (litate), destinate echipamentelor de joasa frecventa, care functioneaza la temperaturi cuprinse intre  $-55$  si  $200$  °C, pentru conexiuni interioare si anume : echipamente aerospatiale, pentru telecomunicatii, informatica, electronica si electrotehnica.

In general, polimerii se coloreaza prin doua metode: la suprafata si in masa. In cazul teflonului, metoda aplicata a fost cea de colorare in masa cu pigmenti pe baza de cobalt.

Sortimentele de pigmenti,utilizate in cercetarile noastre au fost sintetizate in limitele urmatoarelor sisteme oxidice:

-  $CoO.CoO.ZnO$  - pentru nuante verzi - sortimentele simbolizate T1,T2,T3;

-  $CoO.ZnO.Al_2O_3$  - pentru nuante albastre - sortimentele simbolizate T4, T5 si T6.

-  $CoO.Al_2O_3.SiO_2$  cu diferite adaosuri de oxizi - pentru nuante gri - sortimentele simbolizate T7,T8 si T9.

Proportia de pigment dispersat in teflon nu a depasit 2%, in majoritatea cazurilor situindu-se sub acest nivel.

Caracteristicile comparative prezentate in continuare se

refera la un sortiment de teflon, natur si colorat, prelucrat prin tehnica de sinterizare precum si la pigmentii utilizati. Discurile de teflon colorat, in vederea testarilor au fost fasonate la circa 110 mm diametru si 2-3 mm grosime.

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor pe baza de cobalt, utilizati la colorarea teflonului precum si ale discurilor de teflon colorat sint prezentate in tabelul 49.

Tabelul 49. Caracteristici de culoare ale pigmentilor si epruvetelor de teflon colorat

Sortiment	Culoare	x	y	$\lambda_d$	a	b	L
				[nm]			
Pigment	albastru	0,209	0,254	483,3	-11,25	-22,53	40,46
Teflon	albastru	0,241	0,251	480,0	-4,53	-22,63	50,89
Pigment	vernii	0,286	0,403	535,4	-26,27	12,65	53,24
Teflon	vernii	0,300	0,349	534,0	-13,33	6,26	61,16
Pigment	gri	0,285	0,330	-	-	-	19,80
Teflon	gri	0,230	0,285	-	-	-	27,91

Discurile din teflon colorat, obtinute in conditiile descrise, au fost supuse testarilor specifice utilizarii lor in perspectiva. Valorile caracteristicilor evaluate sint consemnate in tabelul 50.

Rigiditatea dielectrica a probelor din PTFE s-a determinat conform STAS 6257/80 cu electrozi 025/75mm, in ulei de transformator la 20°C, cu aparat WPHF 3/50, mediu ambiant, 20°C/65% u.r. Tangenta unghiului de pierdere si permitivitatea relativa s-au determinat conform STAS 2740/69, cu celula de masura de 050 mm, cu puntea Schering tip MES 6, mediu ambiant 20°C/65% u.r.

Rezistivitatile de volum si de suprafata s-au determinat conform STAS 6107/81, celula de masura cu 050 mm, tensiunea de masura 500 Vcc, aparat UM 18, mediu ambiant 20°C/65% u.r.

Experimentarile privind colorarea teflonului au fost extinse si la sortimentele prelucrabile prin extrudare, dir

Tabelul 50. Caracteristicile electrice ale PTFE colorata

Proba	Rigiditatea dielectrica [kV/mm]	Tangenta unghiului de pierderi	Permitivitatea relativa	Rezistivitate de volum $\cdot 10^{-4}$ [ $\Omega \cdot m$ ]	Rezistivitate de suprafata $\cdot 10^{12}$ [ $\Omega$ ]
Inefect	15,84	0,001	1,76	1,00	2,10
Inital					
T1	17,22	0,002	1,98	1,30	2,20
T2	17,00	0,002	1,82	1,10	2,30
T3	15,38	0,005	1,79	0,90	2,30
T4	18,03	0,005	1,86	1,00	2,30
T5	15,62	0,004	1,87	1,00	2,60
T6	16,79	0,005	1,87	1,00	2,25
T7	18,82	0,007	1,98	1,20	2,25
T8	18,26	0,007	1,87	1,10	2,60
T9	17,71	0,007	1,94	1,20	2,60

forma de semifabricat - granule. Culorile mai vii obtinute prin utilizarea acelorasi sortimente de pigmenti, la aceleasi concentratii, precum si tehnologia de prelucrare mai simpla ne indreptatesc sa recomandam aceste sortimente scopului de izolare a conductelor de conexiune. In figura 68 este prezentata o instalatie de izolare a conductorilor, cu colorarea concomitenta a teflonului folosit ca izolator.

Din datele experimentale, obtinute si consemnate in prezenta lucrare, rezulta ca pigmentii pe baza de cobalt, aplicati la colorarea teflonului, prezinta o buna dispersabilitate, rezistenta termica si o excelenta compatibilitate. Diferentele cromatice existente intre pulbera pigmentului si mastra de teflon colorat se apreciaza ca ne semnificative.

Rezistenta in timp a nuanțelor izolatoarelor din teflon este asigurata.

De asemenea, rezultatele testarii teflonului, colorat cu pigmenti anorganici termorezistenti pe baza de cobalt, concretizate in valorile caracteristicilor electrice, comparate cu ale teflonului necolorat, arata ca acestea nu au suferit modificari esentiale.

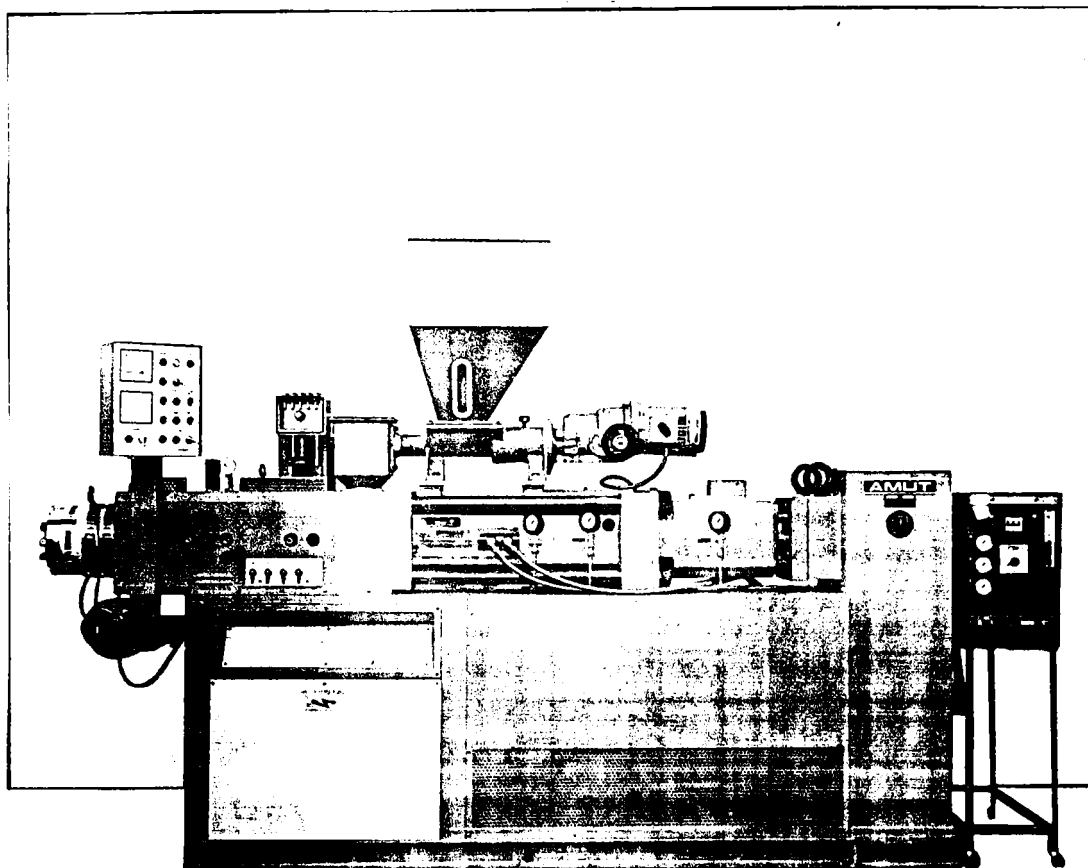


Figura 68. Instalatia de izolare cu colorarea concomitenta a teflonului

Reusita colorarii teflonului cu pigmenti anorganici romaniesti vine sa confirme, o data in plus, potentialul stiintific existent in domeniu, realizind totodata o cerinta importanta a economiei nationale, reducerea importului de produse similare si, implicit, realizarea de importante economii valutare.

#### 7.4 Pigmenti utilizati la colorarea polimerilor si copolimerilor stirenici

Consideratiile generale asupra caracteristicilor pigmentilor destinati colorarii maselor plastice au fost prezentate in subcapitolul 7.3 si in [254].

Colorarea polimerilor si copolimerilor stirenici, utilizati la confectionarea unor repere si accesorii pentru autoturisme, ridica probleme specifice. Una din cerinte consta in crearea conditiilor pentru realizarea unor copolimeri stirenici cu caracteristici de culoare constante, conform etaloanelor, precum si asigurarea reproductibilitatii acestora.

In cadrul cercetarilor noastre s-au cautat modalitati de solutionare a problemei enuntate prin elaborarea unui model de colorare a copolimerilor stirenici tip ABS-TS, folosind un pigment verde de tip heteromorf. Alegerea, ca agent de colorare, a unui pigment heteromorf isi gaseste justificarea in faptul ca alti pigmenti verzi, cum ar fi verdele de crom, nu au dat rezultate satisfacatoare.

