

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

Ing. TĂNASE P. TĂVALĂ

SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR
PE BAZA DE TITAN-NICHEL

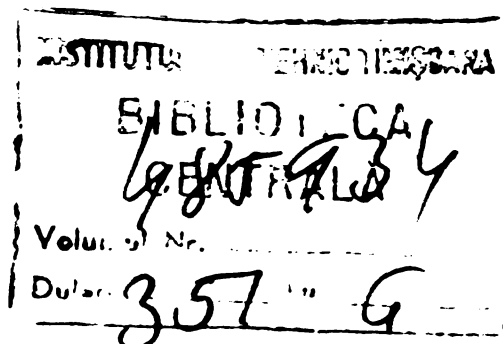
TEZĂ DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

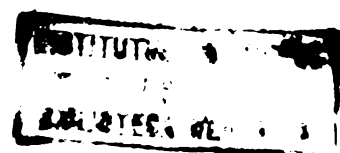
Conducători științifici:

Acad. CORICLAN DRĂGULESCU

Prof. dr. ing. DUMITRU BECHERESCU



OMAGIU ȘI NEPRETUITĂ RECUNOȘTINȚĂ
ACADEMICIANULUI CORIOLAN DRĂGULESCU SUB
A CĂRUI INDRUMARE AM INIȚIAT CERCETĂRILE
CUPRINSE ÎN ACEASTĂ TEZĂ DE DOCTORAT.



C U P R I N S

	Pag.
INTRODUCERE	1
CAPITOLUL 1	6
1. CONSIDERATII GENERALE PRIVIND SINTEZA SI CARATERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE PIGMENTILOR ANORGANICI TERMOREZIS- TENTI DE TITAN-NICHEL	6
1.1. Introducere	6
1.2. Sinteza și proprietățile pigmentilor pe bază de ti- tan-nichel. Studiu de literatură	8
1.2.1. Metode generale de preparare a pigmentilor pe bază de dioxid de titan și grupări cromofore	8
1.2.2. Considerații asupra materiilor prime de bază	12
1.2.2.1. Dioxidul de titan -TiO ₂ -	12
1.2.2.2. Oxidul de nichel -NiO-	17
1.2.2.3. Oxizi substituenți ai NiO și oxizi compensatori de sarcină M _m O _n	20
1.2.2.4. Adaosuri de mineralizatori	23
1.2.3. Sistemul NiO-TiO ₂	25
CAPITOLUL 2	32
2. LUCRARI DE CERCETARE EFECTUATE	32
2.1. Metoda ceramică de preparare a pigmentilor pe bază de titan-nichel	32
2.2. Materii prime și auxiliare	36
2.3. Metode de cercetare	36
2.3.1. Analiza chimică	38
2.3.2. Analiza termică	38
2.3.3. Metode de determinare a structurii	39
2.3.3.1. Analiza roentgenografică	39
2.3.3.2. Analiza spectroscopică în infraroșu	40
2.3.3.3. Analiza de microscopie electronică	40
2.3.3.4. Analiza cu microsonda electronică	40
2.3.3.5. Analiza granulometrică prin metoda Coulter-Counter	41
2.3.4. Analiza colorimetrică	41
2.3.5. Metode curente de analiză ale proprietăților pigmentilor	47

	Pag.
CAPITOLUL 3	48
3.SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL NiO-TiO₂-nM_mO_n	48
3.1.SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL NiO-TiO₂-uSb₂O₅	50
3.1.1.Influența proporției reactanților chimici asupra caracteristicilor de culoare ale pigmentilor NiO.TiO ₂ uSb ₂ O ₅	52
3.1.2.Influența factorilor termici asupra caracteristicilor de culoare ale pigmentilor NiO-TiO ₂ -uSb ₂ O ₅	57
3.1.3.Studiul structurii pigmentilor în sistemul NiO-TiO ₂ -uSb ₂ O ₅	69
3.1.3.1.Studiul roentgenstructural	70
3.1.3.2.Stădiul de spectroscopie în infraroșu	88
3.1.3.3.Studiul de microscopie electronică	90
3.1.3.4.Studiul cu microsonda electronică	93
3.2.SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL NiO-TiO₂-uM₂O₅	95
3.2.1.Caracteristicile de culoare ale pigmentilor NiO.TiO ₂ .M ₂ O ₅ în funcție de condițiile sintezei	95
3.2.2.Studiul structurii pigmentilor NiO.TiO ₂ .uM ₂ O ₅	107
3.3.SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL NiO-TiO₂-uMO₃	115
3.3.1.Caracteristicile de culoare ale pigmentilor NiO.TiO ₂ uMO ₃ în funcție de condițiile sintezei	115
3.3.2.Studiul structurii pigmentilor NiO.TiO ₂ .uMO ₃	125
3.4.Proprietățile fizice principale ale compușilor oxidici NiO.TiO₂.uM_mO_n	131
3.5.Mecanismul formării structurii și dezvoltării culorii în pigmentii NiO.TiO₂.uM_mO_n	134
CAPITOLUL 4	
4.SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL NiO/MC-TiO₂-uM_mO_n	139
4.1.SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL NiO/ZnO-TiO₂-uSb₂O₅	139
4.2.SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL NiO/CdO-TiO₂-uM_mO_n	143

CAPITOLUL 5	153
5.SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL $[(1-\alpha)\text{NiO} \cdot \alpha\text{M}_2\text{O}_3] \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uM}_m\text{O}_n$	153
5.1.SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL $[(1-\alpha)\text{NiO} \cdot \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$	153
5.2.SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL $[(1-\alpha)\text{NiO} \cdot \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uM}_m\text{O}_n$	160
5.3.SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL $(\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3)\text{TiO}_2 \cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$	167
5.4.SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR PE BAZA DE RUTIL SINTETIC OBTINUT DIN ILMENITE INDIGENE	171
5.5. Metode de calcul a nuanței etalon pentru pigmenți	176
CAPITOLUL 6	181
6.PRODUCEREA INDUSTRIALA A PIGMENTILOR PE BAZA DE TITAN-NICHEL	181
6.1.Controlul calității și dozarea materiilor prime	183
6.2.Măcinarea și omogenizarea materiilor prime	183
6.3.Uscarea compoziției omogenizate	184
6.4.Omogenizarea pulberii	184
6.5.Pirosinteza pigmenților	185
6.6.Măcinarea pigmenților	187
6.7.Spălarea pigmenților	188
6.8.Atomizarea pigmenților	188
CAPITOLUL 7	192
7.CONCLUZII	192

- . -

INTRODUCERE

In cadrul problematicii creerii de progres tehnic chimia pune in valoare multiplele sale posibilități pentru a acționa asupra micro și macro-structurii materiei, asupra proceselor structurale ale acesteia in scopul obținerii de noi produse, cât mai valoroase și mai utile, prin elaborarea de tehnologii noi sau optimizarea celor existente.

Revoluția științifică și tehnică din ultimele patru decenii a dinamizat creșterea producției materiale și in special dezvoltarea industriei chimice pe plan mondial, înregistrând, comparativ cu celelalte ramuri industriale, cel mai ridicat indice de creștere.

In acest context s-au încadrat cercetările cu caracter fundamental și aplicativ privind chimia corpului solid care stau la baza sintezei fine pentru o varietate însemnată de produse, printre care un loc de seamă îl dețin pigmentii anorganici.

Culoarea, una din caracteristicile de bază a pigmentilor, a constituit dintotdeauna și pretutindeni o deosebită atracție pentru om, preocupându-l pentru înfrumusețarea vieții.

In funcție de etapa istorică și de mijloacele de execuție, pe care și le-au creat, oamenii au folosit pigmentii naturali, apoi sintetici, în colorarea obiectelor care îi înconjurau sau de care se foloseau, materializând astfel stările afective, sentimentele și ideile ce-i animau.

In peștera Pech-Merle din sudul Franței există un desen figurând un mamut, având o vechime de 17.000 ani /1/.

In Egipt au fost descoperite vase decorate în albastru turchiz, pe bază de compuși ai cuprului, aparținând perioadei faraonice, cu cinci mii de ani înaintea erei noastre /2/.

In muzeul din Cairo o decorație murală pe plăcuțe rectangulare împodobește pereții unei camere a piramidei Dyeser al primului Saggarah din a treia dinastie a faraonilor (2.700 î.e.n.). Monumentele ridicate în acea epocă dovedesc că egiptenii au cunoscut pigmentii: roșii (cinabru), verzi și albaștrii pe bază de cupru /3/.

Cu 400 de ani î.e.n. învățatul grec Dioscorid a descris metoda de fabricare a albului de plumb prin acțiunea acidului acetic asupra plumbului /4/.

Tehnica decorului pe vase apare odată cu începuturile olăritului. Argilele folosite conțineau pigmenți naturali ca: oxizi de fer, mangan, titan, etc., care prin ardere generau culori.

Decorul realizat în special pe argile silicioase apare la egipteni și se extinde, sub această formă, în Asia și Europa. Aceeași tehnică este găsită la perși, greci și romani.

Vestite au rămas produsele ceramice "Terra sicillata" ale romanilor din atelierele Trierer, decorate cu gust ales, aflate în colecție la Soolburg.

Se cunoaște că tehnica prin scufundare, a obiectului ceramic uscat, în suspensie foarte fină de pigment a fost preluată de la greci. Romanii au continuat-o. Pojghița depusă, arsă în cuptoare cu atmosferă oxidantă, devine brun-roșcată (în cazul argilei levigate și sedimentate), iar în atmosferă reducătoare devine gri-neagră. Prin urmare, se cunoaște încă din antichitate influența atmosferei din cuptor, asupra dezvoltării culorii în anumite compoziții.

Babilonienii cunoșteau glazurile colorate. Pe zidurile templului din Babilon s-au păstrat glazuri turchiz foarte reușite, pe bază de oxizi de cupru și oxizi alcalini lipsiți de plumb și bor, aflate în muzeul Pergamon din Berlin.

În primul secol al erei noastre, naturalistul Vitruvin a descris fabricarea verdelui de cupru. Pigmenții din aceste timpuri se întrebunțau, mai ales, la creerea unor opere de artă excepționale.

Mai târziu au apărut mărturiile scrise cu privire la obținerea sintetică a pigmenților ceramici menționate în manuscrisul călugărului benedictin Theophilus Presbyter, descoperit de Lessing în biblioteca din Wolfenbüttel/5/.

Arta colorării sticlei apare mai târziu, în antichitate, la Roma.

Un impuls însemnat în prepararea pigmenților destinați colorării sticlei se datorește alchimistilor.

Mai târziu, în anul 1689, Johan Kunekel tipărește "Arta obținerii sticlei" în care prezintă un număr mare de rețete practice. Aceasta este sursa care l-a ajutat pe J. Fr. Boettger, descoperitorul porțelanului dur european, să contribuie la prepararea pigmenților care să dezvolte culori ceramice pe porțelanuri cu suprafață uscată.

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

În Meissen se foloseau minereurile de cobalt pentru culori albastre, rezistente la temperaturi înalte, pentru decorația porțelanului.

În Deft și în districtul englez Potterg se practica decorul pe porțelanuri, în special, culori pe bază de aur realizate după metode originale, dar nu prea rezistente la temperaturi mari.

O dezvoltare a fabricării pigmentilor, propriu zisă, începe abia în prima jumătate a secolului al XVIII-lea, odată cu producerea albastrului de Berlin sau Milori, iar la sfârșitul aceluiași secol al verdelui lui Scheele.

La granița dintre secolul XVIII și XIX s-a propus înlocuirea albului de plumb cu albul de zinc, care era cunoscut încă din secolul I î.e.n., dar se folosea numai în scopuri medicinale.

În anul 1797 a fost descris pentru prima dată galbenul de crom, a cărui fabricație industrială, ca pigment, a început în anul 1818.

În 1828 a fost elaborat procedeul de fabricație al ultramarinului, pus la punct de către Ghime și independent de el de Gmelin /7/.

La mijlocul secolului al XIX-lea De Duet a descoperit metoda preparării litoponului. Producția industrială a acestuia a început în 1874, iar la începutul secolului XX volumul producției lui depășea producția altor pigmenți albi. În ultimii ani producția mondială a litoponului a ajuns la 300 mii tone/an.

Comparând preocupările, datele și rezultatele obținute în domeniul pigmentilor anorganici cu cele din domeniul pigmentilor și coloranților organici, pentru care metodele de preparare apar descrise abia în a doua jumătate a secolului XIX /7/, apare evidentă prioritatea celor anorganici.

Producția dioxidului de titan este asigurată de cantități nelimitate de materii prime și nu este legată de consumul metalelor neferoase. Din anul 1941 el a fost introdus în industrie ca pigment alb.

Derby și Leighton /8/ au estimat producția dioxidului de titan în anul 1980 la 2.745 mii tone, iar Gladîșev /8/ la 2.900 mii tone.

Dioxidul de titan se folosește, cu succes, ca principală materie primă pentru o extinsă gamă de pigmenți anorganici termorezistenți servind ca și alți oxizi drept "rețea gazdă" pentru mulți ioni ai me-

talelor tranziționale cu însușiri cromofore, care generează, în condiții anumite de sinteză, o bogată paletă de culori /10,11,12/, mărin-
d varietatea acestor compuși /13,14,15/ și creșterea producției, care atinge valoarea de 10 miliarde D.M., la nivelul anului 1980 /46/.

În ultimii ani odată cu progresele ramurilor de vîrf ale tehnicii și industriei electronice, radiofoniei, televiziunii, computerelor, maselor plastice, alături de cele realizate în industria ceramicii fine, emailurilor, etc., s-a manifestat un deosebit interes pentru pigmenții cu proprietăți: magnetice, luminofore, rezistență la agenți chimici, termorezistență ridicată, dispersabilitate și putere de acoperire mare în mediile în care se folosesc.

Studiul proprietăților acestor pigmenți este de mare importanță pentru chimie întrucît sînt deosebit de sensibile la modificările de compoziție și structură, contribuind la elucidarea naturii legăturii chimice în cristale /17,18,19,20/ și la explicarea culorii în lumina modernă a chimiei cristalului la temperaturi înalte /21,22,23,24/, prin folosirea de metode moderne de cercetare specifice domeniului chimiei corpului solid.

Pe lângă interesul artistic și cel aplicativ al pigmenților anorganici, apare prin urmare, interesul științific deosebit pe care îl suscită problema predicției culorii și ale celorlalte caracteristici fizice conferite de compoziția chimică în condiții de sinteză precizate, precum și conservarea acestora în medii chimice agresive și la temperaturi ridicate.

Date fiind aspectele practice multiple și teoretice complicate pe care le ridică studiul pigmenților anorganici s-a considerat că este util și interesant să se cerceteze condițiile pirosintezei pulberilor oxidice de titan, nichel și substituenți ai acestora care generează culori și conferă compuşilor rezultați caracteristici fizice specifice.

În acest sens, în lucrare s-a urmărit să se precizeze raportul reactanților chimici principali, factorii termici, efectul adăsurilor anumitor oxizi și halogenuri alcaline asupra culorii dezvoltate în compozițiile specifice sistemului oxidic NiO-TiO₂; efectul substituirii parțiale a oxidului de nichel cu alți oxizi asupra modificării culorii și structurii cristaline ale pigmenților, precum și stabilirea unor corelații între compoziția chimică, parametri tehnologici și caracteristicile de culoare ale acestor pigmenți.

Rezultatele experimentale obținute justifică obiectivul pre-

zentei teze prin aportul științific, aplicativ și economic adus la realizarea unor sortimente noi de pigmenți anorganici într-o variată paletă de culori și cu utilizări tehnico-industriale importante.

Progresele chimiei și fizicii, în special a chimiei suprafețelor corpului solid, vor deschide noi domenii de aplicare a pigmenților anorganici și vor contribui la dinamizarea acestei ramuri industriale.

CAPITOLUL 1

1. CONSIDERATII GENERALE PRIVIND SINTEZA SI CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE PIGMENTILOR ANORGANICI TERMOREZISTENTI DE TITAN + NICHEL

1.1.-Introducere

Necesitatea de materiale noi, care pot asigura servicii în condiții industriale speciale cum sînt cele la temperaturi înalte, constituie argumente importante pentru cercetarea tehnologică și fundamentală a compușilor oxidici cu caracteristici specifice.

Sînt numeroase motivele pentru care proprietățile metalelor de tranziție oferă interes deosebit în acest scop. Se disting mai ales unii compuși oxidici printre care: pigmentii anorganici termorezistenți, feritele, compușii feroelectrici, catalizatorii, semiconducătorii, refractarele covalente și materiale pentru cele mai moderne domenii de dezvoltare ale tehnicii contemporane cu aplicații acustico-optice, electro-optice, magnetice, laseri, substanțe în microelectronică, etc., care au la bază un număr de oxizi cum sînt: MgO , CaO , BaO , NiO , CoO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , etc., reprezentînd exemple moderne despre însușirile speciale ale ionilor metalelor respective în rețelele de oxizi /25, 26, 27/. Însemnătate mare se acordă elucidării naturii interacțiunilor electronice și ionice în sinteza compușilor oxidici, care le conferă acestora, în afara detaliilor de structură, comportament magnetic și proprietăți optice, materializate de cele mai multe ori prin efectul de culoare /28/, caracteristică de bază a pigmentilor. De altfel, culoarea e constituit obiect de studiu începînd din secolul al XVIII-lea /29/ și continuă să preocupe pe specialiști pînă în zilele noastre /30/.

Istoria producerii pigmentilor anorganici și extinderea sortimentelor a lăsat amprente asupra genezei și terminologiei acestor produse. Termenii folosiți în literatură și în documentația tehnică sînt afectați de o serie de neajunsuri și anume: sinonimia, mai multe sensuri, absența unei nomenclaturi și sistem științific de clasificare, etc. Exemple ar fi multe de dat. Pentru sinonimie ne vom referi la dioxidul de titan -reactantul de bază- folosit în sinteza pigmentilor anorganici termorezistenți, ce fac obiectul acestei lucrări, termen folosit la noi și în străinătate alături de termenul "alb de titan" /7/. Pentru precizare, pe plan intern și extern, termenul "alb de titan";

"Titanium white"; "Blanc de titane" sau "Titanweiss" se referă la pigmentul rezultat din amestecul de dioxid de titan și un adaos (sulfat de bariu și sulfat de calciu), iar termenul de "dioxid de titan"; "titanium dioxide"; "Bioxide de titane" sau "Titandioxyd" reprezintă denumirea chimică /31,32,33/.

Sinonimia termenelor se întâlnește și în denumirea proprietăților pigmentilor, ca exemplu: capacitatea de colorare a pigmentului și puterea de acoperire, care au cu totul alt conținut fizic.

În privința definirii termenului de pigment se are în vedere noțiunea generală a cărui termen este apropiat de denumirea moștenită și noțiunea specifică care conține particularitățile caracteristice compușilor.

Pigmenții anorganici se definesc ca fiind "substanțele anorganice colorate, dispersabile, insolubile în mediile de dispersie și cu capacitatea de-a forma, cu generatori de pelicule protectoare, acoperiri decorative sau decorativ-protectoare" /34/.

Termenul de "pigment anorganic" include termenul de "pigment mineral" care și-a pierdut sensul ca și denumirea de "chimie minerală" inclusă în termenul general de "chimie anorganică".

Necesitatea precizării terminologiei în domeniul pigmentilor anorganici pe un criteriu științific unic apare ca o cerință generală a progresului tehnico-științific în scopul extinderii colaborării internaționale, folosirii tehnicii de calcul în cercetare și industrie, creerii sistemelor automate de conducere, etc.

Pigmenții de titan-nichel se încadrează în grupa pigmentilor anorganici termorezistenți care includ în sfera noțiunii: compoziția chimică de bază $-NiO.TiO_2-$ și caracteristica fizică principală -termorezistența-.

Se precizează /35/ că acești compuși oxidici, cu proprietăți pigmentare deosebite, sînt oxizi micști și nu oxisăruri. Studiul roentgen structural al meta și ortotitanașilor metalici a demonstrat că în rețeaua lor cristalină de tipul ilmenitei, perovskitei și spinelului nu au fost identificați oxienionii TiO_3^{2-} respectiv TiO_4^{4-} independenți. Rețelele lor cristaline sînt constituite din doi cationi diferiți, în cazul cercetării de față Ti^{4+} și Ni^{2+} sau substituenți ai acestora și anioni de O^{2-} . Prin urmare, denumirea de titanași de nichel este improprie, iar compușii obținuți sînt oxizi micști colorați de nichel-titan.

1.2. Sinteza și proprietățile pigmentilor pe bază de titan-nichel. Studiu de literatură

Prepararea pigmentilor anorganici termorezistenți ca și a compușilor chimici cu compoziție definită, în majoritatea cazurilor, nu prezintă dificultăți. Totuși, trebuie ținut seamă că proprietățile tehnice ale pigmentilor: culoarea, structura cristalină, caracteristicile de pigmentare, rezistența la agenții chimici, la temperaturi ridicate, la lumină, etc., depind de numeroși factori. Dintre aceștia esențiali sînt: metoda de preparare, natura și calitatea materiilor prime, proporția reactanților, parametri sintezei și gradul de prelucrare a compușilor rezultați din reacție, care asigură forma și dimensiunea particulelor, întregind caracteristicile complexe ce trebuie să le întrunească pigmentii destinați diverselor domenii de aplicații tehnico-industriale tradiționale și altele inseparabile de civilizația modernă.

În prepararea pigmentilor anorganici termorezistenți s-a înlăturat aproape în întregime empirismul pricinuit de dificultățile instituirii unui control sever al mecanismului de reacție la temperaturi ridicate, pe de o parte și din cauza multitudinii factorilor care condiționează caracteristicile de culoare și morfo-structurale ale acestor compuși, pe de altă parte.

1.2.1. Metode generale de preparare a pigmentilor pe bază de dioxid de titan și grupări cromofore

Sinteza pigmentilor anorganici pe bază de dioxid de titan, servind drept "rețea gazdă" și o grupare cromoforă se realizează prin metodele specifice preparării compușilor oxidici:

a - reacția în stare solidă, la temperatură ridicată, între oxizii metalici sau între oxizii metalici și carbonații metalelor respective. Reactanții se prezintă sub formă de pulberi fine care se amestecă și se omogenizează intim pe cale mecanică /36,37,38,39/, apoi se supun arderii în cuptoare de construcții diferite, la temperaturi între 750-1150°C;

b - piroliza produșilor obținuți din coprecipitarea ionilor metalici respectivi sub formă de hidroxizi, carbonați, oxalați sau alte săruri organice. Este indicată, în acest caz, folosirea unor

agenți de precipitare care în timpul descompunerii termice să dea compuși volatili, cum sînt: hidroxidul și carbonatul de amoniu, acidul oxalic și oxalatul de amoniu /40,41,42/. Prin această metodă se necesită stabilirea condițiilor de precipitare totală a metalelor care intră în compoziția produsului finit, iar impuritățile să rămână în soluție;

c - piroliza combinațiilor complexe mixte, în deosebi cele de tipul oxalaților sau tartraților acido-complecși /43/. Metoda obținerii combinațiilor complexe este cantitativă numai pentru anumite raporturi stoechiometrice bine determinate ale componentilor. Există dubii privind obținerea de compuși oxidici la temperaturi relativ scăzute prin descompunerea termică a complexilor mici.

Macarovici și colaboratorii /44,45,46/ au adus corective acestei metode folosind, pentru coprecipitarea cantitativă a compușilor oxidici din sistemul $NiO-TiO_2-(SiO_2)$, ca reactiv pentru ioni de nichel o soluție alcoolic-apoasă de 1% dimetilglioximă în mediu amoniacal. Procedul permite să se obțină amestecuri a partenerilor oxidici în orice proporție;

d - generarea electrolitică a ionilor metalici într-o soluție alcalină și piroliza compușilor rezultați /47/.

Variante ale primei metode de preparare (a) ale pigmentilor se consideră:

- incorporarea de ioni metalici cromofori sau compuși cromofori, prin substituție, în rețeaua cristalină a compusului oxidic "gazdă" în lipsa sau în prezența anumitor adăosuri de oxizi cu rol de compensatori de sarcină și activatori ai reacției în stare solidă, precum și de halogenuri alcaline sau amestecuri ale acestora între ele sau cu alți compuși, care să le mărească efectul fondant în timpul arderii compozițiilor /48,49,50,51,52,53/;

- prepararea pigmentilor de incluziune, cînd ioni metalici cromofori sau compuși cromofori sînt incluși dispersiv în masa dioxidului sau compusului oxidic "gazdă" în timpul transformării alotrope respectiv nucleerii rețelei cristaline /54,55,56,57,58/;

- calcinarea unui amestec, riguros calculat, din pulberi de pigmenti, avînd culori și structuri diferite dar compatibile pentru obținerea unui pigment de tip heteromorf, cu caracteristici de culoare predeterminate, pe baza unui model de calcul /59,60,61,62/.

Compararea metodelor generale de preparare ale pigmentilor pe bază de compuși oxidici, prezentate sumar, permite aprecieri asupra oportunității opțiunii pentru una din ele, în funcție de efec-

tele vizate în utilizarea acestor pigmenți cît și de eficiența economică a producerii lor.

Pigmenții preparați prin reacții în stare solidă sau piro-sinteza amestecului de pulberi ale oxizilor metalici sau sărurilor acestora, la anumite temperaturi, denumită curent metoda ceramică, conduce la obținerea de pigmenți bine cristalizați. Ei necesită măcinare fină și omogenizare avansată. Metoda prezintă avantajul că la temperatură mai ridicată se realizează reacția completă și se asigură formarea structurii cristaline termorezistente, de tip: ilmenită, rutil sau spinel, specifice compușilor oxidici pe bază de dioxid de titan sau de : zircon, sfenă, grenat, perovskită, willemită, etc., în alte sisteme oxidice.

Pulberile acestor pigmenți nu prezintă reactivitate mare nici măcar în medii chimice foarte aresive și la temperaturi ridicate, încît își conservă particularitățile și în deosebi nuanța, ceea ce este esențial pentru folosirea lor în decorarea ceramicii fine, sticlei, colorarea emailului, materialelor plastice, etc. Metoda permite obținerea de pigmenți sub formă de compuși oxidici definiți și faze oxidice în proporții controlate.

Prin faptul că se folosesc reactanții chimici sub formă de pulberi, tehnologia lor este simplă și necesită vase de reacție cu volum redus.

Dezavantajul metodei constă în consum de energie mai ridicat și condiții sensibile a reproductibilității caracteristicilor fizice ale compușilor.

Prin piroliza compușilor metalici coprecipitați și a combinațiilor complexe mixte se obțin compuși oxidici cu reactivitate chimică mare, particule fine și omogene, ceea ce constituie o calitate deosebită în cazul cînd se folosesc materii prime de înaltă puritate chimică /63, 64, 65, 66/.

Autorii lucrărilor /63 - 65/ au folosit pentru coprecipitare hidrogel $TiO_2 \cdot xH_2O$ și sulfat sau carbonat de nichel, iar ca agent de precipitare carbonat de sodiu, de puritate c.p., obținînd prin calcinare, peste $750^\circ C$, compusul $NiO \cdot TiO_2$.

Heller și colaboratorii /66/ au folosit ca materii prime NiO și TiO_2 de puritate spectrală -preparați prin descompunerea termică a $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ și a $(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ - tratați termic timp de 40 ore la $1150^\circ C$ și 24 ore la $1300^\circ C$, evidențiînd și în acest caz un singur compus: $NiO \cdot TiO_2$ de înaltă puritate.

Inconvenientul acestor două metode constă în faptul că tehnologia este mai complicată, ciclul de producție mai extins, utilajul tehnologic mai pretențios și mult mai voluminos. Îndepărtarea impurităților este dificilă, datorită fineții pulberilor, uneori slab cristalizate sau amorfe, greu lavabile, ele putând rămâne adsorbite pe particulele de pigmenți împietind asupra calității acestora, în deosebi asupra nuanței și efectului catalitic. Necesitând materii prime de puritate chimică avansată generează efecte economice defavorabile.

Primele date cu privire la condițiile de preparare și caracteristicile fizice ale "titanatului de nichel" definit prin formula NiTiO_3 aparțin lui Taylor /67/. Prin încălzirea unui amestec al pulberilor de dioxid de titan și oxid de nichel la temperatura de 850°C , el a obținut un pigment galben tern, cu structură romboedrică, izotip ilmenitei $-\text{FeTiO}_3-$, caracteristici confirmate de Posnjak și Barth /68/, și proprietăți semiconductoare determinate de Bridgman, în anul 1951.

Taylor și alți specialiști nu au reușit să sintetizeze "ortotitanatul de nichel" $-\text{Ni}_2\text{TiO}_4-$.

Firnbaum și Scott /69/, prin studiul de reze X al sistemului $\text{Zn}_2\text{TiO}_4-\text{NiTiO}_3$, au demonstrat că nichelul substituie zincul până la 45% în ortotitanatul de zinc, formând o soluție solidă $(\text{Zn}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{TiO}_4$ de culoare verde. Dimpotrivă, zincul nu substituie nichelul în metatitanat $-\text{NiTiO}_3-$.

Korinth în anul 1952 a caracterizat ortotitanatul de zinc-nichel ca un compus oxidic cu proprietăți pigmentare interesante /69/.

Producția industrială a pigmentului galben titan-nichel $-\text{NiO}\cdot\text{TiO}_2$ a fost inițiată în anul 1954 de firma americană Harshaw Chem. Comp., Cleveland/Ohio sub denumirea de "Sun Yellow" (galben soare) /70/. Aceeași firmă a realizat pigmentul galben în sistemul $\text{NiO}-\text{TiO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3$. De la această dată a început producția sortimentelor similare de pigmenți de firme din Europa, printre care:

- firma Siegle, pigmentul Nickeltitangelb AN și Nickeltitangelb R, cu conținut în crom;
- firma Bayer, pigmentul Lichtgelb 100;
- firma Rasquin, pigmentul Mineralgelb A cu conținut de plumb /71/.

În țara noastră cercetări în domeniul pigmenților în sistemul $\text{NiO}-\text{TiO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3$ și substituenți ai unora dintre acești oxizi au fost inițiate la Centrul de chimie Timișoara în anul 1972, iar

pe baza rezultatelor /52,53,72,73/ s-au realizat cantități industriale la întreprinderea "Emailul roșu" din Mediaș începând din 1974.

Diversificarea gamei de pigmenți având la bază sistemul oxidic NiO-TiO₂ a cunoscut o dezvoltare deosebită acoperind o bogată paletă de nuanțe prin substituiri sau asocieri de ioni metalici ionului de nichel și/sau prin adosuri de oxizi ai elementelor penta și hexavalente care fac obiectul studiului și lucrărilor experimentale ale tezei.

1.2.2.Considerații asupra materiilor prime de bază

Dioxidul de titan -TiO₂- și oxidul de nichel -NiO- sau sărurile de titan și nichel, care prin termodisociere conduc la oxizii respectivi, constituie principalele materii prime folosite în sinteza pigmentilor pe bază de titan-nichel.

1.2.2.1.Dioxidul de titan -TiO₂-

Dioxidul de titan -TiO₂- există, din punct de vedere structural, sub trei forme alotrope:

- anatasul, modificatia stabilă la temperaturi joase;
- rutilul, modificatia stabilă la temperaturi ridicate;
- brookitul, formă intermediară, care are un domeniu de stabilitate foarte îngust.

Cu excepția brookitului a cărui sinteză pare încă incertă, fiecare dintre ceilalți dioxizi ai titanului se pot prepara pe cale umedă, precipitare și ardere cu sau fără stabilizant /74/.

Energia de activare pentru cristalizarea anatasului este de 32 Kcal/mol, pentru cristalizarea rutilului de 28,3 Kcal/mol, iar de transformare alotropă a anatasului în rutil de 87,4 Kcal/mol. Această inversie are loc la temperatura de 800°C.

Diagrama de echilibru a sistemului Ti - O este schematizată în figura 1 /75,76/. Ea a fost reconstituită după lucrările lui Bumps și colaboratorii /77/ și ale lui DeVries și Roy /78/.

Analiza radiocristalografică identifică mai multe faze cu compoziții variabile într-un domeniu mai mult sau mai puțin extins. În afara oxizilor cuprinși în diagramă, Anderson a stabilit în 1957 existența a șapte noi oxizi de titan stabili, toți preparați prin reacția directă între TiO₂ și titan metalic. Ei au formula generală

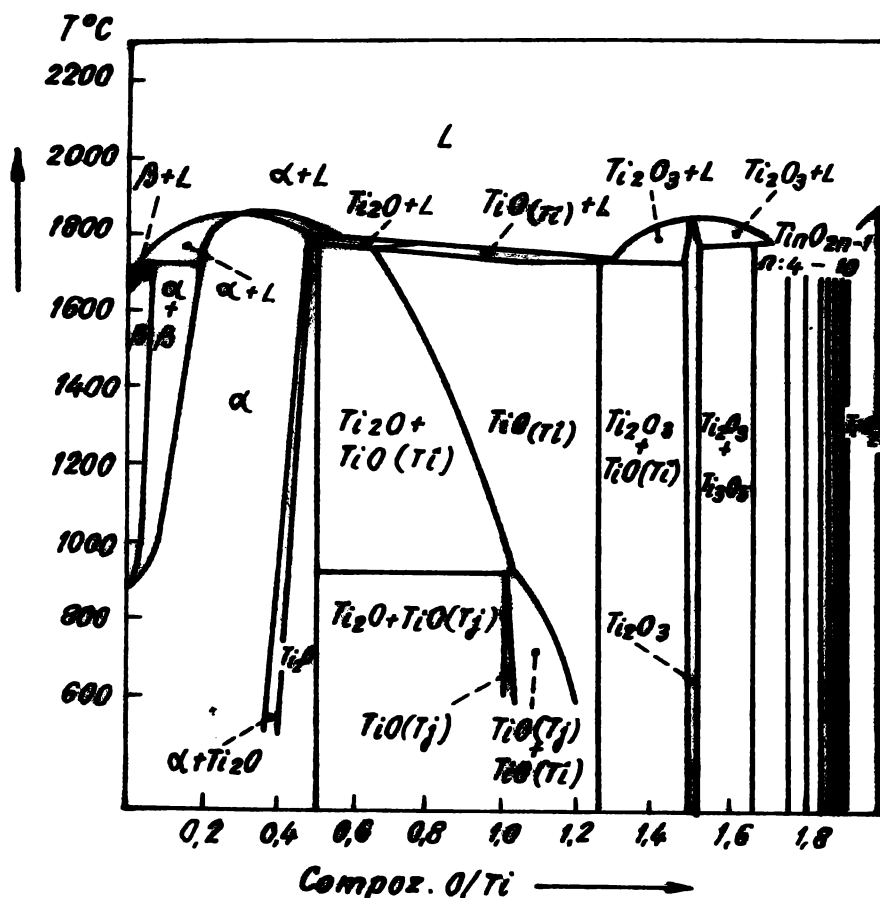


Fig.1 - Diagrama sistemului Ti - O

Ti_nO_{2n-1} , în care $4 < n < 10$ /79,80,81/. Puțin mai târziu s-au decelat și oxizi de titan cu $15 < n < 36$. Faza limită bine identificată este $Ti_{10}O_{19}$. Acești oxizi sînt dificil de preparat, iar interpretarea diagramelor este foarte complexă. Se poate considera structura rutil ca element de bază a unor astfel de sisteme /75/.

Pierderea de oxigen în oxizi nu conduce în mod necesar la formarea de vacanțe asociată cu o redistribuire a legăturilor. Ea poate pricinui și o comprimare a structurii în direcția unui plan de forfecare (shear) cristalografică, cu condensarea poliedrelor -octaedre în toate cazurile cunoscute- unul deasupra altuia, de-a lungul planului de dislocare. Fazele care rezultă dintr-o astfel de transformare sînt denumite curent -fazele lui Magnéli- puse în evidență de acesta și colaboratorii săi în 1945/80,82/. Variabilitatea compoziției chimice după acest mecanism a mai fost notată și de alți autori printre care T.Hurleu /83/.

Domeniul de omogenitate estimat pentru faza TiO_x corespunde la $1,98 < x < 2$. Structura fazei nestoichiometrică s-a considerat mai întîi ca o eliminare dezordonată a atomilor de oxigen deci vacanțe anionice, apoi s-a considerat existența în domeniul $1,7 < x < 1,9$ a unei faze de joasă simetrie.

Literatura /84/ precizează că TiO_2 este redus ușor, centrele donore fiind vacanțe de oxigen $-V_O-$ sau atomi interstițiali $-Ti_i-$ /85/. Un centru V_O este capabil să capteze doi electroni, el formează astfel o grupare $Ti^{3+}-V_O-Ti^{3+}$. Acest centru V_O constituie după cum rezultă un donator dublu ionizabil.

Vacanțele de oxigen difuzează de-o manieră izotropă.

Ionii de dimensiuni mici cum sînt Li^+ și B^{3+} se pot insera în lacunele TiO_2 ceea ce antrenează, după Johnson, o puternică anizotropie vizînd constanta de difuzie (10^8 ; cm/sec) /86/. Această mare anizotropie a difuziei ionilor interstițiali traduce faptul că pozițiile pe care ei le ocupă formează lanțuri paralele cu axa C de-a lungul domeniilor $a/2, 0, X_3$; $0, a/2, X_3$, în care $X_3 = n+1/4$ c, n fiind un număr întreg.

Ionii metalici introduși prin substituție (Sb^{3+}, Cr^{3+} , etc.) pare să creeze de asemenea vacanțe de oxigen statistic distribuite. Ei joacă un rol important în proprietățile de transport în timpul pirosintezei pigmentilor și al efectelor de absorbție a luminii /52, 72, 84/.

Prezența unei grupări neutre ($V_O + Cr^{3+}$) acționează ca o capcană electronică. Ionii de V^{4+}, Nb^{4+} și Ta^{4+} sînt la fel donori de electroni, în timp ce ionii de Fe^{4+} ar trebui să fie acceptori cînd substituie ionii Ti^{4+} . Un centru ($V_O + Fe^{3+}$) poate, după caz, să fie centru donator sau acceptor /84/.

Indiferent de mecanismul dominant al reducerii dioxidului de titan concentrații mari de vacanțe anionice și/sau de atomi de titan interstițiali care provin din reducere, se aglomerează în straturi suțiri care sînt eliminate din structură prin formarea de îngrămădiri de defecte sau planuri de forfecare. Aceste planuri, la fel ca suprafața materialului, servesc ca sursă sau capcană pentru atomi Ti_i interstițiali. De-a lungul planului de forfecare a lui Magnéli, perechile $Ti:Ti$ se formează la fețele comune ale golurilor octaedrice și reprezintă capcane potențiale de electroni. La temperaturi mai ridicate, cînd excitația termică golește capcanele, repulsia electrostatică creează distanță relativ mare pentru sarcina $Ti^{4+}:Ti^{4+}$. Această proprietate este confirmată prin faptul că ionul octaedric Ti^{4+} poate acționa atît ca ion feroelectric deplasîndu-se spontan din centrul edificiului său anionic pentru a forma legături $Ti-O$ mai stabile. Este de asemenea pusă în valoare prin formarea planurilor de forfecare de-a lungul cărora rămîn permise distorsi-

uni elastice cooperative. La temperatură joasă creerea de capcane electronice permit, din contră, formarea de legături $Ti^{3+}:Ti^{3+}$ în lungul acestor planuri /84/.

Nestoechiometria oxizilor de titan este o proprietate fizică cu implicații speciale în sinteza și culoarea pigmentilor la care este folosit ca principală materie primă.

În tabelul 1 sînt prezentate principalele proprietăți fizice ale celor trei forme cristaline ale dioxidului de titan /74, 84, 87, 88, 89, 90, 91, 92/.

Dioxidul de titan este foarte stabil termic și la agenți chimici. Numai forma anatas se solvă foarte lent în acid fluorhidric. La lumină nu este sensibil în stare pură. TiO_2 de puritate tehnică prezintă o sensibilitate destul de mare (fototropie), fenomen reversibil.

Toate cele trei forme alotrope ale dioxidului de titan prezintă coordinație octaedrică.

Întrebuințările dioxidului de titan sînt multiple. Se folosește ca pigment cu proprietăți pigmentare superioare și capacitate de dispersie importantă, caracterizat prin indice de refracție ridicat este utilizat ca opacizant în prepararea emailurilor în care este dispersat, contribuind la conferirea unui grad de alb ridicat, producînd o înaltă reflectanță și putere de acoperire, precum și o durabilitate chimică și fizică deosebită /87/.

Dioxidul de titan se obține industrial prin două procedee tehnologice diferențiate, în principal, prin natura agentului de dezagregare a: ilmenitei - $FeO \cdot TiO_2$ -, perovskitei - $CaO \cdot TiO_2$ - sau titanitei (sfensi) - $CaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$ -, denumite: procedeul "sulfat" și procedeul "clor".

Pe plan mondial producția de TiO_2 crește cu rapiditate în avantajul procedeului cu clor.

În țara noastră s-a preconizat metoda sulfat de preparare a rutilului sintetic din ilmenită indigenă. La Rîmnicu Vîlcea s-a construit o instalație pilot pentru producerea rutilului. Gradul de alb realizat nu a satisfăcut cerințele de calitate. În schimb pentru anumite sortimente de pigmenți, destinați colorării maselor plastice, calitatea unor loturi de rutil a fost mulțumitoare /89/.

Tabelul 1

Principalele caracteristici ale dioxidului de titan și ale titanului

Caracteristica	Anatas	Rutil	Brookit	Titan
-configurația electronică a titanului,	-	-	-	[Ar]3d ²
-simbolul stării fundamentale al titanului,	-	-	-	³ F ₄
-raza ionului Ti ⁴⁺ [Å],	-	-	-	0,68
-energia de ionizare [Kcal/mol],	-	-	-	158
-electronegativitatea,	-	-	-	1,5
-volumul atomic, w/d,	-	-	-	10,6
-structura cristalină,	tetragonală	tetragonală	ortorombică	-
-grupa spațială,	C _{4h} ¹⁹ -C4/amc	D _{4h} ¹⁴ -P4/mnm	D _{2h} ¹⁵ -Pbca	-
-masa volumică [g/cm ⁻³],	3,90	4,27	4,13	-
-densitatea roentg.,	4,07	4,52	4,16	-
-duritatea -Mohs-,	5,5-6,0	7,0-7,5	5,5-6,0	-
-indicele de refracție n _g ,	2,488	2,901	2,584	-
-temperatura de topire [°C],	-	1750	-	-
-entalpia ΔH _{f298} [Kcal/mol],	-	-233,0	-	-
-căldura specifică [cal.°C ⁻¹ g ⁻¹],	0,17	0,17	-	-
-susceptibilitatea magnetică specifică X _g ,	0,09.10 ⁶	0,08.10 ⁶	-	-
-constanta electrică ε,	48,0	110-117	78,0	-
-rezistivitatea ρ [Ω.cm],	5,9.10 ⁸	5,8.10 ⁵	-	-
-numărul de coordinație, N.C.,	VI	VI	VI	-
-intensitatea cîmpului cationic,	-	1,25	-	-
-absorbția în I.R. [cm ⁻¹],	347; 525; 700	352; 423; 608; 695	485; 934; 357	-

1.2.2.2. Oxidul de nichel -NiO-

Oxidul de nichel se prezintă sub formă de pulbere verde închis la rece, galben la cald, cu aspect amorf.

Moissan /69/ a fost primul care a preparat oxidul de nichel în anul 1880 prin reducerea menajată a unui oxid superior cu hidrogen, amoniac sau oxid de carbon.

Baxter și Parson l-au preparat de-o puritate foarte înaltă prin calcinarea, în curent de aer pur, a unui azotat dublu de nichel și amoniu, în condiții speciale și recristalizat de mai multe ori /69/.

În figura 2 este redată diagrama de echilibru termic de faze a sistemului Ni-O₂ /93/.

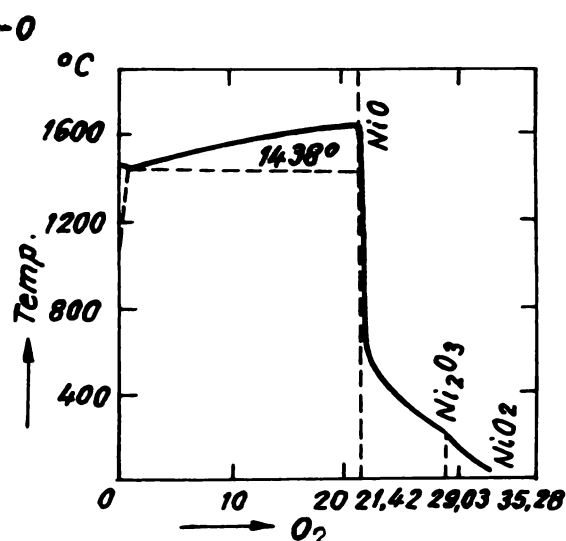


Figura 2 - Diagrama de echilibru termic de faze a sistemului Ni - O₂

Din diagramă se desprinde că NiO și Ni₂O₃ sînt compuși de temperatură înaltă ai sistemului, între care se formează o serie completă de soluții solide de oxizi nestoechiometrici cu vacanțe cationice.

Cu toate precauțiile luate în cadrul metodelor de preparare, compoziția oxidului de nichel variază, în limite destul de înguste, de la NiO la NiO_{1,006} /94/. În oxidul de nichel Ni_{1-x}O pur, defectele care domină sînt evident vacanțe cationice. O lacună cationică izolată captează doi ioni de Ni³⁺ de-o parte și de alta a ei. Energiile primei și celei de-a doua ionizări necesare eliberării acestor va-

canțe sînt de 0,6 respectiv 0,8 eV. Aceste două nivele sînt numite nivele Ni^{2+} : V_c /95,96/.

Prezența impurităților obișnuite de ioni feroși și de cobalt în oxidul de nichel joacă rolul de donori, ridicînd nivelul Fermi spre primul nivel Ni^{2+} : V_c ; lacunele apar în aceste condiții simplu ionizate, cînd concentrația impurităților de fer este de ordinul celei a lacunelor cationice.

În tabelul 2 sînt menționate principalele caracteristici fizice ale oxidului de nichel și ale ionului Ni^{2+} /88,90,91,99,100,101/.

Caracteristicile fizico-chimice ale soluțiilor de oxizi de nichel sînt dependente de temperatura de obținere și de compoziție. În figura 3 este ilustrată această dependență.

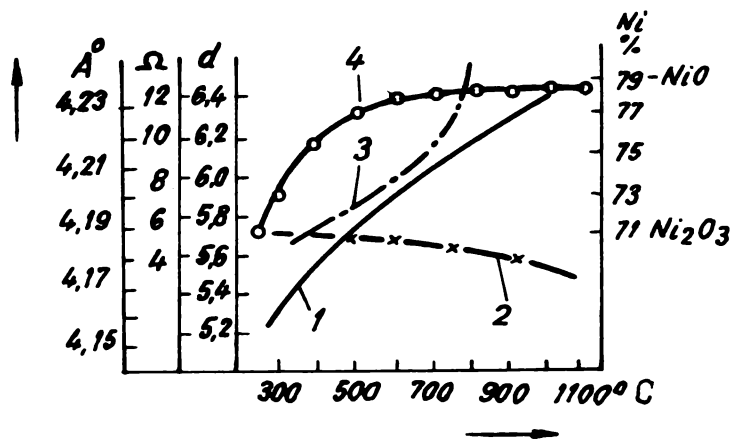


Figura 3 - Caracteristicile fizico-chimice ale soluțiilor solide de oxizi de nichel în funcție de compoziție și de temperatura de obținere

- 1 - densitatea;
- 2 - parametrul celulei cristaline;
- 3 - conductibilitatea specifică;
- 4 - conținutul în nichel a soluției solide.

Lutsman și Kingery /97,98/ au constatat instabilitatea NiO la temperaturi de peste $1550^{\circ}C$, cînd se descompune în nichel metalic și oxigen.

Prin studiile roentgenografice s-a precizat că NiO are structura cubică de tipul $NaCl$.

Momentul magnetic pentru Ni^{2+} , determinat prin difracție de neutroni, este cu puțin inferioară valorii calculate pornind de la teoria câmpului cristalin. Valoarea lui este de $2,0 \mu_B$, față de $2,2 \mu_B$ calculat /99/.

Tabelul 2

Principalele caracteristici ale oxidului de nichel și ale nichelului

Caracteristica	NiO	Ni
-configurația electronică a nichelului,	-	[Ar] 4s ² 3d ⁸
-simbolul stării fundamentale al nichelului,	-	³ F ₄
-raza ionului Ni ²⁺ [Å],	-	0,69
-energia de ionizare [Kcal/g.mol],	-	176
-electronegativitatea,	-	1,8
-volum atomic W/d,	-	6,6
-structura cristalină,	cubică cu fe- țe centrate	-
-masa volumică [g.cm ⁻³],	6,6-6,9	-
-densitatea roentg.,	6,827	-
-punctul de topire [°C],	2090	-
-entalpia ΔH _{f298} ⁰ [Kcal/mol],	-58,4	-
-susceptibilitatea magnetică specifică χ,	53,7.10 ⁶	-
-moment magnetic [μ _B],	-	2,0
-număr de coordinație, N.C.,	VI	-
-intensitatea câmpului cationic,	0,55	-
-absorbția optică [eV],	-	1,0-3,9
-absorbția în I.R. [cm ⁻¹],	456,650	-

Newman și Chrenko /100/ au pus în evidență o ordine anti-feromagnetică în cristalul de NiO.

Ksendzov și Drabkin /101/ au măsurat fotoconductivitatea NiO și au identificat un pic la 3,7 eV.

Măsurătorile de transmisie optică indică prezența unui pic de absorbție la 3,9 eV și mai multe linii între 1,0- 3,7 eV.

Proprietățile magnetice și optice sînt specifice electronilor d localizați pe ioni Ni²⁺.

În starea lor fundamentală ³A_{2g}- ioni de nichel octaedric posedă orbitalii de simetrie t_{2g} plini și e_g semiplini. De aici decurge absența oricărei interacțiuni cation-cation și comportament specific în anumite asociații configuraționale cu alți ioni.

1.2.2.3.- Oxizi substituenți ai NiO și oxizi compensatori de sarcină M_mO_n

Substituția parțială sau totală a oxidului de nichel din sistemul NiO-TiO₂ cu oxizi ai elementelor bivalente sau trivalente, în prezența și în lipsa oxizilor elementelor pentavalente sau hexavalente, simbolizați prin M_mO_n , conduce la obținerea de pigmenți anorganici într-o bogată paletă de nuanțe.

În tabelul 3 sînt prezentate valorile anumitor caracteristici fizice ale elementelor și oxizilor folosiți /28,90,91/ ca substituenți și adaosuri compensatoare de sarcină în sistemul oxidic de bază.

Structura învelișului electronic și starea fundamentală a atomului este simbolizată ținînd seama de micile abateri de la regulile generale de completare a învelișului electronic deși aceste abateri nu implică întregul ansamblu de proprietăți ale atomilor la care se referă.

Printre cele mai evidente proprietăți datorate învelișului electronic, mai ales celui periferic, sînt: comportarea magnetică, spectrele atomice și energia de ionizare, care implică specificitate produselor de reacție.

În cazul oxizilor metalelor bivalente interacțiunile anion-anion-cation sînt superioare interacțiunilor cation-cation, prin faptul că orbitalii e_g , semiocupați, se cuplează între ei grație anionului intermediar. În acești oxizi eliminarea unui electron e_g creează o vacanță localizată, iar deplasarea unui electron t_{2g} necesită un aport de energie egal cu valoarea parametrului de scindare $10 D_q$.

Oxizii metalelor trivalente au proprietăți fizice perfect descrise de modelul electronilor localizați /102/.

Oxizii M_mO_n , în care M simbolizează metalele penta și hexavalente, se prezintă sub formă de mici molecule covalente. Majoritatea cristalizează în tipul de structură al complecșilor tridimensionali nedefiniți. Numărul de coordinație al metalului este șase, al oxigenului doi. Cationii oxizilor respectivi au caracter donor iar prin substituție în sisteme oxidice provoacă, cum cere modelul, descreșterea temperaturii de tranziție cristalografică, implicit a temperaturii de sinteză pentru compuşii oxidici /103,104/.

După cum se cunoaște, dacă diferența între valențele a două metale crește, iar electronegativitatea unuia se apropie de cea a tipului ne-metal, structura compusului oxidic se modifică trecînd din

Tabelul 3

Valoarea anumitor caracteristici fizice ale oxizilor substituenți, compensatori de sarcină și metalelor respective din sistemul Ni/Me O-TiO₂-uM_nO_m

Oxidul	Configurație electronică a atomilor în starea fundam.	Simbolul stării fundam.	Struct. crist.	Entalpia ΔH _f ²⁹⁸ [kcal/mol]	Temp. topire [°C]	Raza cation. [Å]	Energ. ioniz. I [kcal/g.mol]	Electro-neg. elem.	Nr. coord. cationic	Intensit. cimpului z/ρ ₂
MnO	[Ar] 4s ² 3d ⁵	6S _{5/2}	cub.	-62,3	1650	0,80	171	1,5	VI	0,415
CoO	[Ar] 4s ² 3d ⁷	4F _{9/2}	cub.	-57,5	1800-d	0,78	181	1,8	VI	0,421
CuO	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰	2S _{1/2}	tetr.	-33,0	1026-d	0,96	178	1,9	IV	0,359
ZnO	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰	1S ₀	hex	-83,3	1800	0,74	216	1,6	IV	0,437
CdO	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰	1S ₀	cub.	-62,4	900-d	0,97	207	1,7	VI	0,356
Fe ₂ O ₃	[Ar] 4s ² 3d ⁶	5D ₄	hex.	-197,0	1565	0,64	182	1,8	VI	0,721
Cr ₂ O ₃	[Ar] 4s ¹ 3d ⁵	7S ₃	hex.	-269,7	1990	0,69	156	1,6	VI	0,687
Sb ₂ O ₃	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	4S _{3/2}	cub.	-	1550-s	0,76	199	1,9	VI	0,643
Bi ₂ O ₃	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³	4S _{3/2}	romb.	-203,4	820	0,96	185	1,9	VI	0,538
V ₂ O ₅	[Ar] 4s ² 3d ³	4F _{3/2}	romb.	-437,7	690	0,59	156	1,6	VI	1,263
Nb ₂ O ₅	[Kr] 5s ¹ 4d ⁴	6D _{1/2}	romb.	-463,1	1520	0,70	156	1,6	VI	1,134
Ta ₂ O ₅	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ³	4F _{3/2}	romb.	-486,0	1470-d	0,73	138	1,5	VI	1,102
MoO ₃	[Kr] 5s ¹ 4d ⁵	7S ₃	romb.	-180,4	795	0,62	166	1,8	VI	1,470
WO ₃	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴	5D ₀	romb.	-195,5	1473	0,68	184	1,7	VI	1,387

Trioxizii de antimoniu, bismut și crom în timpul pirosintezei trec în oxizii superiori, în care gradul de oxidare al ionilor este penta și hexavalent. Valoarea intensității cimpurilor cationice devine: 1,225; 1,092, respectiv 1,628.

starea în care distribuția sarcinii și distanța metal-oxigen sînt asemănătoare, pentru ambele metale, la altă stare în care ionii de oxigen sînt asociați mai curînd la un metal decît la altul /105/. Această tranziție fiind continuă asigură o labilizare structurală care facilitează reacțiile în stare solidă.

Teoria intensității cîmpurilor cationice a lui Dietzel /106/ fundamentează formarea compușilor oxidici stabili dacă între cei doi oxizi ai sistemului diferența intensității cîmpurilor cationice depășește valoarea minimă de 0,3 unități.

Forțele coulombiene de atracție care există între cationii și anionii unui sistem se calculează cu ajutorul formulei:

$$F = \frac{Z_1 e \cdot Z_2 e}{a^2} ; \quad (1)$$

în care:

- Z_1 și Z_2 simbolizează valențele cationului, respectiv ale anionului;
- e semnifică sarcina electrică elementară;
- a reprezintă distanța dintre centrele de greutate ale ionilor.

În sistemele oxidice cu un component, Z_2 este valența oxigenului, egală cu doi, deci o constantă, ca și valoarea sarcinii electrice elementare (e). Pentru simplificarea calculelor, în scopuri comparative, se folosesc valorile raportului Z/a^2 .

Regula de mai sus presupune o simetrie sferică a cîmpului cationic. Pentru ionii tranziționali, care nu prezintă o asemenea simetrie, datorită suprimării prin coordinare a degenerării orbitalilor d , regula se consideră cu valabilitate limitată. Exemplul este ilustrat de către Flörke /107/ care a identificat compuși în sistemul $Cr_2O_3 - TiO_2$ cu $Z/a^2 = 0,3$. Alte sisteme oxidice au diferența între intensitățile cîmpurilor cationice mult sub valoarea 0,3 și conduce la formarea de compuși chimici, mai cu seamă, în condiții de reacții energice, la temperaturi ridicate, cînd sînt posibile interacțiuni mult mai variate decît cele prevăzute de limitele regulei lui Dietzel.

Compușii oxidici izostructurali sau heterostructurali obținuți, în limitele sistemului $NiO - TiO_2$, prin substituția ionilor Ni^{2+} cu ionii metalelor bivalente și/sau trivalente, precum și a ionilor de Ti^{4+} , separat sau asociați cu ionii bivalenți, substituiți cu ioni ai elementelor penta sau hexavalente, prezintă proprietăți optice cu valoroase consecințe practice.

1.2.2.4.- Adaosuri de mineralizatori

In scopul intensificării procesului de pirosinteză a amestecurilor de pulberi oxidice se folosesc adaosuri de mineralizatori sau acceleratori ai reacției.