Realizarea pigmentului verde heteromorf, simbolizat P, s-a facut prin amestecarea pulberilor micronice ale pigmentilor simbolizati P1, P2 si P3, sintetizati in urmatoarele sisteme oxidice:

- $[Zn_{1-x}Cd_x]S$  - pigmentul galben P1;
- $CoO[Al_{2-x}Cr_x]O_3$  - pigmentul albastru P2;
- $Ti_{4-3x}Ca_xSb_{2x}O_8$  - pigmentul alb P3.

Metoda de rezolvare a unui amestec de trei componente se bazeaza pe trei principii fundamentale [255,256].

Primul principiu implica metoda tristimulus, conform careia o nuanta cromatica situata in interiorul diagramei de culori limitata de elementele primare si amestecurile lor binare poate fi reprodusa prin amestecarea subtractiva a trei componente selectate corespunzator.

Adaosul uneia sau mai multor componente suplimentare inrautateste puritatea si stralucirea cromatica. Culorile fundamentale sint considerate a fi albastru, galben si rosu.

Al doilea principiu se refera la influenta saturatiei cul-

lonii unui pigment asupra liniaritatii functiei  $K = f(R)$ , unde  $K$  este coeficientul de absorbtie, iar  $R$  - coeficientul de reflexie.

Pentru pigmenti, conform relatiei stabilite de Kubelka si Munk, pot aparea urmatoarele situatii:

- saturatia culorii este mai mare, decit cea a albului etalon, curba  $K = f(R)$  rezultind convexa (figura 69, curba a);
- saturatia culorii este mai mica decit cea a albului etalon, curba  $K = f(R)$  rezultind concava, (figura 69, curba b);
- saturatia culorii este egala cu cea a albului etalon, curba  $K = f(R)$  fiind liniana (figura 69, curba c).

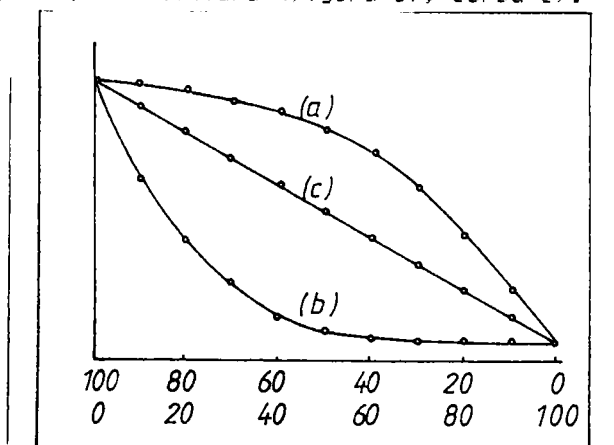


Figura 69. Tipuri de dependente  $K = f(R)$

Pentru liniarizarea functiei  $K = f(R)$  s-a adoptat relatia

$$K = (1 - R)/R^x$$

in care  $x = e$  pentru curba convexa si  $x = 1/e$  pentru curba concava ( $e > 1$ ), valoarea parametrului e determinandu-se din conditia de liniaritate a relatiei  $K = f(R)$ . Valoarea acestui parametru este cunoscuta pentru culori des utilizate, de exemplu cerneluni si culori tipografice.

Al treilea principiu se refera la distributia si influenta marimii particulelor de pigment asupra fenomenelor colorimetrice ale opticii luminii ce cade asupra particulelor respective.

Considerind un amestec ternar  $P_1, P_2, P_3$ , figura 70, razele luminoase  $R$  care cad asupra particulelor au traiectorii diferite, functie de unghiul de incidenta.

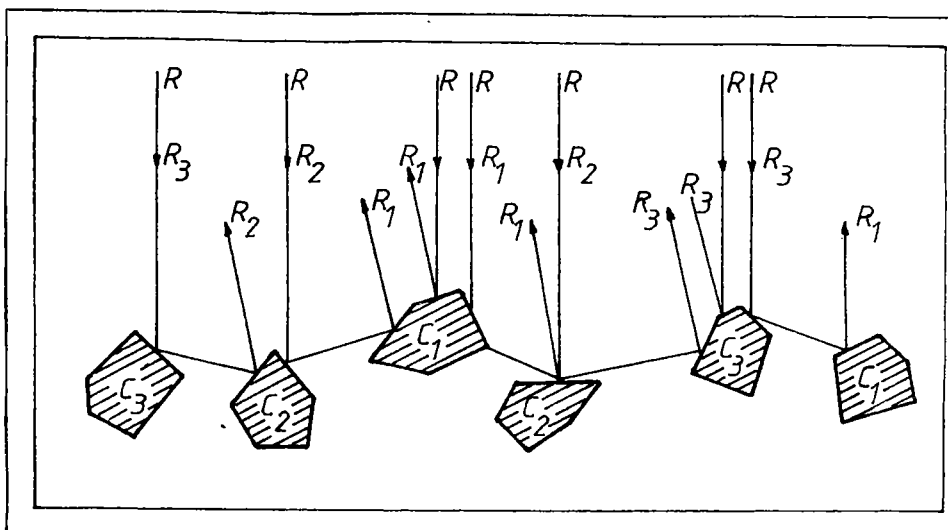


Figura 70. Optica amestecurilor ternare

Unele raze sînt reflectate în mediu după prima incidentă, însoțite de absorbție, altele după două, trei sau mai multe incidente și absorbții, astfel ca lumina reflectată ia naștere prin compunerea aditivă a reflexiilor parțiale:

- reflexii unitare:  $R_1, R_2, R_3$ ;
- reflexii binare:  $R_1R_2, R_1R_3, R_2R_1, R_2R_3, R_3R_1, R_3R_2$ ;
- reflexii ternare:  $R_1R_2R_1, R_1R_2R_3, R_1R_3R_2, R_2R_1R_2, R_2R_1R_3, R_2R_3R_1, R_3R_1R_2, R_3R_2R_1, R_3R_2R_3$  etc.

Neglijînd influențele reflexiilor cuaternare și superioare, se poate calcula reflexia totală a amestecului, ca suma a reflexiilor unitare, binare și ternare.

Pe baza principiilor enunțate, rezolvarea problemei se face în modul prezentat în continuare.

Cunoscînd cantitativ relația  $K = f(R)$ , liniarizată, se poate determina constanta de absorbție a amestecului cu:

$$K_{am} = \sum K_1 + \sum K_2 + \sum K_3 + \sum (K_1 + K_2) + \sum (K_1 + K_3) + \sum (K_2 + K_3) + \sum (K_1 + K_2 + K_3)$$

Fîind vorba de trei componente la care participare la amestec se notează cu  $m$  pentru  $P_1$ ,  $n$  pentru  $P_2$  și  $p$  pentru  $P_3$ , pe baza teoriei emise de Neugebauer se poate scrie:

$$K_{am} = mK_1 + nK_2 + pK_3 + mn(K_1 + K_2) + mp(K_1 + K_3) + np(K_2 + K_3) + mnp(K_1 + K_2 + K_3)$$

În cazul sintezei, această egalitate conține trei necunoscute:  $m$ ,  $n$  și  $p$ , legate, însă, prin relația  $m+n+p=1$ , deci doar două sunt independente, fiind, deci, necesare două ecuații pentru determinarea lor. Cunoșcând curbele  $R = f(\lambda)$ , se aleg atent două lungimi de undă pentru care se citesc coeficienții de reflexie și se înlocuiesc în relația  $K = f(R)$ .

În urma rezolvării sistemului de ecuații se remarcă, de regulă, faptul că soluțiile obținute sunt necorespunzătoare realizării pigmentului dorit. Cauzele sunt multiple:

- una sau ambele lungimi de undă alese nu sunt caracteristice pentru toți cei trei pigmenți;

- numărul de două lungimi de undă este prea mic pentru caracterizarea fidelă a celor trei pigmenți;

- nu s-a luat în considerare influența distribuției mărimii particulelor celor trei pigmenți. Se știe că având un amestec de doi pigmenți din care unul are granule mari, iar celălalt granule mici, dispersarea granulelor fine predomină, puterea de colorare a pudrei mai fine fiind, deci, mai mare.

Se impune o corectie a relației de calcul pentru coeficientul de absorbție  $K_{am}$ , prin introducerea unor factori de corectie  $\vartheta_1 = f(m, n)$ ;  $\vartheta_2 = f(m, p)$ ;  $\vartheta_3 = f(n, p)$  și  $\vartheta_4 = f(m, n, p)$ , care țin cont de influența distribuției mărimii particulelor pigmentilor componenți ai amestecului. În acest caz se poate scrie:

$$K_{am} = mK_1 + nK_2 + pK_3 + \vartheta_1 mn(K_1 + K_2) + \vartheta_2 mp(K_1 + K_3) + \vartheta_3 np(K_2 + K_3) + \vartheta_4 mnp(K_1 + K_2 + K_3).$$

Determinarea coeficienților  $\vartheta$  se face experimental, prin determinarea coeficienților de absorbție ai unor amestecuri, cu compoziție cunoscută, ale celor trei pigmenți:

- din amestecurile binare în raport 1:1,  $P_1+P_2$ ,  $P_1+P_3$  și  $P_2+P_3$  se determină, respectiv:  $\vartheta_1$ ,  $\vartheta_2$  și  $\vartheta_3$ ;

- din amestecul ternar în raport 1:1:1,  $P_1+P_2+P_3$ , se determină coeficientul  $\vartheta_4$ .

Din spectrele de absorbție ale fiecărui pigment component în parte se determină coeficienții  $K_1$ ,  $K_2$  și  $K_3$ .

Pentru determinarea parametrului  $e$  din  $K = (1-R)/R^e$ , s-au realizat spectrele de reflexie ale amestecurilor în proporție de 1:1 ale celor trei pigmenți cu albul considerat etalon (W): ( $P_1+$



W), (P2+W), (P3+W).