Substanțele chimice caracterizate prin efectele respective sînt definite /108/, ca: "adaosuri in cantități mici" de compuși chimici, independent de starea lor de fază, care nu intră in calculul final al compoziției sintetizate, dar prin prezența lor acționează fizic sau chimic, participînd la o serie de reacții intermediare și condiționînd desfășurarea procesului fizico-chimic in intervale limitate de temperatură.

Influența mineralizatorului este importantă atît prin acțiunea și direcția mecanismului său cît și prin eficiența relativă a acțiunii acestuia asupra diferitelor procese elementare ale reacției chimice in stare solidă.

Mecanismul acțiunii mineralizatorilor asupra cineticii reacțiilor nu este complet elucidat. Se consideră că principalele căi de acțiune a mineralizatorilor in stare solidă sînt:

- dezorganizarea rețelei cristaline;
- crearea de vacanțe cationice sau anionice in rețeaua cristalină.

Primul efect este tipic pentru substituția ionilor din rețeaua reactanților cu ioni de aceeași valență, dar cu rază ionică diferită, cînd rețeaua cristalină se distorsionează, iar ionii ei cîștigă in mobilitate.

Al doilea efect este caracteristic pentru substituția ionilor din rețeaua reactanților de bază cu ioni de valență diferită, ceea ce conduce la formarea de vacanțe cationice sau anionice, accentuînd nestoechiometria compoziției oxidice și intensificînd considerabil difuzia, recristalizarea și sinterizarea.

Prepararea pigmentilor anorganici prin metode pirosintezei pulberilor de oxizi metalici necesită utilizarea de mineralizatori in scopul intensificării reacției la temperaturi mai scăzute și pentru rolul lor in nuanțarea culorii acestor compuși.

In tabelul 4 sînt menționate anumite caracteristici ale clorurilor alcaline folosite drept "mineralizatori" in sinteza pigmentilor anorganici termorezistenți /108, 109/.

Tabelul 4

Valoarea unor caracteristici fizice ale clorurilor metalelor alcaline cu implicații asupra efectului mineralizator în sinteza pigmentilor

Nr. crt.	Mineralizator	Temper. topire °C	Raza cation. Å	Coefficient energetic -EK-	Polarizabil. cationului -β-	Obs.
1.	LiCl	614	0,60	0,55	1,7	
2.	NaCl	800	0,95	0,45	1,0	
3.	KCl	768	1,33	1,00	0,6	

Halogenurile alcaline se caracterizează prin temperaturi de topire relativ scăzute, față de temperatura de sinteză, ceea ce le permite să interacționeze, în faza lichidă, cu o mare cantitate de reactant, mărinnd sensibil viteza de reacție. În acest caz schema de interacțiune în sistem este:



rezultând că o cantitate mică de "fondant mineralizator" poate trece treptat prin faza lichidă o cantitate mare de reactant, accelerând viteza de reacție, crearea centrelor de cristalizare a produselor de reacție și formarea soluțiilor solide/llo/.

Important pentru reacțiile în stare solidă, în care se folosesc mineralizatori, este faptul că neuniformitatea granulometrică a pulberii influențează mai puțin rezultatul reacției decât în absența lor.

Prin spălarea produselor de reacție adaosul de mineralizator este îndepărtat, el nu este inclus în compoziția chimică finală a acestora.

1.2.3.-Sistemul NiO-TiO₂

Importanța tehnică deosebită acordată compușilor oxidici pe bază de titan nu este compensată prin lucrări de cercetare pe măsură. Este surprinzător faptul că despre raportul de faze al unui sistem oxidic atât de simplu cum este NiO-TiO₂ se cunosc relativ puține informații.

Secțiunea cvasibinară NiO-TiO₂ a diagramei de fază Ni/Ti/O a fost cercetată de către Zaharescu și Macarovici /46/ și este redată în figura 4.

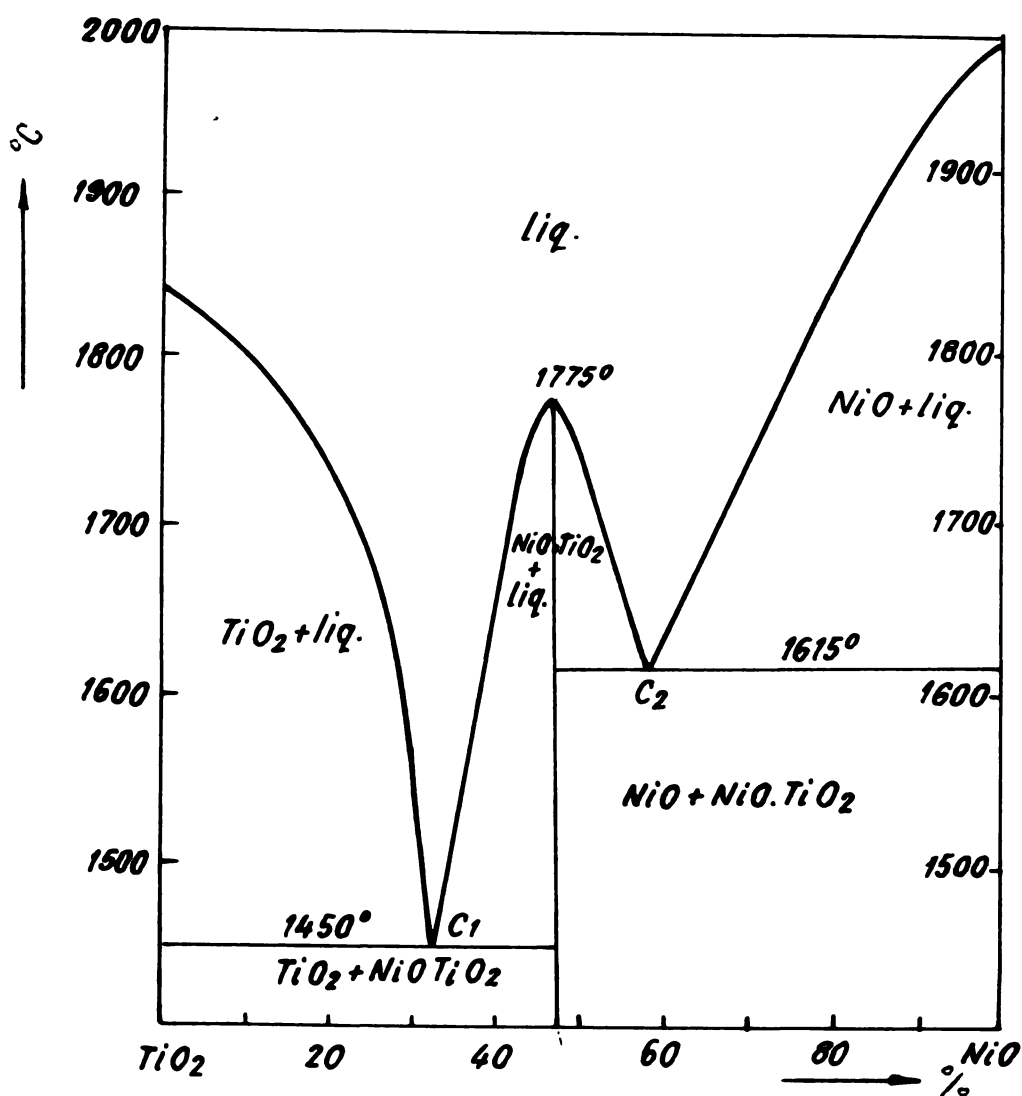


Figura 4.-Diagrama de echilibru termic de faze a sistemului NiO-TiO₂

Autorii pornind de la amestecuri inițiale reactive, obținute prin coprecipitarea cantitativă a reactanților și folosind tehnica topirii în plasma de argon, au reușit să determine echilibrele termice ale fazelor sistemului NiO-TiO₂. Pentru identificarea fazelor au folosit metoda de analiză prin: difracția razelor X, microscopie op-

tică la temperatură înaltă și spectroscopie în infraroșu.

Temperaturile de topire stabilite pentru amestecurile binare-cit și analiza de faze au permis trasarea curbelor limită, care fac demarcarea domeniilor de cristalizare primară a fazelor și a punctelor invariante.

Curba lichidus pentru masele care conțin mai mult de 70% NiO a fost trasată prin extrapolare, topirea lor nefiind posibilă fără disocierea oxidului de nichel.

Din diagramă rezultă că singurul compus definit care se formează în sistem este $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$, caracterizat prin topire congruentă la 1775°C , pentru compoziția $\text{Ni}_{0,963}\text{Ti}_{1,018}\text{O}_3$, spre deosebire de diagramele sistemelor similare $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ /111/ și $\text{CoO}-\text{TiO}_2$ /112/, care sînt caracterizate prin prezența a trei compuși definiți.

Sistemul binar $\text{NiO}-\text{TiO}_2$ este divizat în două subsisteme, primul $\text{TiO}_2-\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$, caracterizat prin eutecticul e_1 (1450°C), pentru 37,5% moli NiO, al doilea $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2-\text{NiO}$, caracterizat prin eutecticul e_2 (1615°C), pentru 55% moli NiO. Acest rezultat este în concordanță cu datele de cercetare anterioară ale aceluiași autori /44/.

Datele privind extinderea omogenității compusului $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ cu structura ilmenitei lipsesc ca și precizări asupra solubilității celor două faze marginale între ele /113/.

Din diagramă rezultă efectul de fondant al oxidului de nichel asupra dioxidului de titan, temperatura de topire a maselor marcînd o importantă scădere între 1845°C (TiO_2) și 1450°C (punctul eutectic e_1).

Datta și Roy /114/ s-au preocupat de realizarea sintezei ortotitanatului de nichel - Ni_2TiO_4 - între 650 și 1600°C din amestecuri corespunzătoare de pulberi ale oxizilor respectivi, dar au obținut produși de reacție în care au identificat numai compusul $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ și NiO.

Autorii au reușit să obțină cristale mixte cu structura spinelului prin pirosinteza pulberilor de oxizi: NiO, ZnO și TiO_2 , care la 1500°C prezintă stabilitate pînă la compoziția $\text{Ni}_{1,8}\text{Zn}_{0,8}\text{TiO}_4$. Prin aceasta s-a demonstrat că nichelul substituie zincul în proporție mai mare decît 45%, după cum constataseră Birnbaum și Scott/69/.

Substituția titanului cu germaniu a condus la formarea unui amestec stabil de cristale mixte, prezentînd o fază pură cu compoziția $\text{Ni}_2\text{Ge}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_4$. Extrapolînd constantele de rețea ale compoziției Ni_2TiO_4 se obțin constantele de rețea ale spinelului cu

valori cuprinse între $a_0 = 8,34$ și $8,37 \text{ \AA}$ /115/.

Billiet și colaboratorii /116/, în cercetările efectuate asupra oxizilor mici pe care-i formează TiO_2 cu oxizii metalelor bivalente: MgO, FeO, CoO, NiO și ZnO , au identificat existența ortotitanatilor corespunzători cu formula Me_2TiO_4 , cu excepția celui de nichel. Acești compuși cristalizează în sistemul cubic cu fețe centrate, tip spinel 2-4 invers.

Inexistența compusului spinelic $2NiO \cdot TiO_2$ pur este pusă pe seama mărimii energiei preferențiale pentru coordonarea octaedrică atât a nichelului cât și a titanului, excluzând coordonarea tetraedrică /117/.

Utsuka /15/ nu a reușit să pună în evidență prin analiză röntgenografică existența ortotitanatului și dititanatului de nichel din compoziții sintetizate pornind de la amestecuri de pulberi ai oxizilor respectivi, luate în proporție corespunzătoare, identificând doar fazele $NiO \cdot TiO_2, NiO$ și respectiv TiO_2 .

Schönberg a precizat într-o lucrare /118/ existența unor compuși cu structură cubică obținuți la temperaturi sub $800^\circ C$, ale căror compoziții se încadrează formulei generale $Ni_xTi_{4-x}O_{8-x}$, unde x are valori cuprinse între 1 și 2, corespunzătoare compuşilor de la $NiTi_3O_7$ la $NiTiO_3$.

Werner și Gebert /119/ au preparat, din amestecul pulberilor de NiO și TiO_2 , la temperatura de $1390^\circ C$, compusul Ni_3TiO_5 . Acesta prezintă stabilitate numai în amestec cu fazele NiO și $NiTiO_3$. În stare pură compusul a fost obținut, prin răcirea bruscă a compoziției de la $1500^\circ C$, cristalizat în sistemul tetragonal și caracterizat prin constantele de rețea: $a_0 = 5,894 \pm 0,001 \text{ \AA}$ și $c_0 = 8,336 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Shimura și Kawamura /120/ cercetând amestecurile de pulberi ale oxizilor NiO și TiO_2 , supuse arderii la temperaturi între 400 și $1200^\circ C$, au identificat doar fazele $NiO, NiTiO_3$ și TiO_2 . Prin amestecarea componentelor respectivi în diferite proporții cu un fondant ($Na_2O \cdot B_2O_3$) și încălzirea în aer la $1200-1300^\circ C$, urmată de răcirea compoziției la $700^\circ C$, au obținut un compus nou cu formula Ni_5TiO_7 , pe care l-au separat din masa topită prin extracție cu acid azotic.

Analiza de raze X a permis stabilirea structurii compusului, care cristalizează ortorombic, având valcarea constantelor de rețea de: $a_0 = 9,20 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b_0 = 2,99 \pm 0,01 \text{ \AA}$ și $c_0 = 12,17 \pm 0,04 \text{ \AA}$.

Leyer și Flörke /121/ au constatat, la cercetarea raportului de faze în sistemul $NiO-TiO_2-SiO_2$, că amestecurile de NiO și TiO_2 , în raport molar de 2:1, arse la $1550^\circ C$ și răcite brusc, conțin pe lîn-

gă NiTiO_3 și NiO încă o cantitate mică de spinel, a cărui constantă de rețea are valoarea $a_0 = 8,430 \pm 0,001 \text{ \AA}$, dar care prin răcire lentă, între 1500 și 1000°C se poate descompune în NiTiO_3 și NiO .

Preocupările specialiștilor pentru precizarea compuşilor chimici definiți care pot să apară în sistemul NiO.TiO_2 , deși au început în anul 1930 când Taylor /67/ a sintetizat pigmentul galben tern, cu compoziția NiO.TiO_2 și cu structura ilmenitei, nu au condus la rezultate care să permită confirmarea decât a unui singur compus stabil și anume oxidul dublu NiO.TiO_2 sau impropriu denumit "metatitanatul de nichel".

Mult mai târziu, în anul 1965, Novokhatski și Lenev /122/ au stabilit funcțiile termodinamice pentru formarea compusului NiO.TiO_2 :

$\Delta H_{298}^\circ = -4,5 \pm 0,6 \text{ kcal/mol}$ și $\Delta H_{1273}^\circ = -3,9 \pm 0,4 \text{ kcal/mol}$, iar pentru descrierea compusului:

$2 \text{ NiO.TiO}_2 \rightarrow 2\text{Ni} + 2\text{TiO}_2 + \text{O}_2$, valorile:

$\Delta H_{298}^\circ = 123,7 \pm 1,7 \text{ kcal/mol}$ și $\Delta H_{1273}^\circ = 120,4 \pm 0,6 \text{ kcal/mol}$.

Studii pentru definirea structurii NiO.TiO_2 au fost făcute de prestigioși cercetători prin diferite tehnici.

Shirane și colaboratorii /123/ pe baza studiilor de difracție de neutroni în pulberi au demonstrat că NiO.TiO_2 are structura cristalină romboedrică, similară cu a MnO.TiO_2 și FeO.TiO_2 -ilmenita-, în care atomii de fier și titan alternează cu axa romboedrului, avînd între ei stratul atomilor de oxigen.

Billät și colaboratorii /113/, Jefferson și West /124/ au stabilit pentru compusul NiO.TiO_2 structura ilmenitei. Compușii cu această structură cristalină aparțin grupului spațial R_3 și au formula generală ABO_3 , aceiași ca și perovskitii. Pentru neutralitatea cristalului, suma sarcinilor pozitive ale cationilor A și B trebuie să fie egale cu șase.

În geometria structurii reale /125/, relația între razele ioniilor A, B și O este:

$$r_A + r_O = t \cdot \sqrt{2} (r_B + r_O) ; \quad (2)$$

în care t este un factor de toleranță, al cărui valoare delimitează structura ilmenitei de a perovskitei. Dacă $t < 0,8$ rezultă structura ilmenitică, iar cînd $0,8 < t < 1,0$ compușii au structură perovskitică. Există și excepții de la aceste valori.

În limitele indicate de raportul razelor cationilor și de factorul de toleranță t se pot realiza mai mulți compuși oxidici cu structura ilmenitei, nu numai sisteme binare ci și ternare sau cuater-

nare (polinare), cu 3-4 cationi diferiți. Aceasta face ca în sistemul NiO.TiO_2 nichelul să fie substituit izomorf cu alți cationi în rețeaua cristalină de tip ilmenitic. Substituțiile respective pricinuesc distorsiuni suplimentare în rețea care provoacă modificarea principalelor proprietăți electrice, magnetice /28/ și pigmentare, ceea ce prezintă deosebit interes, atât teoretic cât și practic /53/.

În afara considerațiilor făcute în lucrările /15, 67, 114, 116, 119, 120 și 123/ particularități ale formării fazelor la interacțiunea dintre NiO și TiO_2 au stabilit și alți cercetători /115, 126, 127, 128/, punând accentul, fie pe mecanismul de reacție, fie pe caracteristica dominantă a compoziției.

Încercarea de clarificare a cineticii de reacție în stare solidă dintre reactanții NiO și TiO_2 a fost făcută prima dată în anul 1970 de către Loșkarev și Siceva /129/. Studiul s-a făcut pe discuri cu diametrul de 15 mm, modelate din amestecul pulberilor de oxizi la presiunea de 500 kgf/cm^2 . Probele s-au ars la temperaturi cuprinse între 800 și 1300°C cu palier de o oră, apoi s-au răcit în aer. Compoziții nereacționați au fost determinați prin analiză chimică și roentgenografică /130/. Autorii au constatat că intensificarea formării compusului chimic definit NiO.TiO_2 are loc între 900 și 1200°C , mai precis la 1050°C .

Viteza de formare a NiO.TiO_2 au studiat-o prin tratarea izotermică a probelor pe durate diferite de la 15 la 300 minute și în intervalul de temperatură de $900-1000^\circ\text{C}$. Apreciind că procesul formării compusului depinde în mare măsură de viteza de difuzie au folosit pentru descrierea ei ecuațiile cunoscute ale cineticii de difuzie citate în lucrările /131, 132, 133, 134, 135/. Ei au stabilit că ecuația lui Jander /131/ descrie procesul dat între 900 și 1100°C , numai în timpul primei ore a reacției. Pentru timpul de menținere între 2-5 ore, relațiile prevăzute în lucrările /131-135/ nu se pot folosi la descrierea cantitativă a reacției în stare solidă dintre oxizii NiO și TiO_2 . În aceste condiții ei au adoptat descrierea cineticii formării titanatului de calciu la tratarea izotermică /136/, conform ecuației:

$$e^{-\frac{a}{a-x}} = B \cdot t^n \quad (3)$$

unde:

t - timpul în minute;

x - cantitatea de NiO (%) reacționat după timpul t;

a - cantitatea de NiO (%) din amestecul supus arderii;

B și n sînt constante experimentale cu valorile 0,18 și respectiv 0,90.

Viteza de reacție s-a determinat diferențiind ecuația (3).

Scăderea vitezei de reacție după prima oră este determinată de micșorarea concentrației reactanților și a îngreunării difuziei NiO și TiO₂ prin stratul compusului format NiO.TiO₂.

Energia de activare a procesului de sinteză a compusului a fost determinată din dependența constantei de viteză a reacției de temperatură /136,137/. De asemenea din dependența de temperatură a timpului de desfășurare a reacției - τ - la una și aceeași adîncime s-a determinat energia de activare, după relația:

$$E = \frac{4,58 \lg \frac{\tau_{T_1}}{\tau_{T_2}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (4)$$

unde:

τ_{T_1} - timpul necesar pentru formarea a 40% NiO.TiO₂, la temperatura T₁;

τ_{T_2} - timpul necesar pentru formarea a 40% NiO.TiO₂, la temperatura T₂.

Această formulă este aplicabilă pentru intervale de temperatură în care se păstrează aceeași dependență cinetică (1000-1100°C).

Valoarea energiei de activare s-a stabilit a fi 44 kcal/mol.

Compușii oxidici obținuți în sistemul NiO-TiO₂ pe lângă importanță teoretică prezintă și interesante proprietăți fizice și chimice, dintre care de subliniat sînt în deosebi cele optice, magnetice și catalitice.

Culoarea și însușirile pigmentare, specifice compozițiilor sistemului NiO-TiO₂, au făcut obiectul unui număr restrîns de lucrări /64,65/.

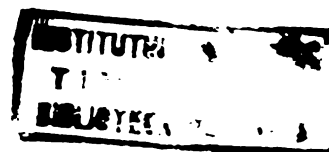
Începînd cu anul 1970 au apărut preocupări vizînd îmbunătățirea principalelor caracteristici pigmentare: culoarea, strălucirea, puterea de acoperire, etc., ale compuşilor respectivi, prin folosirea de adaosuri oxidice, în special de trioxid de antimoniu /72,126-128/.

În privința proprietăților magnetice toate studiile efectuate asupra compusului NiO-TiO₂ /66,123,124/ au demonstrat că acesta este feromagnetic.

Activitatea catalitică a NiO.TiO₂ a făcut obiectul lucrărilor /37,63,138/.

Keiser și colaboratorii/37/ au constatat că activitatea catalitică specifică a compusului este de 7-le ori mai mare decât a NiO și considerabil mai mare decât a TiO_2 . Explicația acestei superiorități ar consta în felul distribuției cationilor în rețeaua cristalină a ilmenitei.

Lucrările de cercetare ale autorului tezei completează informațiile tehnico-științifice din literatura de specialitate cu date noi privind compoziția chimică, condițiile de sinteză, detaliile de structură și caracteristicile de culoare ale pigmentilor pe bază de titan-nichel.



CAPITOLUL 2

2.- LUCRARI DE CERCETARE EFECTUATE

2.1.- Metoda ceramică de preparare a pigmentilor pe bază de titan-nichel

Studiul condițiilor de sinteză al compoziției chimice și al proprietăților pigmentare al compuşilor oxidici pe bază de titan-nichel a impus, dintru început, opțiunea pentru metoda de preparare în condiții de laborator și industriale.

Bilanțul avantajelor și dezavantajelor metodelor de preparare a pigmentilor anorganici, rezultat din considerațiile făcute la subcapitolul 1.2.1., coroborat cu destinația dată, justifică opțiunea pentru metoda ceramică.

În cazul de față este vorba de compuși oxidici de titan-nichel care fac parte din grupa pigmentilor anorganici termorezistenți folosiți cu deosebire în: colorarea emailului, maselor plastice, decorarea ceramicii fine, etc., pentru care esențial este conservarea caracteristicilor pigmentare, în condiții chimice agresive și la temperaturi ridicate. Ori, prin pirosinteza amestecului de pulberi fine ale oxidizilor sau sărurilor metalelor respective se conferă pigmentilor, la anumii factori termici, cristalinitate maximă, nuanță definită și reactivitate chimică scăzută. La acestea se alătură avantajul adus prin simplitatea instalației, fluxul tehnologic restrâns și ușurința de adaptare a instalației în scopul diversificării sortimentelor, aspecte ce se materializează, în final, prin avantaje economice.

În general, modul de preparare al pigmentilor prin metoda ceramică este cunoscut. Ceea ce rămâne mai puțin cunoscut sînt condițiile optime de sinteză, care determină proprietățile morfo-structurale și optice ale pigmentilor și care-i fac utilizabili în diferite domenii tehnico-industriale. La acestea se asociază, preponderent, compoziția chimică a fiecărui sortiment de pigment pe bază de titan-nichel, care impune specificitate condițiilor de sinteză, cu deosebire operației de ardere.

Etapele principale ale fluxului tehnologic de preparare și fabricație a pigmentilor pe bază de titan-nichel sînt simbolizate în figura 5.

toate operațiile din flux și au rolul lor tehnologic bine

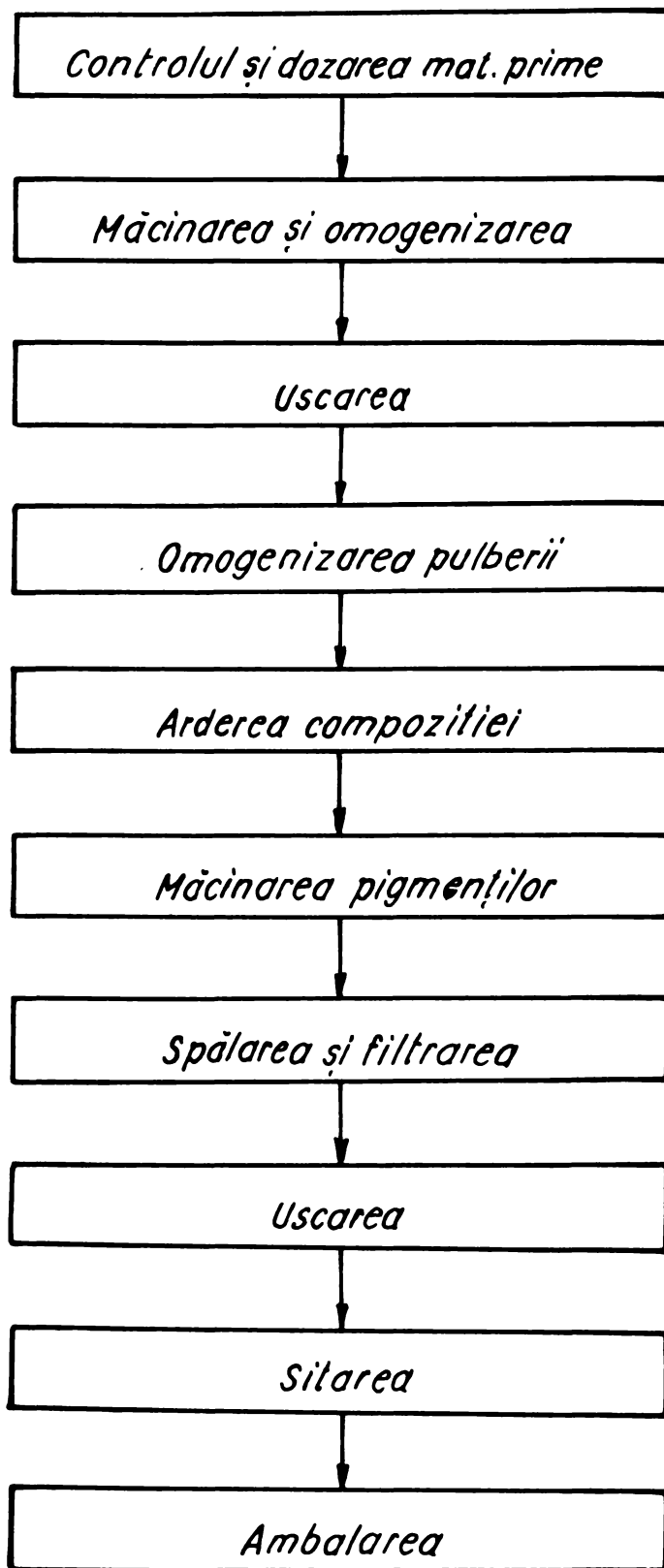


Figura 5.-Scheme fluxului tehnologic de preparare a pigmentilor pe bază de titan-nichel.

determinat. Dintre acestea operația de: dozare, omogenizare-măcinare și de ardere sînt de importanță capitală.

Diferențele mici în tehnologia diferitelor sortimente de pigmenți prin metoda pirosintezei pulberilor oxidice îndreptășesc sublinierea doar a operațiilor principale.

Dozarea materiilor prime și auxiliare s-a făcut prin cîntărire la o balanță automată, cu precizia de $\pm 0,2\%$, în conformitate cu cantitățile prevăzute în rețete.

Proporția reactanților principali NiO:TiO₂ s-a luat în raporturi molare anumite : 0,25,1 și 2.

Oxizii elementelor penta și hexavalente s-au adăugat în proporție de 5% în sistemul oxidic al pigmentilor. Adaosul s-a simbolizat prin "μ".

Substanțele cu rol fondant s-au adăugat în proporție de 3%. Ambele adaosuri s-au raportat la masa pulberilor de reactanți principali.

Clorurile alcaline și acidul boric s-au adăugat amestecului de pulberi sub forma de soluție cu concentrația de 10%.

Esențial pentru viteza și randamentul reacției în stare solidă este finețea particulelor reactanților supuși arderii. Ideală este dimensiunea moleculară. Practic, ea nu poate fi atinsă. Recomandările din literatură sînt pentru mărimi de 1 - 2 μ.

Măcinarea și omogenizarea pulberilor de reactanți și a pulberilor de pigmenți sînt operații impuse. Măcinarea dinaintea arderii este condiționată de chimia temperaturii înalte, iar după ardere de procesele fizice și chimice conform destinației pigmentilor.

Operația de măcinare s-a executat într-o moară de agat tip Fritsch Pulverisette 7, R.F.S., timp de 30 minute la o turație de 1500 rot/min. Raportul pigment:apă:bile, a fost de 1:1:1,5. După măcinare și uscare, dimensiunea particulelor, în majoritatea cazurilor a fost sub 15 μ.

Principala fază în procesul preparării pigmentilor este arderea amestecului intim al pulberilor materiilor prime. În decursul acestei operații au loc interacțiunile chimice dintre reactanți, formarea structurii și definitivarea culorii pigmentilor, considerente care impun la această operație să fie controlată.

Arderea s-a executat într-un cuptor electric de tip Kammerofen KO II, -R.D.S., cu bare de superkental, în atmosferă obișnuită. Diagrama de ardere a cuptorului este redată în figura 6

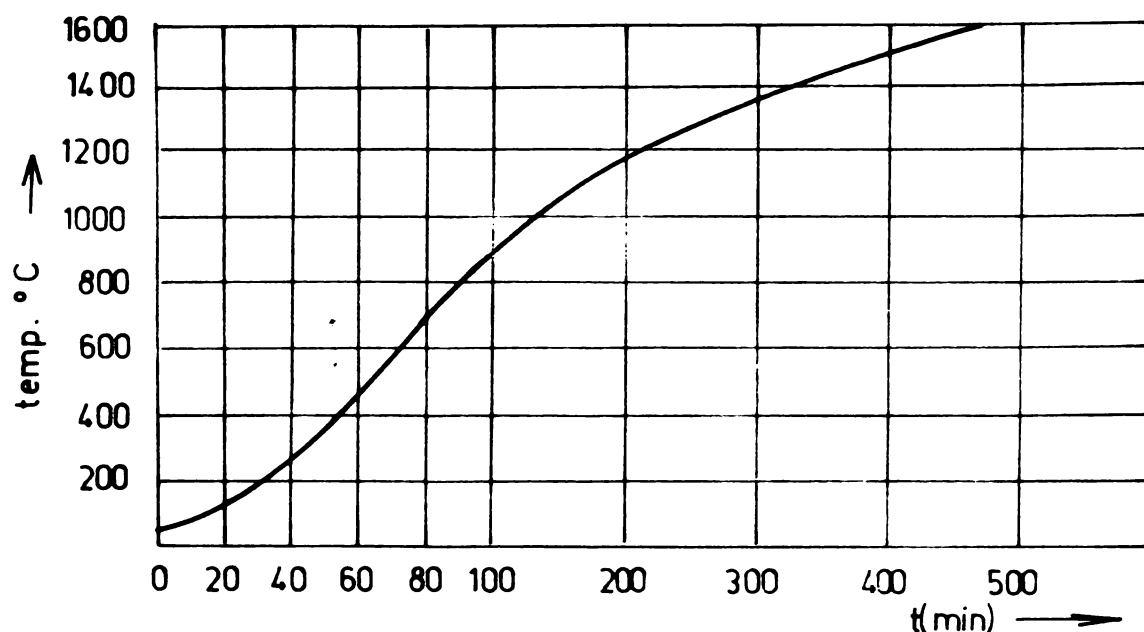


Figura 6- Diagrama de ardere a cuptorului de tip Kammerofen KO II.

Amestecul de pulberi supus arderii a fost tasat în creuzete neglazurate, având aproximativ aceeași presiune în toată masa.

După ardere conținutul creuzetelor a fost imersat în apă rece. Prin această operație se "îngheață" structura compasului format la temperatura maximă de ardere, masa devine mai friabilă, iar pigmentul câștigă în strălucire /55/.

Finețea și dispersabilitatea pulberilor de pigmenți s-a asigurat prin măcinarea acestora în condițiile specificate mai înainte.

Operația de uscare s-a realizat în etuvă la 110°C. Umiditatea pulberilor a fost adusă sub 1%.

2.2.-materii prime și auxiliare

Considerații mai detaliate asupra caracteristicilor fizico-chimice ale principalilor reactanți chimici folosiți în sinteze s-au făcut în subcapitolul 1.2.2. De această dată se prezintă compoziția chimică a acestor reactanți și se precizează gradul de puritate al reactanților auxiliari.

Sintezele de pigmenți realizate în condiții de laborator au fost executate folosind majoritatea reactanților sub formă de oxizi, pulberi.

Compoziția chimică și proveniența reactanților principali și auxiliari sînt prezentate în tabelul 5.

Oxizii folosiți drept adaosuri cu efecte optice și tehnologice speciale și anume: Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , CrO_3 , MoO_3 și WO_3 au fost de puritate chimică p.a. Aceeași puritate au avut clorurile alcaline: $LiCl$, $NaCl$, KCl și acidul boric, folosite ca adaosuri cu rol fondant și sinergetic.

În sinteze s-a urmărit să se întrebuinteze reactanți chimici cu aceeași compoziție chimică și din aceeași sursă.

Din tabelul 5 se desprinde doar calitatea inferioară a rutilului sintetic realizat la Centrul de cercetări din Afmnicu Vlcea, în condiții de pilot industrial, dar care folosit în sinteze pentru anumite compoziții, a condus la obținerea de compuși oxidici cu bune însușiri pigmentare /89/ și care în colorarea foliilor de P.V.C. au dat rezultate satisfăcătoare.

2.3.-Metode de cercetare

Compoziția chimică a materiilor prime și caracteristicile fizico-chimice ale compuşilor sintetizați au fost determinate prin metode de investigație clasice și moderne.

Pentru a evidenția corelația dintre compoziția și structura pigmenților, pe de o parte și proprietățile optice și pigmentare, pe de altă parte, s-a făcut apel la metoda de analiză chimică și fizică încoesebi prin tehnici instrumentale. Se poate aprecia că în mare măsură pigmenții anorganici au cîștigat mult teren și datorită dezvoltării metodelor de cercetare în domeniul corpului solid.

Pregătirea probelor supuse analizelor a fost făcută în condiții identice. Astfel compozițiile măcinată și uscate au fost tre-

Tabelul 5

Compoziția chimică a materiilor prime și auxiliare / % /

Nr crt	Materia primă Compoziția chimică	TiO ₂ anatas	NiO	ZnO	FeOOH	Sb ₂ O ₃	Rutil sintetic
1.	TiO ₂	98,74					86,38
2.	NiO		98,85				
3.	ZnO	0,001		99,20			0,03
4.	Fe ₂ O ₃	0,08	0,16		88,30	0,01	0,44
5.	Sb ₂ O ₃	0,18				99,12	
6.	SiO ₂	0,24	0,42		0,21		0,30
7.	Cr ₂ O ₃	0,001			0,02		0,07
8.	Al ₂ O ₃		0,02		0,12		0,50
9.	CoO		0,45				0,02
10.	CuO	0,001	0,037		0,027	0,003	0,008
11.	PbO	0,01		0,14		0,05	0,05
12.	MgO		0,20				
13.	MnO				0,06		0,04
14.	P ₂ O ₅	0,32					
15.	SO ₃	0,25	0,03		0,36		0,80
16.	H ₂ O	0,13	0,14	0,22	0,35	0,12	0,53
17.	Solubile în apă	0,20	0,24	0,11	0,49	0,08	0,42
18.	Insolubile în HCl	0,30	0,11	0,18	0,38	0,07	9,18

cute printr-o sită cu 16.900 ochiuri/cm², urmărindu-se ca întreaga cantitate să fie recuperată și trecută prin sită. Pentru fiecare tehnică de determinare s-au respectat condițiile specifice de pregătire a probelor.

2.3.1.- Analiza chimică

Compoziția chimică a materiilor prime și pigmentilor s-a determinat prin metode analitice /139,140/, pentru componenții chimici principali și prin spectroscopie de absorbție atomică pentru impuritățile chimice /141/, folosind spectrofotometrul de absorbție tip FYE UNICAM SP 1900, Anglia, precum și microsonda electronică tip JEOL - JXA - 5AA, Japonia.

Dozarea titanului s-a făcut prin spectrofotometrie de absorbție atomică prin tehnica preconizată de Neel /142/ și pe cale colorimetrică utilizând reacția cu apă oxigenată în prezența acidului sulfuric.

Dozarea ionului Ni²⁺ s-a efectuat folosind o soluție de complexon III, iar ca indicator murexidul /44/.

Conținutul în ioni metalici substituenți ai ionilor de nichel din sistemul oxidic a fost determinat prin metodele prevăzute în STAS-urile respective:

- ZnO : STAS 421-70;
- Cr₂O₃: STAS 4465-71;
- Fe₂O₃: STAS 6632-62.

Insolubilele în acid clorhidric s-au determinat conform STAS 6147-68, iar substanțele solubile în apă prin metoda indicată în STAS 7948/2-78.

2.3.2.- Analiza termică

Precizarea parametrilor de sinteză ai pigmentilor, cerință pentru asigurarea caracteristicilor optime de culcare, a impus cunoașterea evoluției termice a anesteurilor de pulberi ale compozițiilor. În acest scop s-a efectuat analiza termogravimetrică și termodiferențială /143/ cu ajutorul derivatografului Erdéy-Paulik-Paulik, tip KCM, Ungaria. Viteza de încălzire a fost de 12°/min., în intervalul de temperatură 20-1200°C, fără menținere în condiții izoterme la temperatura maximă.

2.3.3.-Metode de determinare a structurii

Informațiile cristalochimice au fost obținute asupra compozițiilor pirosintetizate, utilizând pentru identificarea compoziției fazale, structurii cristaline și detaliilor structurale metodele de analiză: roentgenografică, spectroscopie în infraroșu, microscopie electronică, microsondă electronică /143/ și metoda Coulter Caunter pentru finețea și repartiția granulometrică a unor pulberi de pigmenți.

2.3.3.1.-Analiza roentgenografică

Compoziția de fază a pigmentilor obținuți la temperaturi anumite a fost determinată prin analiză roentgenografică /143/ efectuată pe pulberi cu aparatul TUR-M 62, echipat cu un difractometru RZG-3 cu contor proporțional. Înregistrările s-au făcut folosind radiația Cu K ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), filtrată prin nichel. Viteza de rotație a goniometrului a fost de $0,5^\circ/\text{min}$. Expunerile s-au efectuat la tensiunea de lucru de 40 KV și intensitatea de 35 mA. Scala impulsurilor a fost de $1,8 \cdot 10^5$ impulsuri/minut. Hîrtia de înregistrare a rulat cu o viteză de 600 mm/oră. La compactarea materialului pulverulent s-a folosit ca liant balsamul de Canada.

Compoziția fazală a pigmentilor s-a identificat din spectrele de RX, trasate în aceleași condiții. Cunoscîndu-se compoziția materiilor prime și condițiile de sinteză, tipul structural s-a stabilit pe baza analogiei cristaline cu substanțe omoloage chimic, utilizînd metoda omologiei și valorile cristalografice respective, consemnate în fișele ASTM (American Society for Testing Materials). În cazul ilustrării directe prin spectrele de difracție a compoziției de fază s-au specificat radiațiile difractate pe planele reticulare prin indicii (h k l).

În scopul reprezentării grafice a datelor de raze λ , în seriile de pigmenți s-a stabilit cîte un etalon. Linia de reflexie cu intensitatea maximă din spectrul compoziției etalon, s-a considerat de 100% și s-a echivalat cu 40 mm. Față de această linie s-au calculat intensitățile celorlalte linii din spectru, iar raportul lor s-a transpus în figura de prezentare.

2.3.3.2.-Analiza spectroscopică în infraroșu

Detaliile structurale ale compuşilor oxidiei preparați au fost analizate prin spectroscopie în infraroșu /143/ cu ajutorul aparatului SPECTROD - 75 IR - Yona, R.D.G., în domeniul frecvențelor $1400 - 400 \text{ cm}^{-1}$, pe pastile preparate prin dispersarea pulberii fine în promură de potasiu, raport 1:470.

2.3.3.3.-Analiza de microscopie electronică

Forma și dimensiunea particulelor de pigmenti reprezintă însoțiri cu implicații asupra îmbunătățirii procesului de dispersie în diferite medii și a puterii de colorare.

Aprecierea formei și dimensiunii s-a făcut prin analiza de microscopie electronică cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj Jeol J.E.M.- 50, la o tensiune de accelerare de 25 KV și o putere de rezoluție de 100 \AA . Pentru realizarea unor imagini de bună calitate, probele au fost acoperite cu o peliculă de carbon de circa 100 \AA , peste care s-a depus o peliculă de $150-200 \text{ \AA}$ din cupru. Acoperirea s-a realizat într-o instalație de tipul Jeol J.E.E. - 40 la un vid de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}$. S-a lucrat la grosimi de cupriri între 3000 și 10.000 X , cu o distanță de 13 mm.

2.3.3.4.-Analiza cu microsonda electronică

Metoda de analiză cu microsonda electronică permite determinarea concomitentă a formei și dimensiunii particulelor cit și stabilirea compoziției chimice a particulelor individuale dintr-o substanță anume pregătită.

Detaliile microstructurale ale pigmentilor au fost precizate cu ajutorul microsondei electronice tip JEOL - JXA - 5 A - Japonia, funcționând sub o tensiune de accelerare de 35 KV.

Probele s-au pregătit prin dispersarea pulberii în colodiu dizolvat în acetat de amoniu, iar după uscare, la temperatura obișnuită, au fost metalizate cu aluminiu prin evaporare în vid la 10^{-6} mm Hg și fixate pe suport metalic cu pastă de argint coloidal.

Principiul metodei se bazează pe capacitatea microsondei electronice de a menține un fascicol stabil de electroni - fascicolul primar - focalizat pe suprafața probei în regiunea de spot fix cu

diametrul de 100 μ . Curentul de valoare mare face ca după o detecție eficientă a radiațiilor X caracteristice, emise de elementele componente ale probei, să se execute determinări microchimice după un program comandat de calculatorul PDP 8/m. Determinările s-au realizat în câte trei puncte de măsurare, asupra cărora s-au efectuat medii.

Distribuția electronilor reflectați sau retrodifuzati de microrelieful suprafeței probei a fost înregistrată sub forma unei imagini de microscopie electronică, imagine de topografie, la grosime de 10.000 și 20.000. De asemenea s-a încercat înregistrarea unor imagini de compoziție privind distribuția elementelor în compusul format, dar acest studiu nu a putut fi realizat de-o manieră satisfăcătoare, realizându-se numai analiza calitativă în puncte.

2.3.3.5.-Analiza granulometrică prin metoda Coulter Counter

Compoziția dispersă a pulberilor de pigmenți este una din condițiile de bază care influențează determinant caracteristicile optice și calitatea acoperirilor /4,144/.

Mărimea particulelor și compoziția granulometrică s-a măsurat de asemenea și cu ajutorul aparatului Coulter Counter de proveniență Coluter Electronics Ltd., Anglia.

Principiul de funcționare al aparatului se bazează pe modificarea rezistenței electrice a unui orificiu la trecerea electrolitului ce conține în suspensie particulele de pulbere. Variațiile rezistenței electrice sînt corelate cu volumul electrolitului dislocuit de fiecare particulă, ele sînt detectate ca impulsuri amplificate, înregistrate și numărate. Pe baza măsurătorilor se trasează curba cumulativă a distribuției granulometrice.

Limitarea metodei este condiționată de dimensiunile particulelor 0,5-400 μ și de necesitatea formării suspensiei în electrolit.

2.3.4.-Analiza colorimetrică

Alucirea și însușirile coloristice ale pigmentilor au constituit criteriul determinat al cerințelor în lucrările de cercetare. Reproducerea caracteristicilor de culoare ale unui pigment pune

probleme de optimizare a parametrilor tehnologici și de control, motiv pentru care apare ca foarte importantă metoda de măsurare a culorii și necesitatea unor precizări mai detaliate.

Este recunoscut, în general, că evaluarea numerică a caracteristicilor de culoare, sub condițiile unui anumit aranjament geometric de iluminare și observare, oferă cele mai multe avantaje.

Pentru a îndeplini cerința uniformității aprecierii și clasificării culorii s-a ivit necesitatea stringentă a unui sistem colorimetric unanim acceptat pe plan internațional, care a fost fondat în 1931 și dezvoltat ulterior (1964), sub denumirea de sistem C.I.E. (Commission Internationale de l'Eclairage). El permite evaluarea caracteristicilor culorii pe bază a trei valori, necesare și suficiente pentru a specifica suprafața culorii. Cele trei valori sînt componentele de culoare: roșu, verde și albastru, simbolizate prin: X, Y, Z. Ele corespund fotoreceptorilor specifici ochiului omenesc.

Reproducerea tuturor senzațiilor cromatice se realizează prin amestecul celor trei culori pure denumite și culori primare sau modulatori.

Comisia Internațională de Iluminat - C.I.E. - a recomandat pentru spațiul cromatic XYZ radiațiile: 700 nm pentru roșu, 546,1 nm pentru verde și 435,8 nm pentru albastru /145/.

Experimental, noțiunea de sinteză tricromatică este confirmată sub sigura rezervă ca una din aceste culori primare să nu poată fi reprodusă prin amestecul celorlalte două (să fie culori pure).

Culoarea este aspectul concret al efectului psihofizic rezultat din combinarea a trei atribute ale interacțiunii radiațiilor luminoase din spectrul vizibil cu materia și anume: nuanța, saturația și luminozitatea. Valoarea acestor trei variabile permite ca senzația cromatică să fie reprezentată printr-un punct în spațiu numit spațiu cromatic. Dar un spațiu cromatic ideal nu există și empiric sînt utilizate diferite sisteme din care cel mai utilizat este cel al lui Munsell.

Experimental, valoarea atributelor de culoare se poate preciza cantitativ pe baza datelor obținute prin măsuratori de colorimetrie tricromatică.

Componentele de culoare, X, Y, Z, citite în scala tristimulus C.I.E., precum și unitățile de culoare în scala Hunter L, a, b, s-au determinat, pentru majoritatea probelor, cu ajutorul colorimetrului Hunterlab, model D25A-2, S.U.A., iar pentru un număr restrîns de pig-

menți, pentru plăcuțele emailate și folii de masă plastică colorate s-au executat măsurători cu ajutorul aparatului MOMCOLOR, R.P.U (1975). Din valorile obținute s-au recalculat celelalte mărimi în unități Hunter.

Toate măsurătorile au fost determinate în condițiile geometrice recomandate de C.I.E./145,146/.

Pulberile de pigmenți au fost pregătite în mod identic, prin presare, într-o matriță confecționată din bronz, cu ajutorul unei lame sablate, pentru asigurarea suprafeței difuze expuse iluminării. Dispozitivul a permis dozarea volumetrică a pudrelor și controlul gradului de presare.

Presiunea de pastilare a pulberilor de pigmenți, expuse citirilor la MOMCOLOR, a fost de $2,4 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$.

Caracteristicile de culoare s-au calculat din valorile componentelor de culoare: X, Y, Z.

Coordonatele tricromatice x, y, z, s-au obținut cu ajutorul formulelor:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \quad (5)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z}; \quad (6)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z}. \quad (7)$$

Nuanța spectrală este exprimată prin valoarea lungimii de undă dominantă - λ_d -. Ea se calculează din panta dreptei -t- care leagă punctul stimulului acromatic de referință, de punctul de pe curba stimulilor monocromatici, din diagrame de cromaticitate C.I.E.:

$$t = \frac{y - y_w}{x - x_w}; \quad (8)$$

în care:

- t - panta dreptei ce trece prin cele două puncte;
- x_w, y_w - coordonatele tricromatice ale stimulului acromatic de referință. Pentru iluminantul standard C valorile sînt: $x_w = 0,3100$; $y_w = 0,3160$; $z_w = 0,3735$, iar

pentru spectrul de egală energie -S- sint:

$$x=y=z=0,3333;$$

x, y - coordonatele tricromatice ale stimulului culorii
căreia λ se calculează lungimea de undă dominantă.

Correspondența între valorile pantei - t - și lungimile de undă dominantă este dată în tabele. Valoarea - t - rezultată din calcul se caută în tabelele respective, iar prin interpolare se obține valoarea corespunzătoare a lungimii de undă dominantă.

În cazul unui raport supraunitar al pantei (t) se ia valoarea inversă a acesteia ($\frac{1}{t}$).

Precizia lungimii de undă dominantă calculată și consemnată în tabele este de 0,1 nm.

Saturația culorii este echivalentul psihosenzorial al purității culorii exprimată prin factorul de puritate colorimetrică - P_c - considerat ca unitate fizică. Saturația culorilor spectrale cu factorul de puritate unu, se exprimă în procente. Saturația este atributul tuturor culorilor care le deosebește de un cenușiu cu luminozitate egală. Prin urmare, diferențele de saturație reprezintă variații ale conținutului de gri în culori.

Factorul de puritate - P_c - se calculează cu formula:

$$P_c = \frac{y_1(y - y_w)}{y(y_1 - y_w)} ; \quad (9)$$

în care:

y și y_w - au aceeași semnificație ca cele specificate pentru formula (8);

y_1 - valoarea coordonatei tricromatice a stimulului monocromatic corespunzător lungimii de undă dominantă.

Luminozitatea este expresia efectului psihosenzorial de închis sau deschis generat de un pigment sau o suprafață colorată.

Luminanța măsoară caracterul fizic energetic al acestui atribut al culorii. Se notează prin Y și se exprimă în procente.

În scara Hunter luminozitatea este simbolizată prin - L -.

Mărimile L, a, b , citite în scara Hunter, servesc la calculul diferențelor de: luminozitate, ΔL , de nuanțe, Δa și Δb , diferenței totale de culoare, ΔE și diferenței de cromaticitate, ΔC .

Aceste caracteristici ale culorii rezultă din calcul cu ajutorul formulelor:

$$\Delta L = L_{pr} - L_e; \quad (10)$$

in care:

ΔL este măsura diferenței de luminozitate, dintre luminozitatea probei, L_{pr} și a etalonului, L_e .

Dacă valoarea diferenței ΔL este pozitivă (+) semnifică aspectul mai luminos al probei în comparație cu etalonul, dacă este negativă (-) indică aspectul mai întunecos al probei.

$$\text{Diferența de nuanță: } \Delta a = a_{pr} - a_e; \quad (11)$$

unde:

Δa este diferența de nuanță, indicînd efectul batocrom, respectiv hipsocrom al culorii pigmentului-probă și al etalonului.

Dacă valoarea diferenței Δa este pozitivă (+) înseamnă că pigmentul-probă conține mai mult roșu decît etalonul; dacă este negativă (-), pigmentul-probă conține mai mult verde;

a_{pr} - conținutul în roșu/verde al pigmentului-probă;

a_e - conținutul în roșu/verde al etalonului.

Cînd valoarea a este pozitivă (+) caracterizează efectul de nuanță care conține roșu, dacă este zero marchează nuanța gri, iar cînd valoarea este negativă (-) indică nuanța care conține verde.

$$\Delta b = b_{pr} - b_e; \quad (12)$$

in care:

Δb este diferența de nuanță dintre nuanța pigmentului probă și a etalonului.

Dacă valoarea diferenței Δb este pozitivă (+), caracterizează pigmentul-probă printr-o culoare ce conține mai mult galben decît etalonul.

Cînd valoarea diferenței Δb este negativă (-) indică un conținut mai ridicat în albastru al pigmentului-probă, în comparație cu al etalonului;

b_{pr} - conținutul în galben/albastru al pigmentului-probă;

b_e - conținutul în galben/albastru al etalonului.

Dacă valoarea b este pozitivă (+) semnifică efectul de nuanță cu conținut în galben; cînd este zero marchează nuanța gri, iar dacă este negativă (-) indică nuanța care conține albastru.

Diferențele de nuanțe reprezintă variații înspre oricare din culorile seriei închise: roșie-galbenă-verde și albastre.

Pentru albul etalon valorile L, a, b , sînt următoarele:

$$L_{alb} = 91,9; a_{alb} = -0,9; b_{alb} = 0,6;$$

Valoarea diferenței totale de culoare $-\Delta E-$ este o măsură și a diferenței de energie a culorilor față de albul etalon. Ea se calculează cu formula:

$$\Delta E = (\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 \quad 1/2 \quad (13)$$

Diferența de cromaticitate $-\Delta C-$ rezultă din calcul conform formulei:

$$\Delta C = [(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2] \quad 1/2 \quad (14)$$

Datele colorimetrice obținute la MCMCOLOR, specificate în termeni C.I.E. și valorilor tristimulus X, Y, Z, pentru a fi evaluate sub forma diferențelor de culoare, sînt transformate în valori ale unităților de culoare L, a, b, cu ajutorul formulelor /147, 148, 149/:

$$L = 100Y^{1/2}; \quad (15)$$

$$a = \frac{175(1,02X - Y)}{Y^{1/2}}; \quad (16)$$

$$b = \frac{70(Y - 0,847Z)}{Y^{1/2}}. \quad (17)$$

Celelalte specificații ale culorii se calculează cu formulele 10-14.

Drept unitate de măsură a diferențelor de culoare s-a admis judd-ul /148/.

Atributul principal al sistemului L, a, b, constă în faptul că el exprimă unități de culoare cu uniformitate vizuală aproximativ în toată masa pigmentului și toate valorile primare sînt înregistrate automat de colorimetrul tricromatic.

Atenție deosebită se acordă datelor despre acuratețea instrumentelor de măsurare, de aceea evaluarea diferențelor de culoare s-a făcut în cadrul aceluiași grup de pigmenți în baza criteriilor făcute pe același aparat și recalulate cu ajutorul relațiilor menționate.

Puterea de acoperire și indicele de absorbție de ulei ale pigmentilor s-au determinat prin metodele standardizate în țară.

Puterea de colorare s-a estimat prin testarea pigmentilor în colorarea emalurilor, folosindu-se între 1-5% adaos de pigment pulbere, în compoziții de frite cu indici de aciditate diferiți.

Plăcuțele emailate prin imersie au fost arse la 800°C, timp de trei minute. Metoda a permis aprecieri și asupra rezistenței chimice a pigmentilor în diferite medii.

Evaluarea puterii de colorare s-a făcut, de asemenea, prin testări în colorarea maselor plastice. Determinarea a constat în realizarea de pelicule PVC care au constituit suportul de material plastic. S-a folosit PVC sub formă de pulbere, iar pentru plastifierea polimerului s-a întrebuițat dietilhexilftalat și ca stabilizator compusul FERRO DP-065. Pigmentul s-a adăugat în diferite proporții, cuprinse între 0,5-3%. Pasta preparată s-a întins pe o hîrtie specială în strat de 0,3 mm. Hîrtia conținînd filmul s-a introdus într-o etuvă la 180°C unde s-a menținut timp de trei minute.

Evaluarea puterii de colorare s-a făcut prin compararea cu etaloane străine, pentru pigmenții de aceeași culoare, chiar dacă au diferit în compoziție și structură.

2.3.5.-metode curente de analiză ale proprietăților pigmentilor

Metodele de analiză curent folosite pentru determinarea proprietăților fizice specifice pigmentilor sînt standardizate și descrise în STAS-urile menționate mai jos:

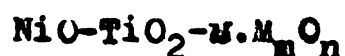
- umiditatea și substanțele volatile: STAS 7948/3-67;
- pH-ul suspensiei apoase: STAS 7948/8-69;
- densitatea picnometrică: STAS 7948/10-70;
- rezistența la lumină: STAS 5706-73;
- puterea de acoperire: STAS 6105-70;
- indicele de ulei : STAS 7948/5-67.

Caracterizarea fizico-chimică complexă a sortimentelor de pigmenți, utilizați în scopuri industriale și tehnice diferite, nu este necesară, ea ar presupune analiști specializați și dotare cu operatură complexă, de care o parte dintre unitățile producătoare și beneficiare ar putea duce lipsă.

Destinația utilizării pigmentilor impune condițiile de calitate ce trebuie îndeplinite, iar în funcție de acestea se optează pentru metodele de analiză cele mai indicate.

CAPITOLUL 3

3.-SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL



In ultimele trei decenii s-au inregistrat preocupări deosebite pentru diversificarea gamei de pigmenți anorganici în scopul îmbogățirii paletei de nuanțe. Un mare interes s-a manifestat pentru pigmenții ale căror culori trebuie să reziste la temperaturi înalte și mediu chimic agresiv.

Ca și în alte domenii de cercetare, empirismul a fost înălțurat, în mare măsură, prin studii sistematice cu privire la mecanismul dezvoltării culorii în compuşii anorganici la temperaturi ridicate /21, 24, 150/.

Paşii făcuți în chimia corpului solid au permis cercetătorilor, slujindu-se de tehnicile moderne de studiu, să găsească compoziții și să precizeze parametrii optimi pentru sinteza pigmentilor anorganici termorezistenți, folosind ca rețea "gazdă" unul dintre dioxizii: TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , SnO_2 , iar drept cromofori unul din cationii elementelor tranziționale, mai ales: Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , Pr^{4+} , V^{5+} , etc., singuri sau asociați cu alți cationi cromofori sau necromofori: Zn^{2+} , Cd^{2+} , etc., care condiționează în prezența altor cationi de valență diferită, cum sînt: Sb^{5+} , Bi^{5+} , Cr^{6+} , W^{6+} , etc., dezvoltarea nuanțelor: galbene, ocru, roșii, verzi, albastre, etc./52, 53, 72, 73, 151, 152, 153, 154/.

Dintre rețelele cristaline cu rol de "gazdă" cea a rutilului și a silicatului de zirconiu au condus la spectaculoase rezultate.

Pigmenții pe bază de rutil prezintă două avantaje, deosebite de celelalte, luat în seamă, în comparație cu pigmenții avînd structura zirconului și anume:

- sintezele se realizează la temperaturi mai joase, prin faptul că transformarea polimorfă anatas-rutil are loc în jurul temperaturii de 800°C , față de transformarea ZrO_2 monoclinic \Rightarrow ZrO_2 tetragonal, care se realizează la $1150\text{-}1200^\circ\text{C}$, cînd labilitatea rețelei cristaline facilitează interacțiunile chimice, conform efectului Madwell. În plus, atomii de titan au avantajul flotării valenței între $\text{Ti}^{4+} \Rightarrow \text{Ti}^{3+}$, pe cînd ioni Zr^{4+} sînt lipsiți de această flexibilitate. Ca urmare, rețeaua rutilică are posibilitatea de a produce o anumită concentrație a vacanțelor în intervalul de temperatură propice formă-

rii pigmentilor;

- pigmentii pe bază de rutil au aria de întrebuintare mai extinsă decât cei pe bază de silicat de zirconiu. Primii se utilizează preponderent în colorarea emailului, unde cei din urmă nu au dat rezultate satisfăcătoare. În celelalte domenii de aplicare rezultatele sînt comparabile.

Sistemul oxidic NiO-TiO_2 permite dezvoltarea nuanțelor: galbene, alben-verzi, în funcție de raportul reactanților și de condițiile sintezei. Paleta nuanțelor poate fi mult diversificată și proprietățile pigmentare ameliorate prin folosirea adaosurilor de oxizi ai elementelor penta și hexavalente, simbolizate în lucrare prin M_mO_n , în cantități determinate -u-, în cazul tezei Sb este proporția simbolizată prin -u-, care interacționează specific în compoziții, diferențiind sensibil absorbția luminii, cu efect benefic asupra culorii compușilor.

Adaosul de substanțe cu rol fondant particularizează condițiile de sinteză, coborînd temperatura și mărind viteza de reacție cu implicații pozitive asupra caracteristicilor de culoare.

În scopul precizării condițiilor optime de sinteză și implicării acestora în conferirea atributelor maxime ale caracteristicilor de culoare, specifice compușilor oxidici pe bază de NiO-TiO_2 , s-a cercetat detaliat acest sistem cu și fără adaos de Sb_2O_3 și fondanți (mineralizatori).

Concluziile studiului au servit ca premise în elaborarea tehnologiei de bază pentru diversificarea sortimentelor de pigmenti cu proprietăți prestabilite și ca urmare reproductibile, specificîndu-se după caz, detaliile de compoziție și caracteristicile de culoare ale pigmentilor și ale celor obținuți din substituenții oxidici ai NiO și cationului adaosului oxidic -M-, precum și parametrii tehnologici ai sintezelor respective.

3.1.-SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL NiO.TiO₂.Sb₂O₅

Sistemul oxidic NiO-TiO₂ se distinge față de alte sisteme oxidice prin aceea că servește ca bază de plecare pentru o gamă întreagă de pigmenți, pretindându-se la substituții și asocieri oxidice care îmbogățesc paleta nuanțelor, acoperind aproximativ întreg spectrul de culori.

Adăosul de 3-10% trioxid de antimoniu compoziției NiO-TiO₂ nuanțează culoarea galbenă, dezvoltată în sistemul de bază, de la galbenă tern la galbenă lămfie.

În principal, culoarea galbenă este generată de compuși următoarelor elemente: titanul cu nichel sau fer, vanadiul cu staniu sau zirconiu, cromul cu plumb sau zinc, precum și de ale manganului, cadmiului, antimoniului, bismutului, molibdenului, ceriului, praseodimului și uraniului.

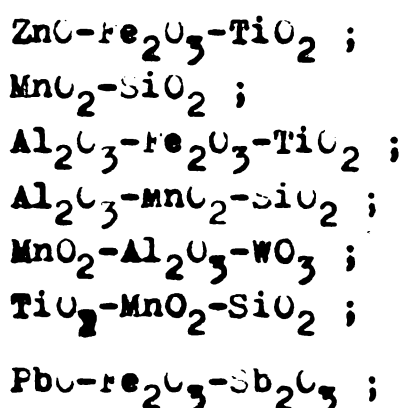
Pigmenți galbeni se pot obține în baza mai multor sisteme.

Henry și Laibl /155/ menționează cinci sisteme care dezvoltă nuanțe galbene și anume:

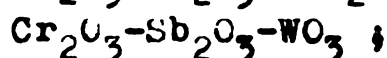
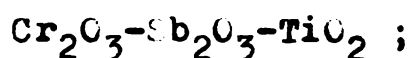
- galbenul de Neapole - pirostibiatal de plumb -;
- galbenul de cadmiu - sulfura de cadmiu -;
- galbenul de staniu-vanadiu;
- galbenul de crom-stibiu-titan;
- galbenul de zirconiu-vanadiu.

Acești compuși se alătură altor pigmenți galbeni cu tradiție industrială /156,157/, printre care cromatii de: bariu, stronțiu și zinc, iar alții, relativ recent cercetați și produși completează grupul pigmentilor galbeni cu nuanțele: galbenă fildeș /158,159,160,161/, galbenă mastic /52,53,160/ și galbenă lămfie /64,65,72,154,160,161/.

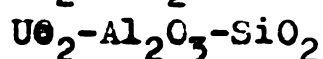
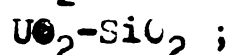
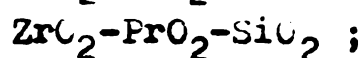
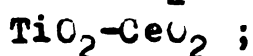
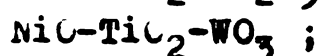
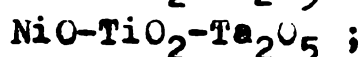
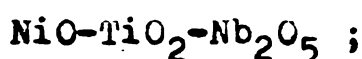
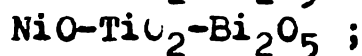
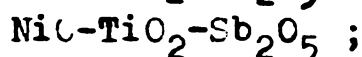
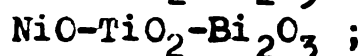
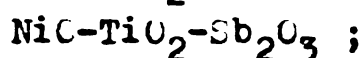
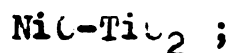
Nuanța galbenă fildeș dezvoltă sistemele oxidice:



Nuanță galbenă mastic generează compozițiile:



nuanță galbenă lămie dezvoltă sistemele oxidice:



Un studiu critic sumar al compozițiilor care dezvoltă nuanțe galbene reliefează că: pigmentii galbeni pe bază de plumb și cadmiu sînt toxici, cei pe bază de: staniu-vanadiu, zirconiu-vanadiu, zirconiu-praseodim și titan-ceriu sînt mai puțin strălucitori și sînt scumpi, iar pigmentii cu uraniu sînt scumpi și nocivi.

Pigmentii pe bază de titan-nichel devin competitivi chiar cînd sînt preparați cu unele adaosuri de oxizi, de altfel în cantități reduse, circa 5%. De subliniat că oxidul de nichel luat în raport de 1 : 4 față de dioxidul de titan conduce la cea mai reușită nuanță galbenă lămie.

Pigmentii pe bază de titan-nichel se situează pe primele locuri în grupa pigmentilor anorganici termorezistenți prin calitate și efecte aplicative. Ei sînt studiați detaliat în acest capitol.

Pentru a preciza contribuția factorilor care participă la sinteza sortimentelor de pigmenți în sistemul oxidic $\text{NiO-TiO}_2\text{-uSb}_2\text{O}_3$ asupra: compoziției fazale, caracteristicilor de culoare și proprietăților pigmentare s-a urmărit influența:

- raportului molar dintre oxidul de nichel și dioxidul de titan, pentru valorile 0,25; 1 și 2;
- proporției trioxidului de antimoniu și a naturii adaosului fondant;
- factorilor termici: temperatura de ardere a compozițiilor în intervalul de 800-1400°C și palierul de ardere între 1 și 4 ore.

3.1.1.-Influența proporției reactanților chimici asupra caracteristicilor de culoare ale pigmenților $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$

În scopul precizării implicației specifice a compoziției chimice, a proporției dintre reactanții oxidici și a adăsurilor cu rol fondant în sintezele de pigmenți din sistemul $\text{NiO-TiO}_2\text{-uSb}_2\text{O}_5$, s-au efectuat studii și cercetări experimentale /72,154,162/, care au permis stabilirea unor limite de compoziții și condiții de preparare pentru a se obține pigmenți cu caracteristici optime de culoare și proprietăți pigmentare superioare, neglijând deliberat gradul de transformare al reactanților în compuși chimici definiți, în scopul conferirii unui potențial maxim de utilitate și valorificare ca pigmenți.

În toate compozițiile elaborate s-a menținut constant numărul de moli TiO_2 , la valoarea unu, variindu-se numărul de moli NiO la valorile: 0,25; 1 și 2. Pentru fiecare din aceste rapoarte s-a urmărit influența, asupra caracteristicilor de culoare, a lipsei și prezenței ionilor de Sb^{5+} -furnizați în proces de către trioxidul de antimoniu, în faza de ardere, -precum și a lipsei ori prezenței mineralizatorului și naturii acestuia /154/.

Aprecierea proporției optime de Sb_2O_3 în condiționarea nuanței pigmenților din sistem s-a urmărit în compozițiile NiO-TiO_2 , pentru raportul molar 1 : 1, cu adăos de 3% NaCl . Cantitatea de Sb_2O_3 a variat între 1-10%.

Influența naturii mineralizatorilor asupra caracteristicilor de culoare s-a urmărit prin folosirea clorurilor de: litiu, sodiu și potasiu, precum și a acidului boric. Ei s-au adăugat amestecului de pulberi ale compușilor oxidici totdeauna în aceeași proporție de 3%, sub formă de soluție cu concentrația de 10%, preparată în prealabil.

În tabelele 6 și 7 sînt consemnate compozițiile chimice, factorii termici ai pirosintezelor și caracteristicile de culoare ale compușilor oxidici obținuți în sistemele luate în studiu.

Probele au fost elaborate prin respectarea schemei tehnologice ceramice și a unor detalii tehnico-procedurale specifice, cum ar fi:

- tasarea amestecului de pulberi în creuzete;
- răcirea compoziției erse prin imersie în apă.

Excepție de la fluxul tehnologic obișnuit l-a constituit

Tabelul 6

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor din sistemul NiO - TiO₂, cu și fără adaos de Sb₂O₃ și NaCl, piresintetizați la 1000°C - palier 3 ore -

Nr. ord	Reactanții chimici		Caracteristicile de culoare															
	TiO ₂ moli	NiO moli	Sb ₂ O ₃ 5%	Mines- rali- zator 5%	Componentele culorii			Coordonatele tricoloratice			λ _d , /nm/	P _c , /%/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
					X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1.	1	0,25	-	-	45,9	50,2	20,2	0,394	0,431	572,4	59,7	70,85	-21,05	-7,46	32,10	39,10	32,95	
2.	1	1	-	-	36,0	40,1	16,9	0,387	0,431	570,9	57,9	63,32	-28,58	-8,44	27,91	40,83	29,16	
3.	1	2	-	-	32,2	35,4	12,8	0,401	0,440	572,8	64,2	59,50	-32,40	-6,62	28,30	43,53	29,06	
4.	1	0,25	-	NaCl	53,2	57,3	28,1	0,384	0,413	572,5	51,2	75,70	-16,20	-6,12	30,39	34,98	31,00	
5.	1	1	-	NaCl	40,2	43,6	11,7	0,421	0,456	573,6	74,2	66,03	-25,87	-5,98	35,12	44,03	35,62	
6.	1	2	-	NaCl	32,8	35,5	12,1	0,408	0,441	573,7	67,2	59,58	-32,32	-5,11	29,07	43,77	29,52	
7.	1	1	1,0	NaCl	38,0	41,1	11,3	0,420	0,455	574,0	76,3	64,11	-27,79	-5,49	33,83	44,12	34,27	
8.	1	1	2,5	NaCl	39,4	42,7	12,0	0,419	0,454	573,9	72,0	65,35	-26,55	-5,83	34,26	43,73	34,75	
9.	1	1	5,0	NaCl	42,6	46,2	14,6	0,412	0,447	573,6	68,7	67,97	-23,93	-6,18	34,25	42,23	34,80	
10.	1	1	7,5	NaCl	41,1	44,6	14,9	0,409	0,443	573,5	66,6	66,78	-25,12	-6,12	32,92	41,86	33,49	
11.	1	1	10,0	NaCl	34,7	37,3	10,7	0,420	0,451	574,3	71,5	61,07	-30,83	-4,56	31,77	44,50	32,09	
12.	1	1	x	NaCl	37,8	43,05	13,65	0,400	0,455	572,82	74,7	65,61	-26,29	-11,09	33,00	43,62	34,81	

x Trioxidul de antimoniu s-a folosit ca dopant al rutilului prin calcinare la 1000°C.

Tabelul 7

Influenta mineralizatorilor asupra caracteristicilor de culoare ale pigmentilor in sistemul NiO-TiO₂-u Sb₂O₅ pirosintetizati la 1000°C -palier 3 ore-

Nr. crt.	Reactantii chimici		Caracteristicile de culoare													
	TiO ₂ moli	NiO moli	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d , /nm/	P _c , /%/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
			x	y	z	x	y	z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1.	1	0,25	-	50,6	55,1	17,4	0,411	0,448	573,4	68,6	74,23	-17,67	-7,33	37,47	42,07	38,18
2.	1	0,25	LiCl	47,3	51,2	14,1	0,420	0,455	574,9	72,6	71,55	-20,35	-6,33	37,81	43,40	38,33
3.	1	0,25	NaCl	56,8	62,4	23,9	0,397	0,436	572,3	62,0	79,00	-12,90	-9,00	36,80	40,00	37,85
4.	1	0,25	KCl	44,2	47,7	12,9	0,422	0,455	574,2	73,0	69,07	-22,83	-5,73	36,68	43,58	37,12
5.	1	0,25	B ₂ O ₃	41,2	44,3	11,7	0,424	0,456	574,4	73,6	66,56	-25,34	-5,09	35,57	43,97	35,93
6.	1	1	-	46,2	50,5	18,6	0,401	0,438	572,8	63,3	71,06	-20,84	-7,42	33,63	40,25	34,44
7.	1	1	LiCl	40,5	43,5	13,7	0,415	0,445	574,2	68,5	65,95	-25,95	-4,91	33,26	42,47	33,62
8.	1	1	NaCl	42,6	46,2	14,6	0,412	0,447	573,6	68,7	67,97	-23,93	-6,18	34,25	42,23	34,80
9.	1	1	KCl	45,8	49,8	17,0	0,407	0,442	573,2	66,6	70,57	-21,33	-6,75	34,52	41,14	35,17
10.	1	1	B ₂ O ₃	44,7	48,8	17,3	0,403	0,440	572,9	65,0	69,86	-22,04	-7,13	33,62	40,83	34,37
11.	1	2	-	35,1	39,1	15,7	0,390	0,435	571,2	60,6	62,53	-29,37	-8,33	28,29	41,62	29,49
12.	1	2	LiCl	30,5	32,8	12,4	0,403	0,433	573,7	62,4	57,27	-34,63	-4,27	26,66	43,91	27,00
13.	1	2	NaCl	34,4	37,1	13,0	0,407	0,439	573,4	66,0	60,91	-30,99	-4,88	29,39	42,99	29,79
14.	1	2	KCl	35,8	39,4	14,9	0,397	0,437	572,3	62,2	62,77	-29,13	-7,14	29,27	41,91	30,13
15.	1	2	B ₂ O ₃	31,6	34,4	11,6	0,407	0,443	573,3	66,7	58,65	-33,25	-5,57	28,73	44,30	29,27

prepararea compoziției consemnată la poziția 12 a tabelului 6, pentru care s-a folosit rutil dopat. Compoziția a fost preparată astfel: s-a dozat în prealabil un mol dioxid de titan -anatas- cu 5% trioxid de antimoniu, proporție raportată la compoziția $\text{NiO} : \text{TiO}_2$, pentru raportul molar 1 : 1. S-a omogenizat amestecul prin măcinare pe cale umedă, s-a uscat și ars la 1000°C , timp de trei ore, apoi s-a măcinat și dozat cu cantitatea corespunzătoare de oxid de nichel și 3% clorură de sodiu. Celelalte operații au fost identice cu cele specifice metodei ceramice, descrisă ai înainte.

Din valorile caracteristicilor de culoare, consemnate în tabelele 6, 7 se desprinde constatarea că reacția dintre componentii sistemului $\text{NiO}-\text{TiO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3$ conduce la dezvoltarea de nuanțe galbene și galben-verzi, precizate prin valorile lungimilor de undă dominantă - λ_d - cuprinse între 570,9-574,9 nm. Se constată că raportul $\text{NiO}:\text{TiO}_2$ influențează preponderent culoarea.

Saturația culorii - F_c - , luminozitatea - Y - , diferența de energie a culorii - ΔE - și diferența de cromaticitate ΔC , materializate în datele rezultate din calcule, confirmă observațiile vizuale asupra pigmentilor preparați și oferă argumente asupra variației acestor valori în funcție de proporția componentilor principali și adaosurilor.

Compozițiile fără Sb_2O_3 și mineralizatori conferă pigmentilor luminozitate mai mare și saturație mai mică culorii. Ceste compoziții și cele care conțin mineralizator, dar nu și Sb_2O_3 , prezintă unele variații ale caracteristicilor de culoare necorelate cu raportul molar al principalilor reactanți chimici (tabelul 6, pozițiile 1-6).

Compozițiile care conțin adaosul oxidic - Sb_2O_3 - și mineralizatorul - NaCl - au în medie conținutul în galben - Δb - mai ridicat (tabelul 7, pozițiile 3, 8, 13).

Trioxidul de antimoniu influențează optim conținutul în galben și verde pentru proporția de 2,5 și 5% (tabelul 6, pozițiile 6, 9).

În cazul folosirii rutilului dopat (tabelul 6, poziția 12) nuanța galbenă-verde se accentuează ($\Delta a = -11,09$). Acest aspect se poate pune pe seama lipsei de influență a adaosului din sfera a doua de coordinație a Ni^{2+} hexacoordinat și oxidării parțiale a Ni^{2+} la Ni^{3+} , care în coordinație octaedrică dezvoltă nuanța verde.

Adaosul de 5% trioxid de antimoniu asigură compuşilor o nuanță galbenă reușită și luminozitate mai mare față de alte proporții

folosite. De asemenea optimizează proprietățile pigmentare în mare măsură, acestea constituind argumente pentru care s-a considerat adaosul oxidic $-M_mO_n-$ de 5% ca optim în toate compozițiile, simbolizându-se prin $-u-$ proporția respectivă.

Mineralizatorii, folosiți în sinteza pigmentilor din sistemul NiO-TiO₂, joacă un rol tehnologic și cromatic. Comportamentul tehnologic se materializează prin scăderea temperaturii de sinteză datorită măririi vitezei de reacție, în condițiile izoterme ale procesului de ardere, influențând pozitiv difuzia ionilor și valorificând proprietățile polarizante ale acestora, cu efect de disproporționare a forțelor de legătură chimică, moment în care cristalul deranjat devine mai reactiv, contribuind astfel la sporirea substituirilor și organizării rețelei cristaline a pigmentului format. Oputere mare de polarizare a cationilor presupune și o reactivitate mai mare, acționând drept catalizatori și accelerând reacțiile în stare solidă. Acest lucru este evidențiat în spectrele RX ale compozițiilor respective, după cum se va constata mai departe.

Ionii metalici alcalini cu numere atomice mici: Li⁺, Na⁺, K⁺ micșorează polarizabilitatea ionilor de oxigen, favorizând ionul cromofor -Ni²⁺-să-și stabilizeze coordonarea octaedrică în cadrul rețelei cristaline nucleate, conferind compusului oxidic format culoarea galbenă, strălucitoare.

Natura mineralizatorului influențează caracteristicile de culoare ale pigmentilor din sistemul NiO-TiO₂-uSb₂O₅ în funcție de intensitatea câmpului cationic al ionilor: Li⁺, Na⁺ și K⁺ a cărei valoare scade în ordinea prezentată (tabelul 4). Ionul Li⁺ având un câmp electrostatic mai intens va avea un efect mai redus asupra polarizabilității oxigenului decât ionul de Na⁺ sau K⁺, astfel că ei influențează diferențiat nuanța compozițiilor rezultate din sinteză, în sensul că accentuează efectul hipocrom al nuanței, când raza cationului halogenurii crește. Compozițiile elaborate cu LiCl conțin mai mult roșu decât cele cu NaCl, KCl, pentru raportul molar NiO:TiO₂ de 1 : 2 și 2 : 1 (tabelul 7).

Adaosul de acid boric are influență foarte apropiată asupra nuanțării culorii galbene de efectul produs de către clorura de potasiu (tabelul 7).

Compoziția 0,25 NiO : TiO₂, cu adaos de 5% Sb₂O₅ și 3% NaCl, arsă la temperatura de 1000°C, cu palier de 3 ore, dezvoltă o nuanță

galbenă deosebită, avînd lungimea de undă 572,3 nm și luminozitatea 78,99 %, iar celelalte atribute ale culorii sînt optime (tabelul 7, poziția 3).

Natura mineralizatorului se asociază complementar valorii raportului $\text{NiO} : \text{TiO}_2$, influențînd variația de energie a culorii ΔE și cromaticității ΔC /154/. Diferențe ceva mai mari se înregistrează în seria compușilor în care raportul $\text{NiO} : \text{TiO}_2$ este de 0,25 : 1 și 2 : 1, iar mai mici pentru raportul 1 : 1 (tabelul 7).

Clorurile metalelor alcaline prezintă avantajul că prin ionizare termică ionii Cl^- reacționează cu ionii de Fe^{3+} , iar clorura ferică se volatilizează la temperatura de sinteză a pigmentului purificînd compoziția de urmele de fer care ar influența defavorabil nuanțele galben ale pigmentilor prin creșterea conținutului în roșu.

Folosirea clorurii de sodiu ca mineralizator în sinteza pigmentilor $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \mu \text{Sb}_2\text{O}_3$ este recomandată de considerente calitative și economice. Proporția preconizată este de 3% față de masa oxidică.

3.1.2.-Influența factorilor termici asupra caracteristicilor de culoare ale pigmentilor $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \mu \text{Sb}_2\text{O}_5$

Determinarea etapelor cheie ale operației de ardere, în scopul stabilirii condițiilor optime de pirosinteză a compozițiilor, s-a făcut prin studiul termogravimetric și termodiferențial, prin identificarea proceselor fizico-chimice care au loc în desfășurarea reacției.

Aceste procese au fost puse în evidență prin efectele termice înregistrate pe parcursul încălzirii în intervalul de temperatură 0-1200°C.

În figurile 7-9 sînt prezentate derivato-gramele compozițiilor de bază ale pigmentilor în sistemul $\text{NiO}-\text{TiO}_2-\mu \text{Sb}_2\text{O}_5$.

În figura 7 este înregistrată evoluția procesului termic în limitele compoziției 0,25 $\text{NiO}-\text{TiO}_2$, cu adaos de 5 % Sb_2O_3 și 3% NaCl .

În figura 8 sînt marcate efectele termice derulate pe parcursul operației de ardere în compoziția $\text{NiO}-\text{TiO}_2$, cu aceleași adaosuri specificate.

În figura 9 este reus comportamentul termic al compoziției avînd raportul molar $\text{NiO}:\text{TiO}_2$ de 2 : 1 și adaosurile respective în aceleași procentaje.

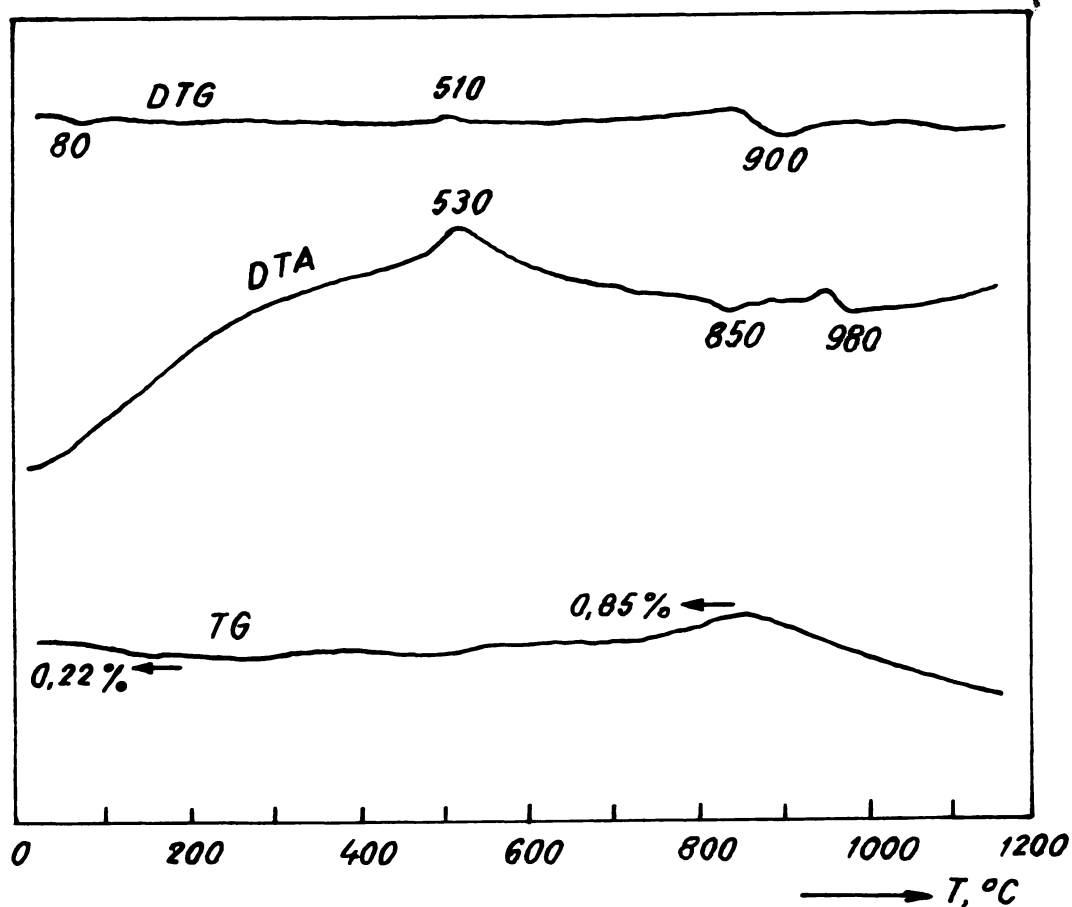


Figura 7.- Derivatograma compoziției
0,25 NiO-TiO₂-uSb₂O₃

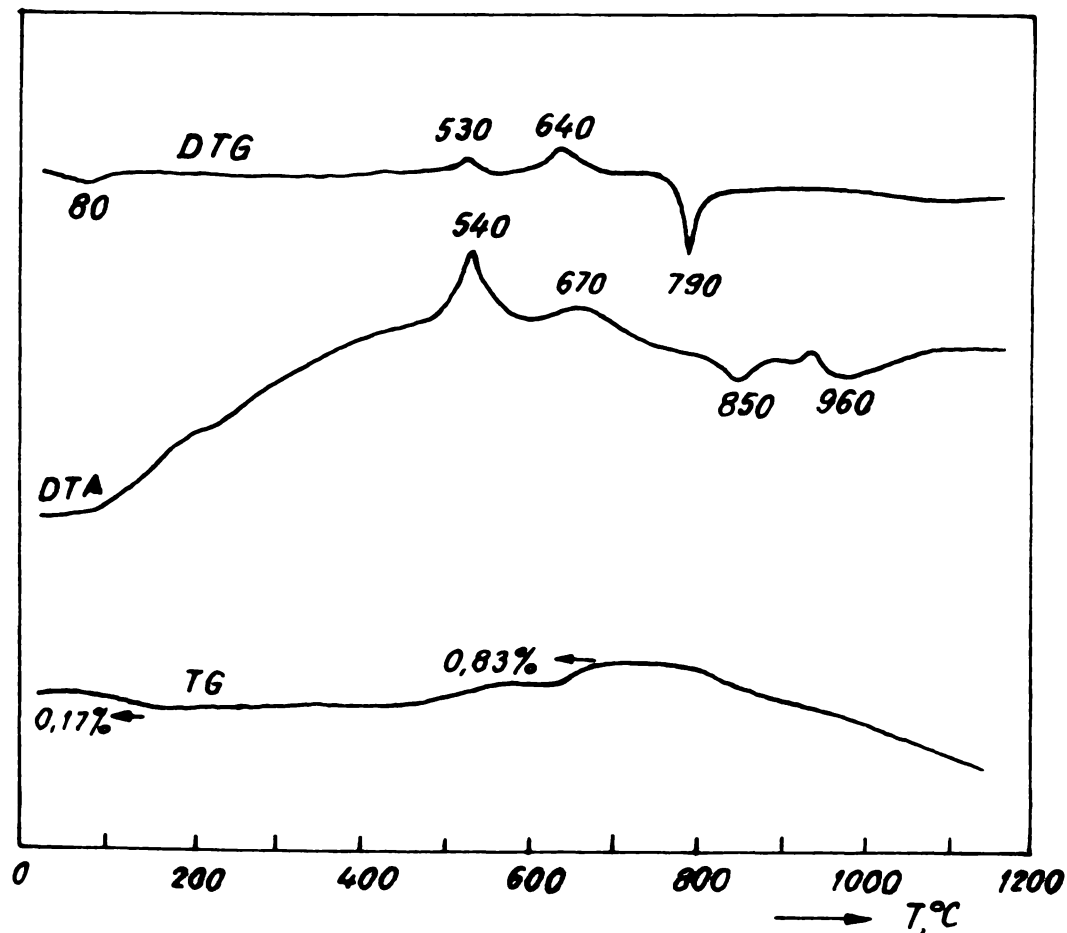


Figura 8.- Derivatograma compoziției
NiO-TiO₂-uSb₂O₃



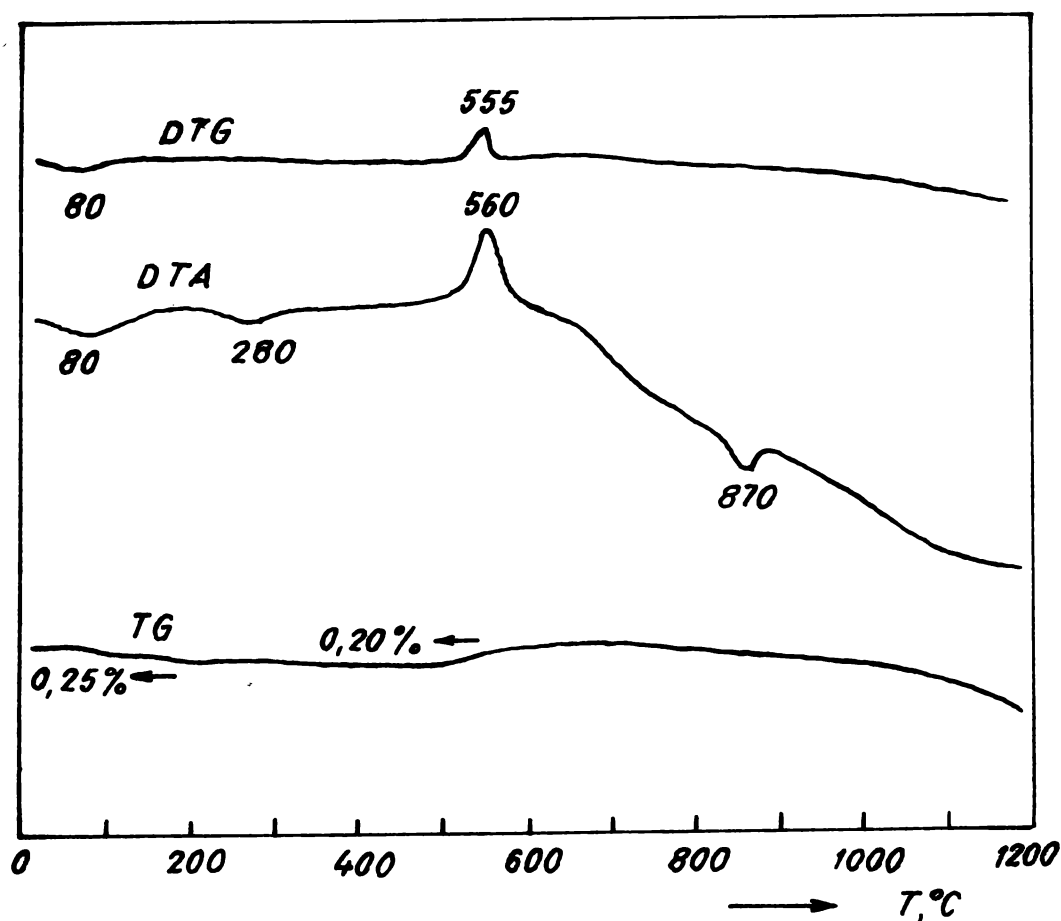


Figura 9.-Derivatograma compoziției
 $2\text{NiO-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$

După cum se poate constata derivatogramele acestor compoziții ilustrează efecte termice asemănătoare, localizate în intervale de timp și limite de temperatură nesemnificativ diferențiate. Acest fapt permite aprecierea că transformările fizico-chimice, care se petrec în timpul arderii, sînt aproape identice pentru primele două compoziții și parțial diferite pentru a treia.

Pe curbele DTA ale celor trei derivatograme apare, la temperatura de 80°C, un efect endoterm, corespunzător pierderii umidității din amestecul pulberilor, înregistrat pe curbele DTG și TG ca pierderi ponderale între 0,17 și 0,25%. Un efect exoterm este marcat în toate cele trei derivatograme la temperaturi de 530, 540, respectiv 560°C, însoțit de o creștere în greutate, care corespunde oxidării trioxidului de antimoniu la tetra și pentoxid de antimoniu. Derivatograma din figura 9 evidențiază cele două etape de oxidare prin al doilea pic exoterm de la 670°C, iar curbele DTG și TG ilustrează fenomenul marcînd creșterea de greutate.

Curba DTA marchează, în jurul temperaturii de 850 și 960°C,

două efecte endoterme care sînt generate de disocierea termică a mineralizatorului, migrarea cationilor în masa compoziției și de interacțiunea reactanților în stare solidă. Difuzia ionică și modificarea coordinerii ionilor în momentul nucleerii structurii pigmentului angajează consum mai mare de căldură decît energia de cristalizare a noilor faze formate, iar rezultanta suprapunerii fenomenelor este marcată prin efecte endoterme.

Transformarea polimorfă a anatasului în rutil, în jurul temperaturii de 800°C , facilitează difuzia ionilor și interacțiunea lor, conducînd la formarea și separarea fazelor: oxidul mixt - $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ -, rutilul - TiO_2 - și - NiO - /52,161/ în funcție de raportul reactanților. Domeniul lor de omogenitate este condiționat de acest raport.

În intervalul termic discutat se constată mici pierderi în greutate, înregistrate pe curba TG, ceea ce ar putea ilustra volatilizarea clorurii ferice și formarea de suboxizi ai titanului, în urma tranzițiilor continue între $\text{TiO}_{1,95}$ și $\text{TiO}_{1,35}$ /75/.

Între $1000-1200^{\circ}\text{C}$ nu sînt marcate efecte termice deosebite, ceea ce semnifică faptul că nu mai au loc transformări fizico-chimice în masa compoziției, iar structura pigmentului este formată și stabilă.

Temperatura și durata de ardere a compozițiilor supuse pirosintezei au influență importantă prin rolul determinant asupra formării compușilor oxidici, precizării caracteristicilor de culoare la valori optime și aprecierea termorezistenței pigmentilor, elemente care fac din condiția complexității pigmentilor o calitate distinctă.

Pentru estimarea efectului termic asupra caracteristicilor de culoare ale pigmentilor rezultați din termosinteze s-au supus arderii cele trei serii de compoziții în care raportul principalilor reactanți $\text{NiO} : \text{TiO}_2$ a fost de : 0,25; 1 și 2, adăosul oxidic - Sb_2O_3 - de 5%, iar a clorurii de sodiu 3%.

Sintezele s-au executat la temperaturi din 50 în 50°C , în intervalul termic de $600-1300^{\circ}\text{C}$ și la 1400°C , toate cu palier de trei ore /162,163/.

În tabelele 8-10 sînt prezentate valorile caracteristicilor de culoare ale pigmentilor în funcție de compoziția chimică și temperatura de sinteză, respectiv pentru:

- raportul $\text{NiO} : \text{TiO}_2$ de 0,25 : 1, tabelul 8;
- raportul $\text{NiO} : \text{TiO}_2$ de 1 : 1, tabelul 9;
- raportul $\text{NiO} : \text{TiO}_2$ de 2 : 1, tabelul 10.

Tabelul 8

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂-u Sb₂O₅ pirosin-
totizați la diferite temperaturi -palier 3 ore-

Nr. crt.	Reactanții chimici		Temp. de ardere °C	Caracteristicile de culoare														
	TiO ₂ moli	NiO moli		Sb ₂ O ₅ %	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ /nm/	P _g /%	L	Δ L	Δ a	Δ b	Δ E	Δ C
					x	y	z	x	y	z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1.	1	0,25	5	800	55,2	60,6	28,1	0,384	0,421	571,5	56,3	77,85	-14,05	-8,76	32,50	36,47	33,66	
2.	1	0,25	5	850	55,4	60,9	27,2	0,386	0,424	571,6	55,4	78,04	-13,86	-8,95	33,37	37,23	34,55	
3.	1	0,25	5	900	56,7	62,3	24,6	0,395	0,434	572,2	60,6	78,53	-12,97	-9,00	36,18	39,47	37,28	
4.	1	0,25	5	950	55,6	61,0	20,8	0,405	0,444	573,9	61,5	78,10	-13,80	-8,71	38,29	41,62	39,27	
5.	1	0,25	5	1000	56,8	62,4	23,9	0,397	0,436	572,3	62,0	79,00	-12,90	-9,00	36,80	40,00	37,85	
6.	1	0,25	5	1050	47,3	51,2	14,1	0,420	0,455	574,0	72,6	71,55	-20,35	-6,33	37,81	43,40	38,33	
7.	1	0,25	5	1100	44,2	47,7	12,9	0,422	0,455	574,2	73,0	69,07	-22,83	-5,73	36,68	43,58	37,12	
8.	1	0,25	5	1150	41,2	44,3	11,7	0,424	0,456	574,4	73,6	66,56	-25,34	-5,09	35,57	43,97	35,93	
9.	1	0,25	5	1200	41,3	44,6	12,3	0,421	0,454	574,1	72,6	66,78	-25,12	-5,58	35,23	43,63	35,67	
10.	1	0,25	5	1250	40,2	43,2	12,1	0,421	0,452	574,3	72,3	65,73	-26,17	-4,95	24,50	43,58	34,85	
11.	1	0,25	5	1300	35,2	37,6	11,0	0,420	0,449	574,6	70,8	61,32	-30,58	-3,94	31,69	44,22	31,93	
12.	1	0,25	5	1400	42,5	45,1	12,9	0,423	0,435	576,3	69,9	67,16	-24,74	-3,66	35,02	43,04	35,22	

Tabelul 9

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂-u Sb₂O₅ pirosintetizați la diferite temperaturi -palier 3 ore-

Nr. crt.	Reactanții chimici		Temp. de ardere °C	Caracteristicile de culoare													
	TiO ₂ molți	NiO molți		Coordonatele tricromatice													
				X	Y	Z	x	y	λ _d /nm	P _c /%	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC	
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1.	1	1	5	800	49,2	53,9	20,1	0,399	0,438	572,6	62,1	73,42	-18,48	-7,96	34,56	40,00	35,47
2.	1	1	5	850	42,4	46,0	14,9	0,410	0,445	573,5	68,0	67,82	-24,08	-6,20	33,86	42,00	34,42
3.	1	1	5	900	39,9	43,2	12,9	0,416	0,450	573,6	71,3	65,73	-26,17	-5,76	33,78	43,12	34,26
4.	1	1	5	950	37,4	40,3	11,2	0,424	0,453	574,6	73,4	63,48	-28,42	-5,03	33,38	44,13	33,76
5.	1	1	5	1000	42,6	46,2	14,6	0,412	0,447	573,6	68,7	68,00	-23,90	-6,20	34,30	42,20	34,80
6.	1	1	5	1050	35,6	37,9	10,7	0,423	0,450	574,8	71,9	61,56	-30,34	-3,62	32,19	44,38	32,40
7.	1	1	5	1100	25,7	26,9	7,0	0,431	0,451	575,8	74,0	51,87	-40,03	-1,42	27,71	48,71	27,74
8.	1	1	5	1150	26,7	27,9	7,9	0,427	0,446	575,8	71,8	52,82	-39,08	-1,31	27,51	47,81	27,54
9.	1	1	5	1200	25,7	26,7	8,1	0,425	0,441	576,0	69,9	51,67	-40,23	-0,75	26,28	48,06	26,29
10.	1	1	5	1250	23,3	24,1	7,2	0,427	0,441	576,2	70,5	49,09	-42,81	-0,29	25,07	49,61	25,07
11.	1	1	5	1300	21,0	21,8	7,7	0,416	0,432	575,9	64,8	46,69	-45,21	0,53	22,31	50,42	22,31
12.	1	1	5	1400	29,2	29,8	9,9	0,424	0,433	577,8	72,8	54,59	-37,31	0,85	26,86	45,98	26,88

Tabelul 10

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂-u Sb₂O₅ pirosein-tetisați la diferite temperaturi -palier 3 ore-

Nr. crt.	Reactanții chimici		Temp. de ardere °C	Caracteristicile de culoare														
	TiO ₂ moli	NiO moli		Sb ₂ O ₃ %	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d /nm	P /%	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
					X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1.	1	2	5	800	33,0	36,2	12,4	0,404	0,444	572,8	65,9	60,17	-31,73	-6,49	29,30	43,68	30,01	
2.	1	2	5	850	28,8	31,5	11,4	0,402	0,433	573,4	64,7	56,12	-35,78	-5,72	26,65	44,98	27,26	
3.	1	2	5	900	36,6	39,9	14,3	0,403	0,439	573,0	64,4	63,17	-28,73	-6,22	30,20	42,15	30,83	
4.	1	2	5	950	29,6	32,0	10,3	0,412	0,445	573,8	67,8	56,57	-35,33	-4,69	28,21	45,45	28,59	
5.	1	2	5	1000	34,4	37,1	13,0	0,407	0,439	573,4	66,0	60,90	-31,00	-4,90	29,40	43,00	29,80	
6.	1	2	5	1050	33,0	35,5	11,7	0,412	0,443	574,0	67,5	59,58	-32,32	-4,51	29,47	43,97	29,80	
7.	1	2	5	1100	27,6	29,4	9,6	0,411	0,441	574,6	67,3	54,22	-37,68	-3,13	26,86	46,38	27,04	
8.	1	2	5	1150	27,2	29,1	10,0	0,410	0,439	574,2	65,8	53,94	-37,96	-3,50	26,17	46,24	26,41	
9.	1	2	5	1200	24,2	25,5	8,8	0,414	0,436	575,1	65,4	50,50	-41,40	-1,93	24,42	48,11	24,50	
10.	1	2	5	1250	18,0	18,8	6,4	0,417	0,435	575,6	66,1	43,36	-48,54	-0,88	21,00	52,90	21,02	
11.	1	2	5	1300	18,3	19,2	7,5	0,407	0,427	575,1	61,0	43,82	-48,05	-1,23	19,93	52,06	19,97	
12.	1	2	5	1400	19,9	20,6	8,1	0,410	0,424	577,1	67,7	45,39	-46,51	0,27	20,58	50,87	20,60	

Din cele trei tabele se desprinde constatarea că în intervalul de temperatură 800-1400°C caracteristicile de culoare prezintă particularități condiționate de raportul principalilor reactanți.

nuanțele galbene se situează pe o diferență de 7,3 nm a lungimii de undă, între limitele 570,5-577,8 nm. Conținutul în galben și verde al compuşilor se diferențiază chiar în cadrul aceluiași raport molar. Cel mai ridicat conținut în galben prezentându-l pigmentii în care raportul NiO : TiO₂ este 0,25 : 1, sintetizați la temperaturile de 950-1050°C (tabelul 8, pozițiile 4-6). Ei se disting și prin luminozitatea cea mai ridicată de 62,40% (tabelul 8, poziția 5), de altfel, în majoritatea cazurilor se remarcă un ușor efect batocrom cu creșterea temperaturii și a raportului Ni : TiO₂. Se exceptează compozițiile arse la 1000°C, în care conținutul în galben este, în general, cel mai ridicat, marcând și un efect hipsocrom, ceea ce denotă condiții de desfășurare optimă a mecanismului complex de sinteză, cu implicații maxime asupra proprietăților optice ale compuşilor oxidici rezultați.

Puritatea colorimetrică -P_c- crește, până la o limită, cu creșterea temperaturii. Variația acesteia este condiționată și de raportul NiO : TiO₂.

Saturația culorii este maximă în compozițiile arse la: 1150°C, pentru raportul 0,25 : 1 (tabelul 8, poziția 8); 1100°C pentru raportul 1 : 1 (tabelul 9, poziția 7) și la 950°C, pentru raportul 2 : 1 (tabelul 10, poziția 4).

Luminozitatea -Y- a pigmentilor crește cu micșorarea raportului molar NiO : TiO₂ și scade, în general, cu creșterea temperaturii. Luminozitatea maximă de 62,4% a fost înregistrată pentru compoziția în care raportul NiO : TiO₂ s-a cifrat la 0,25 : 1, iar piro-sinteza a avut loc la 1000°C, (tabelul 8, poziția 5). Ori, se cunoaște faptul că, independent de nuanță, cu cât un pigment reflectă mai multă lumină cu atât culoarea lui este mai vie. Considerent ce deosebeste calitativ pigmentii prin efectul optic produs.

Energia culorii -ΔE- fiind o mărime cumulativă, în care intră diferențele de luminozitate, de conținut în galben și verde, nu reprezintă un criteriu de diferențiere calitativă distructivă a culorii.

Diferența de cromaticitate -ΔC-, în schimb, reflectă fidel conținutul cromatic al compozițiilor de pigmentii. Valorile cele mai mari ale acestui indicator sînt înregistrate pentru compozițiile cu raportul molar NiO : TiO₂ de 0,25 : 1, arse în intervalul 950-1050°C,

respectiv: 39,27;37,85 și 38,33 (tabelul 8, pozițiile 4-6).

Diferența de cromaticitate scade cu creșterea raportului molar dintre principalii reactanți și cu mici excepții când crește temperatura, pentru proporțiile 1 : 1 și 2 : 1, (tabelele 9, 10). În cazul raportului NiO : TiO₂ de 0,25 : 1, diferența de cromaticitate a pigmentilor crește în intervalul termic 300-950°C, apoi scade.

Un comportament aparte îl au compozițiile arse la 1400°C, care sînt cele mai închise la culoare, indiferent de raportul reactanților. Diferența de nuanță este doar de 1,5 nm, lungimea de undă dominantă avînd valorile de 576,3; 577,8 și 577,1 nm (tabelele 8-10, pozițiile 12), ceea ce marchează o ridicată termorezistență al acestor pigmenti. Celelalte atribute ale culorii: luminozitate, puritatea colorimetrică, conținutul în galben și roșu au valori mai ridicate decît compozițiile arse la 1300°C, excepție făcînd doar puritatea colorimetrică a pigmentului, în care raportul reactanților NiO : TiO₂ este de 0,25 : 1.

Compușii oxidici care conțin roșu (Δ a pozitiv) sînt obținuți din compozițiile în care NiO : TiO₂ au raportul molar 1 : 1, pirosintetizate la 1300 și 1400°C (tabelul 9, pozițiile 11-12), respectiv 2 : 1, compoziție arsă la 1400°C, (tabelul 10, poziția 12).

Excepțiile semnalizate pentru compușii oxidici obținuți la temperatura de 1400°C pot avea mai multe cauze. Dintre acestea importantă pare a fi accentuarea efectului de nestoichiometrie a TiO₂ și prin volatilizarea, în mică măsură, a oxizilor de antimoniu și nichel, mărindu-se numărul vacanțelor și pricinuind intensificarea absorbției luminii în domeniul lungimilor de undă lungă. Se știe că o vacanță este locul unei asimetrii, iar asimetria într-un cristal este cauza unei absorbții intense.

Cu creșterea conținutului de NiO în compoziții se obțin compuși care se caracterizează prin o scădere a coeficientului integral de absorbție și maximului de reflexie al luminii în domeniul galben al spectrului, crescînd absorbția în domeniul culorii roșii, ceea ce are drept consecință o anume intensificare a nuanței galbene-verzui și scăderea purității culorii.

Din analiza termică s-au obținut date care permit concluzia că la temperatura de 1000°C se obțin compuși oxidici cu caracteristici optime de culoare.

Pigmentul cu atributele de culoare galbenă cele mai armonizate este cel în care raportul molar oxidice NiO : TiO₂ este de

0,25 : 1, cu adăosuri de 5% Sb_2O_3 și 3% $NaCl$, obținuți la temperatura de $1000^{\circ}C$, cu palier de trei ore (tabelul 8, poziția 5). El intru-negte maximum de proprietăți pigmentare și cerința de a fi produs în condiții economice mai avantajoase.

În scopul stabilirii duratei optime a palierului de ardere la care se realizează pirosintezele, pentru asigurarea caracteristicilor culorii galbene la valori maxime, s-au elaborat compozițiile menționate în tabelul 11.

Raportul reactanților oxidici principali $NiO : TiO_2$ s-a luat la aceleași valori de : 0,25;1 și 2, cu adăos de 5% trioxid de anti-moniu și 3% clorură de sodiu.

Temperatura de ardere în toate cazurile a fost de $1000^{\circ}C$.

Palierul de ardere a compozițiilor a fost urmărit între una și patru ore.

Din tabelul 11 se constată că timpul de ardere în intervalul preconizat, asigură dezvoltarea nuanțelor galbene pentru toate compozițiile. Aceste nuanțe ale pigmentilor acoperă domeniul lungimilor de undă dominantă între 570,5 și 574,3 nm.

În general, se observă un ușor efect bistocron al culorii cu creșterea duratei de ardere și al raportului dintre reactanți.

Conținutul maxim în galben caracterizează pigmentul obținut prin arderea, timp de 4 ore, a compoziției cu raportul dintre NiO și TiO_2 de 0,25 : 1 (poziția 4).

Valoare maximă are, de asemenea, diferența totală de cromaticitate ($\Delta C=59,30$), pentru aceeași compoziție.

Puritatea colorimetrică a pigmentilor crește când durata palierului crește. Valoarea maximă a saturației culorii o prezintă pigmentul obținut din raportul molar 1 : 1 al reactanților $NiO : TiO_2$, cu palierul de ardere 4 ore (poziția 8).

Luminozitatea pigmentilor, în limitele raportelor molare $NiO : TiO_2$ de 1 : 1 și 2 : 1, este maximă pentru palierul de 5 ore, iar în cazul raportului molar 0,25 : 1 pentru palierul de 4 ore.

Diferența de energie a culorii compuşilor oxidici preparați crește cu durata timpului de ardere.

Diferența de cromaticitate totală a culorii pigmentilor, în general, crește cu creșterea timpului de ardere, cea mai mare caracterizând pigmentul obținut prin arderea la palierul de 4 ore a compoziției cu raportul molar $NiO : TiO_2$ de 0,25 : 1.

Tabelul 11

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂-u Sb₂O₃ pirosintetizați la 1000°C la timpi de ardere diferiți

Nr. crt.	Reactanții chimici		Timp de ardere ore	Caracteristicile de culoare													
	TiO ₂ molli	NiO molli		Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d /nm/	P _c /%/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
				X	Y	Z	x	y	z								
0	1	2	5	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1.	1	0,25	5	1	67,7	74,7	37,4	0,377	0,416	570,5	50,1	86,40	-5,50	-10,50	34,25	36,25	35,85
2.	1	0,25	5	2	64,3	70,9	29,7	0,390	0,430	571,7	58,3	84,20	-7,70	-10,15	37,44	39,55	38,80
3.	1	0,25	5	3	56,8	62,4	23,9	0,397	0,436	572,3	62,0	79,00	-13,90	-9,00	36,80	40,00	37,85
4.	1	0,25	5	4	60,8	66,9	25,6	0,397	0,436	572,2	62,0	81,80	-10,10	-9,55	38,10	40,55	39,30
5.	1	1	5	1	57,9	41,0	13,4	0,411	0,444	573,7	67,5	64,00	-27,85	-5,50	31,80	42,65	32,30
6.	1	1	5	2	56,4	39,3	12,6	0,411	0,447	573,4	68,5	62,70	-29,20	-5,17	31,37	43,20	31,80
7.	1	1	5	3	42,6	46,2	14,6	0,412	0,447	573,6	68,7	68,00	-23,90	-6,20	34,30	42,20	34,80
8.	1	1	5	4	41,0	44,1	11,6	0,417	0,448	574,3	70,0	66,40	-25,50	-5,10	35,53	44,00	35,90
9.	1	2	5	1	51,3	34,2	12,1	0,403	0,440	572,9	64,6	58,50	-33,40	-5,90	28,07	44,05	28,70
10.	1	2	5	2	52,1	34,7	11,6	0,609	0,443	573,7	66,6	58,91	-33,00	-4,90	28,95	44,20	29,40
11.	1	2	5	3	54,4	37,1	13,0	0,407	0,439	573,4	66,0	60,90	-31,00	-4,90	29,40	43,00	29,80
12.	1	2	5	4	50,4	32,8	10,5	0,413	0,445	573,9	68,1	57,30	-34,60	-4,60	28,60	45,15	29,00

Valorile coordonatelor tricromatice ale pigmentilor piro-sintetizați în sistemul $\text{NiO-TiO}_2\text{-uSb}_2\text{O}_5$ în care raportul molar dintre NiO și TiO_2 este de 0,25; 1 și 2, în condițiile consemnate în tabelele 8-11, permit delimitarea spațiului -g- în domeniul nuanțelor galbene din triunghiul culorilor al diagramei cromaticității C.I.E., figura 10.

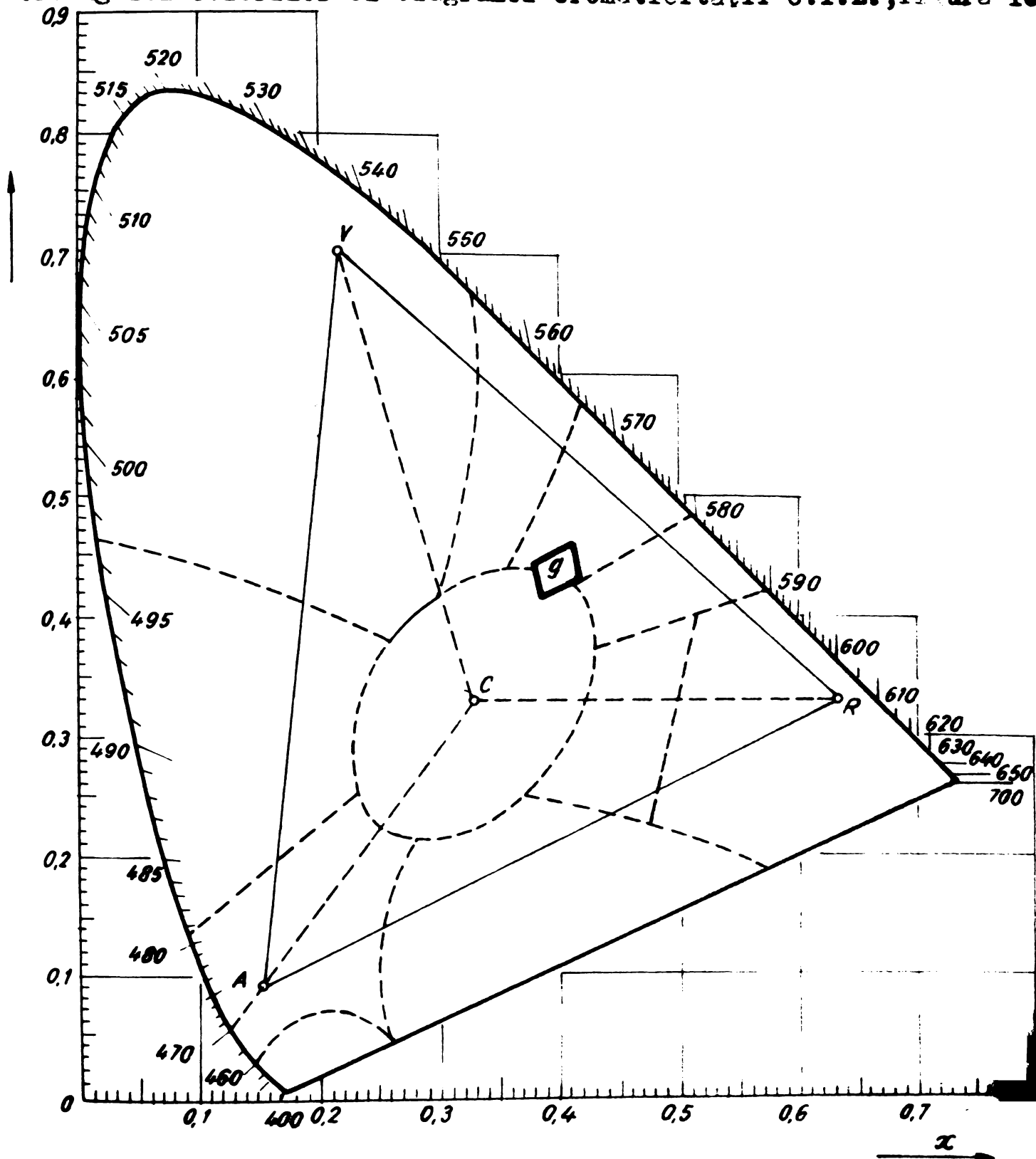


Figura 10.- Distribuția nuanțelor galbene ale pigmentilor $\text{NiO.TiO}_2\text{-uSb}_2\text{O}_5$ - spațiul g - în diagrama cromaticității C.I.E.