Valoarea parametrului  $e$  se va calcula din:

$$e = \frac{\log 2 + \log(1-R+R_p) - \log(1-R_W+R_p)}{\log(R-R_p) - \log(R_W-R_p)}$$

in care:

- R este coeficientul de reflexie al amestecului cu (W);
- $R_W$  - coeficientul de reflexie al albului etalon (W);
- $R_p$  - coeficientul de reflexie al pigmentului (P1,P2,P3)

Pentru o caracterizare cit mai fidelă a pigmentilor și a amestecurilor, se alege un număr suficient de mare de mări de lungimi de undă de lucru, de exemplu opt. Deoarece rezulta un număr de ecuații (opt) mai mare decît numărul de necunoscute (două), determinarea valorilor acestora se face prin optimizare (rezulta soluții aproximative).

Din literatura [256] se cunoaște o metoda de rezolvare prin modelare pe calculator analogic, dar care prezintă o serie de dezavantaje:

- este foarte anevoioasă;
- precizia realizată este slabă, cu abateri peste 5%;
- nu analizează și nu selectează independent soluții optime etc.

În cadrul acestei teze, rezolvarea s-a făcut prin optimizare automată, utilizînd metoda celor mai mici pătrate și un calculator numeric (digital) [79].

Folosind spectrele de reflexie ale pigmentilor P1, P2, P3 și P, se pot determina coeficienții de absorbție pentru lungimile de undă alese (în intervalul îngust în jurul lungimii de undă dominante a fiecărui pigment în parte), ceea ce permite stabilirea unor funcții de interpolare  $K_i = f_i(\lambda)$ , în care  $i$  este indicele pigmentului corespunzător. De asemenea, se pot determina funcțiile de interpolare pentru coeficienții  $\rho_j$ ,  $\rho_j = f_j(\lambda)$ , în care  $j=1,2,3,4$ , din spectrele de reflexie ale tuturor amestecurilor binare posibile în raport 1:1 și din amestecul ternar în raport 1:1:1.

Introducînd expresiile funcțiilor de interpolare în relația coeficientului de absorbție al amestecului ternar, se obține o funcție de interpolare de formă:  $K_{am} = F(m,n,\lambda)$ .

Se considera drept soluție optimă amestecul pentru care

abaterea medie patratica a coeficientilor de absorbtie calculati fata de cei impusi, la lungimile de unda alese (de exemplu opt), este minima. Matematic, aceasta conditie se exprima prin gasirea valorilor  $m$  si  $n$  care minimizeaza functia:

$$\Phi(m,n) = \sum_{k=1}^{Q_1} P_k [K_{am}(m,n,\lambda_k) - K_{d,k}]^2,$$

in care  $Q_1$  este numarul lungimilor de unda alese pentru calcule.

Schema logica a programului de calcul este prezentata in figura 71. S-au utilizat urmatoarele notatii particulare:

$X_1, X_2$  - variabilele independente (participarile pigmentilor P1 si P2 la amestec,  $m$  si  $n$  din text);

$m$  - numarul lungimilor de unda alese pentru calculul de sinteza;

$w_j$  - factorii de pondere ai caracteristicilor la diferite lungimi de unda;

$K_b$  - coeficientul de absorbtie al unui amestec binar;

$K_t$  - coeficientul de absorbtie al amestecului ternar;

$K_d$  - coeficientul de absorbtie al pigmentului de realizat.

Metoda propusa pentru determinarea proportiilor de amestecare a trei pigmenti, in scopul obtinerii unui pigment de tip heteromorf de nuanta dorita, permite extinderea studiului pentru un numar practic nelimitat de variante, necesitind un timp scurt si avind o precizie suficient de buna pentru scopul propus.

Practic s-au ridicat spectrele de reflexie in vizibil pentru fiecare pigment P1, P2 si P3, precum si cele ale amestecurilor lor binare si ternare, considerind albul W etalon.

Ca etalon alb s-a utilizat o pulbere de dioxid de titan de puritate 99,00%.

Caracteristicile colorimetrice principale ale pigmentilor mentionati sint prezentate in tabelul 51.

In tabelul 52 sint prezentate valorile absorbantei pentru opt lungimi de unda alese, pentru aceiasi pigmenti.

Datele experimentale au permis calcularea proportiei de amestecare a celor trei pigmenti P1, P2, P3, pentru obtinerea pigmentului verde heteromorf P cu caracteristicile cromatice impuse:  $m=X_1=0,226$ ,  $n=X_2=0,349$ ,  $p=1-X_1-X_2=0,425$ .

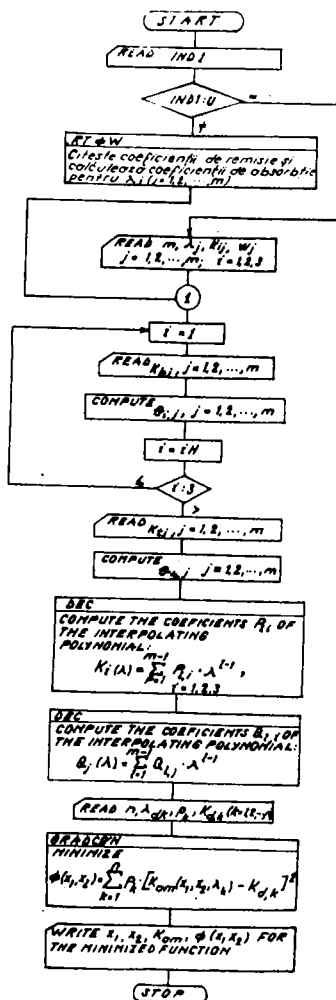


Figura 71. Schema logica pentru determinarea amestecului optim

Tabelul 51. Caracteristicile spectrale principale ale pigmentilor

Pigment	Coordonate tricromatice			Lungimea de unda dominantă $\lambda_d$ [nm]	Luminozitatea $Y$ [%]
	x	y	z		
P1	0,400	0,430	0,170	472,0	76,02
P2	0,197	0,306	0,497	631,0	8,64
P3	0,311	0,321	0,368	-	75,16
P	0,309	0,349	0,342	614,0	47,33

Tabelul 52. Coeficientii de absorbție pentru pigmenti și amestecuri

Pigment/ amestec	Lungimea de unda [nm]								
	420	450	500	550	600	650	700	750	
P1	0,40	0,38	0,22	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	
P2	0,46	0,46	0,45	0,60	0,62	0,61	0,38	0,16	
P3	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	
P	0,26	0,25	0,23	0,25	0,25	0,25	0,14	0,09	
P1 + P2	0,44	0,40	0,32	0,39	0,39	0,38	0,23	0,13	
P1 + P3	0,32	0,28	0,19	0,09	0,10	0,11	0,11	0,11	
P2 + P3	0,26	0,26	0,26	0,33	0,33	0,32	0,19	0,16	
P1+P2+P3	0,32	0,30	0,24	0,26	0,27	0,26	0,16	0,13	

În scopul stabilirii condițiilor de colorare pentru realizarea unor copolimeri stirenici cu caracteristici de culoare constante și reproductibile se propune schema de colorare din figura 72[257], în care  $S_i$  și  $P_j$  se referă la sarcina  $i$  a pigmentului  $P_j$ .

Schema propusă, fără detalii tehnologice privitoare la procesul propriu-zis de colorare a copolimerilor stirenici, permite depistarea surselor posibile de alterare a culorii finale, în scopul înlăturării lor.

Din schema se desprinde existența a două etape principale ale procesului:

- a) realizarea pigmentului heteromorf simbolizat  $P_j$

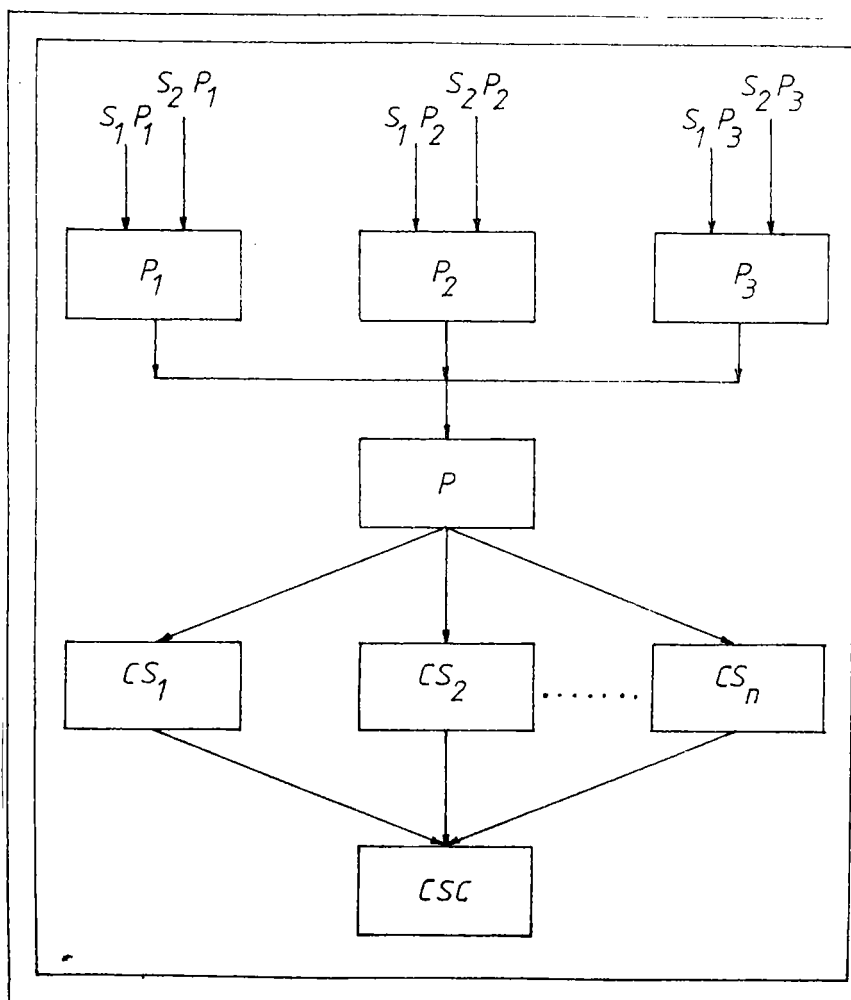


Figura 73. Schema de colorare a copolimerilor stirenici

Pigmentul heteromorf  $P$  se prepara prin amestecarea a trei pigmenți de nuanțe diferite,  $P_1$ ,  $P_2$  și  $P_3$ . Culoarea pigmentului  $P$  este dependentă, atât de nuanțele pigmentilor componenți, cât și de proporția lor de participare la amestec.

În această etapă pot fi sesizate două surse de alterare a proprietăților cromatice ale pigmentului  $P$ .

Prima, nuanța inconstantă a pigmentilor  $P_1$ ,  $P_2$  și  $P_3$ , poate fi înlăturată prin realizarea de cantități tampon, uniform colorate prin metoda amestecării șarjelor de nuanțe diferite, pentru fiecare pigment în parte, conform STAS 6880-74. În acest caz se impune cunoașterea caracteristicilor tricromatice ale pigmentilor disponibili, prin analiză colorimetrică tricromatică.

Fiind asigurata uniformitatea culorii pigmentilor P1, P2 si P3, se poate elabora reteta de amestecare in scopul obtinerii pigmentului P de tip heteromorf, conform metodei descrise.

A doua etapa prevazuta este procesul de colorare a copolimerului stirenic ABS-TS.

La procesul de colorare participa, in principal, pigmentul P si copolimerul stirenic simbolizat CS1, pe langa alti adjuvanti necesari obtinerii copolimerului conform recepturilor uzuale.

Admitind ca nuanta pigmentului P ramine constanta, in procesul de colorare nesuferind modificari, se poate elabora o receptura, pe baza unor determinari experimentale prealabile, care sa conduca la nuanta dorita a copolimerului stirenic colorat simbolizat CSP.

In momentul in care, in procesul de colorare intervin alte sarje, CS2, CS3, ... de copolimer natur, cu nuante diferite, acestea vor influenta nuanta finala a copolimerului colorat CSP.

Din determinari experimentale, in cadrul procesului de colorare, schimbind numai nuanta copolimerului natur, se pot defini si corela caracteristicile cromatice ale materialelor participante la proces cu cele rezultate.

Dependentele determinate experimental, pentru un domeniu predefinit, sub forma unor curbe continue, pot fi exprimate prin functii analitice, utilizind metoda celor mai mici patrate, luind ca date de intrare valorile corespunzatoare unor puncte convenabil alese pe curbele experimentale. Functiile de aproximare pot fi de tip putere sau, mai convenabil, polinoame ortogonale.

Pe baza functiilor de aproximare este posibila interventia in proces, dupa caz, modificand datele de intrare in asa fel incit performantele (parametrii de iesire) sa aibe valorile dorite.

## CONCLUZII FINALE

În ciuda evoluției rapide a cunoștințelor și experienței dobândite, consecința a ritmului alert de dezvoltare a industriei pigmentilor, în lume și la noi în țară, fabricarea și nu mai puțin utilizarea lor ridică încă numeroase probleme cercetării.]

Stabilirea criteriilor cu privire la producerea și diversificarea paletelor de culori ale pigmentilor, au constituit preocupări permanente în cadrul cercetărilor efectuate.

În prezenta teză de doctorat, autoarea și-a propus studiul condițiilor optime de obținere a pigmentilor anorganici termorezistenți pe baza de cobalt, caracterizarea cât mai completă a produsilor de reacție, precum și stabilirea domeniilor mai importante de utilizare a acestora.

[Culoarea este considerată a fi cea mai importantă caracteristică a pigmentilor, considerent pentru care preocupările noastre pentru organizarea și executarea lucrărilor experimentale au fost subordonate ideii de realizare și conservare a nuanțelor impuse produsilor de sinteză.]

Studierea literaturii de specialitate și cercetările experimentale întreprinse în domeniul sintezei pigmentilor anorganici pe baza de cobalt, ne-au permis alegerea anumitor sisteme oxidice care au dezvoltat culorile și nuanțele preferate.

Rezultatele cercetărilor prezentate în cadrul prezentei teze de doctorat au făcut obiectul a 25 de lucrări științifice comunicate sau publicate și a 4 brevete de invenție.

În continuare se prezintă unele din concluziile și contribuțiile originale mai importante, care se desprind din cercetările efectuate în cadrul acestei teze.

1. Sistemele oxidice abordate sînt rezultatul aplicării

principiului grefării, în rețele cristaline stabile, a unor ioni sau grupe de ioni, cu rol cromofor, compensator de sarcină, mineralizator etc., pe calea aditiei sau substitutiilor cationice izo- și heterovalente. Pigmentii studiați au fost sintetizați în limitele următoarelor sisteme:

- $\text{CoO}-(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ ;
- $[\text{Co,Me}]\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ; unde,  $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}$ .
- $[\text{Co,Cd}]\text{O}-\text{ZnO}$ ;
- $[\text{Co,Cd}]\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ ;
- $\text{CoO}-\text{SiO}_2$ ;
- $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

2. Opțiunea pentru procedeul de obținere a pigmentilor pe baza de cobalt, prin pirosinteza amestecului intim al materiilor prime, în stare pulverulentă, în mare majoritate sub formă de oxizi, își găsește justificarea în avantajele economice, concretizate prin simplificarea fluxului tehnologic, micșorarea volumului de investiții, mărirea numărului de cicluri de fabricație, reducerea suprafeței de producție și a volumului aparatelor, condiționând totodată caracterul termorezistent al produselor finite.

3. S-a realizat un studiu detaliat al pigmentilor din sistemul oxidic ternar  $\text{CoO}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ , pentru  $0 < x < 1$ , cu un pas de variație a parametrului  $x=0,1$  moli și pentru  $x=2$ .

4. Analiza termică a compozițiilor reprezentative a permis

a) identificarea principalelor transformări fizico-chimice care au loc pe parcursul calcinării însoțite de efecte termice și ponderale;

b) efectuarea unui studiu cinetic al reacțiilor în stare solidă hotărâtoare pentru definitivarea structurii și culorii pigmentilor, precizarea limitelor de temperatură ale efectelor termodinamice, evaluarea vitezelor de reacție și a energiilor de activare specifice diferitelor etape;

c) punerea în evidență a deplasărilor, spre valori mai mici de temperatură, ale picurilor corespunzătoare transformărilor fizico-chimice similare, față de cele menționate în literatură, fapt pus pe seama efectului mineralizatorilor ( $\text{NaCl}$ ), sau a unor materii prime cu efecte similare ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ );

d) determinarea temperaturii optime de reacție.

5. Studiul prin difracția razelor X, efectuat asupra



Pigmentilor din sistemul mentionat, a evidentiat citeva aspecte demne de remarcat:

a) formarea fazei spinelice ternare  $\text{Co}[\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x]\text{O}_4$ , prin substitutia izovalenta si izomorfa a  $\text{Al}^{3+}$  cu  $\text{Cr}^{3+}$ , limitind substitutia la un mol, are loc cu deformarea, intr-o oarecare masura a retelei cristaline de baza, parametrul, a, al celulei cubice crescind cu gradul de substituire; totusi, raportul de coordinare in retea se pastreaza si nu are loc o reorganizare fundamentala a retelei spinelice;

b) pigmentii nu sint compusi unitari, structura acestora este reprezentata de o solutie solida spinelica in care fazele spinelice binare coexista, alaturi de faza ternara amintita si de cantitati variabile ale materiilor prime.

6. Analiza spectrala in domeniul infrarosu a pigmentilor din sistemul  $\text{Co}[\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x]\text{O}_3$  pune in evidenta detalii structurale care completeaza datele furnizate de sectrele Rx. In acest caz, intrucit cationul  $\text{Al}^{3+}$  are subnivelul d complet gol, nu prezinta activitate in domeniul IR. Cationul  $\text{Cr}^{3+}$ , cu configuratia periferica  $d^3$ , avind o energie de stabilizare preferentiala pentru coordinare octaedrica, benzile de absorbtie datorate  $\text{Cr}^{3+}$  hexacoordinat, vor fi deplasate spre domeniul vizibil al spectrului. Benzile intense prezente in spectrele acestor compusi pot fi puse pe seama cationului  $\text{Co}^{2+}$  intr-o inconjurare tetraedrica. Constatarea confirma structura spinelica normala solutiei solide prezente in sistem.

7. Studiul culorii pigmentilor din sistemul oxidic mentionat a permis :

- evaluarea cantitativa a caracteristicilor culorii: componentele tricromatice, (X,Y,Z), coordonatele tricromatice, (x,y) lungimea de unda dominanta, ( $\lambda_d$ ), attributele culorii, ( $\pm a, \pm b$ ), luminozitatea, (L) etc.;

- reprezentarea grafica a culorilor si nuanțelor, intr-unul din sistemele de coordonate, tricromatic (x,y) sau in scala Hunter Lab;

- alegerea atributelor culorii, cu continut maxim de informatie, pentru un caz concret studiat, pentru a fi corelate cu parametrii compositionali, tehnologici, structurali etc.;

- aproximarea curbelor de dependenta experimentale, prin functii liniare sau exponentiale, facind posibila predictia

nuantelor in limitele impuse ale variatiei parametrilor corelati.