Localizarea restrinsă în domeniul culorii galbene a repartiției nuanțelor și a saturației, caracteristice seriei pigmentilor preparați în condițiile de sinteză menționate, atestă specificitatea

acestor pigmenți și distincția lor prin termorezistența ridicată, marcată prin variațiile mici ale valorilor n și k cromatiche respective, într-un domeniu termic extins între 800-1400°C, iar în condiții izoterme (1000°C) la durata de 1-4 ore.

Studiul de colorimetrie tricromatică al pigmenților obținuți prin pirosinteze amestecului intim al pulberilor de oxid de nichel, dioxid de titan și trioxid de antimoniu, cu adaos de diferiți mineralizatori, în intervalul de temperatură 800-1400°C, cu paliere de 1-4 ore, a permis precizarea caracteristicilor de culoare în funcție de proporția reactanților oxidici, de felul mineralizatorului și de factorii termici ai sintezelor.

Aprecierea cantitativă a diferențelor de nuanțe, la zecimi de nanometrii, a luminozității, saturației, conținutului în galben, diferenței de energie a culorii și a diferenței totale de cromaticitate la sutimi de unități Judd, a condus la stabilirea compoziției și parametrilor optimi de sinteză în cadrul sistemului oxidic studiat.

Proprietăți optice superioare, rezultat al armonizării tuturor atributelor de culoare, prezintă pigmentul obținut din compoziția NiO : TiO₂ cu raportul molar de 0,25 : 1, adaos de 5% Sb₂O₃ și 3% NaCl, supusă arderii la temperaturile de: 950, 1000 și 1050°C, cu palier de 3 ore (tabelul 8, pozițiile 4, 5 și 6).

Nuanța galbenă vie, cu conținut în verde ceva mai ridicat și cu luminozitatea mai mare a pigmentului 5 din tabelul 8, au constituit argumentele pentru a considera temperatura de 1000°C și palierul de ardere 3 ore ca factori termici optimi ai sintezelor.

3.1.3.-Studiul structurii pigmenților în sistemul NiO.TiO₂.Sb₂O₃

Studiul compoziției de fază, identificarea structurii cristaline și stabilirea unor particularități morfologice ale pigmenților obținuți prin interacțiunea oxizilor de titan, nichel și antimoniu, în condiții de sinteză, s-a efectuat prin următoarele tehnici instrumentale: RX, IR, microscopie electronică și microsondă electronică. Prezintă deosebit interes acest studiu complex datorită folosirii compușilor respectivi ca pigmenți în diferite ramuri ale tehnicii.

Metodele folosite se completează prin detaliile structurale

specifice, caracterizând prin valoarea lor acești compuși oxidici.

3.1.3.1.-Studiul roentgenostructural

Scopul studiului roentzenografic al pigmentilor rezultați din gintezele elaborate în anumite condiții experimentale este de a stabili diagramele de fază pentru compușii respectivi, care în conjuncție cu caracteristicile de culoare ale acestora să permită posibilitatea stabilirii condițiilor optime de sinteză în limite cât mai restrânse ale sistemului NiO-TiO₂, vizînd efecte tehnologice maxime pentru destinația acestora.

S-au executat spectrele RX ale pigmentilor preparați în sistemul oxidic preconizat, în lipsa și în prezența diferiților mineralizatori, în lipsa și prezența adaosului de Sb₂O₃, pentru compușii oxidici rezultați la temperaturi de 1000 și 1400°C din compoziții în care s-a variat raportul molar dintre NiO și TiO₂ la valorile: 0,25;1 și 2.

În figura 11 sînt prezentate liniile de difracție din spectrul RX ale pigmentilor în sistemul NiO.TiO₂.uSb₂O₃, fără și cu adaos din mineralizatorii: LiCl, NaCl și KCl, pirosintetizați la 1000°C, palier 3 ore. Din figură se desprinde că în aceleași condiții termice de sinteză, compozițiile: 2-4, preparate cu adaos de mineralizatori, conduc la formarea oxidului mixt NiO.TiO₂, în timp ce compoziția -1- preparată fără mineralizator nu a condus la un produs chimic definit, ci prezintă un amestec policristalin cu compoziția de fază: NiO.TiO₂/164/; TiO₂- rutil-/165/ și NiO/165/, în care preponderentă este faza NiO.TiO₂.

Intensitatea relativă a liniilor de difracție, mai pronunțată, prezintă compusul preparat cu clorura de sodiu -3-, iar cea mai redusă compoziția fără mineralizator -1-. Toate aceste constatări probează practic considerațiile făcute asupra rolului adaosului de cloruri alcaline compozițiilor oxidice, efect optim pentru clorura de sodiu, privind mărirea vitezei de reacție, scăderea temperaturii de sinteză și creșterea gradului de cristalinitate a particulelor de pigment.

Datele furnizate de determinările roentgenostructurale asupra compozițiilor preparate din variația raportului oxidic NiO: TiO₂, fără și cu adaos de Sb₂O₃, la temperaturile de 1000 și 1400°C, cu palier de trei ore, permit aprecieri asupra gradului de transfor-

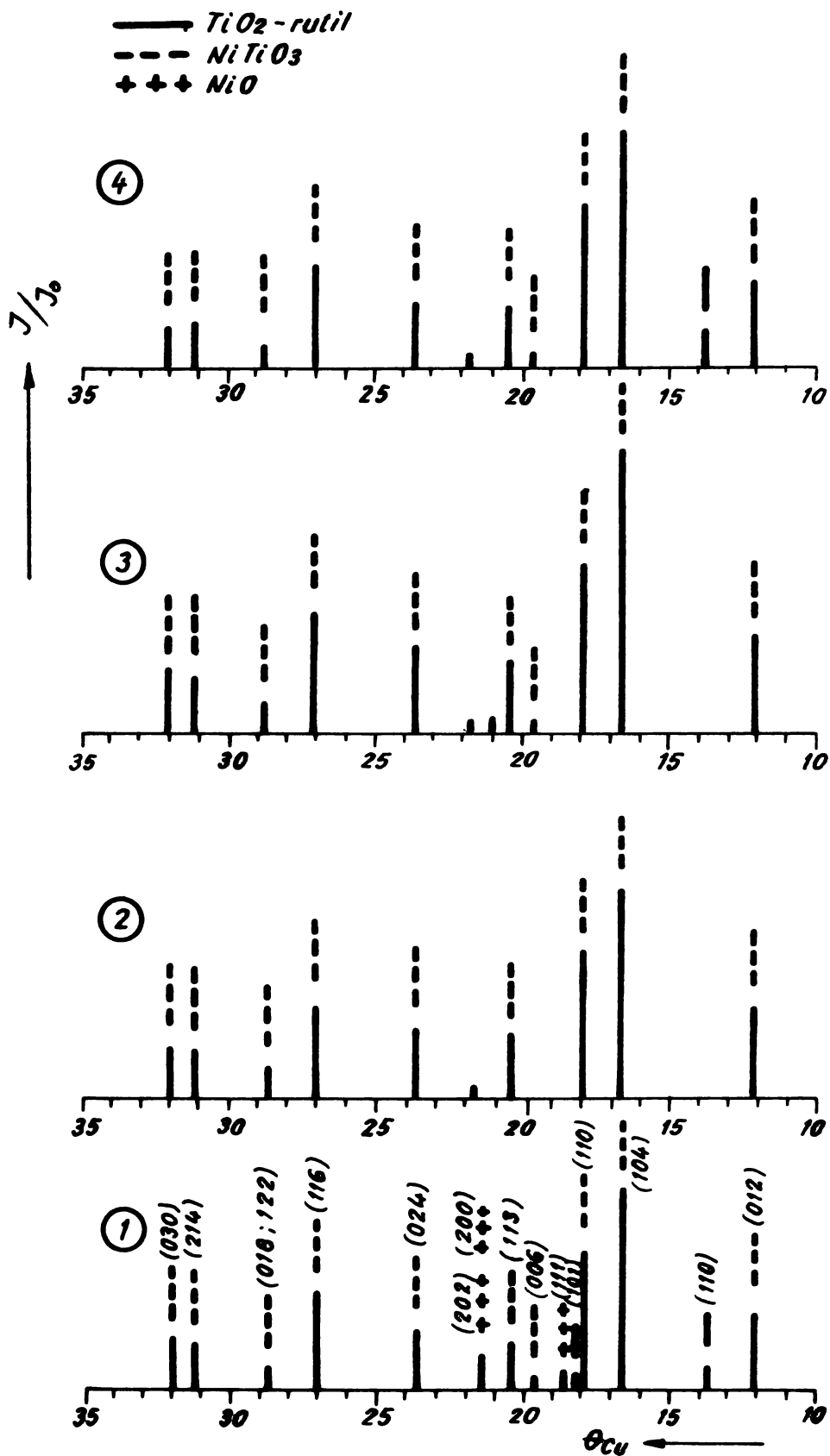


Figura 11.-Liniiile de difracție ale pigmentilor din sistemul $NiO \cdot TiO_2 \cdot Nb_2O_5$, pirosintetizați la $1000^\circ C$ - 3 ore, fără și cu mineralizator:
 1.fără mineralizator; 3.clorură de sodiu;
 2.clorură de litiu; 4.clorură de potasiu.

mare și a compoziției de fază a compușilor colorați, rezultați din sinteze.

Spectrele RX ale acestor sortimente de pigmenți sînt prezentate în figurile 12-15 și 16-24.

În figurile 12-13 sînt redată spectrele RX ale pigmenților obținuți din arderea compoziției 0,25 NiO-TiO₂ la 1000°C, respectiv 1400°C, cu palier de trei ore.

În figurile 14-15 sînt prezentate spectrele RX ale pigmenților rezultați din arderea compoziției 0,25 NiO-TiO₂-uSb₂O₃ la temperatura de 1000°C, respectiv 1400°C, cu palier de 3 ore.

Din analiza celor patru spectre RX reiese că toate marchează aceeași compoziție de fază, în care preponderentă este TiO₂, forma alotropă rutil și compusul oxidic NiO.TiO₂.

Compozițiile preparate cu adaos de 5% Sb₂O₃, arse la 1000 și 1400°C nu prezintă spectre RX diferențiate calitativ de cele preparate fără adaos de trioxid de antimoniu, decît prin gradul de cristalinitate al pigmenților.

Spectrele RX ale compozițiilor arse la 1000°C, figurile 12 și 14, prezintă linii de difracție aproximativ identice, reflectînd o mai bună cristalinitate a compușilor oxidici rezultați din compozițiile cu adaos de Sb₂O₃. Aprecierea este valabilă pentru aceleași compoziții arse la 1400°C, figurile 13 și 15, care în schimb au intensitatea relativă a liniilor de difracție mai mică pentru aceeași indici (h,k,l), datorită agregării cristalelor parțial sinterizate la această temperatură.

Cristalinitatea mai bună a compușilor preparați cu trioxid de antimoniu își are explicația în faptul că adaosul de Sb₂O₃ are rol de activator al reacției de formare a pigmentului, asociîndu-se simoniei cristaline a noului compus, cu atribut de compensator de sarcină în distribuția cationică a rețelei formate, fără să-i modifice structura.

Raportul molar 0,25 : 1 al oxidilor NiO : TiO₂, respectat în compozițiile preparate, generează un amestec oxidic policristalin de culoare galbenă, cu nuanțe galbene-lălmie, condiționate de adaosul Sb₂O₃ și de temperatura sintezei. Această nuanță este rezultatul suprapunerii radiațiilor din domeniul galben și galben-verde al spectrului.

Compușii obținuți fără adaos de Sb₂O₃ au nuanțe galbene mai pale, pentru aceleași temperaturi de sinteză, aspecte care se

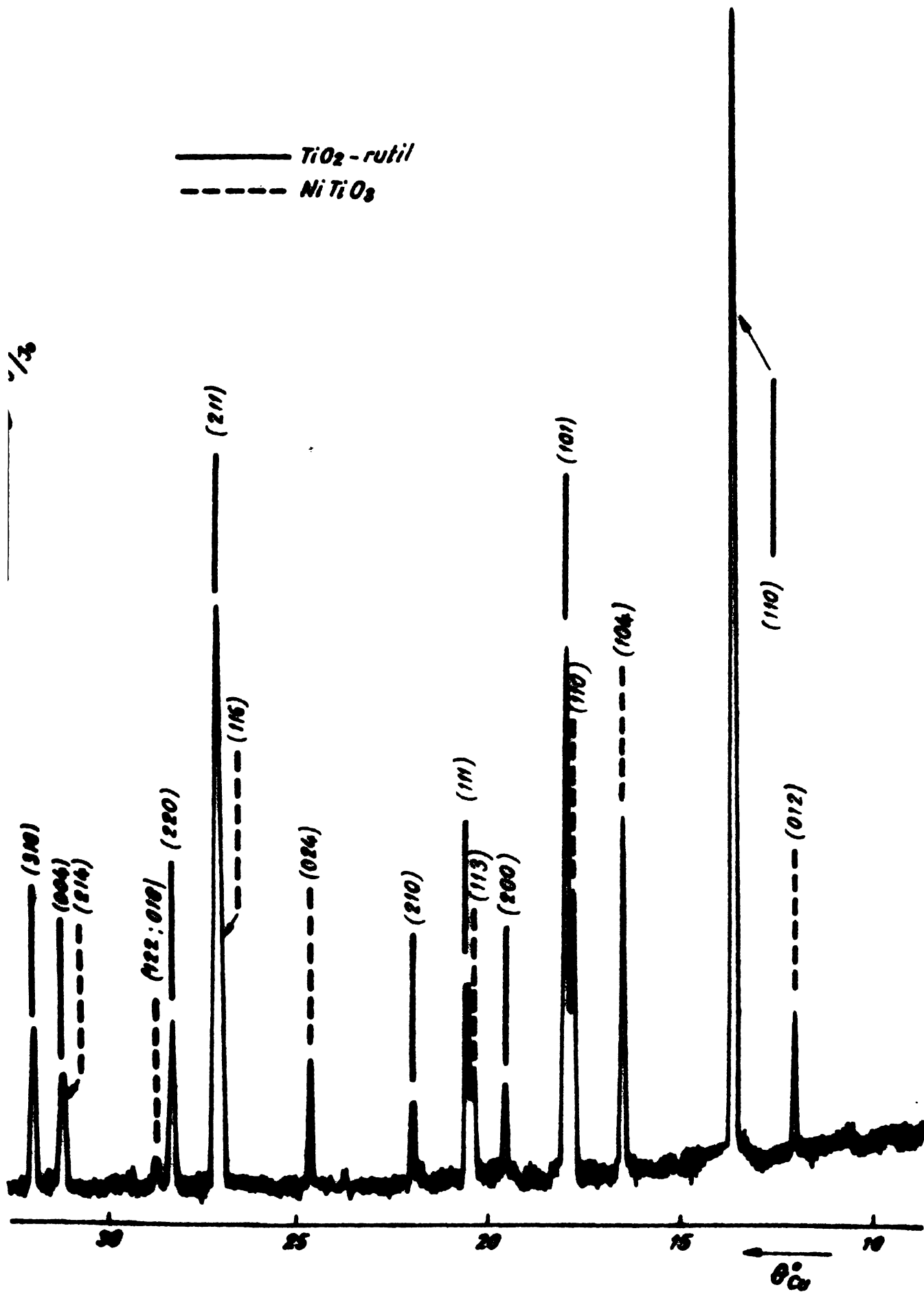


Figure 12.-Spectrul rX al pigme tului 0,25 nic. TiO_2 piro-sintetizat la $1000^\circ C$, palier 3 ore.

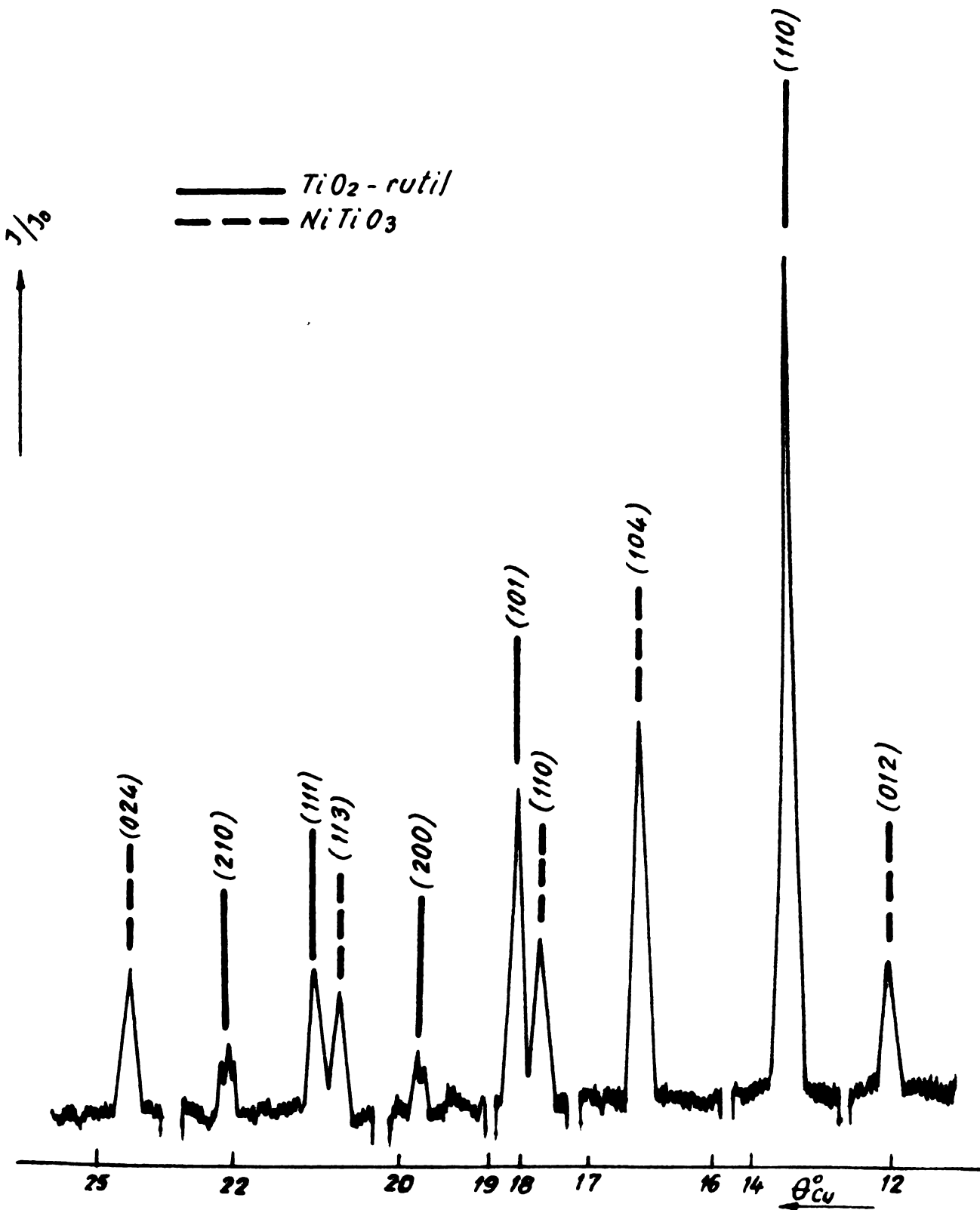


Figura 13.- pectrul RX al pigmentului 0,25 NiO.TiO₂ piro sintetizat la 1400°C, palier 3 ore.

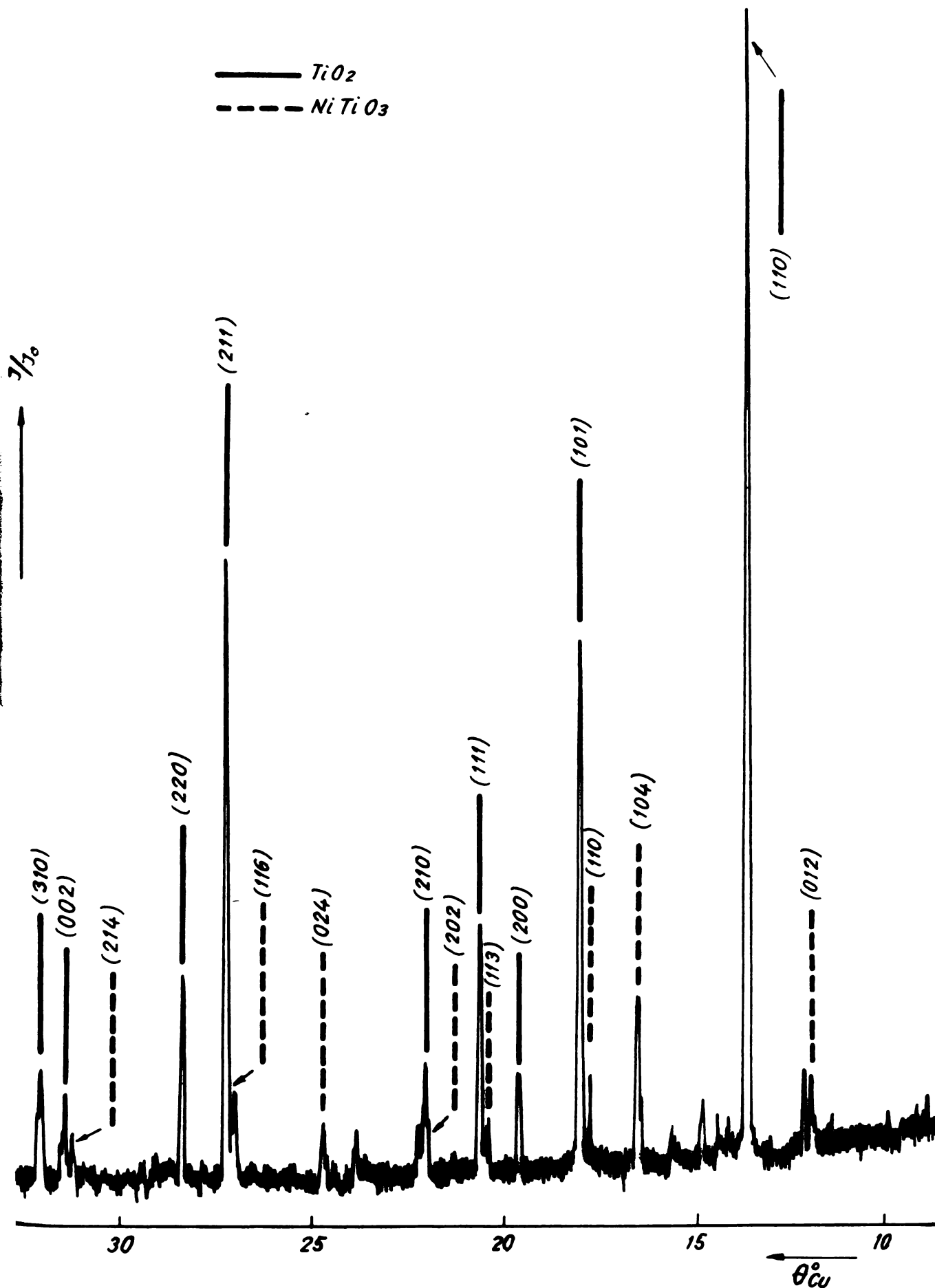


Figura 14.-spectrul RX al pigmentului $0,25 NiO \cdot TiO_2 \cdot u Sb_2O_5$ pirosintetizat la $1000^\circ C$, palier 3 ore.

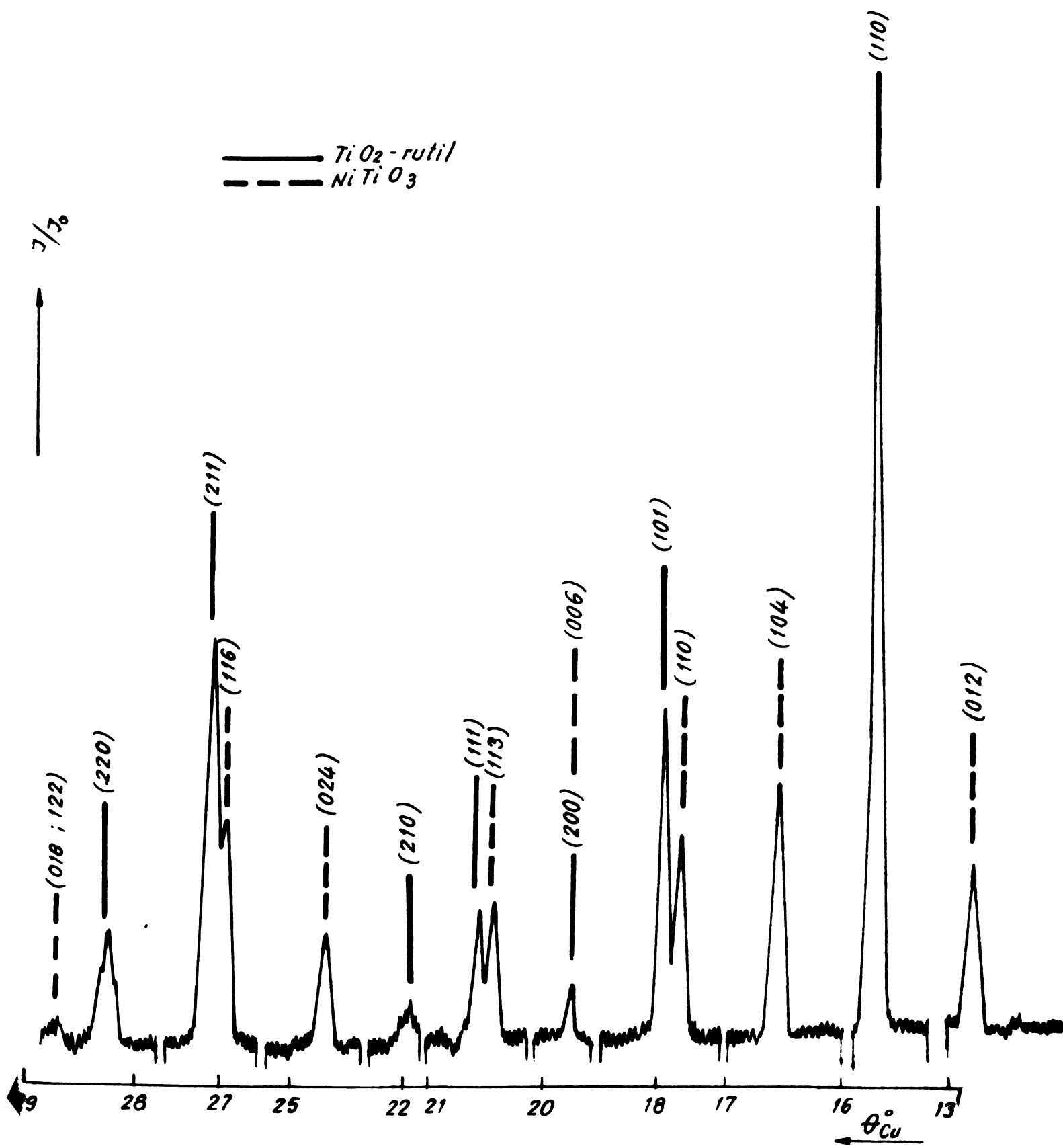


Figura 15.-Spectrul RX al pigmentului 0,25 NiO \cdot TiO $_2$.u $_{0,20}$ 5 pirosintetizat la 1400 $^\circ$ C, palier 3 ore.

desprind din valorile trecute în tabelul 6, poziția 4 și tabelul 8, pozițiile 5 și 12.

Spectrele de difracție ale pigmentilor preparați pornind de la raportul echimolecular al oxidilor NiO : TiO₂, cu și fără adaos de Sb₂O₃, în prezența clorurii de sodiu ca mineralizator, sunt prezentate în figurile 16-20.

Compozițiile în care raportul molar al oxidilor NiO și TiO₂ este 1 : 1, în condiții optime de sinteză, ar trebui să conducă la formarea compusului oxidic NiO.TiO₂ în exclusivitate, atât în cazul compozițiilor cu adaos de Sb₂O₃ cât și fără adaos. Acest lucru este valabil pentru compoziția NiO-TiO₂-Sb₂O₃ preparată la 1000°C, cu palier de trei ore, figura 19 și pentru ambele compoziții pirosintetizate la temperatura de 1400°C, cu același palier, figurile 17 și 20.

Liniiile de difracție ale oxidului mixt NiO.TiO₂, obținut la 1400°C, sunt de intensitate mai redusă și în număr mai restrâns, față de ale aceluiași compus obținut la 1000°C. Explicația poate fi pusă pe seama absenței unor ioni din planurile reticulare. La temperatura de 1400°C nestoechiometria compoziției este mai pregnantă. Se cunoaște că lipsa unor ioni dintr-un plan reticular anulează contribuția razelor X la difuzie. La aceasta se asociază și agregarea cristalelor.

Oxidul mixt NiO.TiO₂, rezultat din sinteze prezintă reflexele caracteristice metatitenatului de nichel -NiTiO₃-, cu structura ilmenitei. Celula elementară a acestui compus este romboedrică.

Compoziția NiO.TiO₂, fără adaos de Sb₂O₃, arsă la temperatura de 1000°C, timp de 3 ore, nu asigură obținerea unui compus definit. Pe lângă oxidul mixt NiO.TiO₂ majoritar, apare în cantitate redusă rutil nereacționat, pus în evidență de liniiile radiațiilor difractate pe planele reticulare: (110); (111); (211).

Pigmentul al cărui spectru RX este ilustrat în figura 18 a fost preparat folosind în loc de TiO₂ -anatas-, forma alotropă de rutil, dopat în prealabil cu Sb₂O₃, în proporție de 5%, cu respectarea raportului NiO:TiO₂ și arderea compoziției la aceeași temperatură și palier de ardere. În acest caz compoziția de fază cuprinde: oxidul mixt NiO.TiO₂; în cantitate predominantă și oxizii nereacționați: TiO₂-rutil-, marcat prin liniiile radiațiilor difractate pe planele reticulare: (110); (101) și (211) și NiO prin liniiile corespunzătoare radiațiilor difractate pe planele reticulare: (111); (200) și (220).

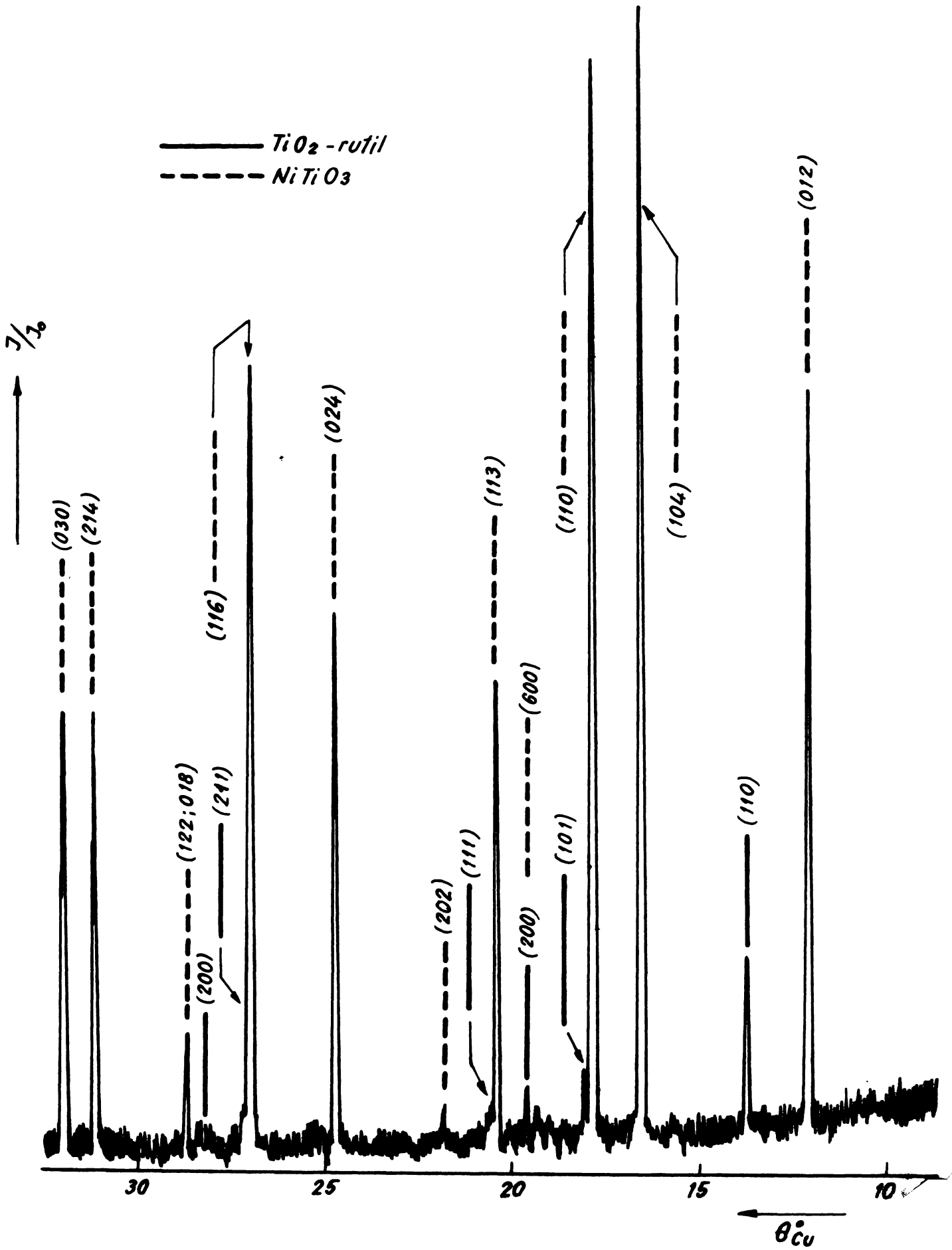


Figura 16.-Spectrul RX al pigmentului $NiO.TiO_2$ pirosintetizat la $1000^\circ C$, palier 3 ore.

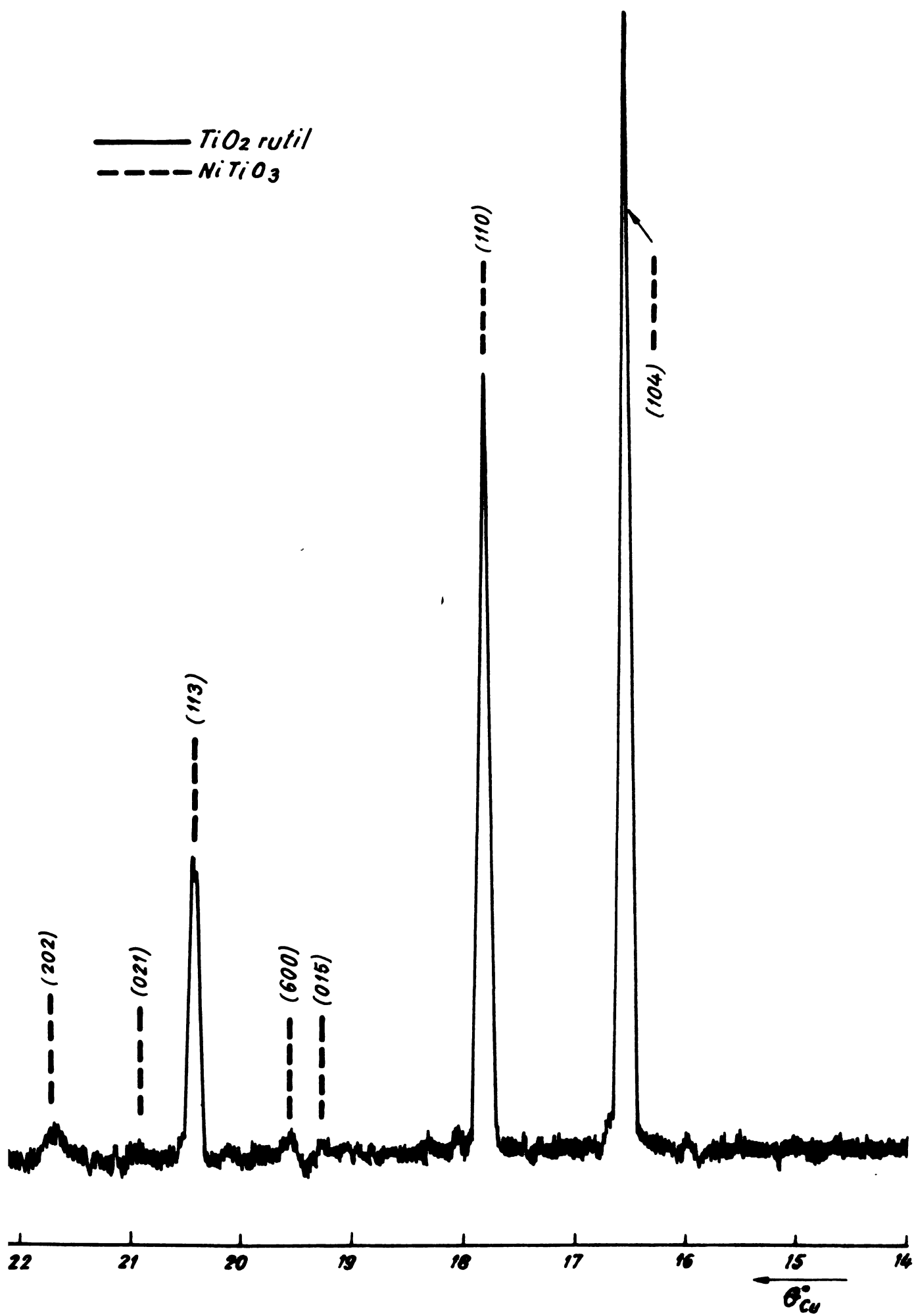


Figura 17.- pectrol RX al pigmentului $NiO.TiO_2$ pirocristalizat la $1400^\circ C$, palier 3 ore.

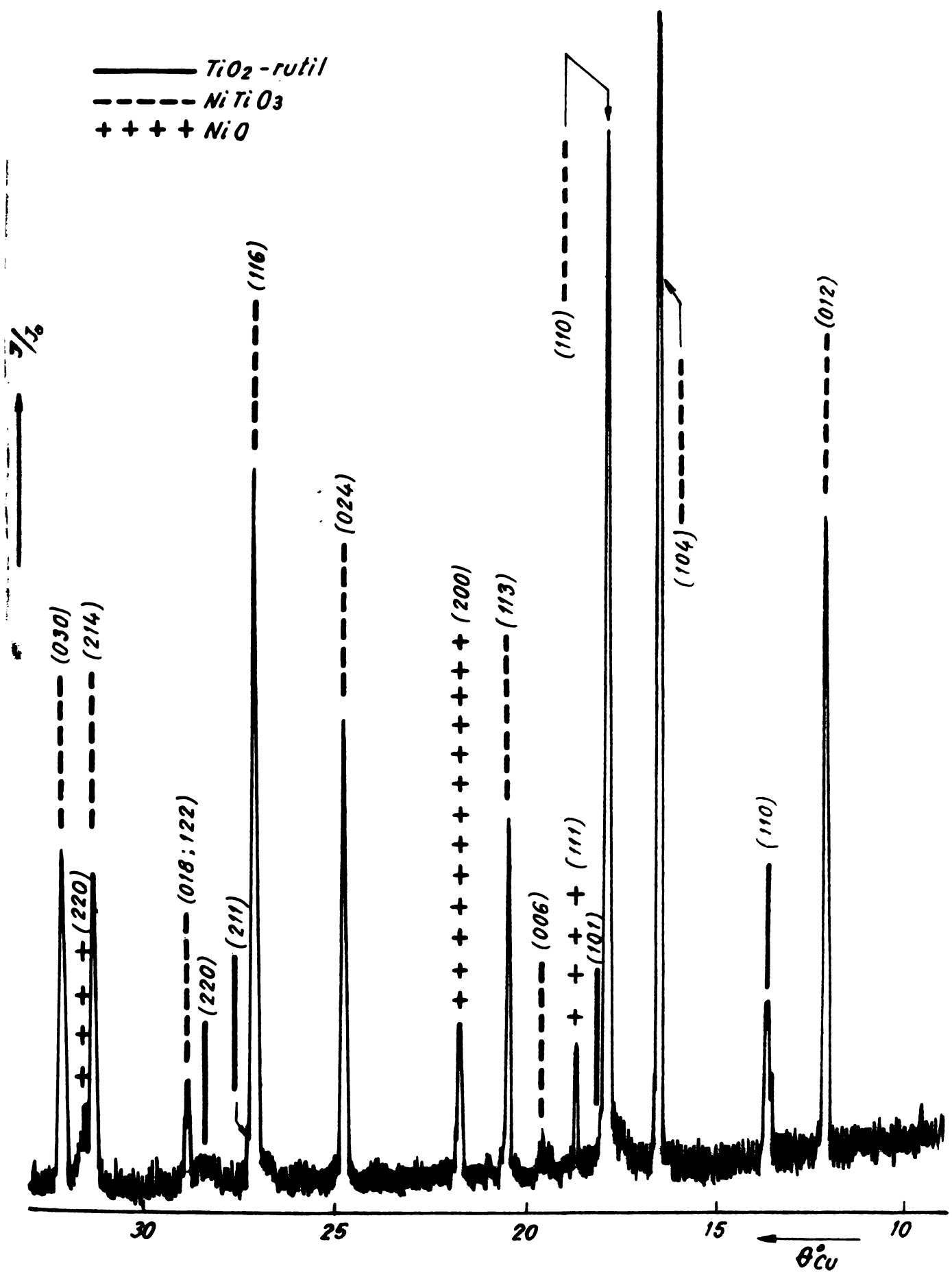
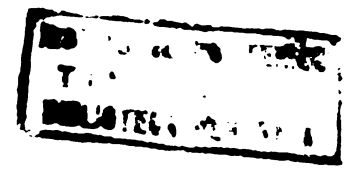


Figura 10.-Spectrul RX al pigmentului NiO.TiO₂ preparat din rutil dopat cu Sb₂O₃ și pirosintetizat la 1000°C, pelier 3 ore.



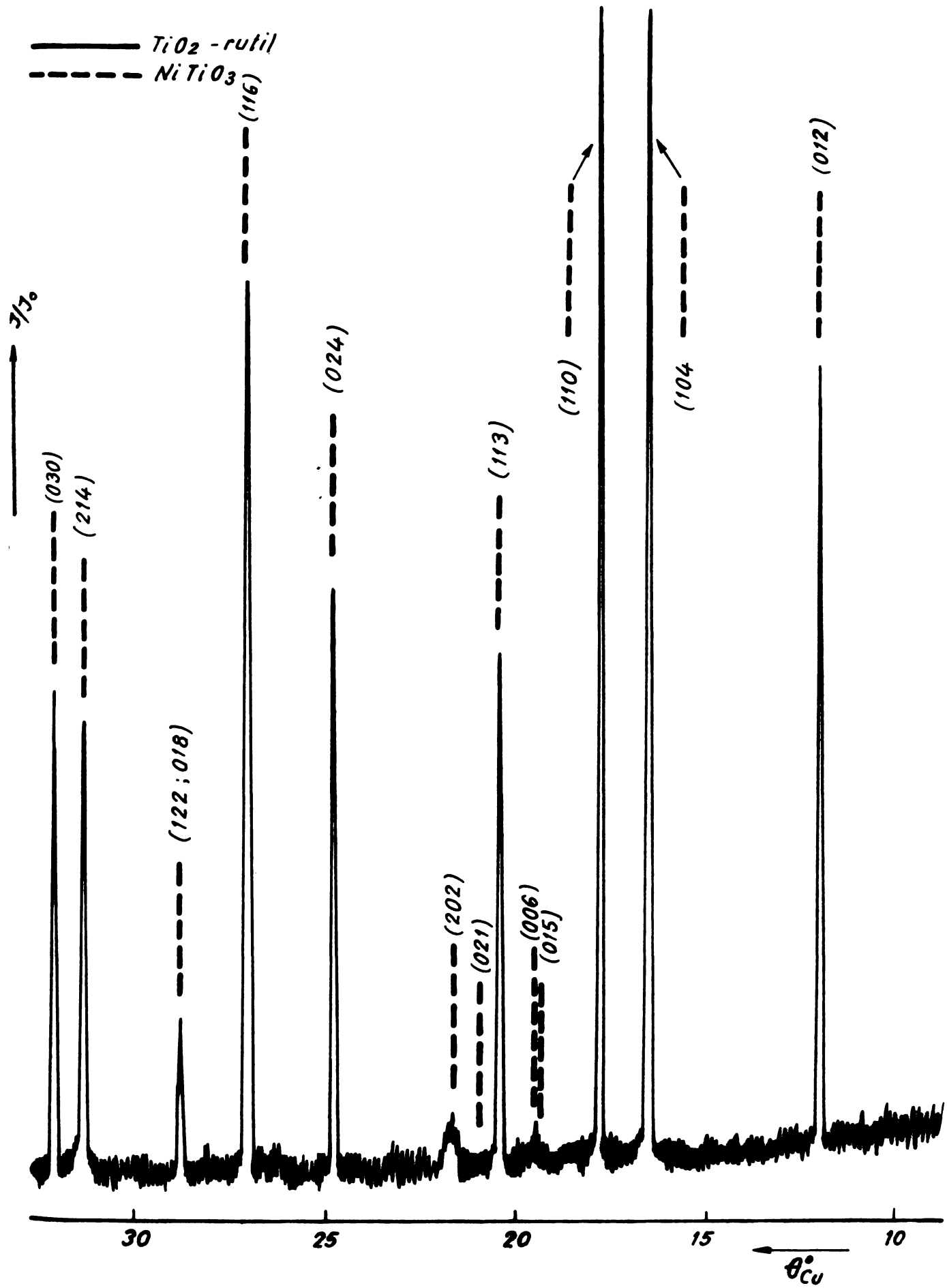


Figura 19.-Spectrul RX al pigmentului $TiO \cdot TiO_2 \cdot n \cdot b_2O_5$ pirosintetizat la $1000^\circ C$, pãrã 3 ore.

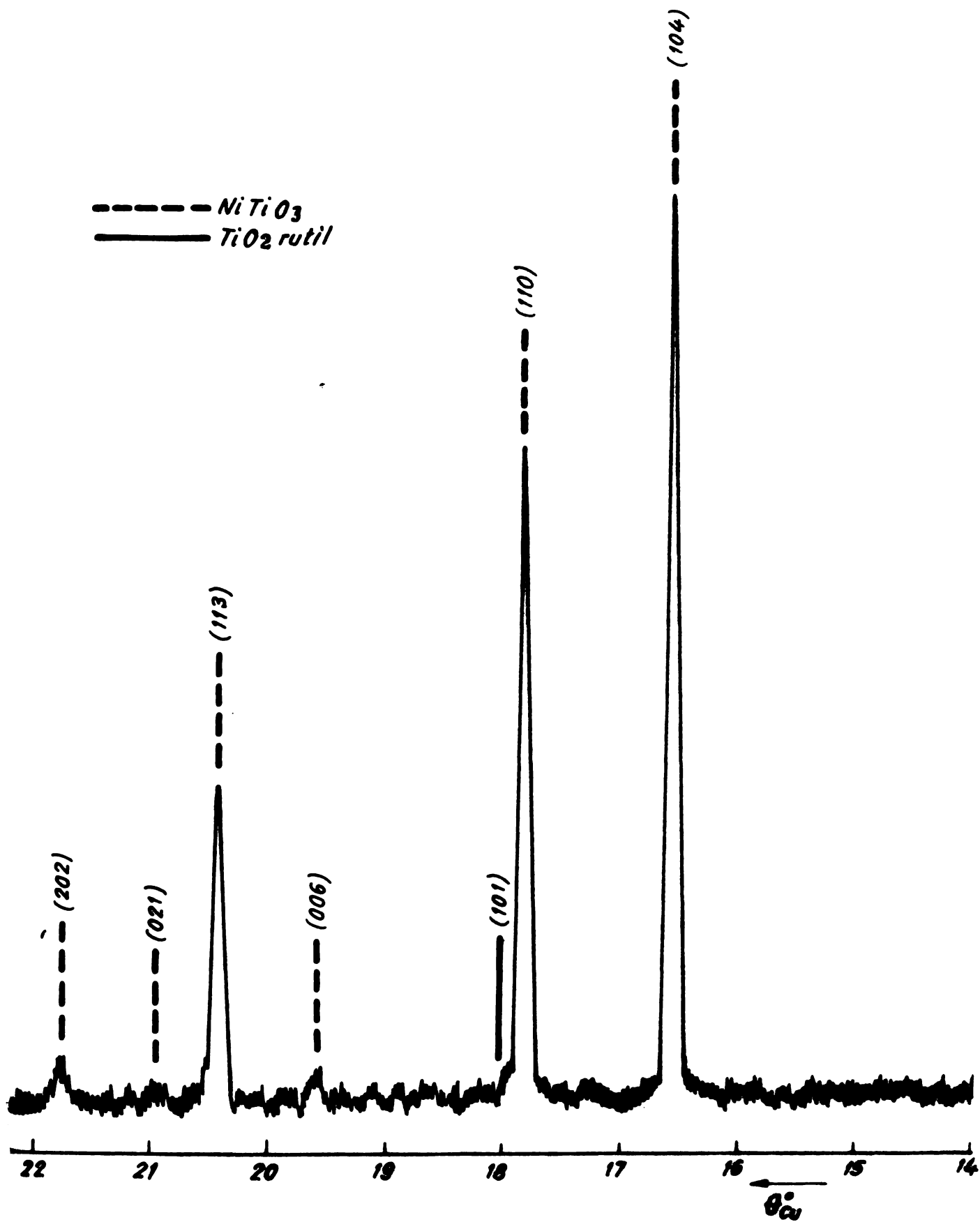


Fig.20.-Spectrul RX al pigmentului $NiTi_2 \cdot n b_2O_3$ pirosintetizat la $1450^\circ C$, pe timp de 3 ore.

Se poate aprecia din spectrele RX ale compuşilor rezultați din sintezele menționate că mecanismul de reacție în compozițiile supuse pirosintezei nu este identic. Rolul adaosului oxidic, în acest caz Sb_2O_3 , este specific. Faptul este confirmat și prin caracteristicile de culoare ale pigmentilor respectivi (tabelele 6-9). Prezența adaosului oxidic este necesară în momentul nucleerii structurii compoziției pigmentului, deoarece rețelele de NiO și TiO_2 -rutil- au complexitate cristalo-geometrică apropiată, ceea ce micșorează energia formării germenilor noului compus la suprafața de contact a cristalelor de NiO și TiO_2 și prin urmare, temperatura transformării polimorfe cu mărirea vitezei de difuzie cationică.

Seinkman și colaboratorii /128/ au demonstrat că interacțiunea dintre TiO_2 -rutil- și NiO decurge cu viteză mai mare decât în cazul anatasului, deși rutilul este faza termodinamică stabilă în domeniul de temperatură peste $800^\circ C$.

Analogia rețelei rutilului și a "titanatului" $-NiO.TiO_2-$ poate sluji la explicarea comportării mai active a rutilului la interacțiunea în starea solidă cu oxidul de nichel și imprimă un caracter dirijat reacției. Germeii fazei noi produc dezordine în subrețeaua oxigenului, puternic împachetată, în golurile căreia sînt sau ioni Ti^{4+} , în cazul TiO_2 sau Ni^{2+} în rețeaua "titanatului" $-NiO.TiO_2-$.

Adaosul de Sb_2O_3 nu este identificat în spectrele RX ale niciunui compus, ceea ce presupune că, se formează o soluție solidă interstițială în rețeaua cristalină proaspăt nucleată.

Roentgenogramele compozițiilor de pigmenți preparați prin pirosinteza amestecului de pulberi oxidice în care raportul molar NiO : TiO_2 a fost de 2 : 1, fără și cu adaos de Sb_2O_3 și cu NaCl ca mineralizator, sînt prezentate în figurile 21-24.

În figurile 21 și 22 sînt ilustrate spectrele compuşilor oxidici obținuți prin arderea compoziției $2NiO.TiO_2$, fără adaos de Sb_2O_3 , la temperaturile de $1000^\circ C$, respectiv $1400^\circ C$.

Spectrul RX din figura 21 pune în evidență compusul oxidic $NiO.TiO_2$, preponderent, alături de NiO și urme de TiO_2 -rutil- (110) și (211). Spectrul RX din figura 22 nu evidențiază urmele de rutil, semnificînd un grad de transformare integral al TiO_2 în compusul oxidic definit $NiO.TiO_2$. Oxidul de nichel introdus în plus față de proporția echimoleculară NiO : TiO_2 se regăsește în compoziția oxidică a pigmentului rezultat. El este marcat prin liniile radiații-

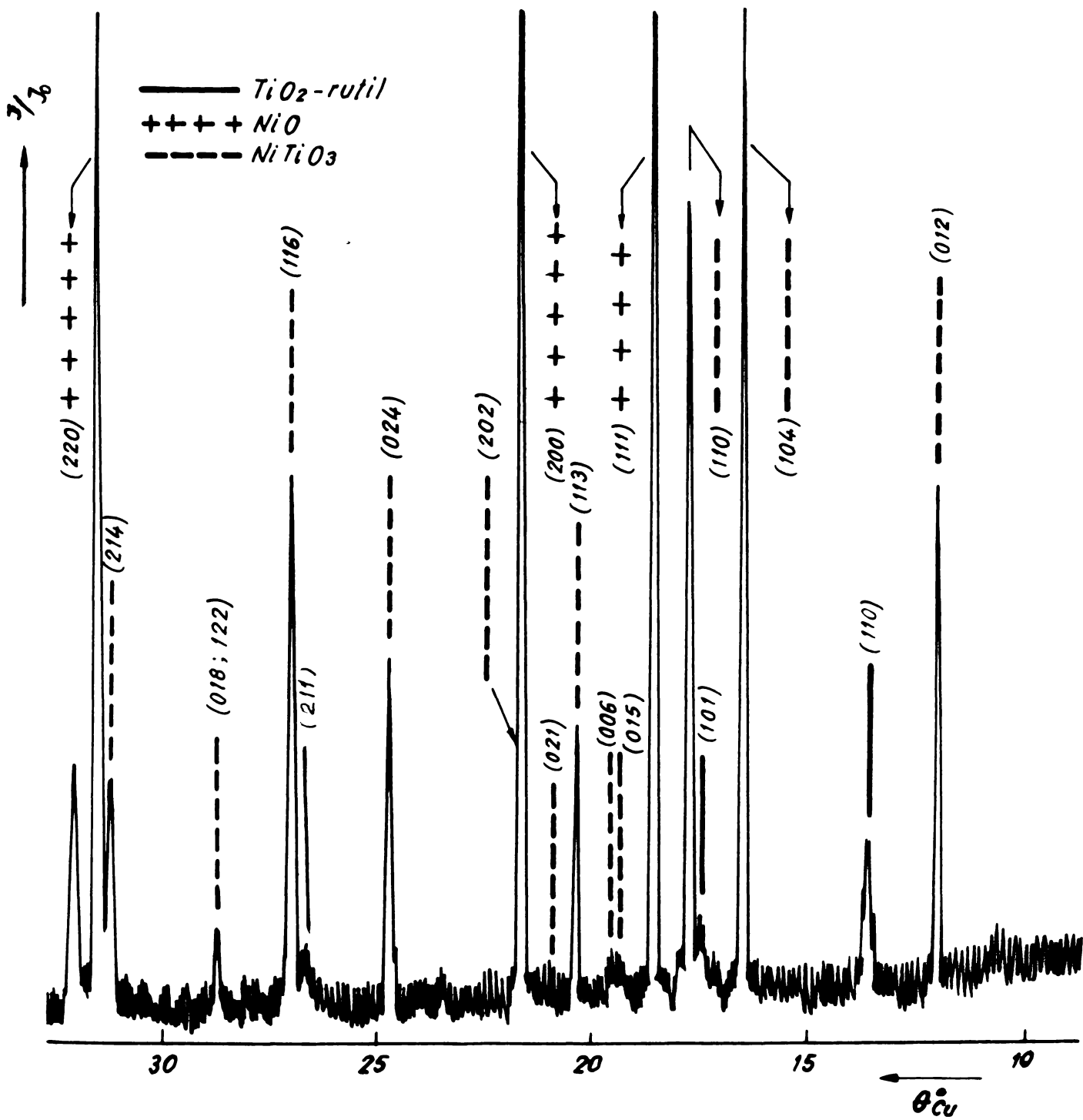


Figura 21.-Spectrul RX al pigmentului 2 $NiO \cdot TiO_2$ pirosintetizat la $1000^\circ C$, palier 3 ore.