- precizarea nuantelor pigmentilor din sistemul studiat in limitele albastru-verde trecind prin turchiz.

8. S-au sintetizat si studiat pigmentii din sistemul  $\text{CoO}[\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x]\text{O}_3$  cu exces de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pina la 2,5 moli, la diferite rapoarte ale cromoforilor, constatindu-se efectul benefic al prezentei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in sistem, asupra nuanței, luminozității si proprietatilor de pigmenare ale acestora.

9. Substituirea izovalenta a  $\text{Co}^{2+}$  cu cationii posttranzitionali  $\text{Zn}^{2+}$  sau  $\text{Cd}^{2+}$ , in rețeaua  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , nu a perturbat esential structura spinelica de baza, in schimb nuantele pigmentilor sint afectate. Substituirea cu  $\text{Zn}^{2+}$  conduce la obtinerea de pigmenti verzi-inchisi, caracterizati de lungimi de unda dominanta cuprinse in intervalul 491-508 nm, pe cind substituirea cu  $\text{Cd}^{2+}$  are ca efect deplasarea lungimii de unda dominanta spre valori mai mari (463,8 --> 473,2 nm), cu cresterea concentratiei substituentului, plasind nuantele pigmentilor obtinuti in domeniul albastru intens al diagramei cromaticității.

10. Nuantele verzi ale pigmentilor sintetizati in limitele sistemului  $(\text{Co}, \text{Cd})\text{O} \cdot \text{ZnO}$  sint in strinsa legatura cu gradul de substituire a  $\text{Zn}^{2+}$ , in rețeaua hexagonala a würtzitei, cu cationii  $\text{Co}^{2+}$  si  $\text{Cd}^{2+}$ , in diferite proportii  $(\text{Co}^{2+} + \text{Cd}^{2+})$  si rapoarte  $\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ , limita maxima de substituire fiind de 20%  $(\text{CoO} + \text{CdO})$ .

11. Prin substituirea partiala heterovalenta a  $\text{Zn}^{2+}$  cu  $\text{Si}^{4+}$  mentinind constanta concentratia oxizilor cromofori, 3%  $\text{CoO}$  si 4%  $\text{CdO}$ , culoarea pigmentilor sintetizati variaza de la verde prin nuante de gri, la albastru violaceu odata cu cresterea gradului de substituire pina la 45%.

12. Pigmentii din sistemul oxidic  $\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$ , cu sau fara adaosuri, prezinta o bogata paleta de nuante roz - albastru - albastru violet, in functie de raportul cationilor  $\text{Co}^{2+}/\text{Si}^{4+}$  si de continutul in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Din studiile efectuate asupra celor mai reprezentativi pigmenti din sistemul oxidic mentionat se desprind urmatoarele aspecte:

a) structura de baza a pigmentilor din sistemul  $\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$  este de tip willemit, corespunzatoare compozitiei chimice  $2\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$ , faza ce coexista alaturi de oxidul in exces; adaosul altor oxizi, cum ar fi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , are drept consecinta aparitia unei

faze cristaline noi cu structura spinelica; structura finala a pigmentilor este reprezentata, in acest caz, printr-un amestec de faze cristaline, cu un caracter complex;

b) datele obtinute din spectrele IR evidentiaza implicatiile de finete, pe care le conditioneaza interactiile ionice, in conditiile de sinteza, unor compozitii chimice asemanatoare; alura spectrelor IR (in special numarul si intensitatea maximelor de absorbtie) este puternic influentata de gradul de distorsiune al retelei, pusa pe seama diferentelor intre razele si volumele cationice, precum si de distributia statistica a speciilor in subretelele cationice.

13. In cadrul experimentarilor efectuate s-au sintetizat 87 pigmenti pe baza de cobalt cu compozitii, structuri si nuante variate, ale caror proprietati au fost studiate in detaliu. Caracteristicile de culoare deosebite, proprietatile morfostructurale si de pigmentare superioare, rezistenta termochimica ridicata a acestor pigmenti conditioneaza efecte de colorare optime, le confera valoare practica apreciabila, cu multiple posibilitati de utilizare in numeroase domenii. In urma testarii in colorarea emailurilor, a materialelor plastice si ceramice, in conditii tehnologice specifice, sortimentele de pigmenti pe baza de cobalt au fost reproduse si caracterizate fizico-chimic, in scopul precizarii identitatii fiecarui pigment in parte si verificarii reproductibilitatii nuanțelor si efectelor de colorare.

14. Un numar de 18 sortimente de pigmenti pe baza de cobalt, sintetizate in limitele sistemelor oxidice studiate, au fost caracterizate fizico-chimic si utilizate in diferite domenii, dupa cum urmeaza:

- trei sortimente destinate realizarii unor culori ceramice de penetratie;
- douasprezece sortimente pentru colorarea emailurilor;
- trei sortimente folosite pentru colorarea teflonului destinat izolarii conductelor de conexiune uni- si multifilare.

15. S-au preparat pigmenti de tip heteromorf prin amestecarea fizica a unor pulberi de pigmenti, de finete avansata, cu structuri si nuante definitive, prin pirosinteza, care permit diversificarea paletei de culori. Alegerea unor asemenea pigmenti, ca agenti de colorare isi gaseste justificarea in faptul ca alte tipuri de pigmenti nu dau rezultate satisfacatoare in anumite

domenii de utilizare.

16. In prezenta lucrare s-a realizat sinteza unui amestec de trei componente, cu scopul obtinerii unui pigment verde de tip heteromorf, prin optimizare automata, utilizand datele spectrofotometrice de reflexie si de colorimetrie tricromatica, metoda celor mai mici patrate si un calculator numeric.

17. Pe parcursul cercetarilor ce fac obiectul prezentei teze de doctorat s-a utilizat calculul automat si pentru rezolvarea altor probleme, cum sint:

- calculul parametrilor structurali, reprezentarea si corelarea acestora cu unii factori tehnologici;
- calculul si reprezentarea grafica a unor marimi cinetice;
- calculul si reprezentarea grafica a distributiei granulometrice a pigmentilor etc.

Utilizarea tehnicii automate de calcul a facut posibila prelucrarea rapida, cu precizie ridicata, precum si stocarea datelor experimentale, cu posibilitati rapide de acces. Metodele propuse si utilizate in aceasta lucrare permit extinderea studiilor pentru un numar practic nelimitat de variante, prelucrarea datelor necesitind un timp scurt si avind o precizie corespunzatoare scopului propus.

18. In scopul stabilirii conditiilor de colorare pentru realizarea unor copolimeri stirenici cu caracteristici de culoare constante si reproductibile, data fiind destinatia acestora - fabricatia reperelor de automobile - s-a propus o schema de colorare, care permite depistarea unor surse posibile de alterare a culorii si a posibilitatilor de inlaturare a lor.

19. Fundamentarea stiintifica a procesului de colorare, prin folosirea pigmentilor anorganici termorezistenti pe baza de cobalt, indiferent de domeniul de utilizare, este posibila prin cunoasterea aportului elementelor chimice constitutive, a structurii si texturii acestora in conferinta, accentuarea sau diminuarea proprietatilor esentiale ale materialului colorat.

20. Proprietatile cromatice si de pigmentare, precum si rezultatele favorabile ale testarilor la care au fost supusi, in cele mai diverse conditii, constituie garantia aplicarii cu succes, la scara industriala a pigmentilor prezentati in contextul prezentei teze, cu posibilitati de extindere a ariei intrebuintarii lor in domeniile de virf ale economiei nationale.

## BIBLIOGRAFIA

1. Z.D.Smirnova,G.N.Spitberg,Lakokrasocinie Materiali i ih primeneniye, 1, 1976, p.74.
2. C.D.Nenitescu, Chimie generala, Ed.Didactica si Pedagogica Bucuresti, 1972, p.625.
3. K.Bittler,G.W.Ostertag, Angew.Chem. 93, 3, 1980, p.187.
4. C.Kiefer, A.Allibert, L ind.Ceram.,607, 1968, p.395.
5. F.H.Norton,Fine Ceramics,Mc Grow Hill,New York,1970,p.203.
6. H.Kohl,Ulman's Encyclopädie der technische,Band N,"Keramische Farben",München-Berlin,1957,p.425.
7. N.Orban,Pigmenti Anorganici,Ed.Tehnica,Bucuresti,1974,p.2.
8. D.M.Sanders,L.Hench,J.Amer.Ceram.Soc.,56,7,1973,p.373.
9. H.Gräfen,Notiziario C.I.S.P.,2,1971.
10. E.Díaz,Cañizares,Informacion Resena,Seria Química,Ciudad de Habana,6,1987,p.5.
11. \*\*\* 14 Congresso Internazionale dello Smalto,Barcelona 1986,
12. S.G.Tumanov,Steklo i keram.24,6,1967,p.33.
13. T.P.Tavala,Teza de doctorat,1983,p.6.
14. K.Shaw,Ceramic Colours and Pottery Decoration,Amsterdam Elsevier Publishing Company,335,I.V.Golenstrait 1968,p.104.
15. P.Pascal,Nouveau Traité de Chimie Minérale,tome XVII,fasc II Masson e C-ie, Paris,1963,p.536
16. D.Patterson,Pigments,Elsevier Publishing Co.-Ltd.Amsterdam, 1967,p.127.
17. S.G.Tumanov,V.P.Pyrkov,Steklo i Keram.,22,2,1965.
18. A.Ohtsuka,Bull.Fac.Eng.,Yokohama Natl.Univ.,11,15,1962.
19. H.Schmalzried,Z.phys.Chem.Frankfurt,33,1962,p.111.
20. H.Schmalzried,Angew.Chem.75,1963,p.353.