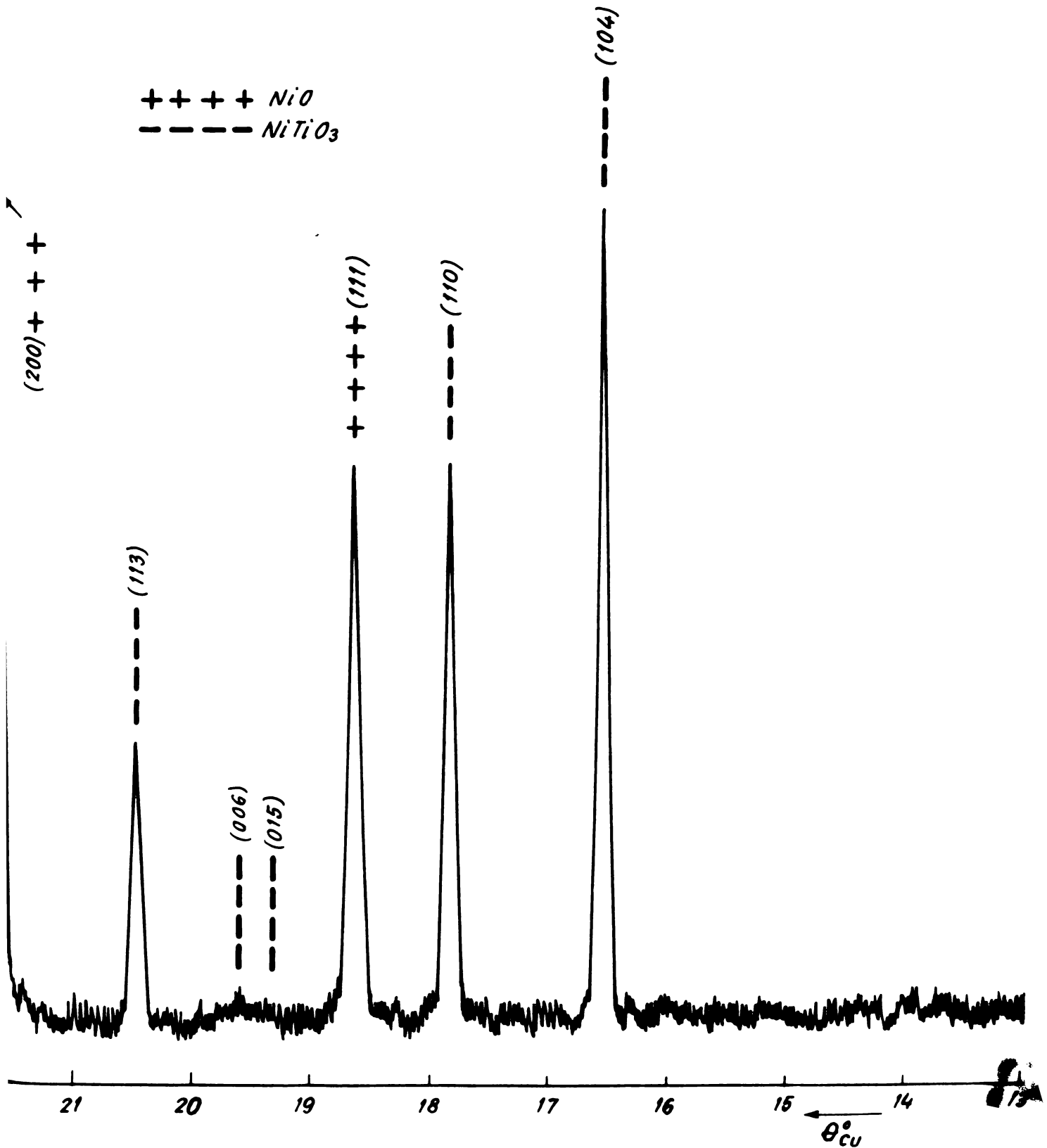


Figura 22.-Spectrul RX al pigmentului 2 NiO-TiO₂ pirosintetizat la 1400°C, palier 3 cre.

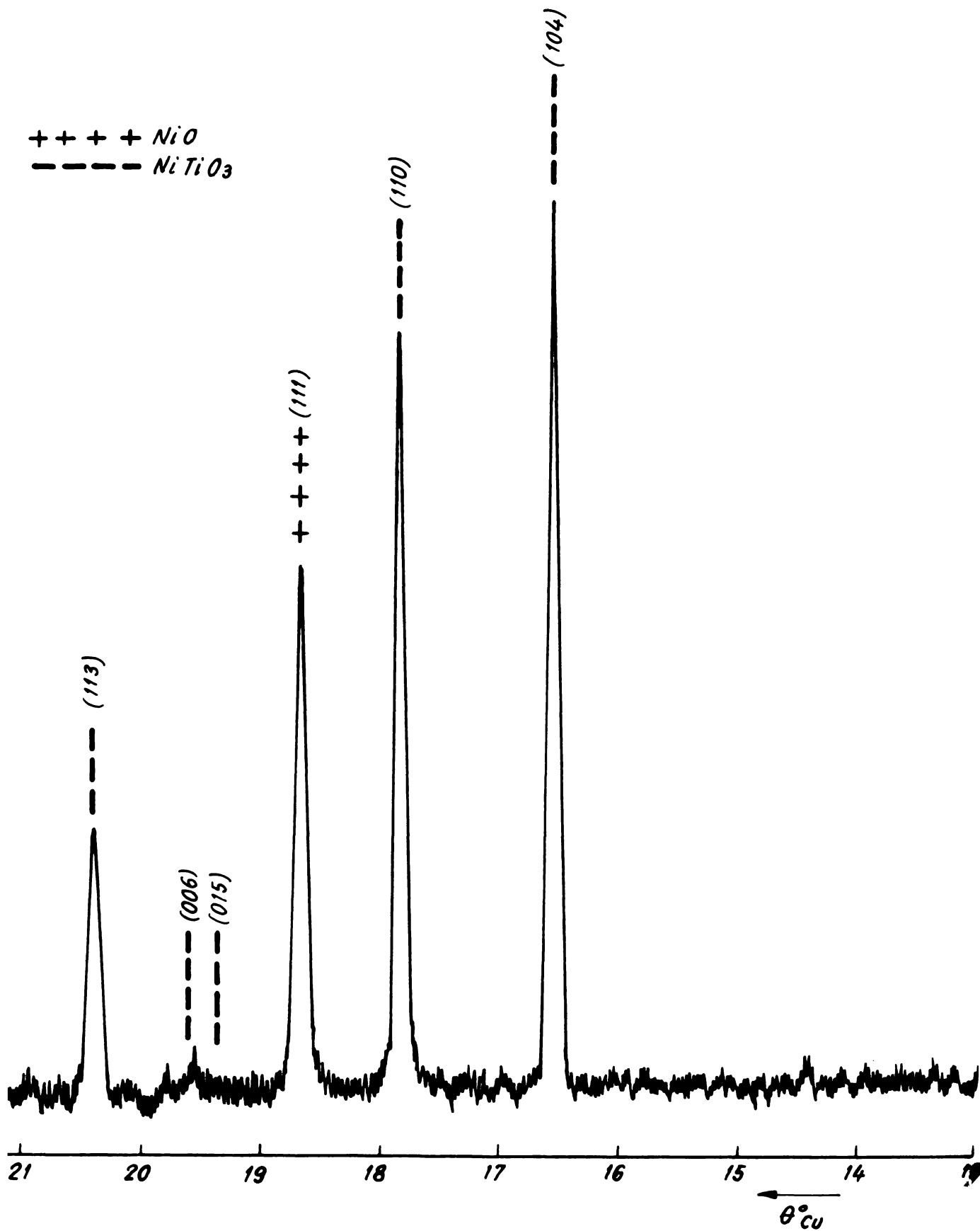


Figura 23.-Spectrul RX al pigmentului 2 NiO.TiO₂.uSb₂O₅ pirosintetizat la 1400°C, palier 3 ore

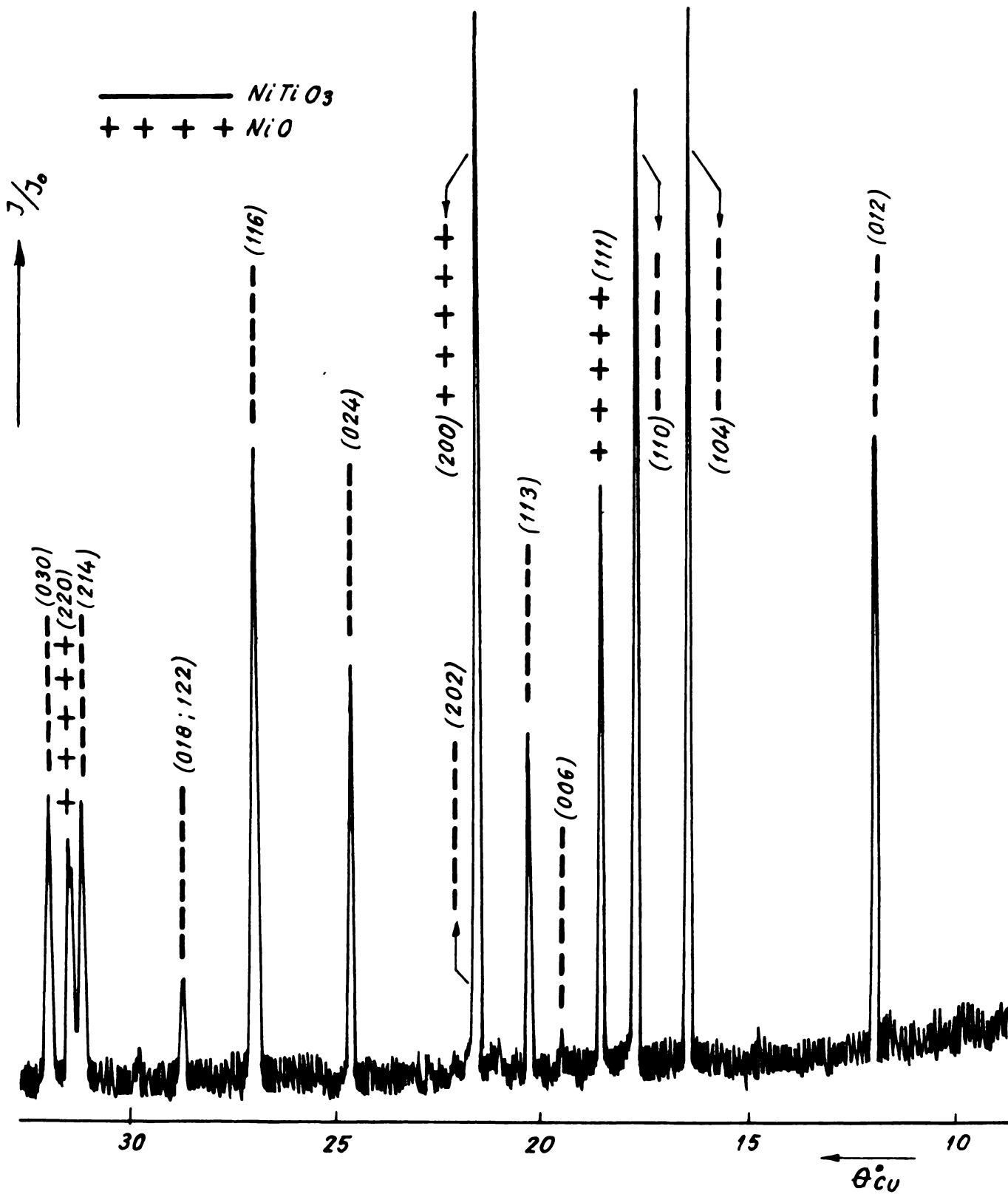


Figura 24.-Spectrul RX al pigmentului $2NiO \cdot TiO_2 \cdot uSb_2O_5$ pirosintetizat la $1000^\circ C$, palier 3 ore

lor difractate pe planele reticulare: (111);(200) și (220).

În figurile 23 și 24 sînt prezentate spectrele compuşilor oxidici rezultați prin sinteza compoziției $2\text{NiO}\cdot\text{TiO}_2$, cu adaos de 5% Sb_2O_3 , la temperaturile de 1000°C respectiv 1400°C . Nici unul din spectre nu evidențiază liniile de difracție specifice rutilului, ci doar ale oxidului mixt $\text{NiO}\cdot\text{TiO}_2$ și excesului de NiO , ceea ce denotă că reacția este desăvîrșită și la temperatura de 1000°C .

În cele patru spectre RX ale pigmentilor, prezentați în figurile 21-24, nu s-a identificat un compus chimic definit corespunzător raportului molar 2 : 1 al oxizilor NiO și TiO_2 , respectiv ortotitanatul de nichel $-\text{Ni}_2\text{TiO}_4^-$.

Particularitatea bazată pe criteriul structural, condiționată de adaosul oxidic $-\text{Sb}_2\text{O}_3^-$ și de temperatura de sinteză, privind gradul de transformare a maselor oxidice în compusul oxidic policristalin și a gradului de cristalinitate a compoziției este comună acestor pigmenti. S-a atins o distribuție practic uniformă a compoziției de fază ceea ce înseamnă că s-a atins o stare de echilibru în sistem, marcată și prin o bună reproductibilitate a rezultatelor.

După cum rezultă din studiul roentgenostructural al compuşilor oxidici rezultați din pirosinteza, la 1000 și 1400°C , a amestecului intim al pulberilor oxidului de nichel și dioxidului de titan, luați în raport molar de : 0,25 : 1; 1 : 1 și 2 : 1, în lipsa și prezența adaosului de 5% trioxid de antimoniu și 3% clorură de sodiu, nu au fost puși în evidență anionii: TiO_3^{2-} și TiO_4^{4-} independenți, ceea ce denotă că produșii de reacție sînt oxizi mici.

Rezultatele experimentale confirmă considerațiile teoretice anterioare/ 15,44,114 și 16/ privind formarea unui singur compus definit: oxidul mixt $\text{NiO}\cdot\text{TiO}_2$, care corespunde raportului echimolecular dintre cei doi oxizi, în condițiile termice studiate. Celelalte mase oxidice luate în alte raporturi molare conduc la un amestec din acest compus și oxidul în exces sau resturi de oxizi nereacționați.

3.1.3.2.-Studiul de spectroscopie în infraroșu

Detalii de structură a pigmentilor preparați în sistemul $\text{NiO}\cdot\text{TiO}_2$ cu și fără adaos de Sb_2O_3 sînt furnizate de analiza prin spectroscopie în infraroșu.

Spectrele IR ale acestor pigmenti pirosintetizați la tempe-

raturi de 1000 și 1400°C sînt prezentate în figura 25.

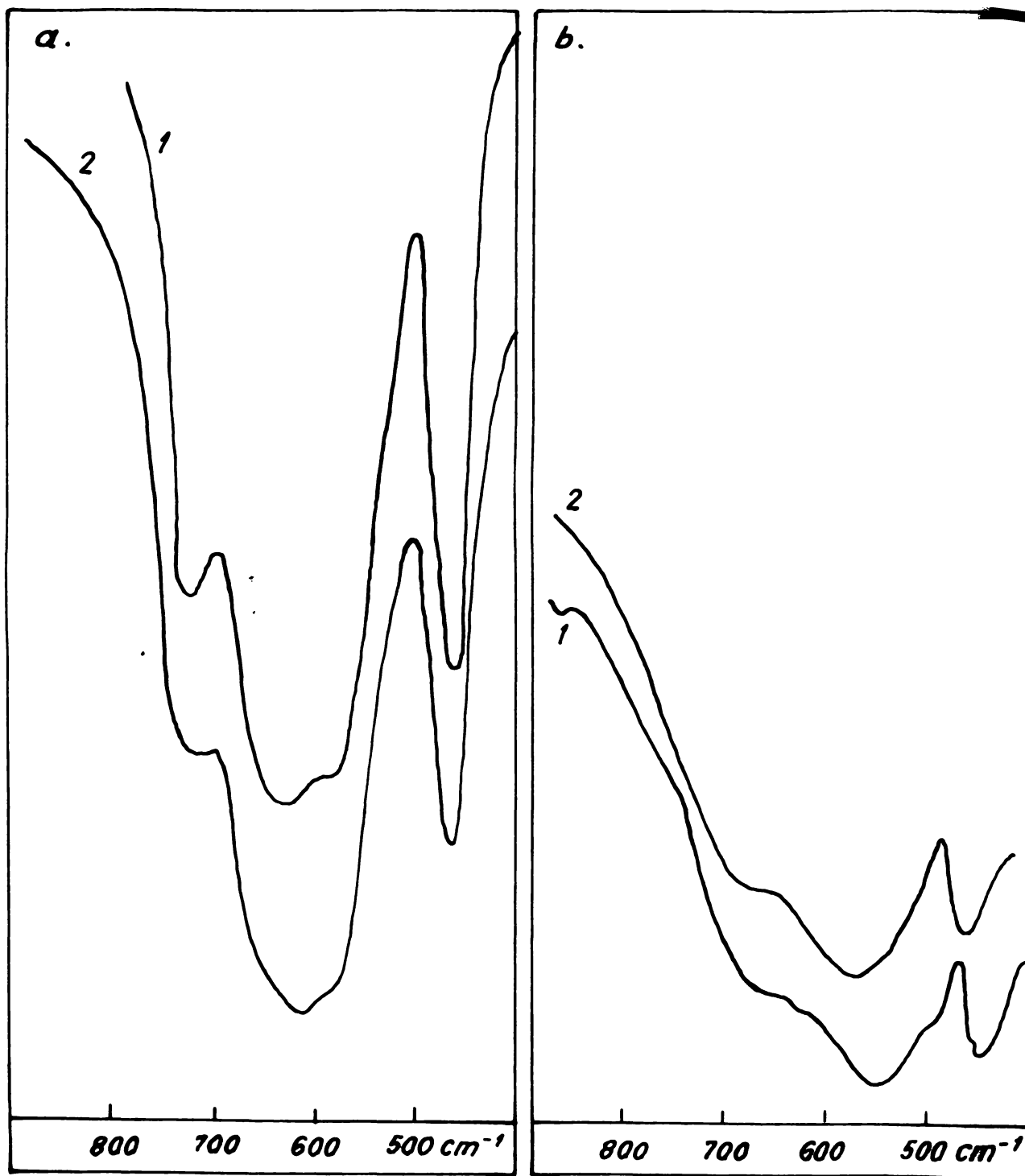


Figura 25.-Spectrele IR ale pigmentilor preparați la:
a. temperatura de 1000°C, palier 3 ore;
b. temperatura de 1400°C, palier 3 ore;
1. pigmentul NiO.TiO₂;
2. pigmentul NiO.TiO₂-μSb₂O₅

Alura spectrelor este asemănătoare și redă structura oxidului mixt NiO.TiO₂, similară cu structura ilmenitei. Ea este ilustrată în spectru printr-un palier la 685 cm⁻¹ și prin două benzi de absorbție la 560 și 460 cm⁻¹/44,163,167/.

Intre cele două spectre apar ușoare devieri ale benzilor de absorbție spre numere de undă mai mari pentru compoziția cu adaos de Sb_2O_3 , ceea ce concordă cu o saturație mai mică a culorii (tabelul 6, pozițiile 5 și 9).

3.1.3.3. Studiul de microscopie electronică

Pigmenții sînt substanțe heterodisperse caracterizați prin formă anumită, finețe și repartiție granulometrică a particulelor, condiționate de factori specifici structurii și factori prelucrativi.

Ținînd seama de faptul că pulberile de pigmenți sînt folosite într-o mare varietate de procese tehnologice, chimia suprafeței acestora joacă un rol predominant.

Forma, mărimea și compoziția dispersă a particulelor de pigmenți condiționează viteza reacției în stare solidă, viteza de sedimentare, calitatea acoperirilor și nu în cel din urmă rînd caracteristicile optice ale acestora.

Studiul de microscopie electronică al pulberilor de pigmenți obținuți la $1000^\circ C$, palier 3 ore, pentru raportul molar al $NiO : TiO_2$ de: 0,25; 1 și 2 s-a făcut pe probe măcinate mecanic, pe cale umedă, apoi uscate, iar pentru o probă anumită prin mojarare manuală. Celelalte condiții de preparare au fost comune.

În figurile 26-27 sînt prezentate microfotografiile particulelor pigmenților respectivi.

Din microfotografii rezultă că pigmenții au structură similară, cu particule în majoritate de formă rombică, cu colțuri rotunjite și fețe netede. Unele particule sînt plate.

În tabelul 12 sînt consemnate mărimea particulelor și intervalele distribuției granulometrice. Se poate ușor constata că probele măcinate mecanic au domeniul restrîns al repartiției mărimii particulelor, limitat la dimensiuni între 0,3 și 4 μ .

Variația repartiției granulometrice este foarte restrînsă pentru pigmenții cu structură heterofazică (figura 27), a căror mărime a particulelor este cuprinsă între 0,3 și 1,2 μ .

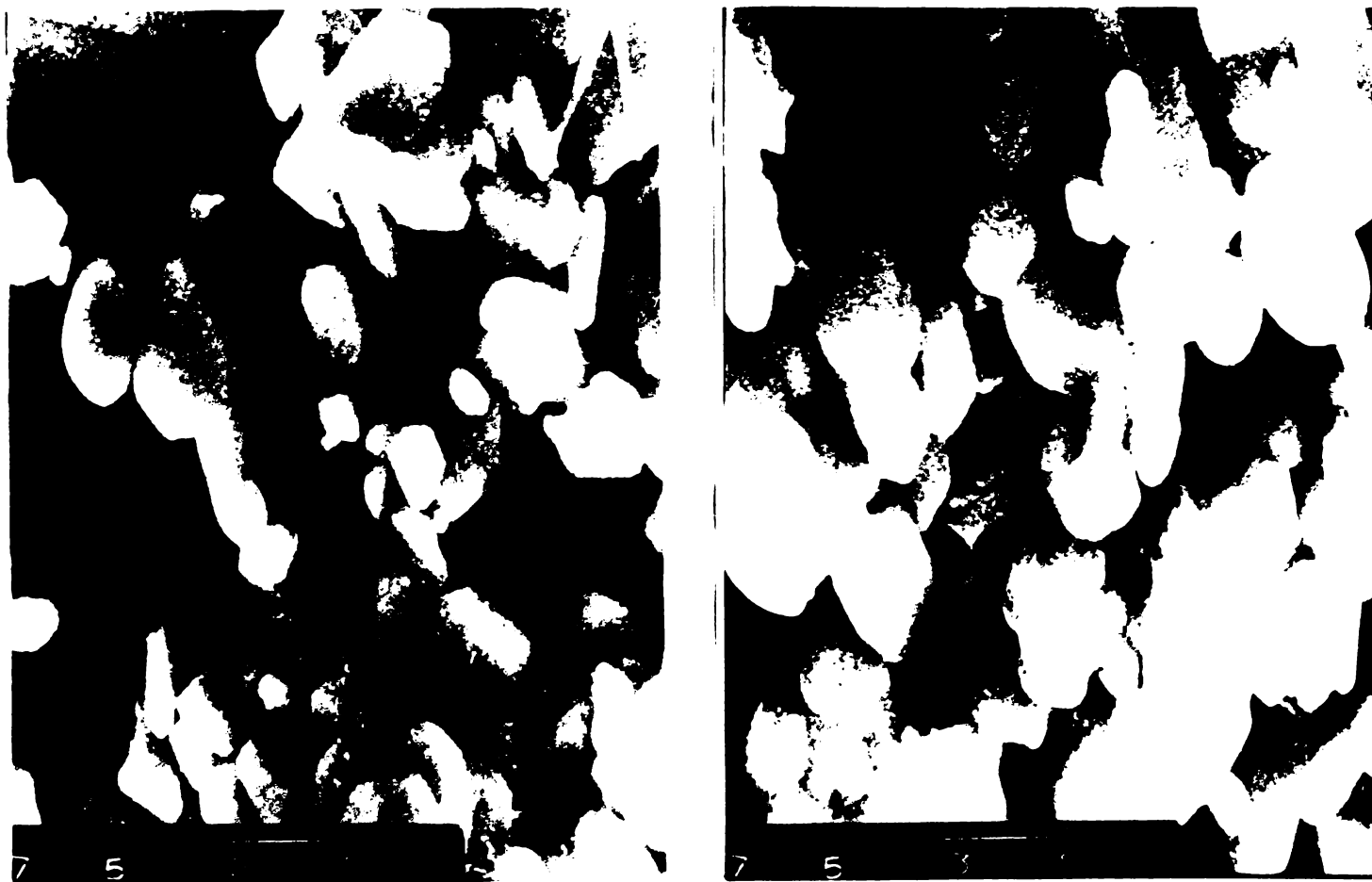
Finețea cea mai avansată o are pigmentul 0,25 $NiO \cdot TiO_2 \cdot uSb_2O_5$ (tabelul 8, poziția 5), cu domeniul de repartiție granulometrică restrîns, avînd frecvența maximă a mărimii particulelor între 0,3-0,5 μ . Acest fapt denotă că pigmentul are o textură moale.

Pigmentul $NiO \cdot TiO_2 \cdot uSb_2O_5$ este caracterizat morfostructural

Tabelul 12.

Distribuția granulometrică a particulelor de pigmenți,
 $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$ pirosintetizați la 1000°C , palier 3 ore.

Nr. crt.	Dimensiunea particulelor / μ /	Distribuția granulometrică a pigmentilor /%/			
		$0,25\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$	$\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$		$2\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$
		măcinat	măcinat	mojarat manual	măcinat
1.	0,35 - 0,5	40	-	-	24
2.	0,5 - 0,8	38	18	-	36
3.	0,8 - 1,2	22	30	-	40
4.	1,2 - 1,7	-	28	-	-
5.	1,7 - 2,0	-	22	-	-
6.	2,0 - 4,0	-	10	34	-
7.	4,0 - 6,0	-	-	50	-
8.	6,0 - 10,0	-	-	46	-



a

b

Figura 26.-Forma și dimensiunea particulelor pigmentului

$\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \mu\text{Sb}_2\text{O}_5$:

a.pulbere mojarată: x 3000;

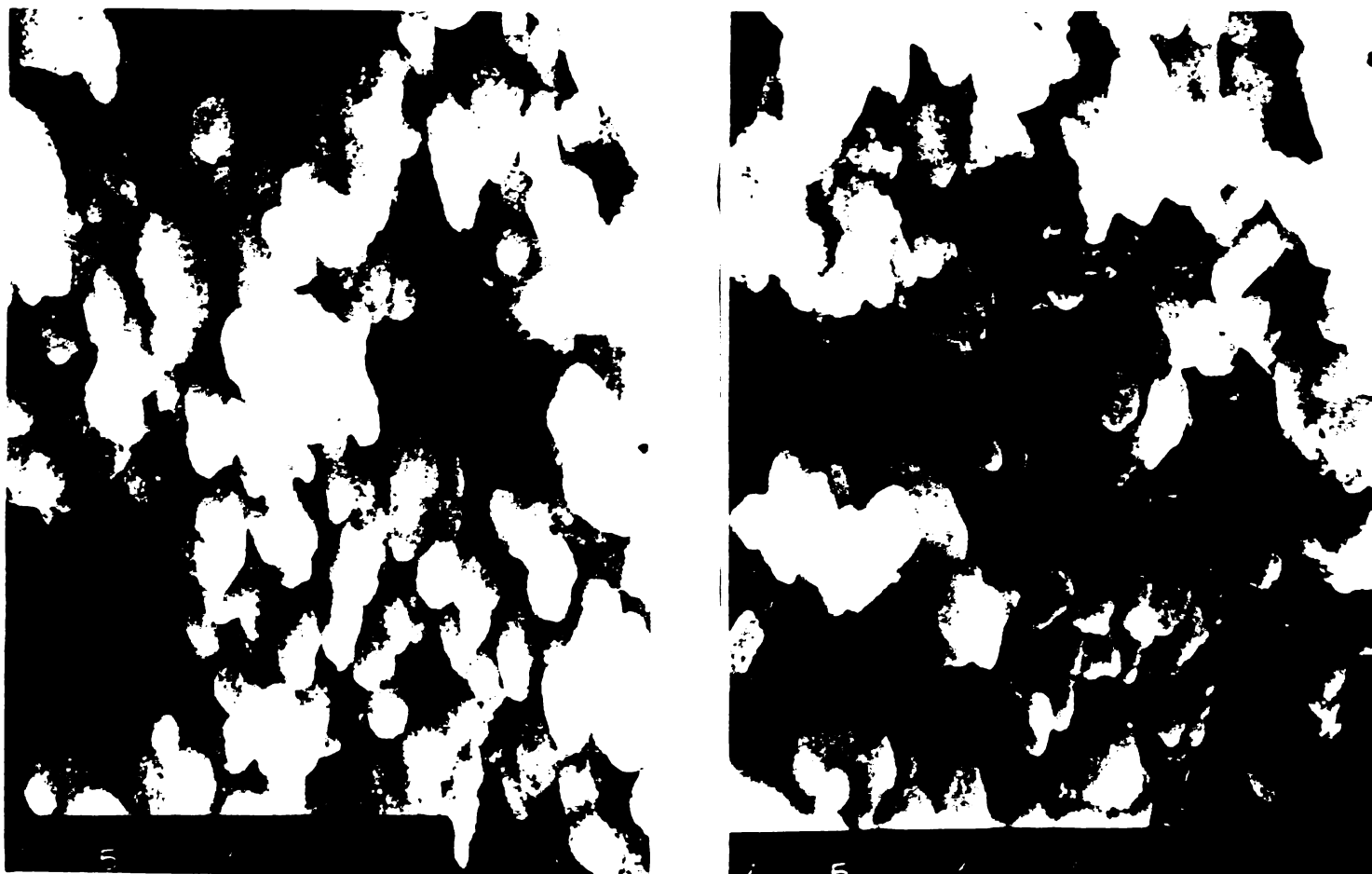
b.pulbere măcinată: x 10000.

prin particule mai mari.

Proba măcinată manual are particulele cu dimensiuni cuprinse între 2-10 μ , ceea ce avertizează asupra necesității măcinării mecanice a pigmentilor.

Proprietățile pigmentare ale compuşilor cresc în funcție de finețea particulelor și gradul de dispersie. Astfel: puterea de colorare și de acoperire a pigmentilor crește cu gradul de dispersie. Cristalele cu dimensiuni mici până la valoarea lungimii de undă a luminii reflectate, deschid nuanța, explicabil prin aceea că distanța pe care lumina o parcurge în substanță este mai mică înainte de a fi reflectată de interfețele particulelor. De asemenea, amestecurile care conțin fracții mici de particule au capacitate de reacție mai mare

deoarece au energie superficială în exces, utilizată optim în reacțiile de acoperire în condiții termice (emailare, decoruri arse, etc.).



a

b

Figura 27.-Forma și dimensiunea particulelor pigmentilor măcinați:

a. $0,25 \text{ NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \mu\text{Sb}_2\text{O}_5$; $\times 1.000$;

b. $2 \text{ NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$; $\times 10.000$.

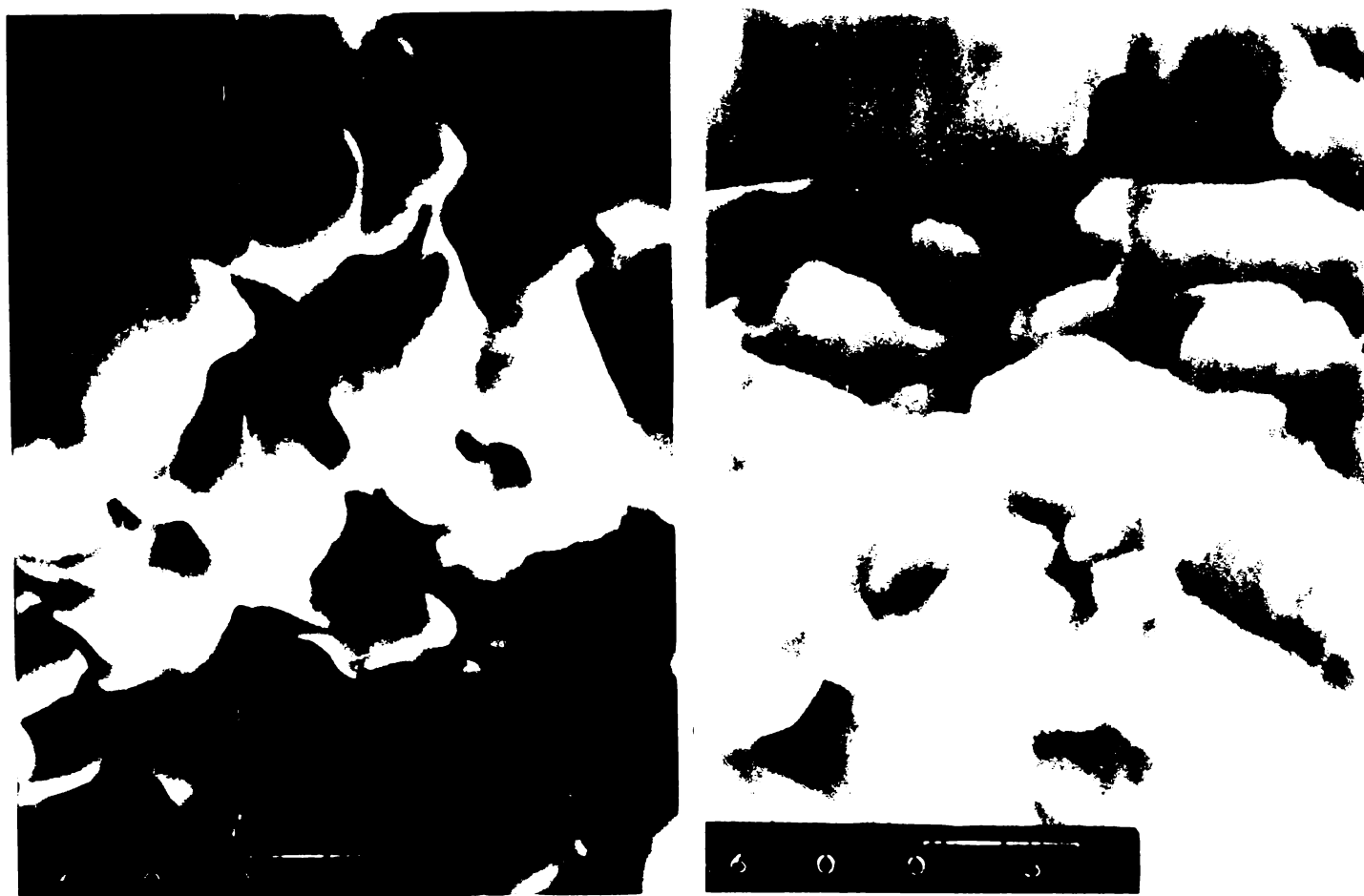
Îmbunătățirea dispersabilității pigmentilor se poate realiza prin optimizarea compoziției, condițiilor de sinteză, prin adăsurii de substanțe tensioactive cu rol de stabilizare și reducere a tendinței de recristalizare în mediile în care se utilizează, măcinare adecvată și clasificare potrivită.

Datorită acțiunii controlate asupra compoziției granulometrice în procesul preparării pigmentilor se pot obține produși cu distribuția dorită a dimensiunii particulelor în funcție de destinația acestora.

3.1.3.4.-Studiul cu microsonda electronică

Studiul cu microsonda electronică s-a executat pe pulberile de pigmenți obținute pe baza compoziției NiO-TiO₂, în raport molar 1 : 1, fără și cu adaos de Sb₂O₃, preparate cu fondant -NaCl- și arse la 1000°C, peșier 3 ore.

În figura 28 sînt prezentate microfotografiile celor două sortimente de pigmenți obținute cu ajutorul microsondei electronice, grosimentul 20.000.



a

b

Figura 28.-Microfotografiile pulberilor de pigmenți executate cu microsonda electronică:

a.NiO.TiO₂; x 20.000;

b.NiO.TiO₂+μSb₂O₃; x 20.000.

Observația făcută asupra celor două microfotografii conduce

la aprecierea formei rombice cu muchii rotunjite ale particulelor, mai uniformă pentru compusul cu Sb_2O_3 , ceea ce concordă cu constatarea rezultată din spectrele RX a existenței unui singur compus definit și anume $NiO.TiO_2$, cu cristale de formă rombică.

Analiza calitativă a compozițiilor executate cu microsonda electronică a identificat componenții oxidici: NiO și TiO_2 pentru primul compus -a- iar pentru al doilea componenții: $NiO;TiO_2$ și Sb_2O_5 . De subliniat că prin analiză RX nu s-a identificat faza Sb_2O_5 în nici un compus.

Cantitativ, compoziția procentuală a pigmentului $NiO.TiO_2$ s-a găsit în limitele:

NiO 44,6 \pm 0,5;

TiO_2 49,4 \pm 0,5;

iar a pigmentului $NiO.TiO_2.Sb_2O_5$ în limitele:

NiO 47,9 \pm 0,5;

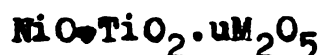
TiO_2 51,1 \pm 0,5;

Sb_2O_5 4,3 \pm 0,6.

Arbitrariul impus de omogenitatea pulberii și a zonelor baleiate sau tehnica de lucru mai puțin stăpînită au condus la valoarea datelor analitice cuprinse în limitele menționate.

Datele experimentale prezentate și considerațiile făcute în subcapitolul 3.1 al lucrării vor fi întregite cu cele din subcapitolele 3.2 și 3.3 cu privire la relația: condiții de sinteză-structură-culoare în pigmenții pe bază de titan-nichel, urmărind sensul valorilor respective care să permită precizări asupra mecanismului formării structurii și dezvoltării culorii la parametrii de sinteză optimi.

3.2.-SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL



In contextul cercetării orientate spre precizarea factorilor implicați în sinteza pigmentilor din sistemul NiO-TiO₂ s-a studiat rolul adaosului oxidic -M₂O₅-, în care M simbolizează metalele tranziționale din subgrupa V B și a unor elemente din grupa principală V A ale sistemului periodic asupra proprietăților optice și structurale ale acestor compuși oxidici.

Ionii de nichel interacționează cu ionii de titan în prezența ionilor pentavalenți sau care în timpul sintezei ating acest grad de oxidare în compoziții, conferindu-le, în afara detaliilor de structură, caracteristici de culoare diferențiate/154,163,168,169/.

Natura ionului M⁵⁺, în care se identifică: Sb⁵⁺, Bi⁵⁺, V⁵⁺, Nb⁵⁺ și Ta⁵⁺, angajează interacțiuni între cationii sistemului oxidic studiat, cu efecte locale complexe în rețeaua cristalină și cu implicații specifice în absorbția luminii.

Probele luate în studiu au fost preparate în condiții identice, păstrând constantă proporția -u- egală cu 5% a adaosului M₂O₅ și de 3% a clorurii de sodiu, stabilite anterior ca optime, urmărindu-se efectul temperaturii între 900-1400°C, cu palier de 3 ore, în compozițiile în care raportul molar dintre NiO și TiO₂ a variat între : 0,25, 1 și 2, asupra caracteristicilor de culoare și proprietățile morfostructurale ale pigmentilor obținuți.

3.2.1.-Caracteristicile de culoare ale pigmentilor

NiO·TiO₂·uM₂O₅, în funcție de condițiile sintezei.

Detaliile de preparare și studiul proprietăților optice, structură și finețe ale pigmentilor în sistemul oxidic NiO-TiO₂, pentru raportul molar: 0,25; 1 și 2, cu adaosuri de pentoxizi au fost aceleași, cu excepția compusului din tabelul 14, poziția 16, care s-a preparat din rutil dobat în prealabil cu Sb₂O₃.

Efectul temperaturii, în intervalul termic 900-1400°C, asupra caracteristicilor de culoare ale pigmentilor studiați rezultă din datele tabelelor 13-18.

Condițiile termice de sinteză antrenează variații ale caracteristicilor de culoare, mai mult sau mai puțin marcante, în funcție de raportul molar al principalilor oxizi: NiO: TiO₂, iar în cadrul

Tabelul 13

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂-m₂O₅ piro sintetizați la 900°C -palier 3 ore-

Nr. crt.	Reactanții chimici		Caracteristicile de culoare														
	TiO ₂ moli	NiO moli	M ₂ O ₅ 5%	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d /nm/	P ₀ /%/	L	Δ L	Δ a	Δ b	Δ E	Δ C
				X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
1.	1	0,25	Sb ₂ O ₅	63,9	69,6	42,0	0,364	0,397	573,26	49,95	83,43	-8,47	-8,89	27,96	30,54	29,34	
2.	1	0,25	Bi ₂ O ₃	65,5	70,1	37,5	0,378	0,405	574,86	55,75	83,73	-8,05	-6,50	31,46	33,52	32,13	
3.	1	0,25	V ₂ O ₅	24,2	22,6	11,8	0,413	0,386	582,95	56,32	47,54	-4,36	8,23	17,96	48,57	19,76	
4.	1	0,25	Nb ₂ O ₅	62,9	69,0	33,3	0,412	0,417	578,24	63,96	83,07	-8,83	-9,81	33,79	36,27	35,18	
5.	1	0,25	Ta ₂ O ₅	63,9	69,3	40,9	0,367	0,398	573,66	51,03	83,24	-8,65	-8,28	28,55	30,96	29,73	
6.	1	1	Sb ₂ O ₅	50,5	55,6	21,4	0,396	0,436	574,03	50,44	74,57	-17,33	-9,15	34,58	39,75	35,77	
7.	1	1	Bi ₂ O ₃	53,4	57,8	17,6	0,414	0,449	575,15	77,70	76,03	-15,87	-7,24	38,90	42,63	39,56	
8.	1	1	V ₂ O ₅	13,0	11,8	6,6	0,414	0,376	584,66	54,30	34,35	-57,55	8,08	12,06	59,35	14,52	
9.	1	1	Nb ₂ O ₅	42,1	45,8	13,5	0,415	0,452	574,96	76,43	67,67	-24,22	-6,91	34,95	43,08	35,63	
10.	1	1	Ta ₂ O ₅	49,1	54,2	18,6	0,403	0,445	574,10	72,32	73,62	-18,28	-9,34	35,96	44,41	37,15	
11.	1	2	Sb ₂ O ₅	36,5	40,2	15,5	0,396	0,436	574,01	68,71	63,40	-28,50	-7,68	29,29	41,58	30,28	
12.	1	2	Bi ₂ O ₃	41,5	45,1	13,7	0,414	0,450	574,91	73,49	67,16	-24,74	-6,73	34,32	42,84	34,97	
13.	1	2	V ₂ O ₅	12,9	11,9	6,7	0,410	0,378	584,03	53,07	34,50	-57,40	7,03	12,03	59,07	13,94	
14.	1	2	Nb ₂ O ₅	38,7	42,6	14,4	0,404	0,445	574,25	72,73	67,27	-26,63	-7,88	32,01	42,38	32,94	
15.	1	2	Ta ₂ O ₅	35,0	38,9	14,5	0,396	0,440	573,65	88,03	62,37	-29,53	-8,46	29,28	42,44	30,48	

Tabelul 14

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂- μ M₂O₅ pirosintetizați la 1000°C -palier 3 ore-

Nr. - ort.	Reactanții chimici		Caracteristicile de culoare														
	TiO ₂ moli	NiO moli	M ₂ O ₅ 5%	Componentele culorii			Coordonatele tricoloratice			λ_d /nm/	P _c /%	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
				X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
1.	1	0,25	Sb ₂ O ₅	56,4	61,9	25,0	0,394	0,432	0,432	574,09	67,11	78,68	-13,22	35,64	39,13	36,83	
2.	1	0,25	Bi ₂ O ₅	56,3	60,1	25,1	0,396	0,425	0,425	575,45	65,74	77,52	-14,37	34,42	37,77	38,93	
3.	1	0,25	V ₂ O ₅	21,0	19,4	9,6	0,420	0,388	0,388	583,30	58,66	44,04	-47,85	17,31	51,61	19,33	
4.	1	0,25	Nb ₂ O ₅	51,5	56,3	18,0	0,409	0,448	0,448	574,64	74,27	75,03	-16,87	37,70	42,14	38,62	
5.	1	0,25	Ta ₂ O ₅	53,7	58,5	23,8	0,395	0,430	0,430	574,45	66,28	76,48	-15,41	34,50	38,64	35,43	
6.	1	1	Sb ₂ O ₅	45,3	49,5	15,5	0,418	0,440	0,440	574,69	74,87	70,36	-21,54	35,59	42,31	36,42	
7.	1	1	Bi ₂ O ₅	41,3	43,4	11,0	0,437	0,454	0,454	576,54	79,70	65,88	-26,02	35,62	44,21	35,74	
8.	1	1	V ₂ O ₅	15,5	14,3	9,4	0,395	0,365	0,365	585,06	45,13	37,81	-54,08	11,14	55,74	13,49	
9.	1	1	Nb ₂ O ₅	34,3	36,7	9,7	0,425	0,455	0,455	575,76	78,92	60,58	-31,32	32,32	45,22	32,62	
10.	1	1	Ta ₂ O ₅	43,8	47,8	15,7	0,408	0,446	0,446	574,69	73,55	69,14	-22,76	34,34	41,86	35,13	
11.	1	2	Sb ₂ O ₅	37,9	41,7	14,4	0,403	0,444	0,444	574,24	72,11	64,58	-27,22	31,39	42,32	32,33	
12.	1	2	Bi ₂ O ₅	28,1	30,0	8,3	0,423	0,452	0,452	575,32	77,82	54,77	-37,13	28,76	47,11	29,00	
13.	1	2	V ₂ O ₅	12,3	11,6	8,6	0,382	0,378	0,378	585,08	37,21	34,10	-57,84	8,27	58,80	10,56	
14.	1	2	Nb ₂ O ₅	25,5	27,5	9,0	0,411	0,444	0,444	575,24	73,55	52,44	-39,46	25,94	41,42	26,31	
15.	1	2	Ta ₂ O ₅	34,9	38,4	13,5	0,402	0,442	0,442	574,21	71,58	61,96	-29,93	29,87	42,92	30,77	
16.	1	1	Sb ₂ O ₅	37,8	43,05	13,65	0,400	0,456	0,456	572,82	74,73	65,61	-26,29	33,00	43,62	34,81	

Taboulul 15

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂-M₂O₅ piro sintetizati la 1050°C - palier 3 ore-

Reactanții chimici		Caracteristicile de culoare														
Nr. crt.	TiO ₂ moli	NiO moli	M ₂ O ₅ 5%	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice		λ d, /nm/	Pc, /%/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔH
				X	Y	Z	X	Y								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1.	1	0,25	Sb ₂ O ₅	50,9	55,7	19,0	0,445	0,447	574,51	72,46	74,63	-17,27	-8,43	36,55	41,29	37,51
2.	1	0,25	Bi ₂ O ₅	53,1	56,1	22,2	0,404	0,427	576,04	67,53	74,90	-17,00	-4,10	34,26	38,26	34,50
3.	1	0,25	V ₂ O ₅	17,9	16,2	8,5	0,420	0,380	584,80	56,52	40,25	-51,65	9,55	15,06	54,64	17,83
4.	1	0,25	Nb ₂ O ₅	48,3	52,5	15,8	0,414	0,450	574,97	75,87	72,46	-19,44	-7,36	37,19	42,61	36,91
5.	1	0,25	Ta ₂ O ₅	53,6	58,4	25,0	0,391	0,426	574,94	64,98	76,42	-15,48	-8,11	33,50	37,79	34,47
6.	1	1	Sb ₂ O ₅	59,8	43,1	12,2	0,419	0,453	575,19	77,36	65,65	-26,25	-6,18	34,34	43,66	34,81
7.	1	1	Bi ₂ O ₅	51,2	32,0	7,3	0,443	0,454	577,57	83,60	56,57	-35,33	-0,01	31,35	47,23	31,35
8.	1	1	V ₂ O ₅	14,0	12,7	7,9	0,405	0,367	585,65	48,56	35,64	-56,26	8,39	11,21	57,98	14,0
9.	1	1	Nb ₂ O ₅	53,2	35,5	9,4	0,425	0,455	575,78	78,83	59,58	-32,32	-4,28	31,76	45,51	32,04
10.	1	1	Ta ₂ O ₅	58,9	42,1	11,7	0,420	0,454	575,23	77,83	64,88	-27,01	-6,03	34,12	43,94	34,66
11.	1	2	Sb ₂ O ₅	52,4	35,4	12,1	0,406	0,443	574,59	72,43	59,50	-32,40	-6,38	28,99	43,95	29,69
12.	1	2	Bi ₂ O ₅	27,3	29,0	9,7	0,414	0,439	576,00	72,95	53,85	-38,04	-3,19	26,45	46,43	26,61
13.	1	2	V ₂ O ₅	7,6	7,1	5,4	0,378	0,353	585,62	36,66	26,64	-65,25	4,99	6,04	65,72	7,83
14.	1	2	Nb ₂ O ₅	25,5	27,4	8,4	0,416	0,447	575,47	75,32	52,34	-39,55	-4,27	26,53	47,80	26,84
15.	1	2	Ta ₂ O ₅	28,6	31,7	11,2	0,400	0,443	573,88	71,54	56,30	-35,60	-7,30	27,02	45,20	21,99

Tabelul 16

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂-M₂O₅ pirosintetizati la 1100°C -palier 3 ore-

Nr.	Reactanții chimici	Caracteristicile de culoare														
		TiO ₂ moli moli 5%	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d , /nm/	P ₀ , /%/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
			X	Y	Z	x	y	z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1.	1	0,25	Sb ₂ O ₅	45,8	49,9	15,4	0,412	0,449	574,84	75,21	70,64	-21,26	-7,42	35,93	42,40	36,68
2.	1	0,25	Bi ₂ O ₅	51,5	54,3	21,1	0,406	0,428	576,16	68,26	73,69	-18,21	-3,77	34,01	38,76	34,22
3.	1	0,25	V ₂ O ₅	20,1	18,5	11,1	0,404	0,372	584,55	49,98	43,01	-48,89	8,73	14,21	51,65	16,78
4.	1	0,25	Nb ₂ O ₅	48,4	52,5	16,9	0,411	0,446	575,00	74,09	72,46	-19,44	-7,11	36,29	41,78	36,98
5.	1	0,25	Ta ₂ O ₅	47,9	52,0	19,2	0,402	0,437	574,84	70,09	72,11	-19,78	-7,17	34,09	40,07	34,84
6.	1	1	Sb ₂ O ₅	28,5	30,3	7,9	0,427	0,454	576,04	79,19	55,04	-36,85	-3,36	29,42	47,28	29,62
7.	1	1	Bi ₂ O ₅	32,0	32,7	10,1	0,428	0,437	577,71	74,78	57,18	-34,72	0,34	28,96	45,21	28,96
8.	1	1	V ₂ O ₅	13,7	12,4	8,3	0,398	0,361	586,61	44,50	35,21	-56,69	8,46	10,08	58,19	13,16
9.	1	1	Nb ₂ O ₅	30,4	32,2	9,3	0,423	0,448	576,15	76,76	56,74	-35,15	-3,13	29,40	45,94	29,57
10.	1	1	Ta ₂ O ₅	34,2	36,7	9,7	0,424	0,455	575,63	78,93	60,58	-31,32	-4,72	32,32	45,25	32,66
11.	1	2	Sb ₂ O ₅	26,8	29,2	9,5	0,409	0,446	574,78	73,80	54,03	-37,86	-5,47	26,80	46,71	27,36
12.	1	2	Bi ₂ O ₅	23,5	24,7	10,0	0,404	0,425	576,28	66,75	49,70	-40,20	-1,99	22,26	47,75	22,35
13.	1	2	V ₂ O ₅	11,0	10,3	8,4	0,370	0,347	586,47	31,80	32,09	-59,80	5,68	6,35	60,41	8,52
14.	1	2	Nb ₂ O ₅	20,9	22,2	7,2	0,416	0,441	575,95	73,75	47,12	-44,78	-2,67	23,32	50,56	23,48
15.	1	2	Ta ₂ O ₅	25,3	27,9	9,7	0,402	0,444	574,12	71,94	52,82	-39,04	-6,36	25,49	47,09	26,27

Tabelul 17

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂-uM₂O₅ piresintetizati la 1200°C -palier 3 ore-

Nr. crt.	Reactanții chimici		Caracteristicile de culoare															
	TiO ₂ moli	NiO moli	Componentele culorii					Coordonatele tricromatice			λ _d /nm/	P _c / %/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔB	ΔO
			M ₂ O ₅ %	X	Y	Z	x	y										
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
1.	1	0,25	Sb ₂ O ₅	40,6	44,3	12,9	0,415	0,453	574,83	76,73	66,56	-25,34	-7,10	34,50	43,39	35,23		
2.	1	0,25	Bi ₂ O ₅	52,1	55,2	29,2	0,388	0,404	575,49	56,17	74,30	-17,60	-4,42	28,11	33,46	28,46		
3.	1	0,25	V ₂ O ₅	13,1	12,1	9,2	0,381	0,358	586,60	36,58	34,78	-57,11	6,92	8,07	58,10	10,68		
4.	1	0,25	Nb ₂ O ₅	44,8	48,9	15,9	0,409	0,446	574,69	73,83	69,93	-21,97	-7,55	34,87	41,20	35,68		
5.	1	0,25	Ta ₂ O ₅	47,1	51,6	22,1	0,390	0,427	574,06	65,01	71,83	-20,07	-8,21	31,44	38,30	32,50		
6.	1	1	Sb ₂ O ₅	23,8	25,7	9,1	0,406	0,439	575,09	71,20	50,69	-41,20	-4,33	24,25	48,00	24,63		
7.	1	1	Bi ₂ O ₃	28,9	29,3	10,1	0,423	0,429	578,09	69,43	54,13	-37,77	1,12	26,23	46,00	26,25		
8.	1	1	V ₂ O ₅	8,4	7,7	7,0	0,364	0,333	591,78	24,20	27,75	-64,15	6,77	3,87	64,56	7,28		
9.	1	1	Nb ₂ O ₅	19,3	20,5	8,2	0,402	0,427	575,76	67,24	45,28	-46,62	-2,53	20,36	50,94	20,52		
10.	1	1	Ta ₂ O ₅	27,2	30,0	11,3	0,397	0,438	573,98	69,48	54,77	-37,13	-6,64	25,51	45,53	26,36		
11.	1	2	Sb ₂ O ₅	26,5	27,8	9,3	0,417	0,437	576,49	72,74	52,73	-39,17	-1,99	25,85	46,98	25,93		
12.	1	2	Bi ₂ O ₅	19,0	19,0	9,0	0,397	0,415	576,37	62,69	44,61	-47,29	-1,43	18,67	50,86	18,72		
13.	1	2	V ₂ O ₅	8,0	7,7	7,2	0,349	0,336	586,40	21,38	27,75	-64,15	3,61	3,44	64,34	4,99		
14.	1	2	Nb ₂ O ₅	26,3	27,5	9,4	0,416	0,435	576,63	72,03	52,44	-39,46	-1,69	25,48	46,00	25,54		
15.	1	2	Ta ₂ O ₅	35,9	38,5	11,9	0,416	0,446	575,55	75,09	62,05	-21,85	-4,80	31,47	43,64	31,83		

Tabelul 18

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor in sistemul NiO-TiO₂-V₂O₅ pirosintetizati
la 1400°C - palier 3 ore-

Nr. crt.	Reactantii chimici	Caracteristicile de culoare														
		Componentele colorii			Coordonatele tricromatice			d ₀ /nm	P _c /%	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC	
		X	Y	Z	X	Y	Z									9
1.	1	0,25	Sb ₂ O ₅	40,5	43,5	16,1	0,405	0,435	576,50	69,89	65,95	-25,94	-5,32	31,10	40,85	31,55
2.	1	0,25	Bi ₂ O ₅	44,5	45,9	27,0	0,379	0,391	577,05	50,93	67,75	-24,15	-0,86	23,20	33,50	23,22
3.	1	0,25	V ₂ O ₅	8,4	8,0	8,2	0,342	0,325	592,93	14,00	28,28	-63,61	4,21	2,01	63,79	4,67
4.	1	0,25	Nb ₂ O ₅	38,3	40,9	14,3	0,410	0,437	575,63	71,58	63,95	-27,95	-4,52	30,91	41,92	31,24
5.	1	0,25	Ta ₂ O ₅	41,5	44,6	18,5	0,397	0,426	575,12	66,10	66,78	-25,12	-5,47	23,73	39,30	30,23
6.	1	1	Sb ₂ O ₅	24,5	25,7	10,2	0,406	0,426	576,39	67,43	50,69	-41,20	-1,87	22,96	47,21	23,04
7.	1	1	Bi ₂ O ₅	50,4	31,3	12,0	0,413	0,425	577,33	68,45	55,95	-35,95	-0,38	23,85	44,28	25,85
8.	1	1	V ₂ O ₅	8,2	8,1	8,2	0,335	0,331	584,72	14,58	28,46	-63,44	2,33	2,24	63,52	3,23
9.	1	1	Nb ₂ O ₅	23,6	24,7	10,3	0,403	0,422	576,47	65,58	49,70	-42,20	-1,63	21,90	47,57	21,97
10.	1	1	Ta ₂ O ₅	27,2	28,8	10,9	0,407	0,431	575,98	65,08	53,66	-38,23	-2,88	24,93	45,73	25,09
11.	1	2	Sb ₂ O ₅	15,0	15,7	7,7	0,391	0,409	576,32	59,41	39,62	-52,27	-1,12	13,62	54,57	15,66
12.	1	2	Bi ₂ O ₅	22,4	23,6	12,0	0,386	0,407	575,90	57,91	48,58	-43,32	-2,12	18,76	47,26	18,88
13.	1	2	V ₂ O ₅	7,1	7,2	7,5	0,326	0,330	579,33	11,99	26,83	-65,07	1,00	1,62	65,09	1,89
14.	1	2	Nb ₂ O ₅	15,6	16,2	8,6	0,386	0,401	576,71	55,78	40,25	-51,65	-0,61	14,91	53,76	14,92
15.	1	2	Ta ₂ O ₅	17,6	18,8	9,1	0,387	0,413	575,18	60,11	43,36	-48,54	-2,79	17,31	51,61	17,54

aceluiși raport molar de natura ionului pentavalent din adaosul oxidic $-M_2O_5-$.

Pentoxizii adăugați sau formați în sinteze din adaosuri de oxizi inferiori ai elementelor respective, cu caracter metalic diferit, pricinuesc diferențe caracteristicilor de culoare ale pulberilor de pigment, prin specificitatea structurii lor electronice și volumului cationului, generînd, prin posibilele substituții, microdistorsiuni structurale, care evident influențează fenomenul de absorbție al radiațiilor din spectrul vizibil, materializat în compuși prin efecte de culoare anunite.

Analiza valorilor caracteristicilor de culoare prezentate în tabelele 13-18 conduc la constatări care argumentează cele menționate /168/.

Nuanța exprimată prin valorile lungimii de undă dominantă $-\lambda_d-$, corespondența psihosenzorială a tonalității pigmentilor sintetizați la temperaturi între 900-1400°C, acoperă intervalul 572,82-591,78 nm, prin urmare, o diferență de 18,96 nm, care cuprinde nuanțe galbene și ocru închise. Valoarea 572,82 nm materializează nuanța galbenă-verzuie a pigmentului NiO.TiO₂ preparat din rutil dopat, în prealabil cu Sb₂O₃, (tabelul 14, poziția 16), avertizînd asupra modului de formare diferit față de al celorlalți compuși. Valoarea 591,78 nm identifică nuanța ocru-maronie a pigmentului 0,25 NiO.TiO₂ preparat cu adaos de V₂O₅, la temperatura de 1400°C, cu palier de 3 ore (tabelul 18, poziția 3).

Urmărind nuanța pigmentilor în funcție de raportul principalilor oxizi -NiO : TiO₂- și de adaosul oxidic, pentru aceeași temperatură de sinteză se constată, cu excepții ne semnificative, închiderea nuanței cu creșterea conținutului în oxid de nichel.

Mărirea temperaturii de sinteză accentuează ușor efectul batocrom al nuanței compuşilor, însă diferențiat după felul ionului pentavalent și mai puțin prin valoarea ei.

Nuanțe galbene prezintă compozițiile cu Sb₂O₅, Ta₂O₅ și Nb₂O₅, iar nuanțe ocru deschis-ocru închis compozițiile cu Bi₂O₅ și V₂O₅.

În intervalul de temperatură 900-1100°C adaosul oxidic $-M_2O_5-$ condiționează închiderea nuanței în ordinea: Sb₂O₅ < Ta₂O₅ < Nb₂O₅ < Bi₂O₅ < V₂O₅, pentru raportul molar NiO : TiO₂ de 0,25 : 1 și 1 : 1, iar pentru raportul 2 : 1 în ordinea: Ta₂O₅ < Sb₂O₅ < Nb₂O₅ < Bi₂O₅ < V₂O₅.

La temperaturile de 1200 și 1400°C închiderea nuanței este

marcată într-o ordine puțin modificată, în majoritatea cazurilor fiind: $Ta_2O_5 < Nb_2O_5 < Sb_2O_5 < Bi_2O_5 < V_2O_5$.

Compozițiile arse la temperaturi între $900-1100^\circ C$ prezintă diferențe de 13,35 nm ale nuanței (tabelul 14, poziția 1 și tabelul 16, poziția 8), iar cele arse la 1200 și $1400^\circ C$ de 17,80 nm (tabelul 17, poziția 10 și tabelul 18, poziția 3), ceea ce subliniază faptul că până la $1100^\circ C$ pigmentii prezintă termorezistență foarte bună, iar peste această temperatură diferența de nuanță este ușor accentuată, mai ales în cazul adaosului oxidic de Bi_2O_5 și V_2O_5 .

Între $900-1200^\circ C$ nuanțele compușilor cu Ta_2O_5 , Bi_2O_5 și Sb_2O_5 sînt cele mai stabile termic pentru raportul molar 0,25 : 1 al NiO : TiO_2 , variînd doar cu 1,28; 1,30 respectiv 1,58 nm.

Pigmentii obținuți cu adaos de Nb_2O_5 și V_2O_5 au termorezistența ceva mai slabă. Diferența de nuanță fiind de 3,55 respectiv 3,65 nm.

Compușii cu adaos de Sb_2O_5 și Ta_2O_5 , pentru raportul $NiO:TiO_2$ de 1 : 1, au cea mai ridicată termorezistență. Nuanța acestora prezintă o variație de 1,04, respectiv 1,75 nm. Lor li se alătură compusul cu adaos de Nb_2O_5 (0,80 nm). În schimb scade termorezistența compușilor cu Bi_2O_5 , marcată prin diferențe de nuanță de 2,94 nm și cu 7,12 nm, pentru pigmentul preparat cu V_2O_5 .

Pigmentii preparați în sistemul $2NiO-TiO_2$ prezintă variații ale nuanței cu temperatura în mod diferit, pricinuite de felul adaosului oxidic. Astfel, compușii cu adaos de Bi_2O_5 și Ta_2O_5 , preparați între 900 și $1200^\circ C$, au nuanțe care diferă cu 1,46; 1,90 nm. Variația cea mai mare de 2,48 nm prezentînd-o compușii cu Sb_2O_5 .

Cantitativ nuanțele pigmentilor în sistemul $NiO.TiO_2.uM_2O_5$ se deosebesc prin conținutul în galben exprimat numeric de valorile Δb și prin proporția roșu/verde exprimată prin valorile Δa , consemnate în tabele. Proporția galben și roșu/verde concretizează numeric ordinea fixată de valorile lungimii de undă dominantă - λd . Astfel, conținutul în galben cel mai ridicat îl au compozițiile în care raportul $NiO : TiO_2$ este 0,25 : 1, cu adaos de Nb_2O_5 , Sb_2O_5 și Ta_2O_5 , iar conținutul în verde cel mai ridicat îl au pigmentii conținînd gruparea Sb_2O_5, Ta_2O_5 și Nb_2O_5 . Proporția dintre aceste valori primare determină valoarea lungimii de undă dominantă. Conținutul în galben cel mai scăzut și în roșu cel mai ridicat îl au compozițiile preparate cu V_2O_5 , urmate de cele cu Bi_2O_5 . În limitele raportului 0,25:1, cel mai ridicat conținut în galben (37,70) îl are compoziția prepara-

tă cu adaos de Nb_2O_5 la temperatura de $1000^\circ C$ (tabelul 14, poziția 4), dar are conținutul în verde $-8,35$.

Conținutul în verde cel mai ridicat, deci în roșu cel mai scăzut ($\Delta a = -9,31$) caracterizează compoziția preparată cu adaos de Sb_2O_5 la $1000^\circ C$ pentru raportul $0,25 : 1$ dintre $NiO : TiO_2$ (tabelul 14, poziția 1), a cărei conținut în galben este $35,64$. Raportul unităților de culoare verde/galbenă influențează specific nuanța galbenă. Cu cât acest raport crește se accentuează efectul hipsocrom al culorii, este ceea ce se concretizează pentru compoziția cu Sb_2O_5 prin lungimea de undă mai mică $574,09$ nm, față de raportul verde/galben la valoarea $0,26$ față de $574,84$ nm a compoziției cu Nb_2O_5 , avînd raportul $0,21$.

Conținutul în roșu cel mai ridicat îl conferă acestor compuși adaosul de V_2O_5 , pentru oricare raport molar dintre $NiO : TiO_2$, valoarea cea mai mare ($\Delta a = 9,55$) caracterizînd compusul obținut la $1050^\circ C$, pentru raportul $0,25 : 1$ dintre $NiO : TiO_2$ (tabelul 15, poziția 3). Conținutul în galben cel mai scăzut ($\Delta b = 1,62$) îl generează compoziția $2NiO \cdot TiO_2$, cu adaos de V_2O_5 , arsă la temperatura de $1400^\circ C$.

Pigmenții preparați din compoziții în care raportul $NiO : TiO_2$ este $1 : 1$ și $2 : 1$ au cel mai ridicat conținut în galben generat în principal de grupările: Bi_2O_5 ; Sb_2O_5 și Ta_2O_5 , care valoric scade cu creșterea temperaturii și cu creșterea conținutului în NiO , cu excepția pigmentului preparat cu adaos de Ta_2O_5 la temperatura de $1200^\circ C$ (tabelul 17, poziția 15).

Conținutul cel mai ridicat în galben ($\Delta b = 38,90$; $\Delta a = -7,24$) caracterizează compusul $NiO \cdot TiO_2 \cdot uBi_2O_5$ preparat la $900^\circ C$ (tabelul 13, poziția 7).

Conținutul cel mai mare în verde ($\Delta a = -9,34$) îl prezintă pigmentul obținut la $1000^\circ C$, în limitele raportului $NiO : TiO_2$ de $1 : 1$, cu adaos de Ta_2O_5 (tabelul 13, poziția 10).

Adaosul oxidic afectează specific și saturația culorii, reflectată în valoarea procentuală a purității colorimetrice $-P_c\%$.

Saturația culorii pigmenților din sistemul $NiO-TiO_2$ cu adaos oxidic $-M_2O_5-$ este condiționată complex de conținutul în NiO în raport de TiO_2 , de temperatura sintezei și de natura ionului pentavalent.

În limitele raportului $0,25 : 1$ dintre $NiO : TiO_2$ saturația cea mai ridicată a culorii este determinată de gruparea Sb_2O_5 , pentru compușii obținuți la temperaturile: $1100, 1200^\circ C$, respectiv $76,73\%$ (tabelul 17, poziția 1) și de gruparea Nb_2O_5 la temperaturile

de: 900, 1000 și 1050°C la valorile: 63,96% (tabelul 13, poziția 4), 74,27% (tabelul 14, poziția 4), respectiv 75,87% (tabelul 15, poziția 4), iar cea mai mică 14,00% conferită de gruparea V_2O_5 la temperatura de 1400°C (tabelul 18, poziția 3).

În limitele raportului 1 : 1 al oxizilor NiO : TiO_2 gruparea Bi_2O_5 și Sb_2O_5 asigură saturația culorii pigmentilor în cel mai mare procentaj. Astfel, se distinge adaosul Bi_2O_5 în compuşii realizați la temperaturile: 900, 1000, 1050 și 1400°C.

Saturația maximă este de 85,60% pentru compoziția preparată cu adaos de Bi_2O_5 la temperatura de 1050°C (tabelul 15, poziția 7).

Pigmenții obținuți din compoziții în care raportul oxizilor NiO : TiO_2 este 2 : 1 cu adaosuri de pentoxizi prezintă saturația maximă 88,03%, pentru gruparea Ta_2O_5 , în compusul pirosintetizat la 900°C (tabelul 13, poziția 15) și la 1200, 1400°C. Pentru ceilalți compuşii saturații la valorile: 77,82; 75,32 și 73,80% condiționează adaosurile: Bi_2O_5 , Nb_2O_5 și Sb_2O_5 pentru compozițiile arse la 1000, 1050 respectiv 1100°C.

Luminozitatea pigmentilor din sistemul NiO. TiO_2 preparați cu adaosuri de pentoxizi diferă în funcție de aceiași factori: raportul molar al oxizilor de bază, valoarea temperaturii la care se execută sinteza și natura cationului din adaosul oxidic. Astfel, luminozitatea scade cu creșterea conținutului în oxid de nichel în compoziții și cu creșterea temperaturii de sinteză. Ceea ce diferențiază luminozitatea față de parametrii de mai sus este gruparea oxidică $-M_2O_5-$. În toate compozițiile adaosul de V_2O_5 condiționează cea mai scăzută luminozitate pigmentilor, între 47,54% (tabelul 13, poziția 3) și 26,64% (tabelul 15, poziția 13), urmată în majoritatea cazurilor de gruparea Nb_2O_5 .

Luminozitatea de 83,73%, cea mai mare, o conferă adaosul Bi_2O_5 compuşilor oxidici obținuți la temperatura de 900°C (tabelul 13, poziția 2), apoi Sb_2O_5 la temperatura de 1000°C (tabelul 14, pozițiile 1, 6 și 15), iar pentru celelalte temperaturi adaosul Sb_2O_5 , alternând cu gruparea Ta_2O_5 , în deosebi pentru temperaturile de 1050, 1100 și 1200°C și pentru raportul NiO : TiO_2 de 1 : 1 și 2 : 1.

Valoarea diferenței totale de culoare - ΔE - a pigmentilor pe bază de NiO. TiO_2 crește cu creșterea raportului molar dintre oxizii respectivi și este influențată diferențiat de natura adaosului oxidic. Cea mai mare valoare a acestei caracteristici o prezintă compusul preparat cu V_2O_5 la temperatura de 1400°C, de 64,56 pentru raportul molar de 0,25 : 1 dintre NiO : TiO_2 (tabelul 18, poziția 3), iar cea mai mică 13,54 caracterizează oxidul mixt NiO. TiO_2 preparat la temperatura de

900°C cu adaos de Sb_2O_5 (tabelul 13, poziția 1).

În toate cazurile, adaosurile de V_2O_5 condiționează cele mai ridicate valori ale diferenței totale de culoare, în limitele aceluiași compoziții, preparate în aceleași condiții termice, urmat în majoritatea cazurilor, de adaosul Nb_2O_5 , alternând cu Sb_2O_5 și de puține ori cu Ta_2O_5 sau Bi_2O_5 .

Valoarea diferenței de cromaticitate $-\Delta C-$ a culorii pigmentilor prezintă fluctuații mici în funcție de proporția oxidilor de nichel-titan și de valoarea temperaturii de sinteză. Diferențe mai evidente se constată a fi determinate de felul adaosului oxidic $-M_2O_5-$. Astfel, cele mai ridicate valori ale diferenței de cromaticitate le condiționează adaosul de Bi_2O_5 de: 39,56 (tabelul 13, poziția 7), urmat de Nb_2O_5 , alternând cu Sb_2O_5 . În schimb, cele mai scăzute valori le conferă adaosul de V_2O_5 tuturor compozițiilor de $NiO \cdot TiO_2$ arse la oricare din temperaturile luate în studiu, cea mai mică fiind de 1,89 (tabelul 13, poziția 13).

Caracteristicile de culoare și toate atributele care precizează proprietățile optice ale sortimentelor de pigmenți rezultați din sistemul $NiO-TiO_2-UM_2O_5$, în condițiile de sinteză menționate, sînt delimitate în diagrama cromaticității în spațiul $-g_1-$ din figura 29.

Repartiția nuanțelor în spațiul g_1 a diagramei cromaticității este dispersă datorită nuanțelor ocru închise și valorii saturației reduse a pigmentilor preparați cu adaos de V_2O_5 , în contrast cu nuanțele galbene și saturația pigmentilor preparați cu Sb_2O_5 și Ta_2O_5 și pentru unele compoziții cu Bi_2O_5 și Nb_2O_5 .

Din analiza valorilor caracteristicilor de culoare ale pigmentilor preparați cu adaosuri de pentoxizi se constată că, deși cantitativ proporția de 5% a adosului oxidic este mică față de proporția componentilor oxidici de bază: NiO și TiO_2 , luați în raporturi molare diferite, totuși specificul lui individualizează pregnant proprietățile optice ale pigmentului, pentru aceleași condiții de sinteză și le diferențiază, într-o anumită măsură, în funcție de valoarea temperaturii de sinteză.

Datele experimentale atestă rolul adaosurilor oxidice respective în mecanismul intim al formării culorii acestor pigmenți, afectînd selecția radiațiilor din domeniul galben al spectrului.

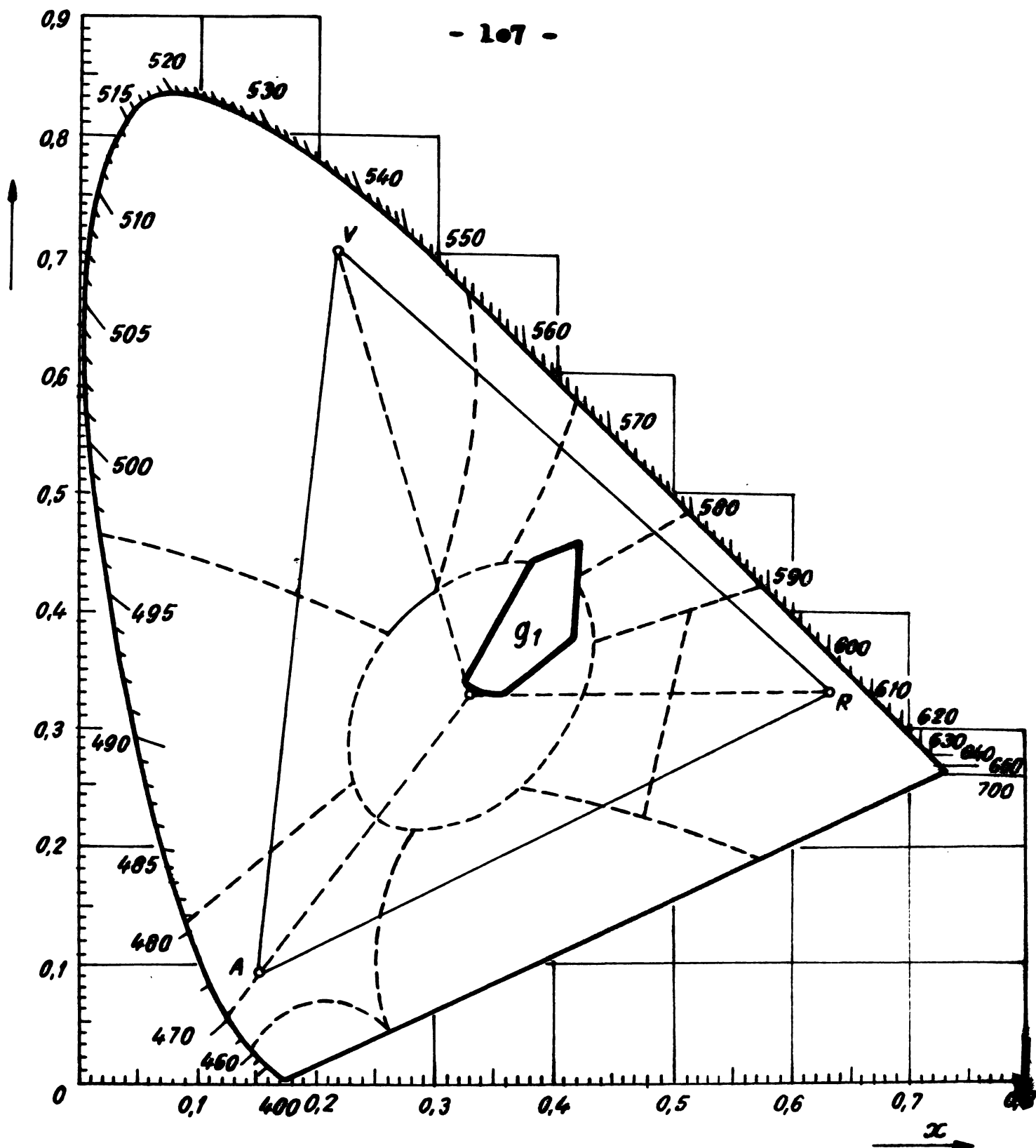


figura 29.-Distribuția nuanțelor galbene-ocru
ale pigmentilor $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot n\text{M}_2\text{O}_5$
- spațiul g_1 - în diagrame cromaticității C.I.E.

3.2.2.-Studiul structurii pigmentilor $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot n\text{M}_2\text{O}_5$

Structura cristalină, forma și distribuția granulome trică a particulelor de pigmenti în sistemul $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot n\text{M}_2\text{O}_5$ s-a studiat pe compuşii rezultați din sintezele executate la 1000°C , cu palier de 3 ore, din compozițiile în care raportul molar $\text{NiO} : \text{TiO}_2$ a fost

de 1 : 1, adaosul oxidic $-M_2O_5-$ de 5%, iar fondantul $-NaCl-$ de 3%.

In figura 30 sînt prezentate liniile de difracție RX ale pigmentilor mai sus menționați.

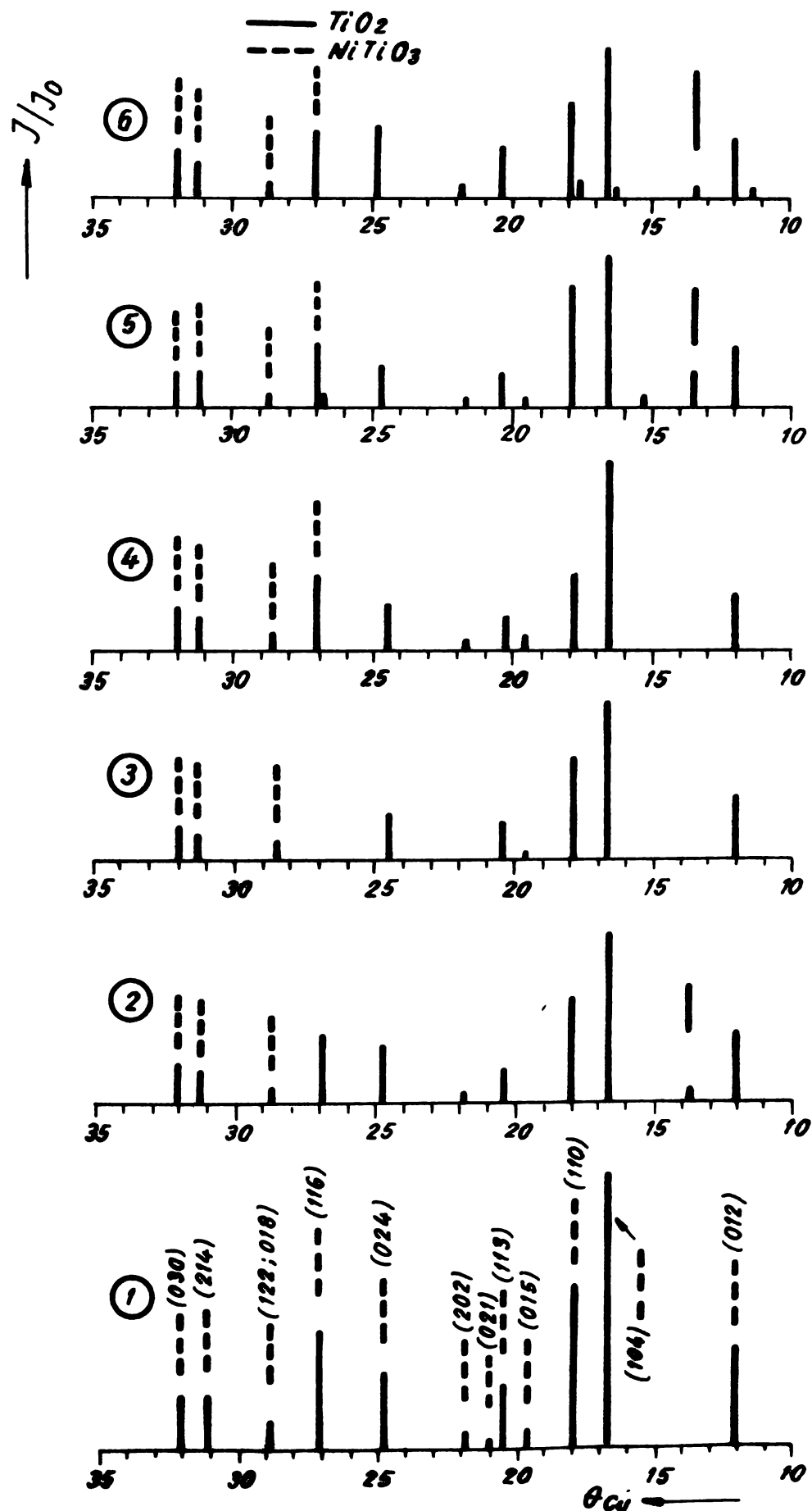


Figura 30.-Liniile de difracție RX ale pigmentilor

$NiO \cdot TiO_2 \cdot uM_2O_5$ pirosintetizați la $1000^\circ C$,
palier 3 ore:

1.adaos Sb_2O_5 -etalon; 2.adaos Sb_2O_5 ; 3.adaos Bi_2O_5
4.adaos V_2O_5 ; 5.adaos Nb_2O_5 ; 6.adaos Ta_2O_5 .

Intensitatea relativă a liniilor de difracție s-a calculat în raport cu cele corespunzătoare spectrului RX al pigmentului NiO.TiO_2 , preparat în aceleași condiții, dar cu adaos de Sb_2O_3 , prezentat în figura 19.

Observațiile care se desprind din analiza acestor spectre sînt:

- spectrele RX ale pigmentilor preparați cu adaos de Sb_2O_3 , Bi_2O_5 și V_2O_5 prezintă în exclusivitate liniile de difracție specifice oxidului mixt NiO.TiO_2 , identice cu ale structurii cristaline a ilmenitei cu singonie romboedrică, ceea ce înseamnă că reacția chimică dintre componentii oxidici este totală și a rezultat un singur compus definit;

- pigmentii preparați cu adaos de Sb_2O_5 , Nb_2O_5 și Ta_2O_5 conduc la același oxid mixt NiO.TiO_2 , dar reacția nu-i totală, identificîndu-se o linie de reflexie cu intensitate mică, ce corespunde radiației difractate pe planul reticular (110) al TiO_2 , forma alotropă rutil, la unghiul de $13,5^\circ$;

- pulberile de pigmenti analizate roentgenografic nu prezintă linii de reflexii RX specifice adaosului oxidic folosit în sinteze;

- cristalinitatea pulberilor de pigmenti diferă. Cel mai ridicat grad de cristalinitate al particulelor îl prezintă compușii preparați cu adaos de Sb_2O_3 , urmați de cei cu V_2O_5 , ceilalți compuși avînd gradul de cristalinitate ceva mai scăzut și aproximativ același.

Studiul IR al pigmentilor $\text{NiO.TiO}_2.\text{uM}_2\text{O}_5$ pirosintetizați prin termotratement izocron -3 ore - la temperaturile de 1000 și 1400°C confirmă structura cristalină de tipul ilmenitei, pentru oxidul mixt NiO.TiO_2 , în cazul raportului molar de 1 : 1 dintre oxidul de nichel și dioxidul de titan, cu adaosul de oxizi ai elementelor pentavalente /163/.

Structura cristalină specifică ilmenitei este caracterizată în spectrul IR printr-un palier la 685 cm^{-1} și prin două benzi de absorbție la 560 și 460 cm^{-1} /44,167/.

În figura 31 sînt prezentate spectrele IR ale pigmentilor $\text{NiO.TiO}_2.\text{uM}_2\text{O}_5$, sintetizați la 1000 și 1400°C cu palier de 3 ore.

În spectrele IR prezentate, aparținînd pigmentilor pirosintetizați la temperatura de 1000°C se remarcă o ușoară perturbare a poziției benzilor de absorbție, consecința gradului de conversie

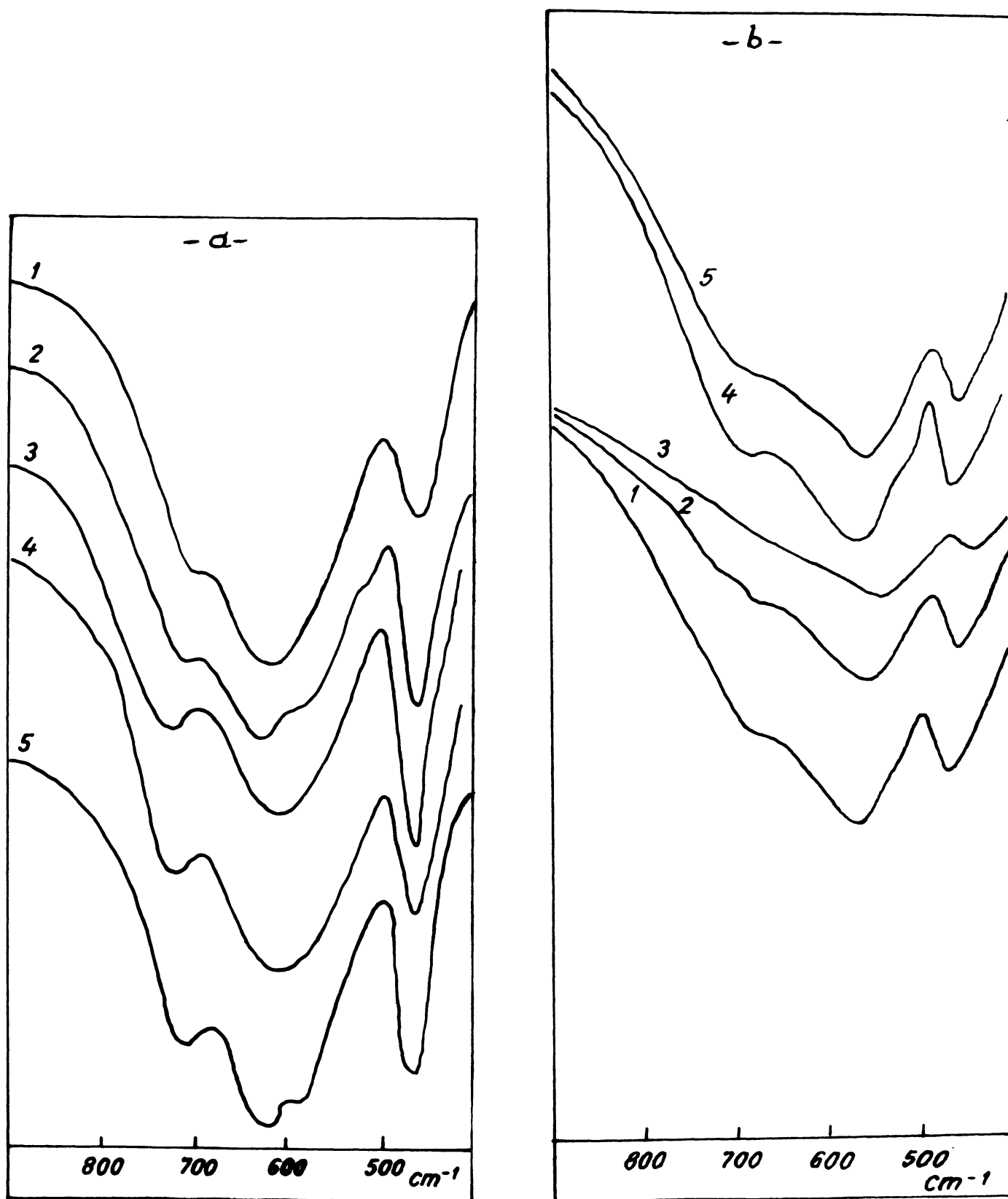


Figura 31.- Spectrele IR ale pigmentelor $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uM}_2\text{O}_5$:

- a. pirosintetizați la 1000°C , palier 3 ore;
- b. pirosintetizați la 1400°C , palier 3 ore;
- 1. $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$;
- 2. $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uBi}_2\text{O}_5$;
- 3. $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uV}_2\text{O}_5$;
- 4. $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uNb}_2\text{O}_5$;
- 5. $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uTa}_2\text{O}_5$.

diferit în oxidul mixt format, pricinuit de specificitatea pentoxidului, determinată de raza și electropozitivitatea cationului pentavalent și de fuzibilitatea sa. Aceste devieri sînt caracteristice compușilor neizomorfi heterovalenți conținînd același anion, pentru care domeniul de absorbție de înaltă frecvență rămîne același, dar intensitatea, numărul și poziția benzilor pot fi modificate.

Din datele experimentale oferite de aceste spectre și observînd atent sensul devierii benzilor se constată o concordanță cu considerațiile făcute de Tarte /170/.

Din figura 31a se remarcă ușoare devieri ale palierului și benzilor de absorbție spre numere de undă mai mari, fapt explicat prin influențări diferențiate ale vibrațiilor de valență ν_3 , asociate vibrațiilor de deformare ν_4 ale octaedrilor oxizilor coexistenți în compoziții /171/. Aceste particularități structurale nu apar la oxizii micști sintetizați la 1400°C , figura 31b, cînd se formează un singur compus definit cu structura cristalină a ilmenitei. Temperatura înaltă facilitează fenomenul difuziei ionice, permițînd o distribuție statistică a cationilor în pozițiile preferențiale ale structurii cristaline definitive.

Spectrele IR ale pulberilor de pigmenți 1-4 marchează mici devieri ale benzilor de absorbție spre numere de undă mai mari, în schimb palierul se situează la valori mai mici ale numerelor de undă: 675 cm^{-1} față de 685 cm^{-1} ale metatitanatului $-\text{NiTiO}_3-$ /44, 167/.

Devierea palierului spre numere de undă mai mici se reflectă, parțial, în închiderea nuanței pigmentilor obținuți la temperatura de 1400°C (tabelul 18, pozițiile 6-10), în comparație cu cei sintetizați la temperatura de 1000°C (tabelul 14, pozițiile 6-10).

În scopul aprecierii formei și mărimii particulelor de pigmenți preparați cu adaos oxidic $-\text{M}_2\text{O}_5-$ s-au analizat prin microscopie electronică pigmenții cu adaos de Bi_2O_5 și Nb_2O_5 , iar prin microsonda electronică pigmentul cu adaos de V_2O_5 , mărunțite prin mojarare.

În figura 33 este prezentată microfotografia particulelor pulberii de pigment $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot x\text{Bi}_2\text{O}_5$, sintetizat la 1000°C , cu palier de 3 ore (tabelul 14, poziția 7).

Particulele au, în general, formă rombică neuniformă, cu colțurile rotunjite și suprafețe netede. Diametrul mediu al particulelor, în proporție de 76%, este cuprins între 1,3 și 3,3 microni.



Figura 32.-Imaginea de microscopie electronică a pigmentului $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot u\text{Bi}_2\text{O}_5$; $\times 3000$.

Forma și mărimea particulelor pigmentului $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot u\text{Nb}_2\text{O}_5$, preparat în aceleași condiții, (tabelul 14, poziția 9) este redată în microfotografia din figura 33.

Forma particulelor este alungită, colțurile sînt rotunjite și suprafețele netede. Particulele alungite au o distribuție aproximativ uniformă. Lungimea particulelor este în jur de 2 microni, iar grosimea în jur de 0,9 microni. Particulele de formă aproximativ sferică sînt distribuite pe un interval cuprins între 1 și 2,3 μ .

Abaterea de la forma rombică a particulelor nu înseamnă că adaosul Nb_2O_5 , adăugat compozițiilor nu ar conduce la același oxid mixt $-\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2-$ rezultat din reacție ci denotă o textură moale a pigmentului care în timpul mărunțirii prezintă o rotunjire facilă a colțurilor. De altfel, spectrele RX și IR ale acestui pigment sînt practic identice cu ale celorlalți compuși similari preparați cu adaos oxidic $-\text{M}_2\text{O}_5-$.



Figura 33.-Imaginea de microscopie electronică a pigmentului $\text{NiO.TiO}_2.\text{uV}_2\text{O}_5$; x 10.000.



a x 10.000



b x 20.000

Figura 34.- Microfotografiile pulberii pigmentului $\text{NiO.TiO}_2.\text{uV}_2\text{O}_5$, realizate cu microscopie electronică.

Pulberea pigmentului $\text{NiO.TiO}_2.\text{uV}_2\text{O}_5$ (tabelul 14, pagina 6)

a fost analizată prin metoda cu microsondă electronică la grosime-
mentul 10.000 și 20.000. Microfotografiile particulelor sînt prezen-
tate în figura 34.

Observarea microfotografiilor permite aprecierea clară a
formei rombice a particulelor și distribuție granulometrică în li-
mite înguste pentru acest pigment.

3.3.-SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL NiO.TiO₂.uMO₃

Possibilitatea de diversificare a paletii de culori in sistemul oxidic NiO.TiO₂ prin simplul adaos de 5% al unor oxizi metalici cu grad de oxidare superior reactanților principali, in baza "izomorfismului heterovalent", a impus studiul sintezei și proprietăților fizice ale acestor pigmenți, folosind oxizii metalelor din grupa VI B a sistemului periodic. Pornind de la faptul cunoscut că la metalele tranzitionale puterea oxidantă a stărilor superioare de valență crește in perioada de la stînga spre dreapta și scade in grupă de sus in jos s-a urmărit in acest subcapitol implicatia adaosului din oxizii: Cr₂O₃, CrO₃, MoO₃ și WO₃ asupra proprietăților optice și structurii pigmentilor NiO.TiO₂.uMO₃ piro-sintetizați in intervalul temperaturilor 900-1400°C, cu palier de 3 ore, pentru raporturile molare: 0,25:1; 1:1 și 2:1 și in prezenta clorurii de sodiu folosita in proportie de 3%. Datele experimentale obtinute se pot constitui ca argumente pentru consideratiile teoretice privind dezvoltarea culorii in acești compusi.

Detaliile operatiilor de preparare ale acestor sortimente de pigmenți au fost comune și similare cu cele descrise in capitolul 2.

Ionii de Cr⁶⁺ au fost furnizati in compozitii din adaosul de trioxid de crom și bicromat de sodiu in timpul desfășurării procesului termic, iar ionii Mo⁶⁺ și W⁶⁺ de trioxizii respectivi.

3.3.1.-Caracteristicile de culoare ale pigmentilor NiO.TiO₂.uMO₃ in functie de conditiile sintezei

Informatiile cu privire la caracteristicile de culoare ale pigmentilor NiO.TiO₂.uMO₃ obtinuti prin reactia in stare solida a amestecului intim al pulberilor fine ale reactanților oxidici respectivi, la temperaturile 900-1400°C se desprind din datele tabelor 19-24.

Urmărind valoarea celor trei atribute ale culorii; nuanță, saturație și luminozitate, consemnate in tabele și observind atent efectul adaosului oxidic, in limitele aceluiași raport molar NiO:TiO₂, in functie de temperatură, asupra mărimii și direcției schimbării diferenței de culoare ale pigmentilor preparați, față de valorile

Taboulul 19

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂-WO₃ piramidatizati
la 900°C -paliier 3 ore-

Nr. crt.	Reactantii chimici		Caracteristicile de culoare														
	TiO ₂ molli	NiO molli	WO ₃ 5%	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d , /nm/	P /%	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔG
				X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
1.	1	0,25	Cr ₂ O ₃	26,4	26,7	11,0	0,412	0,417	578,24	65,96	51,67	-40,93	1,33	22,95	46,33	22,99	
2.	1	0,25	CrO ₃	39,0	39,9	17,4	0,405	0,414	577,63	63,85	63,17	-28,73	0,15	27,29	39,63	27,29	
3.	1	0,25	MoO ₃	34,9	34,0	10,8	0,438	0,427	579,88	72,43	58,30	-33,59	5,29	29,25	44,85	29,71	
4.	1	0,25	WO ₃	65,0	70,3	31,1	0,391	0,423	574,67	63,72	83,85	-8,05	-7,97	36,11	37,84	36,48	
5.	1	1	Cr ₂ O ₃	22,2	22,5	7,9	0,422	0,428	578,10	68,75	47,43	-44,46	1,12	22,73	49,95	22,76	
6.	1	1	CrO ₃	25,8	26,3	8,7	0,424	0,433	577,83	72,90	51,28	-40,61	0,69	25,24	47,83	25,25	
7.	1	1	MoO ₃	23,5	22,3	8,3	0,434	0,412	581,28	68,47	47,22	-44,68	6,75	22,04	50,27	23,05	
8.	1	1	WO ₃	47,9	50,0	13,1	0,432	0,451	576,81	78,93	70,71	-21,19	-2,38	37,91	43,50	37,99	
9.	1	2	Cr ₂ O ₃	17,6	18,2	7,4	0,407	0,421	577,10	66,48	42,66	-49,24	-0,39	18,98	52,77	18,99	
10.	1	2	CrO ₃	19,9	20,7	7,9	0,410	0,427	576,83	68,64	45,50	-46,40	-0,94	20,96	50,92	20,98	
11.	1	2	MoO ₃	18,5	18,1	7,5	0,420	0,419	579,91	63,02	42,54	-49,35	3,77	18,73	52,92	19,11	
12.	1	2	WO ₃	36,9	39,0	10,6	0,427	0,451	576,27	7,78	62,45	-29,45	-3,31	33,05	44,39	33,22	

Tabelul 20.

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂-WO₃ pirosintetizați la 1000°C - palier 3 ore-

Nr. crt.	Reactanții chimici		Caracteristicile de culoare														
	TiO ₂ mol	NiO mol	WO ₃ %	Componentele culorii			Coordonatele trieromatie			λ _d , nm/	P, %/o,	L	Δ L	Δ a	Δ b	Δ E	Δ G
				X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
1.	1	0,25	Cr ₂ O ₃	21,3	21,0	8,9	0,416	0,410	579,55	63,04	45,82	-47,07	3,36	19,79	50,33	20,25	
2.	1	0,25	CrO ₃	27,6	27,4	11,0	0,418	0,415	579,16	68,11	52,34	-39,55	3,06	23,59	46,15	23,78	
3.	1	0,25	MoO ₃	34,7	34,5	11,6	0,430	0,427	579,00	70,49	50,74	-33,16	3,17	28,81	44,04	28,98	
4.	1	0,25	WO ₃	55,3	60,6	17,5	0,419	0,451	575,44	76,87	77,85	-14,05	-6,72	40,57	43,46	41,12	
5.	1	1	Cr ₂ O ₃	16,7	16,0	6,6	0,415	0,415	578,81	64,13	40,00	-51,90	2,03	17,62	54,84	17,74	
6.	1	1	CrO ₃	17,1	17,1	6,3	0,422	0,422	578,76	67,70	41,35	-50,55	2,07	19,32	54,15	19,43	
7.	1	1	MoO ₃	23,2	22,5	8,5	0,428	0,415	580,25	67,53	47,43	-44,46	4,86	21,98	49,84	22,51	
8.	1	1	WO ₃	44,9	46,9	13,4	0,427	0,446	575,76	75,90	68,48	-23,42	-2,36	35,74	42,79	35,82	
9.	1	2	Cr ₂ O ₃	12,2	12,5	6,3	0,394	0,403	577,33	56,05	35,36	-56,54	0,39	13,59	58,16	13,59	
10.	1	2	CrO ₃	15,0	15,3	6,4	0,409	0,417	577,79	65,39	39,12	-52,78	0,64	17,08	55,48	17,09	
11.	1	2	MoO ₃	19,7	19,4	8,1	0,415	0,411	579,60	62,36	44,05	-47,85	3,36	19,33	51,72	19,16	
12.	1	2	WO ₃	28,4	29,8	7,9	0,430	0,451	576,58	78,67	54,59	-37,32	-2,13	29,04	47,32	29,11	

Tabolu 21

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor in sistemul NiO-TiO₂-WO₃ piroantimonatati
la 1050°C - palier 3 ore-

Nr. crt.	Reactantii chimici		Caracteristicile de culoare														
	TiO ₂ mol	NiO mol	WO ₃ 5%	Componentele culorii			Coordonatele trimeratice			λ _d , /nm/	P _o , %/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔG
				X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
1.	1	0,25	Cr ₂ O ₃	16,6	16,1	7,6	0,412	0,400	580,61	64,31	40,12	-51,77	4,25	16,26	54,43	16,81	
2.	1	0,25	CrO ₃	24,0	23,4	8,3	0,431	0,420	579,93	69,34	48,37	-43,53	4,47	23,09	49,47	23,52	
3.	1	0,25	MoO ₃	33,7	33,6	10,6	0,433	0,431	578,83	72,21	57,96	-33,93	2,84	29,14	44,82	29,27	
4.	1	0,25	WO ₃	52,5	55,9	14,5	0,428	0,456	575,99	76,91	74,77	-17,13	-5,07	40,40	44,17	40,72	
5.	1	1	Cr ₂ O ₃	14,2	14,2	6,1	0,412	0,412	578,83	62,70	37,70	-54,22	1,97	16,18	56,62	16,30	
6.	1	1	CrO ₃	16,2	16,3	6,2	0,419	0,421	578,48	66,58	40,37	-51,53	1,60	18,56	54,79	18,63	
7.	1	1	MoO ₃	28,1	27,8	7,7	0,442	0,437	577,00	83,81	52,72	-51,53	3,40	27,65	58,58	27,87	
8.	1	1	WO ₃	35,2	35,9	8,0	0,445	0,454	577,80	82,13	59,92	-31,98	0,52	33,43	46,27	33,43	
9.	1	2	Cr ₂ O ₃	11,0	11,1	5,8	0,394	0,398	578,45	54,79	33,32	-58,58	1,39	12,40	59,90	12,47	
10.	1	2	CrO ₃	14,3	14,5	6,2	0,407	0,416	577,75	64,86	38,21	-53,69	0,58	16,53	56,18	16,54	
11.	1	2	MoO ₃	19,8	19,9	7,6	0,419	0,420	578,53	66,52	44,61	-47,29	1,76	20,53	51,58	20,60	
12.	1	2	WO ₃	28,4	29,7	8,1	0,429	0,449	576,22	70,41	54,50	-37,40	2,44	28,74	47,23	28,84	

Taboulul 22

**Caracteristicile de culoare ale pigmentilor in sistemul NiO-TiO₂-WO₃ pirosintetizati
la 1100°C -palier 3 cre-**

Nr. crt.	Reactantii chimici		Caracteristicile de culoare														
	TiO ₂ mol	NiO mol	WO ₃ 5%	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ_{max} /nm	P _o %	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔG
				X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
1.	1	0,25	Cr ₂ O ₃	15,2	14,7	7,4	0,408	0,394	580,84	57,23	38,34	-53,56	4,30	14,79	55,73	15,41	
2.	1	0,25	CrO ₃	20,3	19,8	9,1	0,413	0,402	580,21	60,67	44,50	-47,40	4,15	18,43	51,03	18,89	
3.	1	0,25	MoO ₃	38,0	38,6	14,8	0,416	0,422	578,00	68,35	62,13	-29,77	0,94	28,77	41,41	28,78	
4.	1	0,25	WO ₃	54,00	57,6	17,4	0,419	0,447	575,80	75,65	75,96	-15,94	-5,61	38,99	42,50	39,39	
5.	1	1	Cr ₂ O ₃	13,5	13,4	6,1	0,409	0,406	579,27	60,67	36,61	-55,29	2,42	15,14	57,38	15,34	
6.	1	1	CrO ₃	13,9	13,8	6,0	0,413	0,410	579,22	62,39	37,15	-54,75	2,43	15,83	57,05	16,01	
7.	1	1	MoO ₃	29,4	29,2	8,1	0,441	0,438	578,95	75,45	54,03	-37,86	3,08	28,34	47,39	28,51	
8.	1	1	WO ₃	38,5	39,8	11,6	0,428	0,443	577,20	69,92	63,09	-28,81	-9,81	32,66	43,57	32,68	
9.	1	2	Cr ₂ O ₃	10,3	10,4	5,7	0,390	0,394	578,43	52,70	32,09	-59,80	2,36	11,34	60,92	11,58	
10.	1	2	CrO ₃	12,3	12,5	6,0	0,399	0,406	578,00	60,12	35,35	-56,54	0,89	14,09	58,28	14,12	
11.	1	2	MoO ₃	20,2	20,4	7,5	0,420	0,428	578,29	67,65	45,17	-46,73	1,39	21,17	51,22	21,22	
12.	1	2	WO ₃	25,1	26,2	7,2	0,429	0,448	576,80	77,85	49,70	-40,20	-1,99	22,26	47,75	22,35	

Tabellul 23

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂-WO₃ pirosintetizați la 1200°C -pallier 3 ore-

Nr. crt.	Reactanții chimici		Caracteristicile de culoare														
	TiO ₂ mol/l	NiO mol/l	MO ₃ %	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d /nm/	P _e /%	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔG
				X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
1.	1	0,25	Cr ₂ O ₃	11,7	11,4	6,8	0,391	0,381	580,82	49,35	33,76	-58,14	3,42	11,10	59,82	11,62	
2.	1	0,25	CrO ₃	18,7	18,0	9,2	0,407	0,392	581,54	56,69	42,43	-49,47	5,03	16,24	52,31	17,05	
3.	1	0,25	MoO ₃	34,0	34,6	11,1	0,427	0,434	577,90	73,71	58,82	-33,08	0,75	29,39	44,25	29,40	
4.	1	0,25	WO ₃	47,1	50,5	14,3	0,421	0,451	575,62	77,31	71,06	-20,84	-5,60	37,22	43,02	32,64	
5.	1	1	Cr ₂ O ₃	13,5	13,3	7,5	0,394	0,388	576,10	62,70	36,46	-55,43	2,91	12,74	56,95	13,07	
6.	1	1	CrO ₃	12,5	12,5	8,5	0,373	0,373	579,13	41,90	35,35	-56,54	1,90	9,90	57,43	10,08	
7.	1	1	MoO ₃	29,7	30,4	8,8	0,431	0,441	577,64	76,44	55,14	-36,76	0,20	28,53	46,54	28,54	
8.	1	1	WO ₃	28,5	28,5	9,0	0,432	0,432	578,70	72,12	53,38	-38,51	2,41	26,78	46,97	26,88	
9.	1	2	Cr ₂ O ₃	11,1	11,1	7,5	0,374	0,374	579,32	42,26	33,32	-58,58	1,84	9,38	59,36	9,56	
10.	1	2	CrO ₃	11,0	11,0	8,1	0,365	0,365	579,52	57,24	33,17	-58,73	1,84	8,14	59,32	8,34	
11.	1	2	MoO ₃	24,9	25,7	9,3	0,416	0,429	577,23	70,28	50,69	-41,20	-0,47	24,01	47,69	24,02	
12.	1	2	WO ₃	22,0	22,7	8,5	0,414	0,427	577,23	69,22	47,64	-44,25	-0,36	22,18	49,50	22,18	

Tabelul 24

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂-WO₃ piro sintetizați la 1400°C -palier 3 ore-

Nr. crt.	Reactenții chimici		Caracteristicile de culoare													
	TiO ₂ moli	NiO moli	Componentele culerii			Coordonatele tricromatice			λ _d /nm/	P _o /%/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
			X	Y	Z	X	Y	Y								
1.	1	0,25	10,8	10,1	7,0	0,388	0,362	0,362	584,54	41,99	31,78	-60,12	5,79	8,59	61,00	10,32
2.	1	0,25	15,1	14,6	9,1	0,389	0,376	0,376	581,49	47,30	38,21	-53,69	4,30	12,03	55,19	12,78
3.	1	0,25	27,8	27,7	13,4	0,404	0,402	0,402	579,11	58,26	52,63	-39,27	2,72	22,28	45,23	22,44
4.	1	0,25	39,4	40,8	11,4	0,430	0,445	0,445	577,14	77,38	63,87	-28,02	-1,19	33,53	43,72	33,55
5.	1	1	13,0	12,5	7,7	0,392	0,377	0,377	581,81	48,02	35,35	-56,54	4,41	11,24	57,82	12,07
6.	1	1	15,0	14,3	8,5	0,397	0,378	0,378	582,23	49,92	37,81	-54,08	5,26	12,55	55,77	13,61
7.	1	1	18,6	18,1	7,8	0,418	0,407	0,407	580,24	63,11	42,54	-49,35	4,19	18,31	52,81	18,79
8.	1	1	22,6	22,3	10,3	0,409	0,404	0,404	579,60	60,22	47,22	-44,68	3,36	19,53	48,87	19,82
9.	1	2	9,2	9,2	6,9	0,390	0,394	0,394	578,43	52,70	30,33	-61,87	1,76	7,15	62,00	7,36
10.	1	2	10,1	10,3	7,1	0,367	0,375	0,375	577,80	42,15	32,09	-59,81	0,70	8,75	60,45	8,78
11.	1	2	14,6	15,0	8,6	0,382	0,393	0,393	577,32	46,54	38,73	-53,17	0,16	13,35	54,82	13,35
12.	1	2	18,8	19,1	10,0	0,393	0,399	0,399	578,03	56,33	43,70	-48,19	0,91	16,43	50,93	16,46

etalonului, se constată variații ale conținutului în galben - Δb - și roșu - Δa - cu semnificații precise care-i diferențiază. Teoretic considerentele sînt puțin explicate. Vizual, se grupează în pigmenți cu nuanțe galbene, ocru și ocru închis.

Gruparea Cr_2O_3 , CrO_3 și MoO_3 condiționează nuanțelor ocru ale pigmenților respectivi un efect batocrom cu creșterea raportului dintre $NiO : TiO_2$ și a temperaturii de sinteză, iar gruparea WO_3 accetuează același efect nuanțelor galbene ale pulberilor de pigmenți.

Nuanțele acestor sortimente de pigmenți sînt precizate cantitativ prin valorile lungimilor de undă dominante: 574,67 nm pentru pigmentul 0,25 $NiO \cdot TiO_2 \cdot uWO_3$ (tabelul 19, poziția 4) și 584,54 nm pentru pigmentul 0,25 $NiO \cdot TiO_2 \cdot uCr_2O_3$ (tabelul 24 poziția 1).

Valorile saturației - P_c - și luminozității - L - sînt influențate de aceiași parametrii.

Saturația nuanțelor pigmenților crește între 900-1050°C. Cea mai mare asigurînd-o gruparea MoO_3 și WO_3 la valorile: 83,81 respectiv 82,13% (tabelul 21, pozițiile 7 și 8). Incepînd cu temperatura de 1100°C saturația scade, în general, mai accentuat pentru pigmenții preparați cu adaos din compuși ai cromului. Una dintre cauze s-ar putea datora și diferenței de volatilitate dintre adaosurile oxidice folosite.

Luminozitatea acestui grup de pigmenți scade cu creșterea temperaturii de sinteză și în general, cu creșterea raportului molar $NiO \cdot TiO_2$.

Valorile cele mai mari ale luminozității caracterizează pigmenții preparați cu adaos de WO_3 și MoO_3 la temperaturi cuprinse între 900-1200°C, 83,85 (tabelul 19, poziția 4) exceptînd compușii preparați cu MoO_3 la 1200°C (tabelul 24, pozițiile 7 și 11).

Luminozitatea cea mai scăzută o prezintă pigmenții preparați cu adaos de Cr_2O_3 și CrO_3 , pînă la 31,78 (tabelul 24, poziția 1).

Conținutul în galben cel mai ridicat al pigmenților $NiO \cdot TiO_2 \cdot uWO_3$ îl au cei preparați cu adaos de WO_3 în compozițiile în care raportul $NiO : TiO_2$ este 0,25 : 1 și arse între 900-1050°C, cantitativ 40,57 (tabelul 20, poziția 4, temperatura 1000°C), urmați de cei preparați cu MoO_3 . Compușii obținuți cu adaos de Cr_2O_3 și CrO_3 au conținutul în galben mai mic și scade accentuat pe măsură ce temperatura crește, dar mai moderat cu creșterea raportului dintre $NiO : TiO_2$.

Nuanța galbenă-lălmie este conferită pigmentilor $0,25\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot u\text{WO}_3$ prin proporția mai mare de galben și verde ce-l conțin, ultimul marcat prin valoarea negativă pentru Δa .

Pigmenții preparați cu MoO_3 deși în general au conținutul în galben destul de ridicat ei sînt caracterizați și prin conținut în roșu ridicat, proporția acestora condiționîndu-le nuanța ocru.

Conținutul în roșu (Δa) al acestui grup de pigmenți crește cu creșterea temperaturii, mai pronunțat la cei proveniți din compoziții în care raportul $\text{NiO} : \text{TiO}_2$ este de $0,25 : 1$ și în special cei cu adaos de oxizi ai cromului și molibdenului. Cel mai ridicat conținut în roșu caracterizează compușii oxidici preparați cu MoO_3 la temperatura de 900°C , valori în unități de roșu de $5,29$ și $6,75$ (tabelul 19, pozițiile 3 și 7), după care scade. În schimb, cresc valorile conținutului în roșu al pigmentilor preparați cu oxizi ai cromului cu creșterea temperaturii, ajungînd la $5,79$ și $5,26$ (tabelul 24, pozițiile 1 și 6) pentru pigmenții $0,25 \text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot u\text{Cr}_2\text{O}_3$, respectiv $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot u\text{CrO}_3$, preparați la 1400°C . Este cunoscut că atât ionii Cr^{3+} cît și Cr^{6+} , în condițiile sintezei, își asumă coordinația octaedrică și dezvoltă nuanțe ocru și ocru închis în compușii oxidici formați.

Raportul dintre conținutul în roșu și galben al pigmentilor determină valoarea nuanței acestora. Cu cît raportul $\Delta a/\Delta b$ este mai mare cu atît nuanțele ocru sînt mai închise.

Caracteristicile de culoare cu valori cumulative : diferența totală de culoare ΔE și diferența de cromaticitate ΔC , pentru această serie de pigmenți prezintă variații mici cu creșterea temperaturii, în limitele aceluiași compoziții.

În figura 35 este delimitat spațiul $-g_2-$ al nuanțelor dezvoltate de sistemul oxidic $\text{NiO}-\text{TiO}_2-u\text{MO}_3$ în condițiile de sinteză descrise.

Diferențierea nuanțelor galbene și ocru, rezultat al variației proporției dintre culorile primare: galben-verde, respectiv roșu-albastru este determinată, în primul rînd, de natura adaosului oxidic, care influențează absorbția luminii prin regiospecificitatea impusă de localizarea electronilor și interacțiunea lor, influențată de sarcina ionilor din cea de a doua sferă de coordinare a cromoforului principal Ni^{2+} , coordonat octaedric.