21. G.Fink, *Z.phys.Chem., Frankfurt*, 44, 1964, p.122.
22. Y.Billiet, P.Poix, A.Michel, *Bull.Soc.Chim.France*, 10, 1963, p.2196.
23. T.Kubo, M.Kato, K.Nakamoto, K.Fujita, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 67, 1964, p.1502; *Chem.Abstr.*, 62, 1964, 11407e.
24. H.Schmalzried, *Ber.detsch.Keram.Ges.*, 42, 1965, p.11.
25. G.Ya.aguchi, T.Tokuda, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 40, 1967, p.843.
26. A.Morkel, H.Schmalzried, *Z.phys.Chem, Frankfurt*, 32, 1962, p.76.
27. F.C.Romeijin, *Philips Res.Repts.*, 8, 1953, p.321.
28. J.Takahashi, A.Ohtsuka, *Yogyo Kyokai Shi*, 67, 1959, p.139; *Chem. Abstr.* 54, 1960, 7717i.
29. G.Blase, *Philips Res.Repts.Suppl.*, 3, 1964, p.1.
30. A.Ohtsuka, *Yogyo Kyokai Shi*, 73, 1965, p.225; *Chem.Abstr.* 67, 1967, 70185w.
31. A.Ohtsuka, *Yogyo Kyokai Shi*, 73, 1965, p.170; *Chem.Abstr.* 67, 1967, 78559s.
32. E.Korinth, *Angew.Chem.*, 64, 1952, p.265.
33. W.Rüdorff, G.Walter, H.Becker, *Z.Allgem.Chem.*, 285, 1956, p.287.
34. V.N.Fremenko, A.N.Beinish, *Zhur.neorg.khim.*, 1, 1956, p.2118.
35. B.Brezný, A.Muan, *J.Inorg.Chem.*, 31, 1949, p.649.
36. L.A.Zharkova, *Zhur.fiz.khim.*, 36, 1962, p.1819.
37. R.W.Taylor, H.Smalzried, *J.Phys.Chem*, 68, 1964, p.2444.
38. A.N.Golubenko, D.A.Ustinov, T.N.Rezukhina; *Zhur.fiz.Khim.* 39, 1965, p.1164.
39. O.Schmitz-Dumont, *Trabajos reunión intern.reactividad sólidos*, 3, Madrid, 1, 1957, p.601.
40. O.Schmitz-Dumont, D.Grimm, *Monatsh.*, 96, 1965, 922.
41. P.Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, tom IX, Masson Cie, Paris, 1963, p.30.
42. H.J.Strimple, *Doctor's thesis*, Rütgers University, 1957.
43. J.T.Sheftel, E.V.Kurlina, T.N.Egorova, *URSS Pat.* 134307, 1960.
44. J.Suchet, Thien-Chi N'Guien, *US Pat.* 2720471, 1966.
45. E.Minaki, G.Akashi, *Japan Pat.* 8035, 1959.
46. M.G.Sivchikova, L.L.Oleinik, I.V.Koganova, *Glazuri Proizv. i Primenenie*, *Akad.Nauk Latv., SSSR*, 1961.
47. E.Dawhil, *Ger.Pat.* 925276, 1955.
48. G.Bierbrauer, *Keram.Z.*, 11, 1959, p.281.
49. H.Kyni, H.Weber, *Ger.Pat.* 1195913, 1965.
50. R.Griesbach, P.D.Reinhart, *Z.anorg.u.allgem.Chem.*, 281, 1955,

p.241

51. T.Tavala, V.Florea, ., Brinzan, Brevet RSR, 81248, 1982.
52. T.Tavala, N.Brinzan, V.Moser, C.Savii, Pigmenti ocru pe baza de rutil sintetic din ilmenita indigena, A VI-a Sesiune de comunicari stiintifice a C.C.Rimnicu Vilcea 1980, p.8.
53. T.Tavala, C.Savii, V.Mihalcea si altii, Simpozion "IZOL" '87, Bucuresti, 1987, sub tipar.
54. L.P.Neverov, R.A.Chernova, URSS Pat. 690046, 1979.
55. C.Savii, T.Tavala, V.Florea, Sinteza si studiul culorii pigmentilor din sistemul  $ZnO \cdot a(Co, Cd)O$ , "CONSILOX" IV, Cluj-Napoca, 1984, p.24.
56. C.Savii, T.Tavala, V.Florea, Sinteza si studiul culorii pigmentilor din sistemul  $MgO(Ca/Co)O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , Simp. Coloranti si pigmenti al CCT, Timisoara, 1982, p.13.
57. I.G.Kizansvili, A.I.Susanisvili, L.V.Varazasvili, URSS Pat. 319574, 1971.
58. I.G.Kizansvili, URSS Pat. 353915, 1973.
59. I.G.Kizansvili, A.I.Susanisvili, URSS Pat. 315707, 1972.
60. G.N.Maslenikova, N.P.Fomina, A.I.Glebiceva, Steklo i Keram. 7 1976, p.28.
61. V.P.Pirkov, L.I.Cereapanin, A.N.Denisov, L.A.Vizin, G.M.Soldatov Steklo i Keram., 5, 1981, p.22.
62. G.N.Maslenikova, Steklo i Keram. 10, 1975, p.26.
63. N.A.Sirazhiddinov, T.I.Irgashev, N.Rakhmanbekov, Uzb.Khim.Zh. 6, 1979, p.10.
64. C.Gh.Macarovici, D.Macarovici, Chimia oxizilor dubli, Ed.Acad RSR, Bucuresti, 1975, p.40.
65. V.A.Matysak, M.Ia.Kusneev, Kinetika i Kataliz, 17, 2, 1976, p.457
66. V.A.Matysak, A.A.Kadushin, D.V.Krylov, Bull.of.Ac.of Sci.USSR, 28, 5, part.1, 1979, p.95.
67. F.A.Hummel, J.F.Sarver Jr., US Pat.3725102, 1973.
68. Ho.Seisiro, T.Okawa, T.Kuvahara, Shikizai Kiokaiishi, 54, 6, 1981, p.339, Chem.Abstr., 95, 1981, 82438x.
69. P.H.Yuster, C.J.Delbecq, S.A.Marshall, Phis.Status Solodi, B 99 1988, p.377.
70. C.Savii, T.Tavala, V.Florea, Ind.Uszoara, 8, 1982, p.361.
71. O.Reuman, Glas-Email-Keramo-Technik, 16, 8, 1965, p.289.
72. O.Reuman, Glas-Email-Keramo-Technik, 16, 9, 1965, p.343.

73. A.Ohtsuka, M.Okada, Yogyo Kyokai Shi, 83, 3, 1975, p.143, Chem. Abstr. 82, 1975, 128549w.
74. K.T.Jacob, K.Fitzner, J.Mat.Sci., 12, 3, 1977, p.481.
75. C.Savii, T.Tavala, V.Florea, Brevet RSR, 96786, 1988.
76. T.Tavala, C.Savii, V.Florea, Brevet RSR, 96785, 1988.
77. T.Tavala, V.Florea, C.Savii, N.Brinzan, A V-a Sesiune a CC Rm. Vilcea, 1979, p.6.
78. T.Tavala, V.Florea, N.Brinzan, Brevet RSR 65597, 1978.
79. C.Savii, T.Tavala, N.Brinzan, G.Savii, Rev.Roum.de Chimie, 23, 8, 1978, p.1337.
80. C.Savii, T.Tavala, V.Florea, Sesiunea de comunicari IAMN, Bucu-Bucuresti, 1985, p.4.
81. C.Savii, T.Tavala, V.Florea, Brevet RSR 88613, 1985.
82. C.Savii, T.Tavala, V.Florea, Sinteza si studiul culorii pigmentilor din sistemul  $\text{CoO.SiO}_2$ , "CERO"III, Cluj-Napoca, 1986.
83. C.Savii, T.Tavala, V.Florea, Studiul structurii pigmentilor din sistemul  $\text{CoO.SiO}_2$ , "CERO"III, Cluj-Napoca, 1986.
84. D.Becherescu, V.Chistea, I.Menessy, Fr.Winter, Chimia starii solide, vol.I, Ed.St.si Enciloped., Bucuresti, 1987.
85. D.Becherescu, V.Chistea, I.Menessy, Fr.Winter, Chimia starii solide, vol.I, Ed.St.si Enciloped. Bucuresti, 1987.
86. D.Becherescu, V.Chiriac, I.Dragoi, I.Menessy, Fr.Winter, Fundam. in stiinta silicatilor, Bucuresti, 1983, p.121.
87. C.Dragulescu, E.Petrovici, Chimie structurala moderna, Chimia coordinantei 8, Ed.Acad.RSR, Bucuresti, 1977, p.723.
88. P.Basolo, R.C.Johnson, Coordination chemistry, W.A.Benjamin Inc New York, 1964, p.34.
89. W.Feitknecht, "Pigments", Elsevier publishing Co., Ltd., London, 1967, p.1.
90. J.D.Dunitz, L.E.Orngel, J.Phys.Chem.Solids, 3, 1957, p.318.
91. B.N.Figgis, Introduction to Ligand Fields, Interscience Publishers, Wiley&Sons, London, 1969, p.259.
92. F.Stone, Bull.Soc.Chim.France, f.3, 1966, p.819.
93. L.Tcheichvili, W.A.Weyl, The synthesis of ceramic pigments, Glass Ind., 44, 1, 1963, p.24.
94. R.Ripan, I.Ceteanu, "Chimia metalelor", vol.2, Ed.did.si ped. Bucuresti, 1969, p.241.