Spațiul acoperit de distribuția nuanțelor în diagrama cromaticității CIE $-g_2-$, propriu pigmentilor din sistemul $\text{NiO}-\text{TiO}_2$, preparați cu adaosuri din oxizii superiori ai metalelor tranzițio-

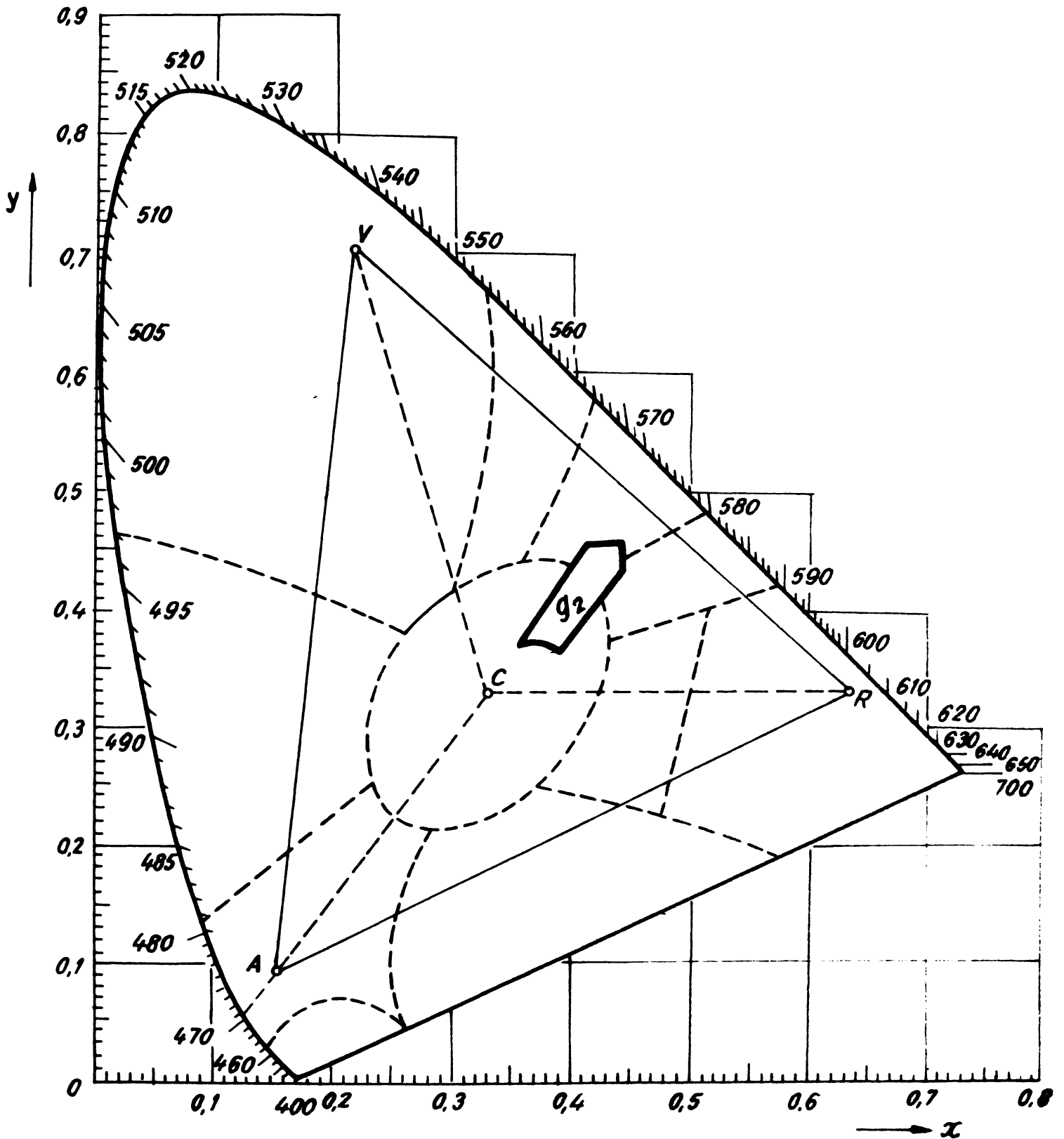


Figura 35.-Distribuția nuanțelor galbene-ocru închise ale pigmentilor $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{UO}_3$ -spațiul g_2 - în diagrama cromaticității CIE.

nale din grupa VI B este mai restrâns decât cel pentru aceiași pigmenți preparați cu oxizi ai elementelor pentavalente. Nuanțele acestora sînt grupate într-un spațiu mai limitat al lungimii de undă și saturației din domeniul galben al spectrului.

Datele experimentale privind caracteristicile de culoare globale ale pigmentilor din sistemul $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uWO}_3$ confirmă ca optimă temperatura de 1000°C pentru pirosinteza compozițiilor, iar adaosul de WO_3 condiționează dezvoltarea culorii galbene cu cele mai mari valori ale: saturației, luminozității și conținutului în galben, în timp ce adaosul oxizilor de crom și molibden le conferă pigmentilor respectivi nuanțe ocru și ocru închise/172/.

3.3.2.. Studiul structurii pigmentilor $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uWO}_3$

Particularitățile cristalochimice, forme și distribuția granulometrică a pulberilor de pigmenți $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uWO}_3$ s-au studiat prin aceleași tehnici comune de lucru.

În figura 36 sînt prezentate liniile de difracție marcate în spectrele RX ale pigmentilor din sistemul $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uWO}_3$ și al pigmentului etalon preparat cu adaos de Sb_2O_3 .

Liniile de difracție din spectrele acestor pigmenți sînt specifice liniilor spectrului RX al oxidului mixt $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$, identic cu spectrul structurii cristaline al ilmenitei. Diferența dintre ele, cu mici excepții, constă în valoarea intensității relative a reflexiilor.

Spectrul RX al compusului preparat cu adaos de CrO_3 , poziția 3, diferă mai pregnant în primul caz prin două linii suplimentare de difracție. Radiațiile difractate de planele reticulare /110/ și /111/, aparțin rutilului nereactionat.

Gradul de cristalinitate al pigmentului cu CrO_3 este mai mic decât al celorlalți. Cel mai mare grad de cristalinitate îl prezintă pigmenții preparați cu Cr_2O_3 și WO_3 .

În pulberile pigmentilor din sistemul $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uWO}_3$ nu s-au identificat liniile de difracție corespunzătoare adaosului oxidic, din spectrul RX.

Metoda de studiu RX, în condițiile determinării, nu permite constatări evidente ale devierii unghiului Bragg, specific celulei elementare a ilmenitei, în funcție de volumul cationului din oxidul

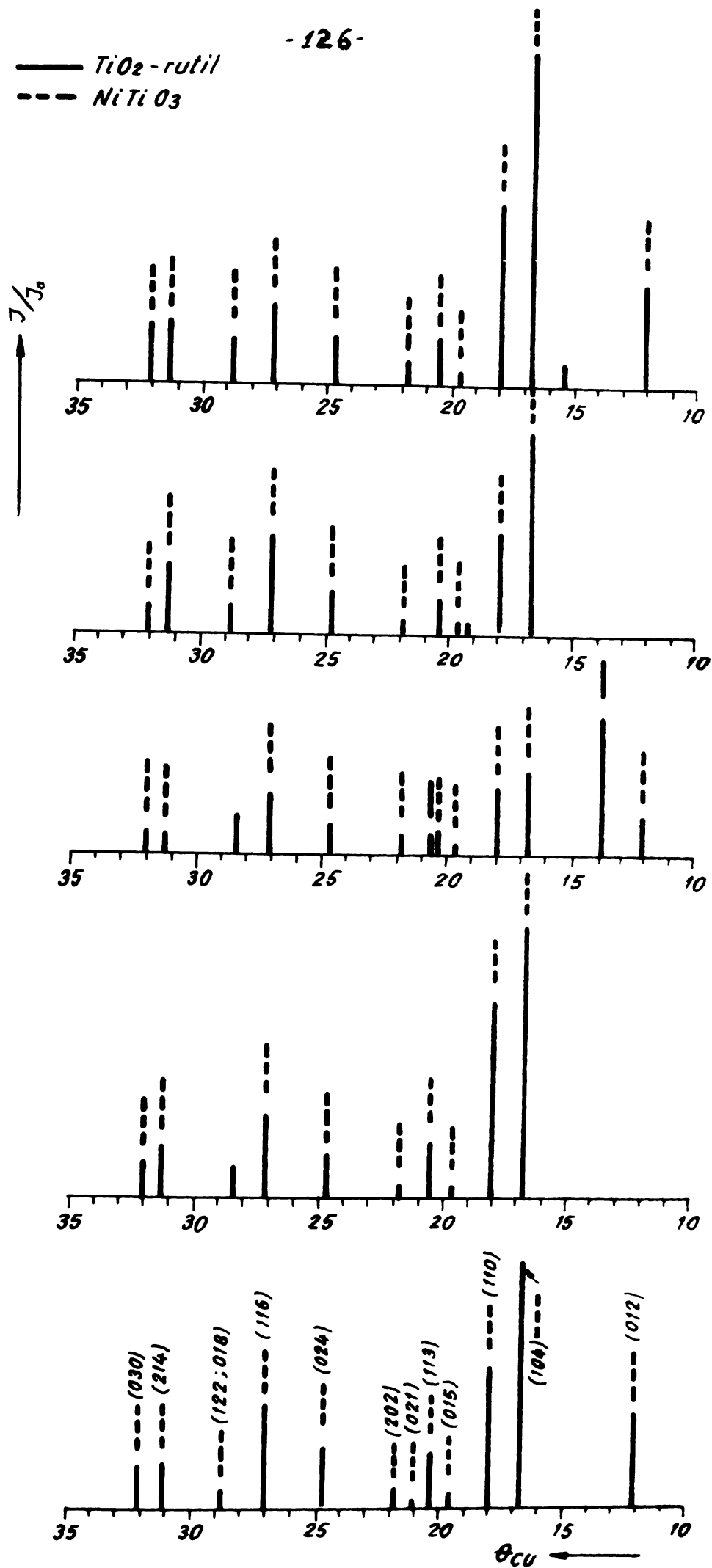


Figura 3c.-Liniiile de difracție din spectrele RX ale pigmentilor $NiO \cdot TiO_2 \cdot xMO_3$, pirosintetizați la $1000^\circ C$, palier 3 ore:
 1. pigmentul etalon, adaos de Sb_2O_3 ; 2. adaos de Cr_2O_3
 3. adaos de CrO_3 ; 4. adaos de K_2O_3 ; 5. adaos de WO_3 .

folosit ca adaos, ar influența parametrii structurali.

Spectrele IR ale aceluiași compoziții de pigmenți, obținuți prin pirosinteza pulberilor la temperaturi de 1000 și 1400°C, prezentate în figura 37, confirmă structura cristalină caracteristică oxidului mixt $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$, identică structurii ilmenitei, specificată prin benzile de absorbție la 560 și 460 cm^{-1} și palierul de la 685 cm^{-1} .

Considerațiile făcute pentru grupa pigmentilor preparați cu adaos de oxizi ai elementelor pentavalente, privind micile deviații ale benzilor de absorbție și palierului, precum și semnificația acestora sînt valabile și pentru aceste sortimente de pigmenți preparați cu adaosuri de oxizi ai metalelor din grupa VI B /172/.

Din spectre se poate observa că atât palierul cât și benzile de absorbție ale pigmentului preparat cu WO_3 sînt deviate spre numere de undă mari, ceea ce se constată vizual prin nuanțele galbene caracterizate printr-un efect hipsocrom mult mai pronunțat decît al celorlalte compoziții, mai cu seamă pigmentul preparat la 1000°C.

Spectrele IR ale compușilor oxidici rezultați la temperatura de 1400°C sînt caracterizate prin intensități mai mici ale benzilor și devierea palierului spre numere de undă mai mici, marcate prin nuanțe mai închise.

Importanța detaliilor evidențiate de spectrele IR ale pigmentilor studiați devine utilă în argumentarea influenței naturii adaosului oxidic și al temperaturii de sinteză asupra caracteristicilor de culoare ale compușilor oxidici obținuți.

Datele oferite prin studiul RX și IR particularizează discret structura pigmentilor din seria $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot u\text{WO}_3$ și permit corelarea cu specificitatea caracteristicilor de culoare. Acestea din urmă sînt influențate în mare măsură de forma, finețea și distribuția granulometrică a particulelor, proprietăți determinate prin microscopie electronică și microsonda electronică, prezentate în figurile 38-40.

În figura 38 este prezentată microfotografia particulelor pigmentului $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot u\text{WO}_3$.

Constatarea ce se desprinde din imagine este că particulele au forma alungită datorită rotunjirii colțurilor și cu suprafețe netede. Se poate aprecia forma rombică a unor particule.

Distribuția granulometrică a particulelor se extinde între 0,9 și 3,3 μ , pentru proporția de 82% și doar 18% peste 3,3 μ .

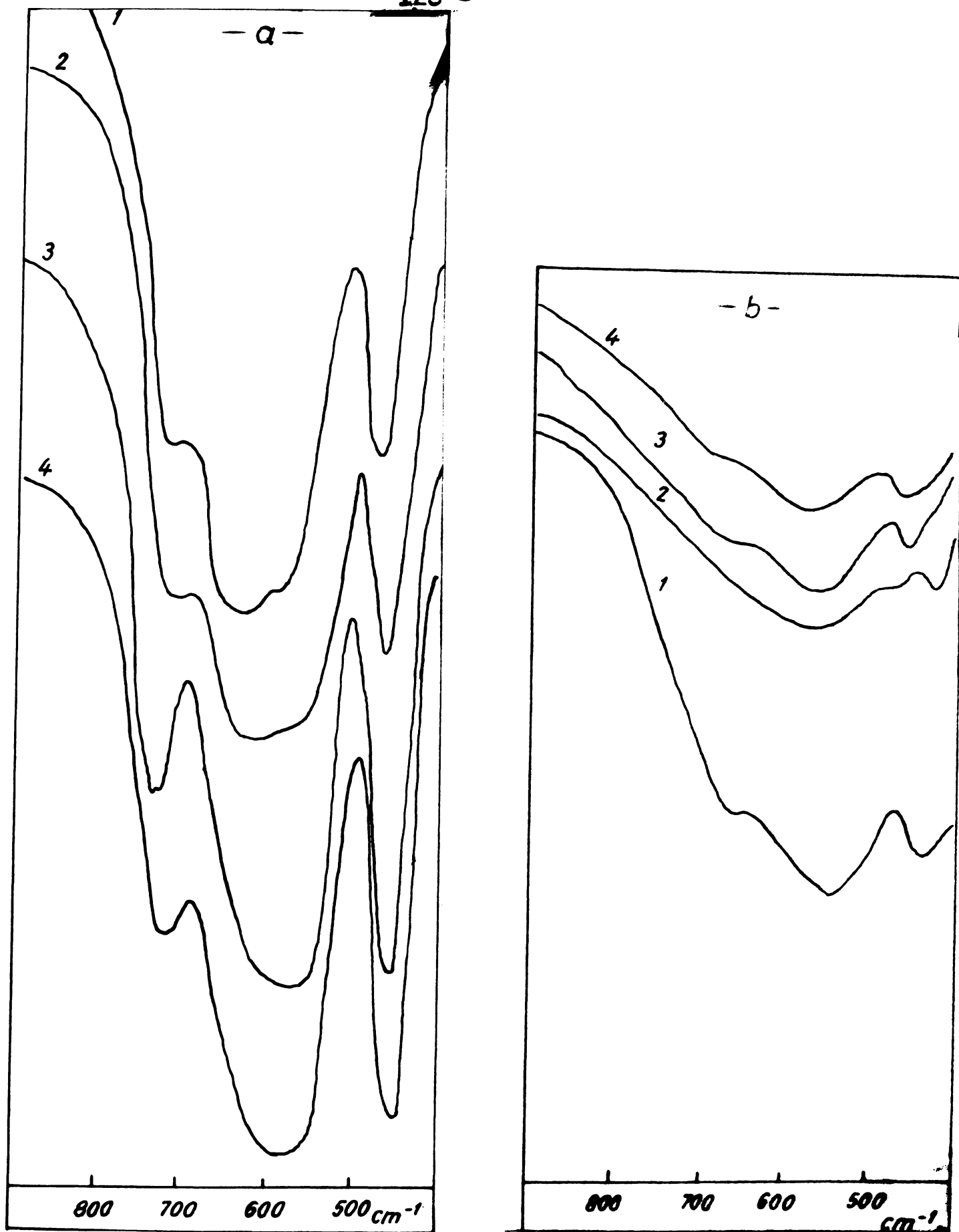


Figura 37.-spectrele IR ale pigmentilor $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uMO}_3$:
a. pirosintetizați la 1000°C , palier 3 ore;
b. pirosintetizați la 1400°C , palier 3 ore;
1. pigmentul $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uCr}_2\text{O}_3$;
2. pigmentul $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uCrO}_3$;
3. pigmentul $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uMoO}_3$;
4. pigmentul $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uWO}_3$.



Figura 38.-Imaginea de microscopie electronică a pigmentului $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot u\text{WO}_3$; x 3.000

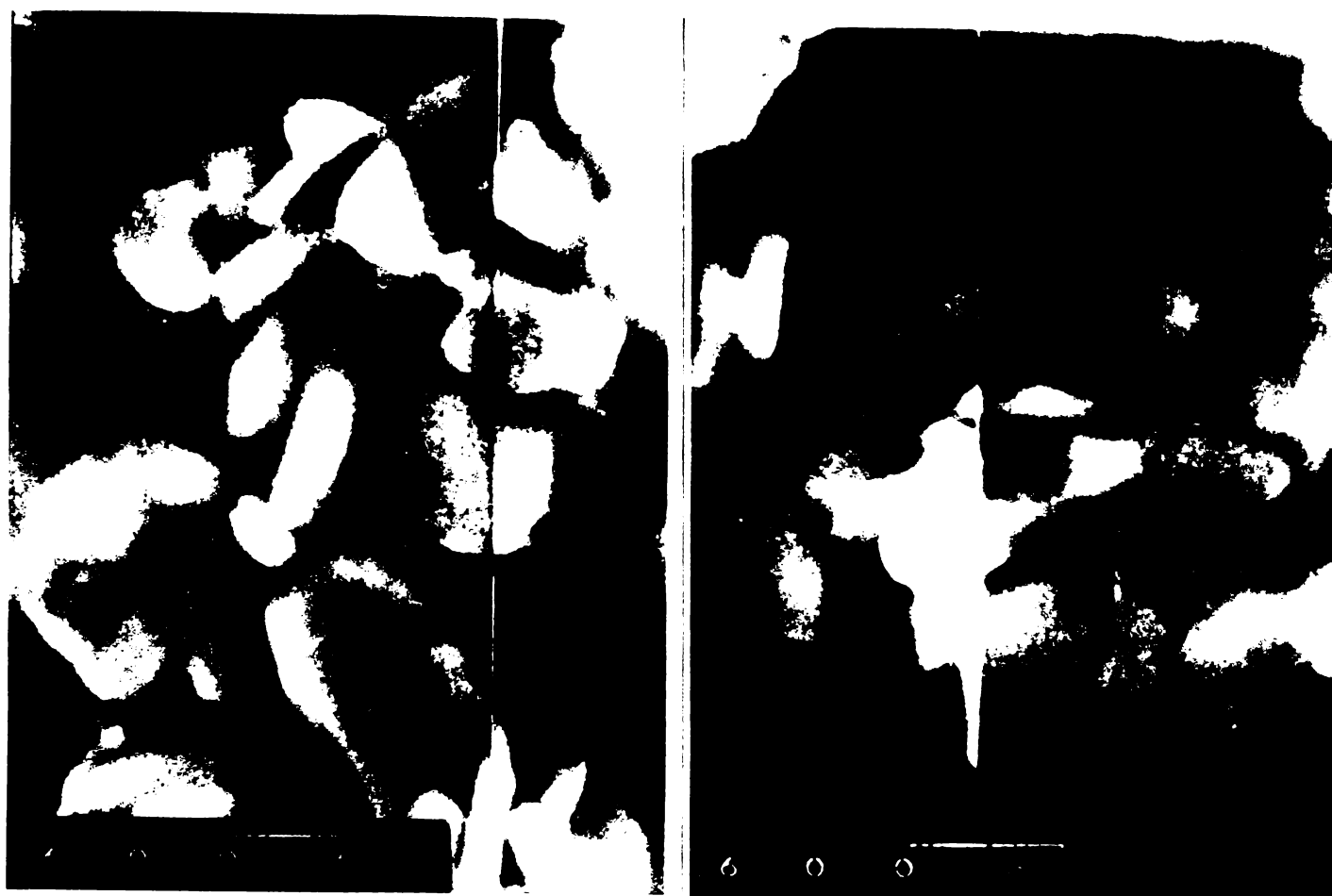


a x 10.000



b x 20.000

Figura 39.-Imaginea pigmentului $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot u\text{Cr}_2\text{O}_3$ realizată cu microsonda electronică



a x 10.000

b x 20.000

Figura 40.-Imaginea pigmentului $\text{NiO.TiO}_2.\text{uMOO}_3$ realizată cu microsonda electronică

În figura 39 sînt ilustrate imaginile particulelor pigmentului $\text{NiO.TiO}_2.\text{uCr}_2\text{O}_3$, iar în figura 40 a pigmentului $\text{NiO.TiO}_2.\text{uMOO}_3$, obținute prin metoda microsondei electronice.

Forma particulelor se apreciază ca rombică cu margini și colțuri rotunjite. O formă mai puțin definită și particule aglomerate prezintă pigmentul preparat cu adaos de MOO_3 .

Finetea pulberilor de pigmenți este practic de același grad de mărime, majoritatea particulelor avînd dimensiunile între 0,9-3,5 μ .

Studiul morfostructural al sortimentelor de pigmenți pe bază de NiO.TiO_2 cu adaosuri oxidice: M_2O_5 sau MO_3 , biosintetizați în condiții similare, demonstrează că în toate cazurile compusul principal rezultat din reacție este oxidul mixt NiO.TiO_2 , cu structura cristalină de tipul ilmenitei.

3.4.-Proprietățile fizice principale ale compuşilor oxidici $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uM}_m\text{O}_n$

Referințele asupra calității pigmentilor nu pot fi complete fără cunoașterea valorii proprietăților fizice specifice acestui grup de produse în funcție de destinație, cum sînt: puterea de acoperire, indicele absorbției de ulei, rezistența la agenții chimici, rezistența termică și la lumină, densitatea, lipsa efectului de migrare în materiale plastice, etc., care întregesc proprietățile principale ale pigmentilor: caracteristicile de culoare, structura cristalină, finețea particulelor, care au fost determinate, interpretate detaliat și corelate cu compoziția și condițiile de sinteză.

În tabelul 25 sînt consemnate valorile proprietăților fizico-chimice ale compuşilor oxidici: $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uM}_2\text{O}_5$ și $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uM}_3\text{O}_7$, pirosintetizați la 1000°C cu palier de 3 ore. Limitele valorilor consemnate se referă la toate compozițiile în care raportul molar dintre $\text{NiO}:\text{TiO}_2$ a fost de: 0,25:1 și 2.

Valoarea datelor experimentale prezentate în tabel arată că pigmentii preparați au putere de acoperire ridicată și indicele absorbției de ulei mic. De asemenea acest grup de pigmenti se distinge prin rezistență termică și chimică foarte ridicată, așa cum se constată din valoarea caracteristicilor de culoare în domeniul termic $800-1400^\circ\text{C}$ (tabelele 8-11, 13-18 și 19-24) și faptul că în acizii minerali și în soluțiile alcaline sînt practic insolubili.

În fritate opacizate cu titan, pigmentii în sistemul $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uM}_m\text{O}_n$ se comportă excelent, colorînd emailul în nuanțe strălucitoare, foarte străgătoare, întrebuintînd doar o cantitate de 1-3% /173,174/.

Caracteristicile de culoare ale plăcuțelor emailate, folosind pigmentii respectivi, sînt consemnate în tabelul 26. Se constată un efect hipsocrom față de nuanțele pigmentilor respectivi.

Colorarea emailurilor, caracterizate printr-o compoziție chimică cu acțiune puternic agresivă la temperatura de 300°C , argumentează indubitabil asupra termorezistenței și rezistenței chimice foarte ridicate ale acestor pigmenti.

Majoritatea sortimentelor dintre acești compuşii oxidici au fost testate în colorarea diferitelor mase plastice: policlorură de vinil, polietilenă, spume poliuretene, produși poliesterici, folosind tehnici preparatorii specifice acestora /89,175/.

Caracteristicile de culoare ale foliilor de P.V.C. colorate cu pigmentii din sistemul $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uM}_m\text{O}_n$ sînt prezentate în tabelul 27.

Tabelul 25

Valorile proprietăților fizice ale pigmentilor $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot x\text{M}_n\text{O}$ pirosintetizați la 1000°C , palier 3 ore.

Nr. crt.	Denumirea caracteristicii fizice	U/M	Valerile caracteristicilor fizice ale pigmentilor					
			$\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot x\text{M}_n\text{O}_5$			$\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot x\text{M}_n\text{O}_3$		
			Raportul molar		Raportul molar		Raportul molar	
			0,25 : 1	1 : 1	2 : 1	0,25 : 1	1 : 1	2 : 1
1.	Substanțe volatile	%	0,25 ⁺ -0,10	0,30 ⁺ -0,10	0,30 ⁺ -0,10	0,35 ⁺ -0,10	0,30 ⁺ -0,10	0,30 ⁺ -0,10
2.	Puterea de acoperire	g/m^2	23 ⁺ -2	26 ⁺ -2	30 ⁺ -3	23 ⁺ -2	26 ⁺ -2	30 ⁺ -3
3.	Indicele absorbției de ulei	$\text{g}/100\text{g}$	25 ⁺ -1	27 ⁺ -1	28 ⁺ -1	25 ⁺ -1	27 ⁺ -1	28 ⁺ -1
4.	pH-ul extractului apos	pH	7,8 ⁺ -0,1	7,6 ⁺ -0,1	7,5 ⁺ -0,1	7,8 ⁺ -0,1	7,6 ⁺ -0,1	7,5 ⁺ -0,1
5.	Greutatea specifică	g/ml	4,17-4,42	4,85-5,54	4,26-5,28	4,04-4,30	4,12-5,23	4,80-5,15
6.	Rezistența la acizi	-	f. bună	f. bună	f. bună	f. bună	f. bună	f. bună
7.	Rezistența la alcalii	-	f. bună	f. bună	f. bună	f. bună	f. bună	f. bună
8.	Rezistența termică	-	f. bună	f. bună	f. bună	f. bună	f. bună	f. bună
9.	Rezistența la lumină	expunere						
10.	Migrarea în pelicule de material plastic	24h în UV	f. bună	f. bună	f. bună	f. bună	f. bună	f. bună
11.	Toxicitate	-	nu migrea- ză	nu migrea- ză	nu migrea- ză	nu migrea- ză	nu migrea- ză	nu migrea- ză
			netoxici	netoxici	netoxici	netoxici	netoxici	netoxici

Taboulul 26

**Caracteristicile de culoare ale pigmentilor din sistemul NiO-TiO₂-uM_nO_n pirosoin-
totisati la 1000°C -palier 3 ore- pe plăcuțe emailate**

Nr. crt.	Reactanții chimici		Caracteristicile de culoare													
	TiO ₂ moli	NiO moli	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d /nm/	Pc, /%/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
			X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1.	1	0,25	-	67,05	72,15	63,20	0,331	0,357	570,54	26,51	84,94	-6,75	-6,85	14,76	17,70	16,27
2.	1	0,25	Sb ₂ O ₃	66,15	72,70	54,80	0,342	0,375	570,66	37,07	85,26	-6,64	-9,83	20,99	24,11	23,18
3.	1	0,25	Sb ₂ O ₃	65,05	71,29	55,68	0,339	0,371	570,45	34,71	84,45	-7,47	-9,34	19,42	22,81	21,55
4.	1	0,25	Bi ₂ O ₃	68,70	75,60	67,25	0,328	0,351	570,15	23,26	85,79	-6,11	-6,30	13,01	15,69	14,45
5.	1	0,25	V ₂ O ₅	57,20	58,70	53,55	0,338	0,346	576,90	23,20	76,62	-15,28	0,08	11,60	19,19	11,61
6.	1	0,25	Nb ₂ O ₅	63,95	70,25	53,60	0,341	0,374	570,52	36,42	83,82	-8,08	-9,59	20,17	23,75	22,33
7.	1	0,25	Ta ₂ O ₅	67,00	72,23	63,28	0,331	0,357	570,28	26,56	84,99	-6,91	-6,10	14,76	17,78	16,38
8.	1	0,25	Cr ₂ O ₃	51,50	53,49	35,00	0,368	0,382	576,44	45,25	73,14	-18,76	-1,40	22,23	29,12	22,28
9.	1	0,25	CrO ₃	57,30	59,90	41,86	0,360	0,377	575,76	41,59	77,40	14,50	-2,39	21,52	26,06	21,65
10.	1	0,25	MoO ₃	49,80	53,40	46,40	0,333	0,357	571,20	27,14	73,08	-18,82	-5,34	12,92	23,45	13,98
11.	1	0,25	WO ₃	65,20	71,50	55,40	0,339	0,372	570,48	35,29	84,56	-7,34	-9,44	19,76	23,10	21,90
12.	1	1	-	61,83	67,45	49,68	0,346	0,377	571,67	38,54	82,13	-9,77	-8,45	21,04	24,69	22,67
13.	1	1	Sb ₂ O ₃	63,15	68,75	51,33	0,345	0,375	571,79	37,72	82,92	-8,98	-8,26	20,75	24,07	22,33
14.	1	1	Sb ₂ O ₃	61,10	66,36	49,68	0,345	0,375	571,91	37,51	81,46	-10,44	-7,78	20,28	24,10	21,72
15.	1	2	-	61,45	67,10	50,88	0,343	0,374	571,23	36,69	81,91	-9,99	-8,55	20,00	23,93	21,75
16.	1	2	Sb ₂ O ₃	61,90	67,70	50,20	0,344	0,377	571,36	38,13	82,28	-9,62	-8,81	20,85	24,58	22,02

Taboulul 27

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor din sistemul NiO-TiO₂-uM₂O₃ pirosein-
totitasați la 1000°C -palier 3 ore- in peliculele P.V.C.

Nr. ort.	Reactanții chimici		Caracteristicile de culoare													
	TiO ₂ moli	M ₂ O ₃ moli 5%	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d /nm/	P _c /%	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
			X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1.	1	0,25	-	53,65	51,90	21,60	0,422	0,408	575,64	75,78	72,04	-19,86	7,76	32,06	38,50	32,98
2.	1	0,25	Sb ₂ O ₃	49,96	55,22	16,72	0,410	0,453	574,23	81,67	74,51	-17,59	-9,14	38,08	42,93	39,16
3.	1	0,25	Sb ₂ O ₅	48,74	53,28	19,35	0,402	0,439	574,48	70,55	72,99	-18,91	-7,65	34,78	40,32	35,61
4.	1	0,25	Bi ₂ O ₃	50,05	53,20	20,90	0,403	0,429	575,75	67,84	72,32	-19,58	-2,12	32,89	38,34	32,96
5.	1	0,25	V ₂ O ₅	29,95	19,08	8,40	0,522	0,332	603,65	68,35	43,68	-48,22	46,85	18,58	69,75	50,40
6.	1	0,25	Nb ₂ O ₅	45,28	47,33	14,82	0,421	0,441	576,69	74,51	68,79	-23,11	-2,01	34,79	41,81	34,84
7.	1	0,25	Ta ₂ O ₅	43,93	46,90	18,70	0,405	0,428	575,54	67,38	68,47	-23,43	-5,48	31,16	38,07	31,63
8.	1	0,25	Cr ₂ O ₃	21,35	22,00	7,88	0,417	0,429	577,32	70,60	46,90	-45,00	0,07	22,28	50,21	22,28
9.	1	0,25	CrO ₃	24,29	24,24	7,40	0,434	0,433	578,80	74,96	49,48	-42,42	1,94	25,17	49,37	25,24
10.	1	0,25	MoO ₃	36,73	36,05	12,50	0,431	0,483	579,61	71,27	60,04	-31,86	5,02	29,09	43,43	29,52
11.	1	0,25	WO ₃	50,03	54,30	18,75	0,406	0,441	574,90	72,06	73,69	-18,21	-6,87	35,90	40,84	36,55
12.	1	1	-	42,35	45,00	10,46	0,433	0,460	576,13	81,56	87,08	-24,82	-3,81	37,12	44,81	37,31
13.	1	1	Sb ₂ O ₃	40,06	44,80	10,79	0,419	0,468	574,00	81,17	66,93	-24,97	-9,40	36,70	45,37	37,88
14.	1	1	Sb ₂ O ₃	34,53	38,81	10,81	0,410	0,461	573,77	78,21	62,30	-29,60	-9,18	32,72	45,07	33,99
15.	1	2	-	34,26	38,88	12,95	0,398	0,452	572,85	73,42	62,35	-29,55	-10,15	30,74	43,83	32,37
16.	1	2	Sb ₂ O ₃	37,40	41,92	13,07	0,401	0,450	573,46	73,45	64,75	-27,15	-9,30	32,02	43,00	33,35

Din comparația acestor valori cu ale pigmentilor respectivi se constată un efect batocrom al nuanțelor foliilor colorate cu pigmentii în care adaosul oxidic a fost M_2O_5 , (tabelul 14) și un efect hipsocrom pentru pigmentii preparați cu adaosul oxidic MO_3 , exceptând compozițiile preparate cu trioxid de molibden, care sînt mai închise, (tabelul 20).

Acest grup de pigmenți prezintă avantajul că nu migrează în masa materialului plastic pe care-l colorează, spre deosebire de majoritatea coloranților organici. În schimb, au putere de colorare mai redusă în comparație cu cei organici, însă fiind mai ieftini, proporția folosită poate fi mărită pînă la 3% din masa materialului plastic, fără să devină neeconomici.

Un alt mare avantaj al acestor pigmenți este faptul că nu prezintă nocivitate, calitate confirmată de către Institutul de medicină și farmacie Cluj-Napoca, laboratorul de toxicologie, prin adresa nr. 917/1962, recomandîndu-se "asimilarea lor în colorarea maselor plastice nefiind nocivi și nedifuzînd niciunul dintre metalele grele în soluțiile de extracție" în care au fost testați conform normelor sanitare în vigoare.

Aportul de informații experimentale oferit de valorile parametrilor de calitate ale pigmentilor din sistemul $NiO \cdot TiO_2 \cdot uM_mO_n$, în complexitatea lor, evaluate prin teste de control, cu bune rezultate: în colorarea emailului, maselor plastice și prepararea de vopsele de acoperire sînt argumente despre proprietățile optice și pigmentare superioare ale acestor compuși oxidici.

3.5.-Mecanismul formării structurii și dezvoltării culorii în pigmentii $NiO \cdot TiO_2 \cdot uM_mO_n$

Caracteristicile iono-structurale ale sistemului $NiO \cdot TiO_2 \cdot uM_mO_n$ stau la baza dezvoltării culorii pigmentilor obținuți în condițiile pirosintezelor menționate în lucrare.

Relația compoziție-structură-culoare constituie o problemă delicată raportată la considerațiile fizicii și chimiei corpului solid.

În literatura de specialitate sînt puține lucrări care abordează această problemă.

Tcheichvili și Weyl /21/ au explicat formarea culorii pigmentilor anorganici preparați prin reacții în stare solidă în lumina

chimiei cristalului la temperaturi înalte.

Tumanov /24/ susține principiul folosirii rețelei cristaline stabile în sinteza pigmentilor ceramici, culoarea rezultând din modificările produse în nivelele electronice ale reactanților.

Feiknecht /150/ pune la baza interpretării teoretice a apariției culorii în compușii anorganici teoria câmpului liganzilor.

Constatările experimentale cu privire la culoarea compușilor solizi sînt explicate satisfăcător de modelul spectrelor de benzi. Efectul de culoare se realizează prin tranziția unui electron din banda de valență în banda de conducție, în limitele potențialului energetic corespunzător spectrului vizibil.

Orice abatere de la structura cristalină ideală a compusului afectează periodicitatea câmpului de potențial al rețelei cu implicații asupra absorbției radiațiilor și ca urmare asupra culorii /176/.

Sistemul oxidic $\text{NiO-TiO}_2\text{-}u\text{M}_m\text{O}_n$ este structurat pe oxizi ai elementelor tranziționale heterovalente cu nivelul d complet: Ti^{4+} , M^{n+} și incomplet: Ni^{2+} . Contribuția acestor ioni la formarea culorii este influențată de felul coordinației și simetria poliedrului rezultat asupra nivelelor lor energetice. Distribuția statistică a ionilor în celula elementară alterează aranjamentul cationilor, lărgind limitele de substituție cu păstrarea raporturilor de coordinare în rețea distorsionînd structura, fără o reorganizare fundamentală a rețelei.

În cazul pigmentilor $\text{NiO.TiO}_2\text{-}u\text{M}_m\text{O}_n$, preparați în condițiile sintezelor, studiile structurii cristaline nu au pus în evidență anioni: TiO_3^{2-} sau TiO_4^{2-} independenți, ceea ce argumentează că produșii de reacție sînt oxizi mici.

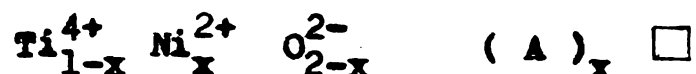
În spectrele RX și IR ale compușilor obținuți s-a identificat compoziția de fază: oxidul mixt $\text{-NiO.TiO}_2\text{-}$ cu singonia romboedrică a ilmenitei și oxizi nereacționați: NiO sau TiO_2 , în funcție de compoziția inițială, în care raportul dintre ei nu a fost echimolar, sau de gradul de transformare determinat de factorii termici ai sintezelor. De asemenea \bar{V}_{Au} au fost identificate, în spectrele RX, liniile de reflexie ale planelor reticulare specifice oxizilor $\text{-M}_m\text{O}_n\text{-}$ folosiți ca adaosuri /164-166/, figurile 22-24.

În concordanță cu regula "izomorfismului heterovalent" compușii oxidici formați au aceeași structură cristalină. În schimb nu au aceleași caracteristici de culoare în cadrul aceluiași grup de pigmenti: $\text{NiO.TiO}_2\text{-}u\text{M}_2\text{O}_5$ sau $\text{NiO.TiO}_2\text{-}u\text{MO}_3$. Faptul marchează rolul cationului din adaosul oxidic, care influențează diferențiat nuanța pigmentilor. respectiv. Cauza rezidă în distorsiunea poliedrului de coordina-

ție pe care o pricinuieste fiecare dintre ei.

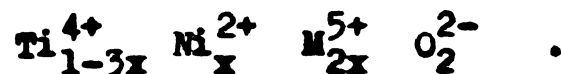
Mecanismul formării structurii acestor pigmenți poate fi justificat prin formare de compuși intermediari nestoechiometrici, când sînt generate vacanțe în cele două subrețele (anionică și cationică).

Pigmenții preparați din reactanții principali NiO și TiO₂, fără adaosuri, prezintă nuanțe pale (tabelul 6, pozițiile 1-3), prin faptul că se formează vacanțe anionice necompensate, câte una de fiecare ion de Ni²⁺, astfel:



În această situație energia formării structurii cristaline este ridicată. Pentru a "alia" NiO cu TiO₂ la temperaturi mai joase s-a necesitat introducerea unui oxid "compensator de sarcină" -M_mO_n- în care M este unul dintre elementele penta sau hexavalente, situație în care defectele electronice apărute la cationi se sting în compoziția pigmentului rezultat /177/, prin compensarea diferenței de sarcini ale ionilor Ni²⁺ cu ale sarcinilor ionilor M⁵⁺ sau M⁶⁺, nepermițînd flotarea gradului de oxidare al nichelului între Ni²⁺ și Ni³⁺ și condiționînd ionilor Ni²⁺ hexacoordinarea, integrîndu-se simetriei octaedrice a ionilor de Ti⁴⁺, formă cristalochimică acceptată și de ionii Mⁿ⁺. Vacanțele celor două subrețele cristaline ale compușilor oxidici disproporționează forțele de legătură și au efect catalitic asupra mediului de reacție, apoi se neutralizează / 52,53 /.

Neutralitatea celulei elementare este asigurată după cum rezultă din formularea:



În aceste condiții compozițiile sintetizate dezvoltă culoarea galbenă cu nuanțe verzui și ocru pînă la ocru închise, consecință a abilității ionilor de Ni²⁺ (d⁸) de-a impune simetria octaedrică ionilor de oxigen, producînd un minim de interacțiune electronică și mărînd energia de stabilizare a ionilor în baza efectului câmpului cristalin /178/.

Goldstein și colaboratorii /161/ susțin că adaosul de Sb₂O₃ sistemului oxidic NiO-TiO₂ schimbă compoziția de fază a produșilor de reacție, rezultînd un amestec de : NiTiO₃, soluție solidă rutilică și Ni₂O₃, în funcție de raportul dintre NiO și Sb₂O₃, influențînd, în special, capacitatea reflexiei totale.

Collonques /179/ explică mecanismul formării structurilor

nestoechiometrice intermediare, în cazul oxizilor metalelor tranziționale bivalente, prin ionizarea oxigenului în starea O^{2-} , care antrenează crearea unei vacanțe cationice. Cele două sarcini pozitive eliberate în cursul acestui proces pot fi captate de poziția vacanței cationice, care funcționează ca un centru încărcat negativ.

În cazul fazei nestoechiometrice intermediare, menționate pentru sistemul $NiO-TiO_2$, oricare din cele două sarcini pozitive se pot fixa pe ionul Ni^{2+} , care trece în Ni^{3+} , conform schemei:

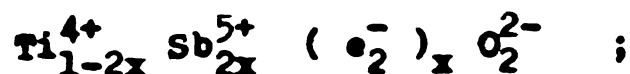


Se cunoaște că ionii Ni^{3+} în coordinație octaedrică și ionii Ni^{2+} tetracoordinați generează în compuși culoarea verde.

Spectrele RX ale pigmentilor preparați și studiați în lucrare nu au pus în evidență compuși ale căror faze să conțină ioni Ni^{3+} .

Influența efectului adaosului oxidic cu rol de compensator al sarcinilor electrice din compozițiile elaborate și cu influență asupra dezvoltării culorii în pigmentii $NiO.TiO_2.nM_nO_n$ rezultă din diferența dintre caracteristicile de culoare ale pigmentilor $NiO.TiO_2.nSb_2O_5$ (tabelul 6, pozițiile 9 și 12), care s-au preparat din aceiași reactanți, luați în aceleași proporții, dar trioxidul de antimoniu s-a adăugat compozițiilor respective în momente diferite ale sintezei. În condiții normale pentru compoziția din poziția 9 și diferite pentru compoziția specificată la poziția 12. La aceasta din urmă Sb_2O_5 s-a adăugat anatasului în prealabil, s-au omogenizat și calcinat, apoi s-au dozat sub formă de pulberi cu proporția de NiO corespunzătoare, iar compoziția s-a supus din nou arderii, la aceiași factori termici, după cum s-a mai menționat. Rezultatul se desprinde din datele tabelului 6. Diferențe evidente apar între nuanțe, saturație și în special în conținutul ridicat în verde ($\Delta a = 11,09$) al compoziției, în care anatasul a fost dopat și ($\Delta a = -6,13$) pentru cazul de preparare normală.

În cazul dopării anatasului mecanismul formării structurii diferă. Compensarea diferențelor de sarcini nu se face, după cum rezultă din formularea:



iar vacanțele anionice din TiO_{2-x} sînt dopate.

În concluzie, datele experimentale obținute, studiate și interpretate pentru explicarea mecanismului formării structurii și dezvoltării culorii în pigmentii $NiO.TiO_2.nM_nO_n$ argumentează asupra influenței particulare pe care o au ionii tri, penta și hexavalenți, simbolizați prin M, din adaosul oxidic, în definitivarea structurii și

precizarea caracteristicilor de culoare ale pigmentilor, foarte probabil, ei ocupând a doua sferă de coordinare a ionilor Ni^{2+} , pe ale căror sarcini electrice trebuie să le compenseze în ionii compuși.

Imperfecțiunile cauzate de efectele nestoechiometriei și microdistorsiunile pricinuite structurii cristaline determină influențe asupra absorbției selective ale radiațiilor din sectorul galben al spectrului, afectând specific atributele culorii și condiționând dezvoltarea nuanțelor galbene, galbene-verzui și ocru, cu lungimi de undă cuprinse între 570,9 și 592,9 nm.

Particularitatea bazată pe criteriul structural al aspectelor de nestoechiometrie ale compuşilor, apărute în condițiile sintezei pigmentilor $NiO \cdot TiO_2 \cdot nM_nO_n$, participă la definitivarea structurii fine a benzilor de absorbție și conferă specificitate caracteristicilor de culoare ale acestora. Sînt considerente care se alătură argumentelor care justifică modelul spectrelor de absorbție în explicarea satisfăcătoare a genezei culorii în compuşii oxidici preparați prin reacții în stare solidă.

CAPITOLUL 4

4.-SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL NiO/MO-TiO₂-uM_nO_n

Sistemul oxidie NiO-TiO₂ prezintă o bază importantă de dezvoltare și diversificare a culorilor în timpul tratamentului termic în funcție de natura și proporția cationului substituent al ionului de nichel.

Ioni de Ni²⁺ pot fi substituiți parțial sau integral în sistem cu ioni de: Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ etc., dezvoltând culori și nuanțe: verzi, galbene, roz, brune și albastre /73,89,180,181,182,183,184,185,186/. Datorită substituției nichelului cu ioni izovalenți, în condiții de sinteză anumite, se obțin compuși oxidici cu structuri cristaline definite sau amestec de faze oxidice /187,188/, generate de interacția componentelor care asigură dezvoltarea nuanțelor cu atribute pigmentare superioare.

4.1.-SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL NiO/ZnO-TiO₂-uSb₂O₅

Posibilitatea de îmbogățire a paletii de nuanțe verzi, pentru pigmentii anorganici o oferă compozițiile în sistemul NiO/ZnO-TiO₂-uSb₂O₅, în care nichelul este substituit cu zincul în proporție anumită/69/.

Navrotsky și Muan /117/ au studiat echilibrul de fază și energiile libere de formare ale compusului Zn_xNi_{1-x}(NiTi)O₄ pentru valorile lui x < 0,5, la temperatura de 1050°C.

Intrucât sistemul dezvoltă interesante nuanțe verzi și proprietăți pigmentare deosebite, studiul variației acestor nuanțe în lipsa și prezența trioxidului de antimoniu în funcție de variația raportului dintre cationii Ni²⁺/Zn²⁺, grupare care se constituie cu caracteristici cromofore /73/, prin "alierea" Ni²⁺(d⁸) cu Zn²⁺(d¹⁰), având configurația [Ar](3d¹⁰4s²), prezintă interes.

Compoziția chimică a materiilor prime folosite este menționată în tabelul 5, iar metoda de preparare a acestor pigmenti a fost cea a pirosintezei amestecului de pulberi al reactanților.

Pigmentii au fost preparați în condițiile de sinteză consemnate în tabelul 28. S-a folosit ca mineralizator NaCl în proporție de 3%.

Tabelul 28

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul NiO/ZnO-TiO₂-Sb₂O₅ piresintetizați la 1000°C, palier 3 ore.

Nr. crt.	Reactanții chimici		Caracteristicile de culoare													
	TiO ₂ moli	NiO:ZnO moli	Sb ₂ O ₅ %	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice		λ _d ° /nm/	P ₀ ° /%/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
				X	Y	Z	X	Y								
1.	1	0,50:0,50	5	32,9	38,5	18,5	0,366	0,428	570,3	34,6	62,00	-29,90	-12,90	25,10	44,10	28,20
2.	1	0,50:0,50	-	38,6	48,3	28,8	0,334	0,418	563,7	51,4	69,50	-22,40	-21,60	23,50	39,00	31,90
3.	1	0,15:0,10	5	42,7	48,6	23,5	0,372	0,423	571,8	60,9	69,71	-28,19	-11,67	28,22	37,75	30,54
4.	1	0,67:1,33	5	41,1	50,0	26,2	0,350	0,426	567,1	57,4	70,71	-21,19	-19,14	26,94	39,26	33,05
5.	1	1,34:0,66	5	23,2	30,2	17,9	0,326	0,424	560,4	51,6	54,95	-36,95	-19,91	15,58	45,90	27,24

In tabel sînt trecute caracteristicile de culoare ale pigmentilor rezultați din compozițiile respective.

Din datele tabelului se desprinde că la temperatura de ardere de 1000°C cu palier de trei ore, valorile caracteristicilor de culoare situează nuanțele pigmentilor în domeniul verde-galben al spectrului vizibil, în tre lungimile de undă 560,4-571,8 nm și se disting prin conținut în verde ridicat (Δa cuprins între -11,67 și -21,60).

Se constată cu evidentă importanță că adăusul în compoziții de Sb₂O₅ face să crească conținutul în galben și să scadă conținutul în verde (compoziția de la poziția 2, comparativ cu cea din poziția 1). De asemenea se observă că raportul dintre NiO:ZnO de 1,34 : 0,66 condiționează dezvoltarea unei nuanțe verzi specifică (λ_d = 560,4 nm, poziția 5).

Aceste constatări alăturate celor desprinse din spectrele RX ale pigmentilor prezentate în figura 41 argumentează asupra mecanismului de formare a structurii cristaline și dezvoltării culorii în compuşii rezultați în condițiile pirosintezei.

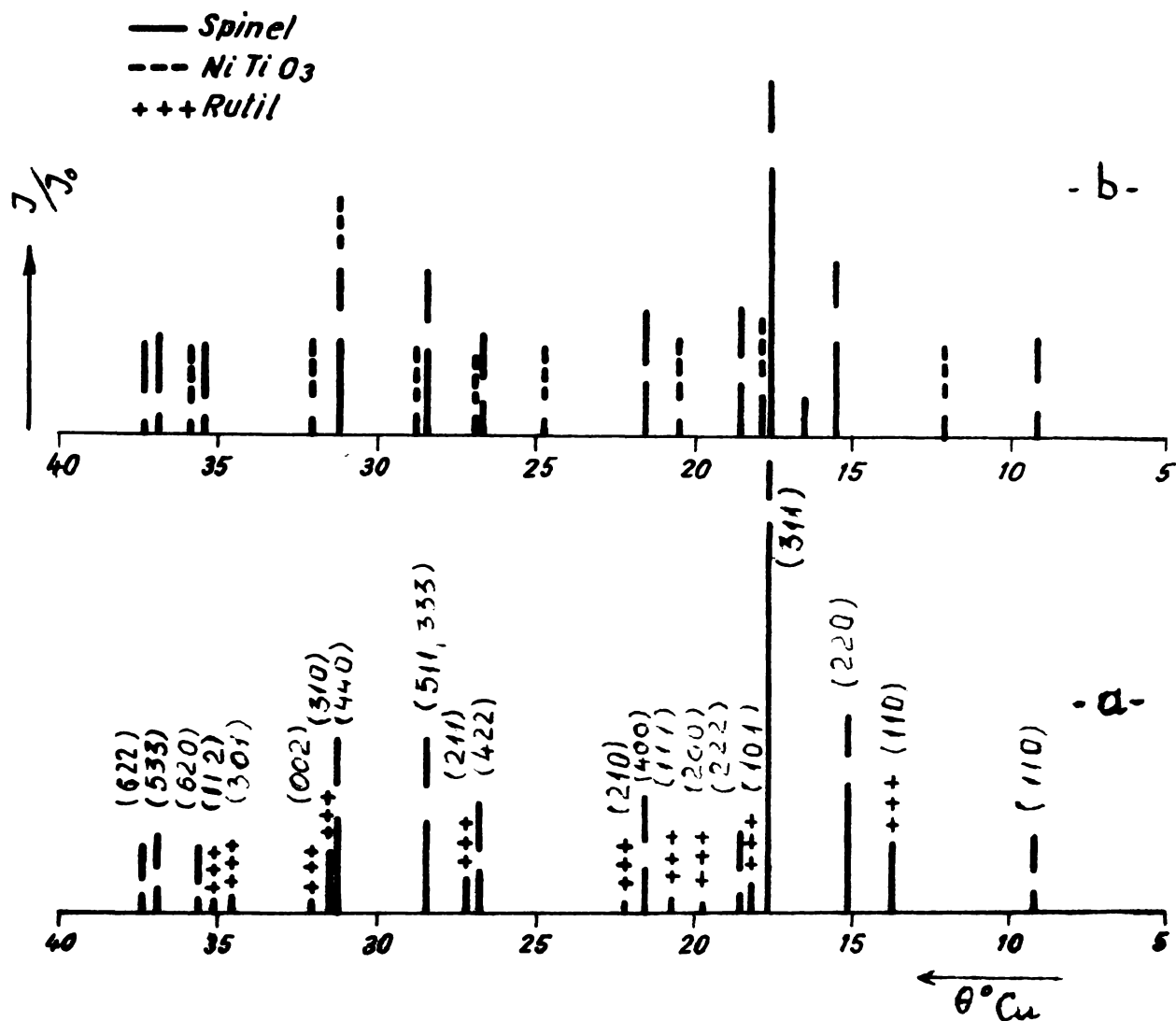


Figura 41.-Liniiile de difracție ale pigmentilor cu:
 a- compoziția $(0,5\text{NiO}.0,5\text{ZnO}).\text{TiO}_2.\text{uSb}_2\text{O}_5$;
 b- compoziția $(1,33\text{NiO}.0,66\text{ZnO}).\text{TiO}_2$.

Diferența dintre valoarea energiilor preferențiale pentru simetria tetraedrică a ionilor Zn^{2+} ($-31,6$ Kcal/at.g.) și pentru simetria octaedrică a ionilor Ni^{2+} ($16,6$ Kcal/at.g.) /178/ condiționează simetria tetraedrică ionilor, inclusiv celor de Ni^{2+} , iar lipsa grupării Sb_2O_5 , compensatoare de sarcină din a doua sferă de coordinație, facilitează mecanismul și prin aceasta dezvoltarea în compozițiile respective de nuanțe verzi.

Preferința ionilor Zn^{2+} pentru pozițiile tetraedrice, a ionilor de Ti^{4+} și Ni^{2+} pentru pozițiile octaedrice conduce de fiecare dată la ipoteza de repartiție verificată de literatură /109/, comparând valorile observate cu cele calculate a raportului F_{400}/F_{422} , factori de

structură a reflexiilor 400 și 422, după metoda preconizată de F. Bertant.

Această ipoteză s-a dovedit exactă pentru toți termenii compoziției care concură la formarea compusului oxidic.

Din figura 41 rezultă compoziția oxidică de fază și intensitățile relative ale reflexiilor proprii celor doi compuși pirosintetizați determinate prin compararea distanțelor interplanare trasate în spectrul RX cu distanțele interplanare ale substanțelor similare din literatură /190/. Compușii NiTiO_3 și ZnNiO_3 sînt izotipi, caracterizați prin structura romboedrică de tip ilmenitic și apar în ambele compoziții ale căror spectre RX sînt prezentate în figura 141-a și 141-b. În schimb, se pun în evidență linii specifice rutilului, figura 141-a și a spinelului $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{TiO}_4$, figura 141-b, în mod exclusiv pentru fiecare. Spectrul din figura 141-b confirmă datele din literatura de specialitate /117/, privind formarea structurii spinel în condițiile compoziției și sintezei menționate /73/ și nu exclude prezența vacanțelor care posedă o tendință netă de a se ordona /100/, iar pe de altă parte facilitează considerabil difuzia cationilor în formarea suprastructurii finale a pigmentilor.

Același mecanism de formare a structurii și geneză a nuanțelor verzi-albăstrui pînă la albastru dezvoltă compozițiile din sistemul $(\text{Ni}, \text{Co}/\text{Zn})\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$ /185/. Ionii de cobalt Co^{2+} acceptă coordinația tetraedrică condiționată de ionii Zn^{2+} generînd culoarea albastră specifică, nuanțată în verde datorită influenței ionilor Ni^{2+} din sistem. În lipsa ionilor de Zn^{2+} și Ni^{2+} , ionii de Co^{2+} în sistemul $\text{CoO}-\text{TiO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$ dezvoltă nuanțe roz-ocru, acceptînd simetria octaedrică impusă de ionii Ti^{4+} și Sb^{5+} .

Pigmenții în sistemul $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$ sînt caracterizați prin proprietăți fizice superioare. Astfel, indicele de absorbție de ulei este cuprins între 19,2-22,0 g/100 g, iar puterea de acoperire 38-43,5 g/m^2 , cu termorezistență ridicată, considerente care-i recomandă pentru întrebuințări în diverse domenii industriale cu efecte pigmentare bune.

În figura 42 este prezentată microfotografia de microscopie electronică a pigmentului obținut din compoziția $(1,34 \text{ NiO}-0,66 \text{ ZnO})\text{TiO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$ (tabelul 2b, poziția 5).

Microfotografia ilustrează că pulberea se compune din particule de forme avînd muchiile și colțurile rotunjite, iar suprafețele netede. Distribuția granulometrică se extinde între particule cu diametrele medii între 0,3 - 3 μ , majoritatea (66%) fiind cuprinsă între 0,3 și 1 μ .

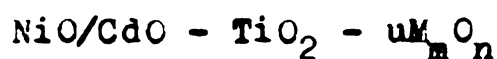


Figura 42.-Microfotografia pulberii de pigment
(1,34NiO.o,66ZnO).TiO₂.uSb₂O₅; x10.000.

Pigmenții preparați din compozițiile sistemului studiat conținând ZnO se folosesc cu succes în colorarea emailului. În frite mai puțin acide nuanțele acestor pigmenți se conservă. Compozițiile cu exces de ZnO formează cu TiO₂ spinelul Zn₂TiO₄, compus care este foarte puțin solubil în topitură silicioasă și rezistă la acțiunea reductoare a mediului gazos /73,173,174/.

În colorarea maselor plastice și prepararea vopselelor de acoperiri metalice acești compuși oxidici se caracterizează prin proprietăți fizico-pigmentare superioare /89/.

4.2.- SINTEZA ȘI STUDIUL PIGMENTILOR ÎN SISTEMUL



Interes teoretic și practic pentru îmbogățirea gamei sortimentale de pigmenți prezintă sistemul oxidic NiO/CdO-TiO₂-uM_mO_n, în care M simbolizează cationii penta și hexavalenți.