95. C.Dragulescu,E.Petrovici,"Introducere in chimia anorganica moderna",Ed.Facla,Timisoara,1963.p.60.
96. D.Negoiu,M.Negoiu,"Structura combinatiilor anorganice",Ed. tehnica,1987,p.141.
97. D.Negoiu,"Tratat de chimie anorganica",Ed.tehnica,1972,p.254
98. S.V.Vonsovski,"Magnetismul"Ed.st.si enciclopedica,Bucuresti, 1981,p.47.
99. D.Caplan,M.J.Frazer,A.A.Burr,Publ.Amer.Soc.of Metals Park, 196,1957.
100. T.V.Rode,Kislородnie soedinenia hroma i hromovie catali- zatori,Ed. Ak.Nauk.,SSSR,Moskva, 1962.
101. Y.Goto,T.Kitamura,Japan.Soc.Powder and Metalurgy,9,3,1962, p.109.
102. R.Roy,W.B.White,Contribution nr.63-1, College of Mineral Ind. of Pensylvania St. Univ.,1963,p.235.
103. A.M.Ghinstling,B.I.Brounshtein,J.Appl.Chemie USSR,23,1950, p.1327.
104. R.E.Carter,J.chem.phys.,34,6,1961,p.2010.
105. E.Giess,J.Amer.Cer.Soc.,1965,p.374.
106. J.A.Hedval,"Reaktionsfahigkeit fester Stoffe,J.A.Barth, Leipzig,1938,p.10.
107. R.Evans,"Chimie et structure cristalline,"Dunod,Paris,1954, p.21.
108. M.J.Sienko,"Stoichiometrie and structure",Benjamin W.A.Inc. New York,1964,p.231.
109. G.M.Schwab,"Reactivity of solids",Elsevier Publishing Comp. London,1965,p.501.
110. L.Mandelcorn,"Non-stoichiometric compounds",Ac.Press,New York,1964,p.445.
111. D.R.Cadle,"Particle size.Theory and industrial applications Reinhold Publishing Corporation,New York,1965,p. 159.
112. K.Hauffe,"Reactionen in und an festen Stoffen",Springer Verlag,Berlin,1966,p.26.
113. R.Carlin,"Transition metal chemistry",Edward Arnold Publ. London,1966,p.337.
114. Ch.Kittel,"Theorie quantique du solide",Dunod,Paris,1967.
115. F.Kröger,"Chimia cristalelor imperfecte",Izd.Mir,Moscova, 1969.

116. Rao, C.N.R., "Modern aspects of solid state chemistry", Plenum Press, New York, London, 1976, p.497.
117. Ch.Kittel, "Introducere in fizica corpului solid", Ed.tehnică, Bucuresti, 1971, p.155.
118. P.Balta, E.Balta, "Introducere in chimia fizica a starii vitroase", Ed.Acad.R.S.R., Bucuresti, 1971.
119. S.R.Collonque, "La non-stoichiometrie", Ed.Masson et Comp., Paris, 1971, p.73.
120. XXX, "Inorganic chemistry" (Solid state chemistry) vol.X, University Park Press Baltimore, 1972.
121. P.Kafsad, "Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides", Wiley-Interscience, New York, 1972.
122. Cockayne, "Modern oxide materials", Ac.Press, New York, 1972 p.178.
123. V.Boldyrev, K.Meyer, "Festkörperchemie", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffind., Leipzig, 1973, p.121.
124. J.B.Goodenough, "Les oxides des metaux de transition", Ed. Ghotier-Villars, Paris, 1973, p.115.
125. H.Schmalzried, "Festkörperreaktionen", Akad.Verlag, Berlin, 1973, p.115.
126. M.H.B Stiddard, "The Elementary Language of Solid State Physics", Ac.Press, London, New York, 1975, p.132.
127. V.V.Boldyrev, M.Bulens, B.Delmon, "The Control of the Reactivity of Solids", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, Oxford, New York, 1979, p.162.
128. K.Heide, "Dynamische u. termische Analysenmethoden", VEB-Deutscher Verlag für Grundstoffind., Leipzig, 1979, p.87.
129. S.Solacolu, "Chimia fizica a silicatilor tehnici", Ed.tehn., Bucuresti, 1968, p.
130. I.G.Murgulescu, E.Segal, T.Oncescu, "Introducere in chimia fizica", vol.II-2, Ed.Acad.RSR, Bucuresti, 1981, p.742.
131. J.A.Hedvall, E.Garping, N.Linderkranz, L.Nelson, Z.anorg.Chem., 197, 1931, p.399.
132. C.Z.Wagner, Z.phys.Chem., (B), 34, 1836, p.309.
133. I.E.Simanovici, Z.Electrochem., 59, 1955, p.967.
134. H.Schmalzried, Z.phys.Chem., N.F.33, 1962, p.111.
135. A.Markel, H.Schmalzried, Z.phys.Chem., N.F.32, 1962, p.76.

136. W.Jander, Z.anorg.Allgem.Chem., 163, 1927, p.1.
137. B.P.Budnikov, A.M.Ghinstling, "Reaktii v smesiah tverdih veschestv", Moskva, 1961, p.204.
138. H.Dunwald, C.Wagner, Z.phys.Chem., B24, 1934, p.53.
139. B.Serin, R.T.Ellikson, J.Chem.Phys., 9, 1941, p.742.
140. P.Barret, Compt rend., C266, 1968, p.742
141. W.Comatsu, T.Uemura, Z.phys.Chem., 72, 1970, p.59.
142. I.F.Kononiuk, Zhur.fiz.Khim., 47, 1973, p.256.
143. C.Matiron, J.Colson, Compt rend., C266, 1968, p.1192.
144. I.F.Kononiuk, Zhur.fiz.Khim., 47, 1973, p.2640.
145. I.A.Dimitriev, V.S.Bikovskii, E.G.Semin, Neorg.Mater., 4, 2, 1968 p.2213.
146. P.P.Budnikov, "Himii i tehnologia silikatov", Izd-vo "Nauka dumka", Kiev, 1964, p.68.
147. E.Burza, L.Stanescu, I.Ardelean, V.Teodorescu, Rev.de chimie, 29 4, 1978, p.305.
148. B.V.Volkov, P.F.Konovalov, S.A.Maklsev, "Mineralizatori v tementnoi promislenosti", Izd-vo "Literaturi po stroitelstvo", Moskva, 1964, p.27.
149. E.N.Lukacina, V.P.Cealii, S.P.Stanisevskaia, V.Y.Dubosarskaia, Izv.Akad.Nauk.SSSR., Neorg.mater.11, 9, 1975, p.1630.
150. N.N.Kruglitkii, A.G.Cervinko, Ukr.Him.Zhur., 42, 7, 1976.
151. E.Bratu, "Utilaje in industria chimica", vol.I, Ed.tehn., Bucuresti, 1967, p.217.
152. E.Bratu, "Utilaje in industria chimica", vol.II, Ed.tehn., Bucuresti, 1967, p.124.
153. A.G.Kasatkin, "Procese si aparate principale in tehnologia chimica", Ed.tehn., Bucuresti, 1963, p.219.
154. T.Iclanzan, Gh.Savii, M.Nica, "Tehnologii si echipamente tehnologice cu ultra sunete", comunicare la Sectia de Stiinte tehnice a Academiei RSR, 1980.
155. J.A.Slih, H.D.Bixby, Amer.Cer.Soc.Bull., 29, 1950, p.345.
156. S.S.Bhatti, B.S.Lark, Mat.Sci.Eng., 48, 1981, p.64.
157. E.G.Agabalyants, L.I.+odrupel, S.A.Bogatin, Ukr.Khim.Zhur., 51, 5, 1985, p.459.
158. C.Savii, T.Tavala, "Macinarea cu ultrasunete", comunicare la Simpozionul Revistei Materiale de Constr., Bucuresti, 1982, p.5.
159. T.Tavala, C.Savii, V.Florea, C.Polverejan, "Efecte tehnologice

- si calitative conditionate de principalele faze ale fabricarii pigmentilor anorganici", comunicare la Simpozionul CCSITAC, Bucuresti, 1988, p.11.
160. St.Anastasiu, "Detergenti si alti agenti de suprafata", Ed. tehn., Bucuresti, 1968, p.1.
161. G.D.Parfitt, Farbe u.Lack, 73, 1967, p.1159.
162. W.Herbst, Farbe u.Lack, 76, 1970, p.1190.
163. Ya.I.Belii, A.I.Bondar, Vopr.himii i him.tehnol., Resp, mejved temat.nauc.tehn., f.41, 1975, p.87.
164. R.Ripan, E.Popper, C.Liteanu, "Chimie analitica calitativa", Ed didactica si pedagogica, Bucuresti, 1963, p.262.
165. C.Liteanu, E.Hopirtean, "Chimie analitica cantitativa", volume tria, Ed.didactica si pedagogica, Bucuresti, 1973, p.349.
166. G.Baiulescu, T.Nascutiu, "Metode fizice de analiza a urmelor" Ed.tehn., Bucuresti, 1974, p.36.
167. M.Pinta "Spectrofotométrie d'Absorbition Atomique", Paris, 1968, p.15.
168. D.Becherescu, V.Cristea, Fr.Marx, I.Menesty, "Metode fizice in chimia silicatilor", 1977, p.58.
169. N.D.Todor, "Analiza termica a mineralelor", Ed.tehn.Bucuresti 1972, p.10
170. W.Wm.Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", Interscience P Publisher, J.Wiley & Sons, New York, 1964, p.29.
171. L.J.Mirkin, "Spravocinik po roentgenostrukturnomu analizu polikristallov" Gos.Izd.Fiz.Mat., Moskva, 1961, p.250
172. N.A.Toropov, V.RBarzakovskii, V.V.Lapin, N.N.Kurteva, "Diagrami sostoiania silokatnih sistem, Sprovocinik", vol.I, Izd."Nauka", Leningrad, 1969, p.260.
173. W.Wm.Wendlandt, "Reflectance Spectroscopy", Interscience Publ John Wiley & Sons, New York, 1966, p.228
174. O.Schmitz-Dumont, Colloque International du CNRS, Memoires Soc.Chim., 5-ie Serie, 1965, p.1099.
175. F.F.Bentley, I.D.Smithson, A.Rozek, "Infrared Spectra and characteristic Frecvencies 700-300 cm<sup>-1</sup>", Interscience Publ.Wiley & Sons, New York, 1968, p.10.
176. R.A.Niquist, R.D.Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds, 3800-45 cm<sup>-1</sup>", Ac.Press, New York, 1971, p.99.
177. T.Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination

- Compounds", John Wiley, New York, 1963, p.26.
178. C.Nicolau, "P.Draghicescu, D.Constantinescu, M.Pascaru, Z.Simon  
"Rezonanta paramagnetica electronica", Ed.tehn.  
Bucuresti, 1966, p.263.
  179. M.Rosemberg, "Magnetismul", Ed.St., Bucuresti, 1967, p.126.
  180. F.Vieweger, "Rezeptbuch i für Glasuren und Farben", Ed.II,  
1965, p.15.
  181. K.Sommer, *Aufbereit tech.*, 17, 11, 1976, p.549.
  182. Z.Zivkovic, *J.Thermal Anal.*, 19, 1, 1980, p.177.
  183. J.R.Sambles, *J.of phys.Chem., of Solids*, 46, 5, 1985, p.525.
  184. M.A.Maiakovski, *Farbe u. Lack*, 77, 1971, p.640.
  185. S.Perelgnitz, *Rev.ind.miner*, 53, 7, 1971, p.581.
  186. P.R.Taube, L.G.Muravieva, *Lakokrasocinie materiali i ih pri-  
menenie*, 5, 1977, p.59.
  187. W.D.Wright, "The Measurement of Color", Hilger Watt LTS,  
London, 1964, p.118.
  188. V.Cochechi, C.Savii, T.Tavala, G.Savii, "Prelucrarea automata a  
datelor de laborator", sub tipar.
  189. E.F.Belenkii, I.V.Riskin, "Himiia i tehnologia pigmentov",  
Leningrad Goshimizdat, 1960, p.568.
  190. M.A.Martinov, "Tehnologia producerii pigmentilor", 1956, p.17.
  191. R.Regnier, *L'ind.Ceram.*, 636, 1971, p.21.
  192. F.Singer, S.S.Singer, *Industrial Ceramics*, London Hall, LTD.,  
1963, p.645.
  193. E.Aurkust, A.Muan, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 46, 7, 1963, p.358.
  194. H.Schmalznied, *Z.phys.Chem., Frankfurt*, 25, 1960, p.178.
  195. E.Thilo, J.Jander, *Z.Anorg.Chem.*, 270, 1955, p.2.
  196. L.E.Argeb, *Nature*, 179, 1957, p.1348.
  197. L.Sign, *Nature*, 181, 1958, p.1264.
  198. R.M.Springs, S.L.Bender, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 45, 1962, p.506.
  199. W.T.Wilde, W.J.Rees, *Trans.Britt.Ceram.Soc.*, 42, 1943, p.123.
  200. E.Thilo, J.Jander, H.Seemann, *Zs.Anorg.Alg.Chem.*, 279, 1955, p.1.
  201. L.Tcheichvili, W.A.Weyl, *Glas Ind.*, 44, 1, 2, 3, 4, 1963.
  202. P.Henry, *Amer.Cer.Bull.*, 43, 140, 1964.
  203. O.N.Razumovskaia, R.V.Devlikanova, I.N.Beliaev, T.B.Tokmianina  
*Neorg.Mater.*, 11, 7, 1975, p.1260.
  204. H.Charcosset, P.Turlier, Y.Tranbouze, *J.chim.phis.*, 1964, p.1249
  205. V.Satava, f.Skvara, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 52, 1969, p.591.
  206. S.Solacolu, M.Cerchez, E.Segal, *Rev.Roum.Chim.*, 18, 2, 1973, p.203

207. M.Cerchez, M.Constantin, *Materiale de constructii*, 6,2,1976, p.97.
208. A.Michel, "Phenomenes magnetiques et structure", Masson, Paris 1966.
209. A.Cotton "Progress in Inorganic Chemistry", vol.I, I.R.Ward, "Mixed Metal Oxides", Clarendon Press, Oxford, 1966, p.465.
210. H.Schmalzried, *Z.phys.Chem.*, 28,3,4,1961, p.203.
211. I.Naray-Szabo, "Kristalykemia", Akad.Kiado, Budapest, 1965.
212. M.Vannier, *Bull.Soc.Fr.Mineral Cristallogr.*, 100,1977, p.239.
213. J.Frenkel, *Z.Phys.*, 35,1926, p.652.
214. W.Schottky, *Z.phys.Chem.*, Leipzig, 829,1935, p.335.
215. S.G.Tumanov, A.S.Bistrikov, A.I.Tledineva, *Steklo i keram.*, 26, 1,1966, p.33.
216. Yu.Bulaiev, *Steklo i keram.*, 5,1965, p.214.
217. E.Aurkust, A.Muan, in press, *Trans AIME*.1963.
218. B.G.Lebedev, V.A.Levitskii, V.A.Burtsev, *Russ.J.Phys.Chem.* (English Translation) 36,1963, p.400.
219. O.Schmitz-Dumont, N.Moulin, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 314,1962, p.260.
220. R.Passerieux, C.Leleu, *L'ind.Ceram.*, 637,1971, p.93.
221. N.G.Klucinikov, "Manual de sinteza anorganica", Ed.tehn., Bucuresti, 1955, p.133.
222. R.Ferrari, *Notituario CISP*, 4,1981, p.46.
223. V.Florea, T.Tavala, E.Jimon, N.Brinzan, *CmSavii*, Simpozionul elevilor si studentilor din industria usoara, Iasi, 1977.
224. V.Florea, C.Savii, T.Tavala, *Sesiunea CCSITAC*, Bucuresti, 1987, sub tipar.
225. C.Savii, T.Tavala, D.Becherescu, V.Florea, *CONSOLOX V*, Timisoara 1988, p.6
226. C.Savii, T.Tavala, D.Becherescu, V.Florea, *CONSILOX V*, Timisoara 1988, p.7
227. A.Krajina, V.Beuse, *Notituario CISP*, 4,1982, p.18.
228. J.Charles, *J.Appl.Phys.* 29,11,1958, p.18.
229. A.Dietzel, *Kolloid Ztsch.*, 100,1942, p.368.
230. M.B.Wolf, *Chemie Skla*.SNTL, Praha, 1978,
231. W.Warnecke, C.Strassburger, L.Hachtel, H.W.Hennicke, *Notituario CISP*, 2,1982, p.14.
232. A.Dietzel, *Schprechsaal*, 68,1935, p.3.

233. R.F.Patrick, J.Amer.Ceram.Soc., 36, 1953, p.305.
234. B.W.King, H.P.Trip, W.H.Duckwerth, J.Amer.Ceram.Soc., 42, 1959, p.504.
235. J.A.Pask, H.M.Fulrath, J.Amer.Ceram.Soc., 45, 1962, p.592.
236. J.A.Pask, Proc.of the Porcelain Inst.Technol.Forum, 33, 1971, p.1.
237. A.Dietzel, Schprechsaal, 68, 4, 1935, p.53.
238. A.Dietzel, Schprechsaal, 75, 1942, p.460.
239. G.S.Douglas, J.M.Zander, J.Amer.Ceram.Soc., 29, 10, 1946, p.296.
240. M.Ghudsi, R.Derie, J.P.Prossnitz, Science.of Ceramics, 8, 1976, p.381.
241. M.Ghudsi, J.L.Gerard, J.P.Prossnitz, Notiziario CISP., 3, 1982, p.6.
242. A.Petzold, M.Kruger, Silikattechnik, 10, 9, 1974, p.94.
243. O.Scherer, "Technische Organische Fluor-Chemie", Springer Verlag, Berlin, 1970.
244. M.Meinert, "Fluorchemie", Acad.Verlag, Berlin, 1979.
245. I.Luputiu, M.Dutu, "Politetrafluoretilena si folosirea ei in industrie", Ed.tehn., Bucuresti, 1974.
246. T.Tavala, C.Savii, I.M.Sava, Simpozion CC Rimnicu Vilcea, 1983
247. T.Tavala, V.Florea, C.Savii, Brevet RSR nr.85743, 1982.
248. C.Savii, T.Tavala, T.Dehelean, I.M.Sava, E.Livadaru, M.Trifan, Simpozion CC Rimnicu Vilcea, 18\_1982, p.12.
249. T.Tavala, M.Iroslavischii, C.Savii, T.Dehelean, V.Mihalcea, E.Rotar, E.Nistor, M.Ionescu, Simpozion "CERO 3", Cluj-Napoca, 1986.
250. T.Tavala, C.Savii, V.Mihalcea, E.Rotar, L.Opresan, D.Iacob, Simpozion national "Izol 87", Bucuresti, 1987.
251. T.Tavala, C.Savii, D.Becherescu, Al III-lea Congres National de Chimie, Bucuresti, 1988, vol.3.11.p.47.
252. C.Savii, T.Tavala, V.Florea, idem, p.54.
253. T.Tavala, C.Savii, D.Becherescu, Simpozion "Materiale noi ceramice" Acad.RSR, Bucuresti, 1988.
254. S.Horun, "Aditivi pentru prelucrarea polimerilor", Ed.tehn. Bucuresti, 1969, p.80.
- 255. F.Braun, Farbe u.Lack, 77, 3, 1971, p.247.
- 256. F.Braun, Farbe u.Lack, 77, 3, 1973, p.28.
257. C.Savii, C.Variu, T.Tavala, M.Iroslavischii, Simpozion CC Rimnicu Vilcea, 1986, p.7.