Combinatiile cadmiului sub formă de sulfuri și sulfoseleniuri se disting prin culori galbene și roșii vii strălucitoare dar care nu prezintă termestabilitate și nici rezistență la acizi și baze, ceea ce le delimitează domeniul întrebunțurilor.

În scopul îmbunătățirii acestor proprietăți fizice și chimice ale pigmentilor pe bază de cadmiu au fost experimentate soluții pentru protejarea grupărilor cromofore: CdS și CdS.CdSe, obținându-se pigmentii de incluziune /55,58/. Acești compuși prezintă nuanțe galbene roz și violacee și sînt rezistente la mediile chimice agresive și la temperaturi mai ridicate.

Pigmenții în sistemul NiO/CdO.TiO₂.uM_mO_n în care asozierea oxizilor de nichel și cadmiu în masa dioxidului de titan -anatas- cu adaos de Sb₂O₃ /180,187/ și alte adaosuri de oxizi -M_mO_n- /182,183/ au condus, în anumite condiții de sinteză, la diversificarea paletii nuanțelor din acest sistem și îmbogățirea cunoștințelor cu privire la formarea culorii și cunoașterea compoziției oxidice de fază /188/.

În tabelele 29-33 sînt prezentate: compoziția chimică, condițiile de sinteză și caracteristicile de culoare ale pigmentilor preparați, care fac obiectul studiului colorimetric și roentgenostructural al subcapitolului.

Se constată din datele acestor tabele dependența dintre proprietățile optice ale compușilor oxidici preparați la raportul reactanților principali și felul adaosului oxidic folosit.

Compoziția chimică a materiilor prime folosite este redată în tabelul 5. Ca sursă de cadmiu s-a folosit carbonatul de cadmiu de puritate p.a.

Condițiile de preparare au fost identice cu cele descrise în capitolul 2. Excepție s-a făcut pentru compozițiile consemnate la pozițiile 6-le din tabelele 31 și 33, care după o prealabilă ardere la temperatura de 1000°C timp de trei ore, masa calcinată s-a măcinat, omogenizat și apoi s-a recalcinat la 1050°C timp de o oră, urmărindu-se definitivarea formării culorilor respective.

Toate compozițiile au fost preparate cu adaos de 3% clorură de sodiu.

Factorii termici optimi au fost determinați prin analiză termodiferențială /180,182,183/.

Din tabelul 29 se reține faptul că au fost preparate compoziții cu și fără adaos de Sb₂O₃, păstrîndu-se la un mol conținutul de TiO₂ și variînd raportul molar al NiO/CdO la valorile: 1:1, 0,5:0,5;

0,25:0,75; 0,10:0,90; 0,05:0,95 și 0,025:0,975. S-a putut urmări astfel relația compoziție-culoare în cazul alierii unui cation $Ni^{2+}(d^8)$ cu un cation $Cd^{2+}(d^{10})$, cu configurația electronică al elementului $(Kr)4d^{10}5s^2$.

Efectul cooperativ al ionilor Ni^{2+} și Cd^{2+} în compozițiile pirosintetizate asupra nuanței pigmentilor este ilustrat de proporțiile dintre conținutul în roșu - Δ a- respectiv în galben - Δ b- al acestora.

Se constată că scade conținutul în galben și crește conținutul în roșu cu micșorarea raportului NiO/CdO , exceptând compozițiile în care raportul $NiO:TiO_2$ este 1 : 1 (tabelul 29, pozițiile 1,7) în care reacțiile nu s-au desăvârșit, după cum s-a dovedit după recalcinarea lor la $1050^\circ C$ (tabelul 31, pozițiile 6^x, 8^x) și compozițiile cu raportul 0,025:0,975 (tabelul 29, pozițiile 6,12).

Nuanțele generate în limitele sistemului studiat se extind de la verde, galben la roz.

Micșorarea valorii diferenței de energie a culorii și a cromaticității este evidentă când raportul NiO/CdO scade, în schimb crește valoarea luminozității pulberilor acestor pigmenti.

Adăosul de Sb_2O_3 (acesta în timpul sintezei se oxidează la Sb_2O_5) mărește conținutul în galben și are un efect hipsocrom asupra nuanței compuşilor, de asemenea influențează favorabil valoarea diferenței de energie și a cromaticității pigmentilor respectivi.

Diferența dintre valorile proprietăților fizice ale oxizilor și atomilor de nichel și cadmiu (tabelul 2 și 3) arbitreză comportamentul acestora în compoziții din timpul pirosintezei și în final influențează caracteristicile de culoare ale compuşilor oxidici rezultați.

În figura 43 sînt prezentate liniile de difracție specifice pigmentilor din sistemul $NiO/CdO.TiO_2$, fără și cu adăos de Sb_2O_3 .

Din figura rezultă compoziția oxidică a maselor pirosintetizate în care predomină structura cristalină a ilmenitei ilustrată reprezentativ în pigmentul obținut din raportul reactanților 0,5NiO-0,5CdO- TiO_2 - uSb_2O_5 (poziția 5), în care apar compuși oxidici $NiO.TiO_2$ și $CdO.TiO_2$, aproximativ în aceeași proporție, într-un grad de transformare al reactanților aproape 100%.

În schimb în compoziția în care raportul molar dintre reactanți este același, dar fără Sb_2O_3 (poziția 6), nu apar liniile de difracție ale compusului $CdO.TiO_2$ ci ale compusului $Ni_{0,05}Cd_{0,95}TiO_3$ și $NiO.TiO_3$ cu resturi de TiO_2 nereacționat.

De asemenea compusul rezultat din arderea amestecului de

Tabelul 29

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul (Ni/Cd)O-TiO₂-u Sb₂O₃ pirooxidizați la 1000°C - palier 3 ore-

Nr. crt	Reactanții chimici				Caracteristicile de culoare													
	TiO ₂ molii	NiO molii	CdO molii	Sb ₂ O ₃ %	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d /nm/	P _c /%	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔO
	1	2	3	4	X	Y	Z	X	Y	Z	10	11	12	13	14	15	16	17
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		10	11	12	13	14	15	16	17
1.	1	1	1	-	57,42	59,56	56,21	0,329	0,350	0,350	571,15	20,45	62,90	-29,00	-2,97	9,31	45,66	9,77
2.	1	0,5	0,5	-	46,80	49,20	28,05	0,377	0,377	0,377	575,84	52,64	70,14	-21,76	-2,75	24,80	33,10	24,95
3.	1	0,25	0,75	-	53,01	53,90	59,00	0,363	0,370	0,370	578,06	58,00	73,42	-18,48	1,30	19,31	26,76	19,35
4.	1	0,10	0,90	-	64,28	62,41	56,96	0,350	0,340	0,340	584,42	22,49	78,99	-12,91	7,91	11,96	19,29	14,34
5.	1	0,05	0,95	-	70,60	66,00	63,30	0,350	0,350	0,350	590,92	18,75	81,20	-10,70	13,70	9,90	20,00	17,00
6.	1	0,025	0,975	-	74,70	75,00	68,40	0,340	0,349	0,349	576,92	24,95	86,60	-5,30	3,20	12,90	14,30	13,28
7.	1	1	1	5	26,10	31,20	20,00	0,340	0,404	0,404	566,37	47,67	55,86	-36,04	-13,44	17,28	42,17	21,89
8.	1	0,50	0,50	5	47,92	51,60	26,30	0,381	0,410	0,410	574,60	57,97	71,83	-20,07	-5,73	27,98	34,91	28,56
9.	1	0,25	0,75	5	51,32	52,50	33,24	0,373	0,391	0,391	577,55	42,71	74,89	-17,01	-4,18	23,33	29,17	23,70
10.	1	0,10	0,90	5	62,50	63,00	56,68	0,340	0,346	0,346	578,80	24,29	79,37	-12,52	2,02	12,62	17,90	12,79
11.	1	0,05	0,95	5	72,30	68,20	67,00	0,340	0,320	0,320	600,35	10,89	82,60	-9,30	12,30	9,00	17,80	15,24
12.	1	0,025	0,975	5	79,80	79,40	77,00	0,340	0,340	0,340	580,90	20,45	89,10	-2,80	4,60	10,30	11,62	11,28

30
Tabelul

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor in sistemul (Ni/Cd)O-TiO₂-mM₂O₅ piro sintetizati la 1000°C - palier 3 ore-

Nr. prte	Reactanții chimici			Caracteristicile de culoare														
	TiO ₂	NiO	CdO	M ₂ O ₅	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d /nm/	P ₀ /%/	L	Δ L	Δ a	Δ b	Δ B	Δ C
	moll	moll	moll	5%	X	Y	Z	x	y	z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1.	1	0,50	0,50	-	46,80	49,20	28,05	0,377	0,397	575,84	52,64	70,14	-21,76	-2,75	24,80	33,10	24,95	
2.	1	0,50	0,50	V ₂ O ₅	31,70	31,90	18,05	0,388	0,391	578,66	19,70	56,48	-35,42	2,24	19,99	40,74	20,12	
3.	1	0,50	0,50	Sb ₂ O ₃	47,92	51,60	26,30	0,381	0,410	574,60	57,97	71,83	-20,07	-5,73	27,98	34,91	28,56	
4.	1	0,50	0,50	Ta ₂ O ₅	44,96	47,60	20,50	0,398	0,421	575,86	61,40	68,99	-22,91	-3,52	30,08	37,93	30,29	
5.	1	0,50	0,50	Bi ₂ O ₃	41,80	45,50	21,12	0,386	0,420	574,02	61,65	67,45	-24,45	-6,53	28,06	37,73	28,81	
6.	1	0,25	0,75	-	53,01	53,90	39,00	0,363	0,370	578,06	38,00	73,42	-18,48	1,30	19,31	26,76	10,35	
7.	1	0,25	0,75	V ₂ O ₅	40,10	39,95	24,75	0,383	0,381	579,42	46,87	63,21	-28,69	3,53	20,44	35,40	20,74	
8.	1	0,25	0,75	Sb ₂ O ₃	51,32	52,50	35,24	0,373	0,391	577,55	42,71	74,89	-17,01	-4,18	23,33	29,17	23,70	
9.	1	0,25	0,75	Ta ₂ O ₅	47,90	49,20	30,50	0,375	0,386	577,61	48,46	70,14	-21,76	0,04	22,73	31,46	22,73	
10.	1	0,25	0,75	Bi ₂ O ₃	56,60	61,70	40,00	0,362	0,387	574,13	47,31	78,55	-13,35	-5,67	24,20	28,22	24,86	
11.	1	0,10	0,90	-	64,23	62,41	56,96	0,350	0,340	584,42	22,49	78,99	-12,91	7,91	11,96	19,29	14,34	
12.	1	0,10	0,90	V ₂ O ₅	41,78	41,20	25,00	0,387	0,382	580,07	48,96	64,19	-27,71	4,76	21,25	35,24	21,77	
13.	1	0,10	0,90	Sb ₂ O ₃	62,50	63,00	56,68	0,343	0,346	578,80	24,29	79,37	-12,53	2,55	12,64	17,98	12,89	
14.	1	0,10	0,90	Ta ₂ O ₅	57,10	55,91	53,03	0,344	0,337	584,40	19,70	74,77	-17,13	6,36	9,71	20,69	11,60	
15.	1	0,10	0,90	Bi ₂ O ₃	50,85	55,30	31,40	0,370	0,402	573,64	52,97	74,36	-17,54	-7,18	26,43	32,58	27,39	

Tabelul 31

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul (Ni/Cd)O-TiO₂-WM₂O₅ piro-sintetizați la 1000°C -palier 3 ore

Nr. crt.	Reactanții chimici		Caracteristicile de culoare														
	TiO ₂ molli	NiO molli	CdO molli	M ₂ O ₅ 5%	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice		d, /nm/	Pc, %/	L	L	a	b	E	C
					X	Y	Z	x	y								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1.	1	1	1	-	37,42	39,56	36,21	0,329	0,350	571,15	20,45	62,90	-29,00	-2,97	9,31	30,60	9,77
2.	1	1	1	V ₂ O ₅	20,38	23,60	18,30	0,327	0,379	564,43	35,46	48,58	-43,32	-9,23	11,08	45,66	14,42
3.	1	1	1	Sb ₂ O ₅	26,10	31,20	20,00	0,340	0,404	566,37	47,67	55,86	-36,04	-13,44	17,28	42,17	21,89
4.	1	1	1	Te ₂ O ₅	34,52	35,20	34,20	0,330	0,343	574,34	19,80	59,92	-31,98	-1,12	7,51	32,87	7,59
5.	1	1	1	Bi ₂ O ₅	35,50	39,00	26,55	0,350	0,389	571,64	43,26	61,85	-30,05	-7,93	18,06	35,93	19,73
6.	1	1	1	-	26,98	30,70	22,40	0,337	0,383	567,80	39,38	55,41	-36,49	-9,15	14,22	40,22	16,91
7.	1	1	1	V ₂ O ₅	7,83	9,70	7,50	0,313	0,388	556,19	35,82	31,14	-60,76	-8,73	6,93	61,77	11,14
8.	1	1	1	Sb ₂ O ₅	17,20	22,45	13,40	0,324	0,423	559,89	51,20	47,39	-44,52	-17,22	15,80	50,28	23,37
9.	1	1	1	Te ₂ O ₅	31,60	35,20	28,05	0,333	0,371	568,22	33,49	59,33	-32,37	-7,86	12,91	35,91	15,11
10.	1	1	1	Bi ₂ O ₅	29,20	32,80	22,38	0,346	0,389	569,90	43,37	57,27	-34,63	-8,32	16,33	39,18	18,33

*Pigmenții recalcinați la 1050°C -palier 6 ore

Tabulul 32

Caracteristicile de culcare ale pigmentilor in sistemul (Ni/Cd)O-TiO₂-uMO₃ pirointetizati la 1000°C -palier 3 ore-

r.	Reactantii chimici		Caracteristicile de culoare															
	TiO ₂ molii	NiO molii	CdO molii	MO ₃	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d /nm/	P ₀ /%/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
					X	Y	Z	x	y	z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1.	1	0,5	0,5	-	46,80	49,20	28,05	0,377	0,397	575,84	52,64	70,14	-21,76	-2,75	24,80	33,10	24,95	
2.	1	0,5	0,5	CrO ₃	22,26	23,90	24,40	0,315	0,339	563,38	14,08	48,89	-43,01	-3,38	4,04	43,33	5,27	
3.	1	0,5	0,5	MoO ₃	37,09	38,95	17,50	0,405	0,426	576,33	67,65	62,41	-29,49	-1,24	26,47	39,69	26,56	
4.	1	0,5	0,5	WO ₃	44,80	47,23	38,08	0,344	0,363	574,53	30,21	68,72	-23,18	-2,80	14,67	27,57	14,93	
5.	1	0,25	0,75	-	53,01	53,90	39,00	0,363	0,370	578,06	38,00	73,42	-18,48	1,30	19,31	26,76	19,35	
6.	1	0,25	0,75	CrO ₃	37,70	39,50	28,30	0,357	0,375	574,23	37,05	62,85	-29,05	-2,01	16,71	33,57	16,83	
7.	1	0,25	0,75	MoO ₃	47,75	48,40	31,50	0,374	0,379	578,63	45,87	69,57	-22,33	1,69	21,26	30,88	21,33	
8.	1	0,25	0,75	WO ₃	52,60	53,50	34,90	0,373	0,382	577,59	44,88	73,14	-18,76	1,26	22,32	29,18	22,36	
9.	1	0,10	0,90	-	64,28	62,41	56,96	0,350	0,340	584,42	22,49	78,99	-12,91	7,91	11,96	19,29	14,37	
10.	1	0,10	0,90	CrO ₃	28,51	30,95	19,34	0,362	0,391	572,44	44,24	55,63	-36,27	-4,98	17,74	40,68	18,43	
11.	1	0,10	0,90	MoO ₃	55,95	52,95	45,04	0,363	0,344	586,17	27,54	72,77	-19,13	10,80	13,65	25,87	17,41	
12.	1	0,10	0,90	WO ₃	58,50	56,18	49,80	0,342	0,303	585,38	24,51	74,95	-16,95	9,05	12,41	22,87	15,36	

Tabelul 33

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul (Ni/Cd)O-TiO₂-WO₃ piro-sintetizați la 1000°C -palier 3 ore-

Nr. crt.	Reactanții chimici										Caracteristicile de culoare							
	TiO ₂ moli	NiO moli	CdO moli	WO ₃ 5%	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d /nm/	P _c /%/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
					X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1.	1	1	1	-	37,42	39,56	36,21	0,329	0,350	571,15	20,45	62,90	-29,00	-2,97	9,31	30,60	9,77	
2.	1	1	1	CrO ₃	21,50	25,50	15,90	0,342	0,405	566,66	48,63	50,50	-41,40	-11,47	16,09	45,88	19,76	
3.	1	1	1	Cr ₂ O ₃	22,15	25,70	16,35	0,345	0,400	568,12	47,46	50,70	-41,20	-9,83	15,77	45,20	18,58	
4.	1	1	1	MoO ₃	22,78	24,00	21,96	0,331	0,349	572,86	23,12	48,99	-42,91	-1,83	7,12	43,54	7,36	
5.	1	1	1	WO ₃	28,36	31,25	22,75	0,344	0,379	570,86	39,36	55,90	-36,00	-6,38	14,41	39,30	15,76	
6.	1	1	1	-	26,98	30,70	22,40	0,337	0,383	567,80	39,38	55,41	-36,49	-9,15	14,22	40,22	16,91	
7.	1	1	1	CrO ₃	14,51	18,35	10,82	0,332	0,420	562,60	51,74	42,84	-49,06	-13,60	14,41	52,92	19,82	
8.	1	1	1	Cr ₂ O ₃	15,31	19,75	10,70	0,335	0,432	562,55	55,81	44,44	-47,46	-15,33	16,24	52,46	22,37	
9.	1	1	1	MoO ₃	15,25	18,55	13,15	0,325	0,395	561,75	41,33	43,07	-48,83	-11,27	11,45	51,41	16,07	
10.	1	1	1	WO ₃	21,08	25,25	16,50	0,336	0,402	565,10	36,63	50,25	-41,65	-12,16	15,11	45,94	19,39	

X Pigmenți recalcinați la 1050°C -palier 0 ore-

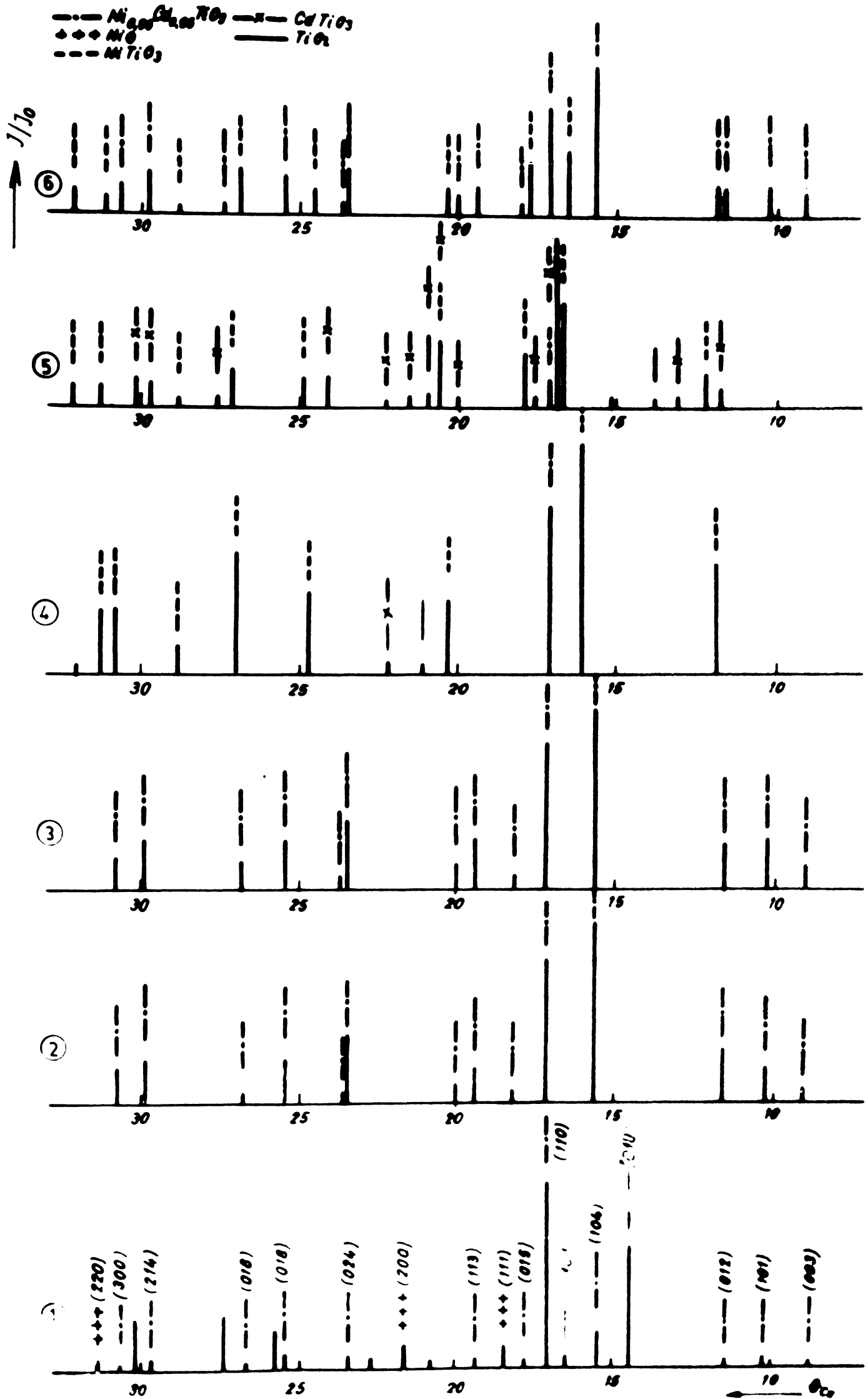


Figura 43.-Liniile de difracție ale pigmentilor:

1. NiO.CdO.TiO₂;
2. 0,05NiO.0,95CdO.TiO₂;
3. 0,1NiO.0,9CdO.TiO₂;
4. 0,25NiO.0,75CdO.TiO₂;
5. 0,5NiO.0,5CdO.TiO₂.uSb₂O₃;
6. 0,5NiO.0,5CdO.TiO₂.

pulberi la 1000°C, timp de 3 ore, în care raportul reactanților NiO:CdO:TiO₂ a fost de 1:1:1 are compoziția oxidică: NiO_{0,05}Cd_{0,95}·TiO₃, NiO și TiO₂ -rutil-. Nu s-a format compusul comun acestor sisteme, adică NiO.TiO₂ și nici spinelul (NiCd)TiO₄, motiv pentru care nici culoarea nu s-a dezvoltat, fiind necesară o temperatură de ardere mai ridicată pentru compozițiile cu acest raport molar între NiO:CdO, inclusiv pentru compozițiile cu adaosuri oxidice M_mO_n (tabelul 31, 33).

Pentru evaluarea influenței adaosurilor de oxizi -M_mO_n- 5%, asupra caracteristicilor de culoare ale pigmentilor obținuți în regim izotermic (1000°C, palier 3 ore) s-au folosit aceiași reactanți principali NiO, CdO și TiO₂ în raporturi molare de: 0,5:0,5:1; 0,25:0,75:1; 0,10:0,90:1; respectiv 1:1:1.

Valorile experimentale sînt redate în tabelele 30-31, pentru compozițiile în sistemul oxidic NiO/CdO-TiO₂-uM₂O₅ și în tabelele 32-33, pentru compozițiile în sistemul NiO/CdO-TiO₂-uMO₃.

Studiul comparativ al acestor compuși oxidici argumentează diferențele cromatice dintre sortimentele de pigmenți aparținînd aceluiași sistem oxidic de bază, dar cu adaosuri oxidice diferite pentru aceleași raporturi molare dintre principalii reactanți.

Compozițiile arse la 1000°C, avînd raportul molar 1:1:1 al principalilor reactanți, dar fără adaos oxidic, nu s-au colorat. Recalcinate la 1050°C timp de o oră au dezvoltat culoarea verde (tabelul 31 și 33, poziția 6). Celelalte compoziții cu adaosuri de V₂O₅ și MO₃ și-au dezvoltat nuanțele în domeniul galben-verzui și verde al spectrului, între 556,19 nm și 569,90 nm.

Compozițiile în care raportul molar a fost 0,5:0,5:1, cu adaos de pentoxizi (tabelul 30) au generat nuanțe: bej-portocaliu (V₂O₅), galben-lămie (Sb₂O₅, Ta₂O₅ și Bi₂O₅), iar fără adaos nuanță galbenă închis-ocru.

Compozițiile cu raportul molar 0,25:0,75:1 (tabelul 30, po-

zițiile 6-10) au generat în ordine nuanțele: ocru deschis, ocru închis și galbene.

Proporția reactanților principali în raport molar de 0,10:0,90:1 (tabelul 30, pozițiile 11-15) au dezvoltat în funcție de natura adaosului nuanțele: roz-portocalii, bej, galben-rozacee și roz.

Raportul molar de 0,5:0,5 dintre NiO:CdO asigură val. rile cele mai mari pentru: conținutul în galben, energia culorii și cromaticitate.

Adaosul compensatorului de sarcină scade luminozitatea pigmentilor, cu excepția adaosului de Sb_2O_5 .

Nuanțele pigmentilor cu adaosuri de trioxizi ai metalelor hexavalente, pentru aceleași rapoarte molare ale oxidilor: NiO:CdO:TiO₂ au valori apropiate în spectru pentru sectoarele verde-gălbui și roz-portocaliu între limitele 563,38-586,17 nm.

Pentru ilustrarea locului delimitat în diagrama cromaticității de pigmentii cei mai reprezentativi ai sistemului studiat fixăm sortimentele: NiO/CdO.TiO₂.uM₂O₅ în figura 44.

Se poate estima din distribuția nuanțelor în diagrama cromaticității posibilitatea îmbogățirii paletelor de nuanțe în sistemul NiO/CdO.TiO₂.uM_nO_n prin variația controlată a parametrilor principali de sinteză: proporția dintre NiO și CdO, felul adaosului oxidic și factorii termici ai sintezelor.

Detaliile de structură privind pigmentii în sistemul NiO/CdO.TiO₂.uM_nO_n, pirosintetizați la 1000°C, sînt puse în evidență de porțiunea spectrelor IR, prezentate în figura 45, ale compozițiilor NiO/CdO.TiO₂.uMO₃, astfel:

- a.-spectrul IR al pigmentului NiO/CdO.TiO₂;
- b.-spectrul IR al pigmentului NiO/CdO.TiO₂.uCrO₃;
- c.-spectrul IR al pigmentului NiO/CdO.TiO₂.uMoO₃;
- d.-spectrul IR al pigmentului NiO/CdO.TiO₂.uWCO₃.

Pentru fiecare din aceste sisteme raportul molar dintre NiO și CdO variază. Ele se identifică în spectre conform legendei:

- - - - - pentru raportul 1:1;
- ...-...-...-...- pentru raportul 1:1 - compoziție recalcinată la 1050°C;
- . . . - . . . - pentru raportul 0,5:0,5;
- _____ pentru raportul 0,25:0,75;
- _____ pentru raportul 0,1:0,9.

Dioxidul de titan participă în fiecare compoziție cu un molgram, iar adaosul oxidic cu 5 %.

În principal se constată aceeași alură a spectrelor IR ale

acestor pigmenti, specifică structurii ilmenitei.

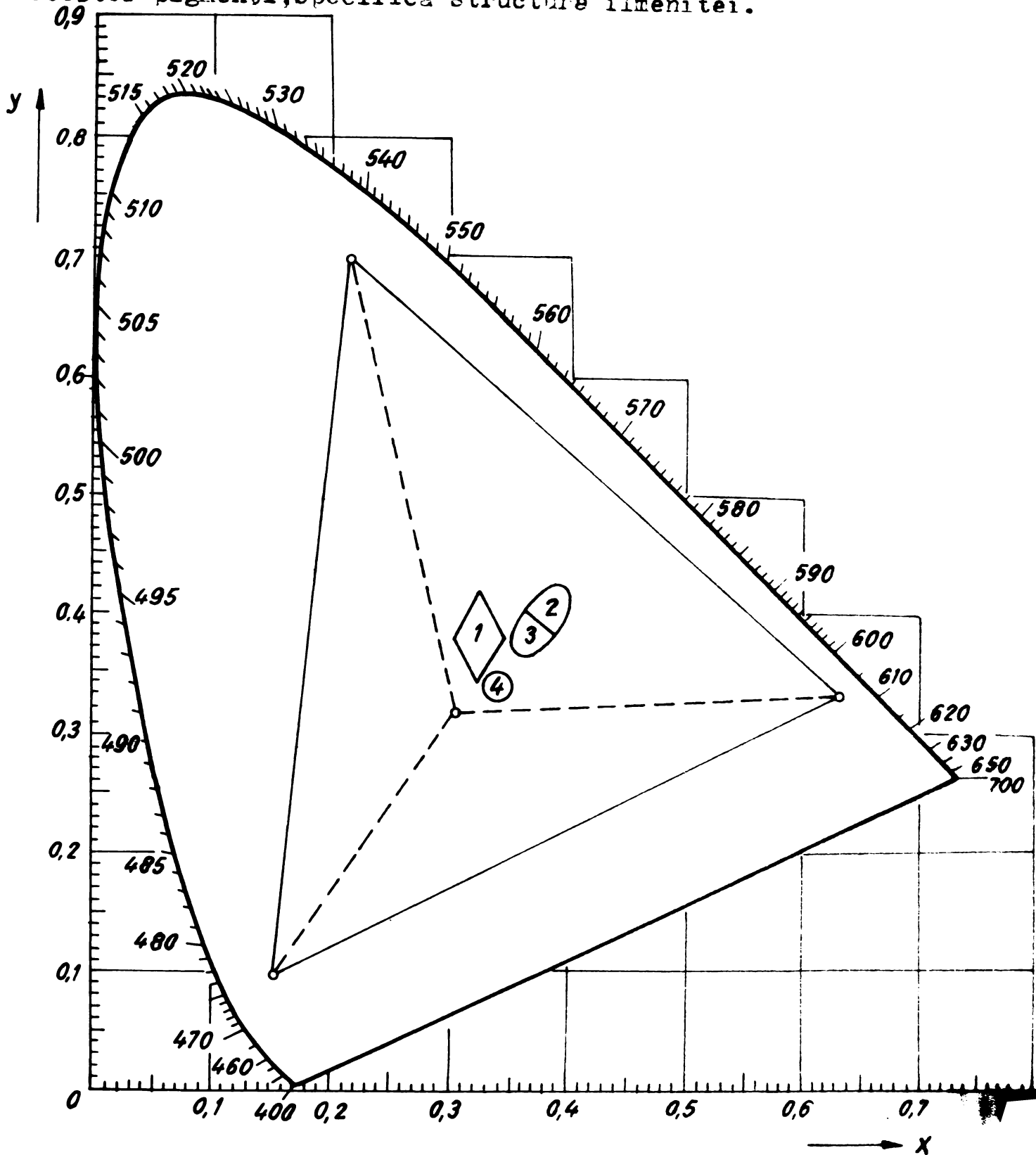


Figura 44.-Distribuția nuanțelor pigmentilor $\text{NiO}/\text{CdO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{UO}_2$ în diagrama cromaticității:

- 1.-pigmenții în sistemul $\text{NiO} \cdot \text{CdO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{UO}_2$;
- 2.-pigmenții în sistemul $0,5\text{NiO} \cdot 0,5\text{CdO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{UO}_2$;
- 3.-pigmenții în sistemul $0,25\text{NiO} \cdot 0,25\text{CdO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{UO}_2$;
- 4.-pigmenții în sistemul $0,1\text{NiO} \cdot 0,9\text{CdO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{UO}_2$;

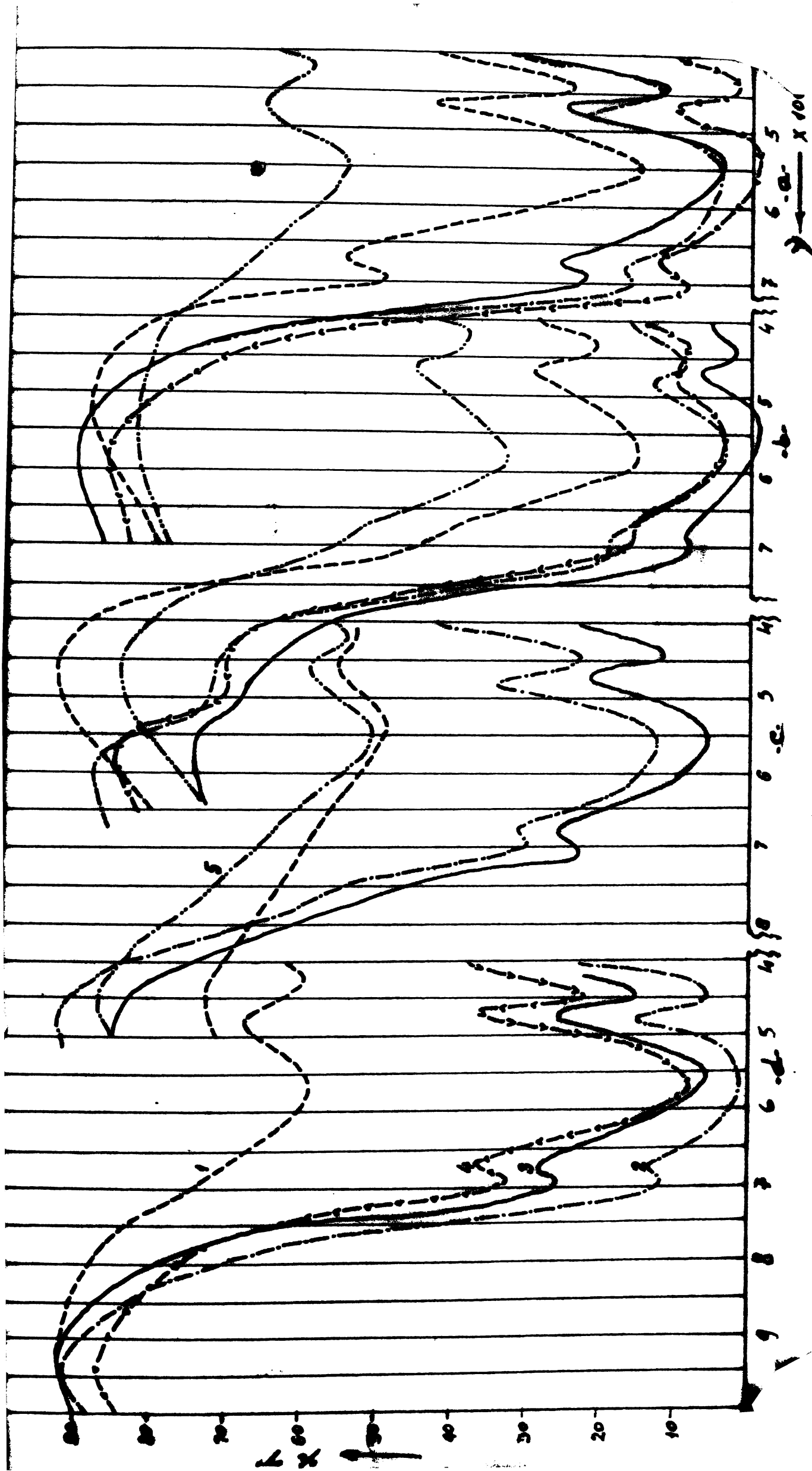


Figura 45.- Spectrele IR ale pigmentilor din sistemul NiO/CdO.TiO₂.u MoO₃.

Pigmenții rezultați din compozițiile în care raportul ionilor NiO:CdO este 1:1 prezintă o perturbare a poziției benzilor de absorbție, respectiv micșorarea și dispariția benzii de la 700 cm^{-1} proporțional cu mărirea razei ionului din adaosul oxidic, care favorizează formarea structurii perovskitice. În compozițiile fără adaos oxidic (poziția -a-) această bandă se conservă, exceptând compoziția pigmentului recalcinat, marcat în figură (simbolul -.-.-.-.-).

În pigmenții în care adaosul oxidic este CrO_3 , apare un palier la $850-900 \text{ cm}^{-1}$ care corespunde structurii spinel, iar intensitățile benzilor corespunzătoare structurii ilmenitice sînt micșorate. Spectrele RX ale acestor pigmenți marchează parțial această structură.

Amănuntele structurale evidențiate în spectrele IR explică diferențele dintre caracteristicile de culoare ale pigmenților din sistemul $\text{NiO/CdO.TiO}_2 \cdot u\text{M}_m\text{O}_n$, consecință a complexului de factori printre care regularitățile razei ionilor cu numărul de coordinație și tăria legăturii /191/, permițînd să explice creșterea în medie a distanțelor interatomice cu gradul de distorsiune în diferite structuri /192/ pe care le determină și care practic concură la definirea structurii compușilor oxidici rezultați.

Pigmenții obținuți din compozițiile oxidice $\text{NiO/CdO-TiO}_2 \cdot u\text{M}_m\text{O}_n$, în condițiile preparatorii menționate, au proprietăți fizico-chimice superioare celorlalți pigmenți pe bază de cadmiu.

În figura 46 este prezentată microfotografia pulberii pigmentului $\text{NiO.CdO.TiO}_2 \cdot u\text{CrO}_3$ recalcinat.

Imaginea ilustrează forme rombice, cubice și hexagonale ale particulelor de pigment cu muchiile și colturile ascuțite și cu fețele netede.

Distribuția granulometrică medie este cuprinsă între 1,9-3,3 μ , în proporție de peste 70%.

Pigmenții nu au textură dură, iar finețea particulelor poate fi realizată după cerințele impuse de destinația utilizării acestora.

Dintre proprietățile pigmentare specifice preparării vopselelor de acoperire acești compuși oxidici se disting prin indicele absorbției de ulei 19-21 g/100 g și putere de acoperire 26-29 g/m^2 .

Testarea pigmenților în colorarea emailului și a maselor plastice a dat rezultate bune, confirmînd calitatea superioară cu privire la puterea de acoperire, termorezistență și rezistență la agenți chimici.

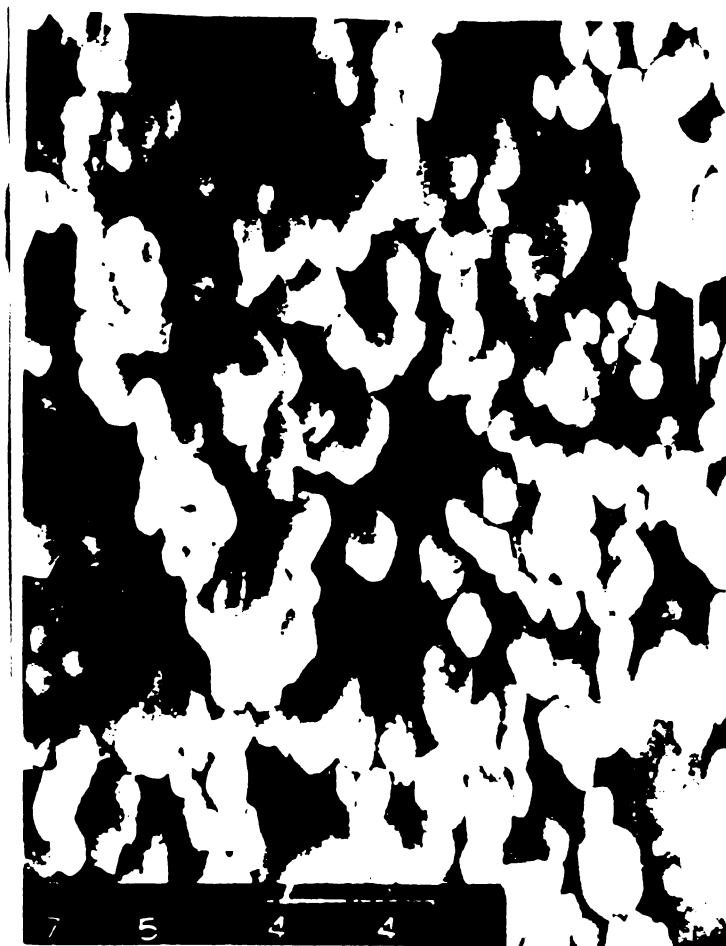


Figura 46.-Imaginea de microscopie electronică a pigmentului $\text{NiO} \cdot \text{CdO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{u} \cdot \text{rO}_3$ recalcinat.

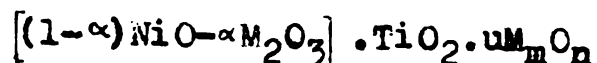
Pe baza rezultatelor experimentale proprii și ale altor autori, citați în lucrare, se confirmă faptul că ionii bivalenți ai metalelor tranziționale la care există nivele energetice libere pe care pot trece electronii activați optic dezvoltă culori cu nuanțe într-o paletă bogată, singuri sau asociați cu ionii de Ni^{2+} în masa dioxidului de titan la care se adaugă mici cantități din oxizii superiori ai metalelor penta sau hexavalente.

De asemenea ionii elementelor bivalente care nu au nivele energetice libere, cum sînt ionii Zn^{2+} și Cd^{2+} , în substituție parțială cu ionii de Ni^{2+} dezvoltă în masa dioxidului de titan, în prezența adaosurilor oxidice menționate și în condiții preparatorii anumite culori și nuanțe de care responsabilă este energia de stabilizare rezultată a câmpului cristalin, care impune configurația octaedrică sau tetraedrică grupării cromofore. De asemenea, detaliile de structură, consecință a aspectelor de nestoichiometrie și microdistorsiunilor pricinuite de substituțiile izomorfe realizate în definitivarea structurii cristaline a compuşilor oxidici respectivi.

Grupa pigmentilor anorganici termorezistenți se îmbogățește cu sortimentele din sistemul de bază $\text{NiO}/\text{MO}-\text{TiO}_2-\text{u}_m\text{O}_n$ caracterizate prin valori optice și pigmentare superioare, care le asigură o arie extinsă de utilizări tehnico-industriale.

CAPITOLUL 5

5. SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL



In acest sistem oxidic ionii de Ni^{2+} sînt substituiți, în diferite proporții, cu ionii trivalenți determinînd dezvoltarea de nuanțe anumite în funcție de felul și raportul reactanților, natura adosului oxidic și factorii termici ai pirosintezelor.

Un loc special în această serie de produse îl ocupă pigmenții preparați cu oxizi de fer.

Pigmenții pe bază de oxizi de fer ei înșiși constituie un grup cu deosebite caracteristici fizico-chimice /193,194/, care la diversifică utilitatea în multe ramuri ale industriei, cu precădere pentru industria preparării vopselelor de acoperire, colorării maselor plastice /175/, materialelor de construcție și ca pigmenți cu proprietăți magnetice. Ei au dezavantajul că nu sînt rezistenți la acțiunea acizilor și sînt sensibili la temperaturi de peste 200°C , schimbîndu-și caracteristicile de culoare.

Pigmenții în sistemul $[(1-\alpha)\text{NiO} \cdot \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot \text{TiO}_2 \cdot u\text{M}_m\text{O}_n$ înlătură aproape în întregime aceste dezavantaje și îmbogățesc paleta de nuanțe de la ocru închis, roșu, maro, roșu-violaceu pînă la negru-marونی, prezentînd avantajul, că pirosintezele se realizează la temperaturi mai scăzute și sînt mai ieftini comparativ cu alți pigmenți folosiți pentru aceleași scopuri.

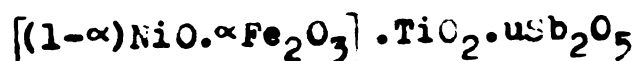
Substituția ionilor de Ni^{2+} în sistemul oxidic cu ioni de Cr^{3+} generează în condiții de reacție stabilite culori cu nuanțe ocru și oliv /195/. Acești pigmenți îmbină în chip reușit proprietățile optice cu cele de rezistență chimică și termorezistență ridicată.

Compoziția materiilor prime folosite în prepararea pigmenților din acest sistem oxidic este menționată în tabelul 5.

Ca sursă a ionilor de Fe^{3+} s-a folosit goethita $-\text{FeO}(\text{OH})-$ iar pentru ionii Cr^{3+} trioxidul de crom $-\text{Cr}_2\text{O}_3-$.

Metoda de preparare a fost cea a pirosintezei descrisă în capitolul 2.

5.1. SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR IN SISTEMUL



Literatura de specialitate /196/ consemnează lucrări în care

sînt indicații cu privire la condițiile de sinteză și proprietățile fizice ale titaților de fer cu compoziții $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ și $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ a căror culoare variază de la galben la brun roșcat în funcție de raportul $\text{NiO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ și de ceilalți factori preparatorii.

În lucrarea /197/ ne-a preocupat precizarea condițiilor de sinteză și caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul $[(1-\alpha)\text{NiO} \cdot \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot \text{TiO}_2 \cdot x\text{Sb}_2\text{O}_5$ și comportamentul lor în colorarea maselor plastice. C parte din aceste date experimentale sînt prezentate în cele ce urmează.

În tabelul 34 sînt trecute compozițiile preparate în sistemul $[(1-\alpha)\text{NiO} \cdot \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot \text{TiO}_2 \cdot x\text{Sb}_2\text{O}_5$, în care raportul α dintre NiO și Fe_2O_3 variază între 0 și 0,9, menționîndu-se constant dioxidul de titan la un molgram, adaosul oxidic -u- la 5%, sub formă de Sb_2O_3 și de 3% clorura de sodiu. De asemenea sînt menționate în tabel caracteristicile de culoare pentru fiecare compus rezultat la temperatura de 850°C , cu palier de 3 ore.

Studiul termogravimetric al amestecului de pulberi s-a efectuat asupra compoziției $0,5\text{NiO}-0,5\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-x\text{Sb}_2\text{O}_3$, în domeniul termic $20-1200^\circ\text{C}$, pentru localizarea efectelor termice corespunzătoare transformărilor fizico-chimice care se petrec pe durata pirosintezei.

În figura 47 este redată derivatograma acestei compoziții.

Curba DT înregistrează două efecte endoterme la temperatura de 340 și 398°C , care corespund deshidratării goethitei cu pierderea ponderală corespunzătoare, marcată pe curbele DTG și TG.

Un efect exoterm apare la temperatura de 570°C însoțit de o ușoară creștere în greutate, care indică oxidarea trioxidului de antimoniu la pentoxid de antimoniu.

Literatura /196/ interpretează efectele termice în intervalul $340-400^\circ\text{C}$ ca rezultat al suprapunerii efectelor de eliminare a apei de constituție și formarea "semiprodusului" de titanat de fer.

Peste temperatura de 600°C nu apar înregistrate alte efecte termice, ceea ce semnifică faptul că nu mai au loc transformări de fază în masa compoziției.

Din lucrările experimentale efectuate s-a constatat că temperatura de 850°C și timpul de 3 ore asigură atribute optime culorii pigmentilor din sistemul $[(1-\alpha)\text{NiO} \cdot \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot \text{TiO}_2 \cdot x\text{M}_2\text{O}_n$. În consecință s-a optat pentru această valoare termică în realizarea sintezelor respective.

Transformările de fază care caracterizează compușii oxidici din sistemul studiat sînt reflectate în liniile de difracție din

Tabelul 34

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul $(1-\alpha) \cdot \text{NiO} \cdot \alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ $[\text{TiO}_2\text{-u Sb}_2\text{O}_5]$ pirosintetizați la 850°C -palier 3 ore-

Nr. crt.	Reactanții chimici			Caracteristicile de culoare													
	TiO ₂ moli	Fe ₂ O ₃ moli	NiO moli	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ_D /nm/	P _C /%	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
				X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
1.	1	1	0	8,50	8,30	7,66	0,348	0,339	584,07	22,24	28,81	-63,09	3,15	3,81	63,28	4,94	
2.	1	0,9	0,1	8,65	8,35	8,10	0,345	0,333	587,23	18,46	28,90	-63,00	3,76	3,01	63,19	4,82	
3.	1	0,8	0,2	7,70	7,82	8,30	0,323	0,328	579,04	10,36	27,96	-63,94	1,11	1,38	63,96	1,77	
4.	1	0,7	0,3	7,07	7,22	7,80	0,320	0,327	578,91	9,10	26,87	-65,03	0,84	1,00	65,04	1,31	
5.	1	0,6	0,4	7,90	8,15	8,85	0,317	0,327	572,76	8,34	28,55	-63,35	0,34	1,01	63,36	1,06	
6.	1	0,5	0,5	8,30	9,22	9,75	0,304	0,338	539,08	14,66	30,36	-61,54	-3,45	1,62	61,65	3,81	
7.	1	0,4	0,6	9,35	9,50	10,30	0,321	0,326	579,16	8,41	30,82	-61,08	1,11	1,17	61,10	1,61	
8.	1	0,3	0,7	9,25	9,40	9,60	0,327	0,333	577,47	14,20	30,66	-61,24	1,10	2,30	61,29	2,55	
9.	1	0,2	0,8	10,75	10,50	9,50	0,350	0,342	583,61	23,78	32,40	-59,49	3,41	4,70	59,78	5,81	
10.	1	0,1	0,9	16,15	15,70	13,25	0,358	0,348	583,53	28,84	39,62	-52,27	4,31	7,32	52,96	8,49	

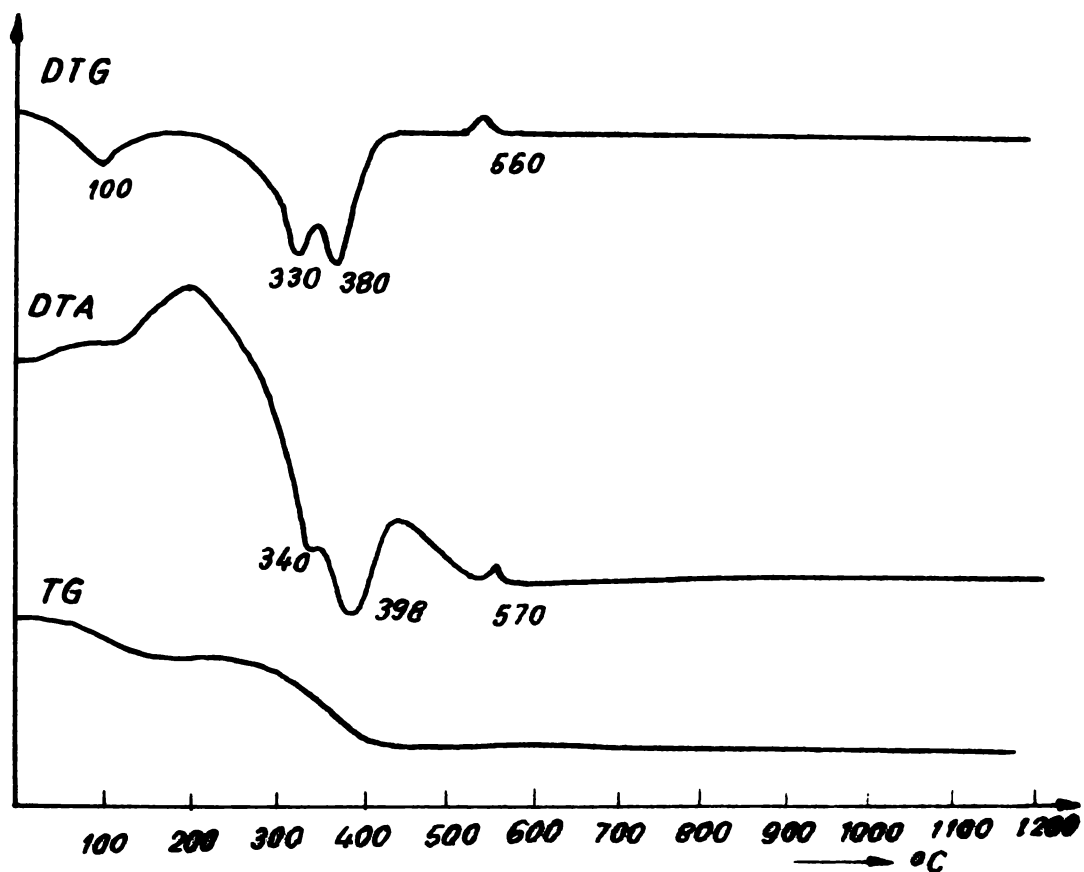


Figura 47.-Derivatograma compoziției
 $0,5\text{NiO}-0,5\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-u\text{Sb}_2\text{O}_5$.

din spectrele RX ale acestora, prezentate în figura 45.

Linii de difracție ale compusului trei(3) din figură sînt specifice ilmenitei $-\text{FeTiO}_3-$, exceptînd linia de reflexie cu intensitate mică corespunzătoare radiației difractate pe planul reticular (010) aparținînd rutilului. Reacția se consideră practic totală.

În schimb, liniile de difracție ale compuşilor 1 și 2 din figură aparțin ilmenitei $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{TiO}_2$, TiO_2 -rutil- și NiO , ceea ce denotă că reacția nu-i terminată la temperatura de 650°C . Spectrul RX al acestor compuşii nu prezintă linii specifice sesosului oxidic și nici trioxidului de fer.

Gradul de cristalinitate al compuşilor nu este ridicat și

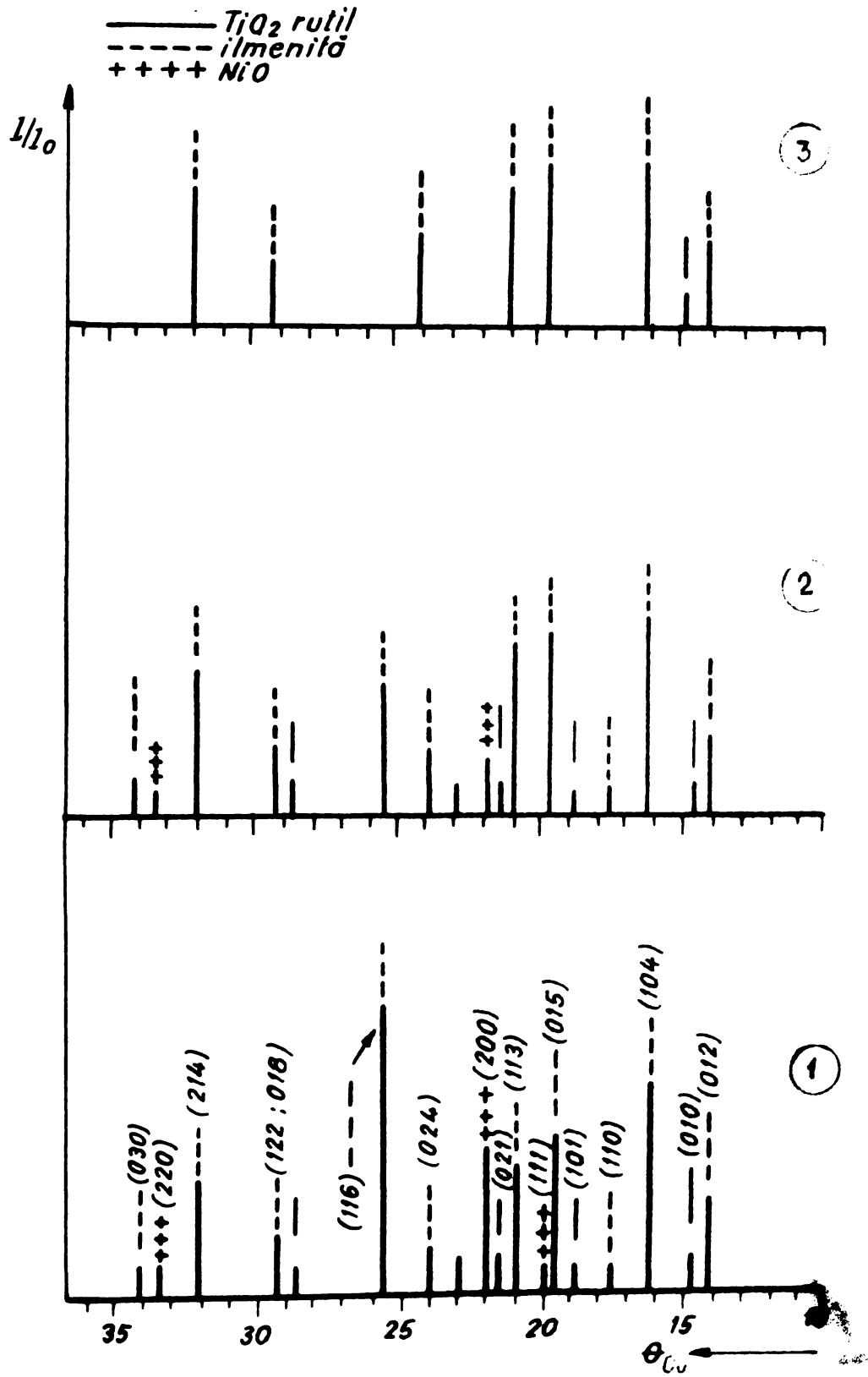


Figura 48.-Linii de difracție X ale pigmentilor pirosintetizați la 850°C, palier 3 ore:

- 1.-0,9 NiO.0,1Fe₂O₃.TiO₂.uSb₂O₅;
- 2.-0,5NiO.0,5 Fe₂O₃.TiO₂.uSb₂O₅;
- 3.-Fe₂O₃.TiO₂.Sb₂O₅

INSTITUTUL POLITEHNIC
 T. M. I. G. C.
 BUCUREȘTI

este diferit. Cel mai redus grad de cristalinitate al particulelor în prezintă pigmentul $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$.

Din tabelul 34 reiese variația caracteristicilor de culoare ale pigmentilor din sistemul $[(1-\alpha)\text{NiO} \cdot \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$ în funcție de raportul molar dintre NiO și Fe_2O_3 .

Nuanțele acestor pigmenți sînt cuprinse între 539,08 și 587,23 nm.

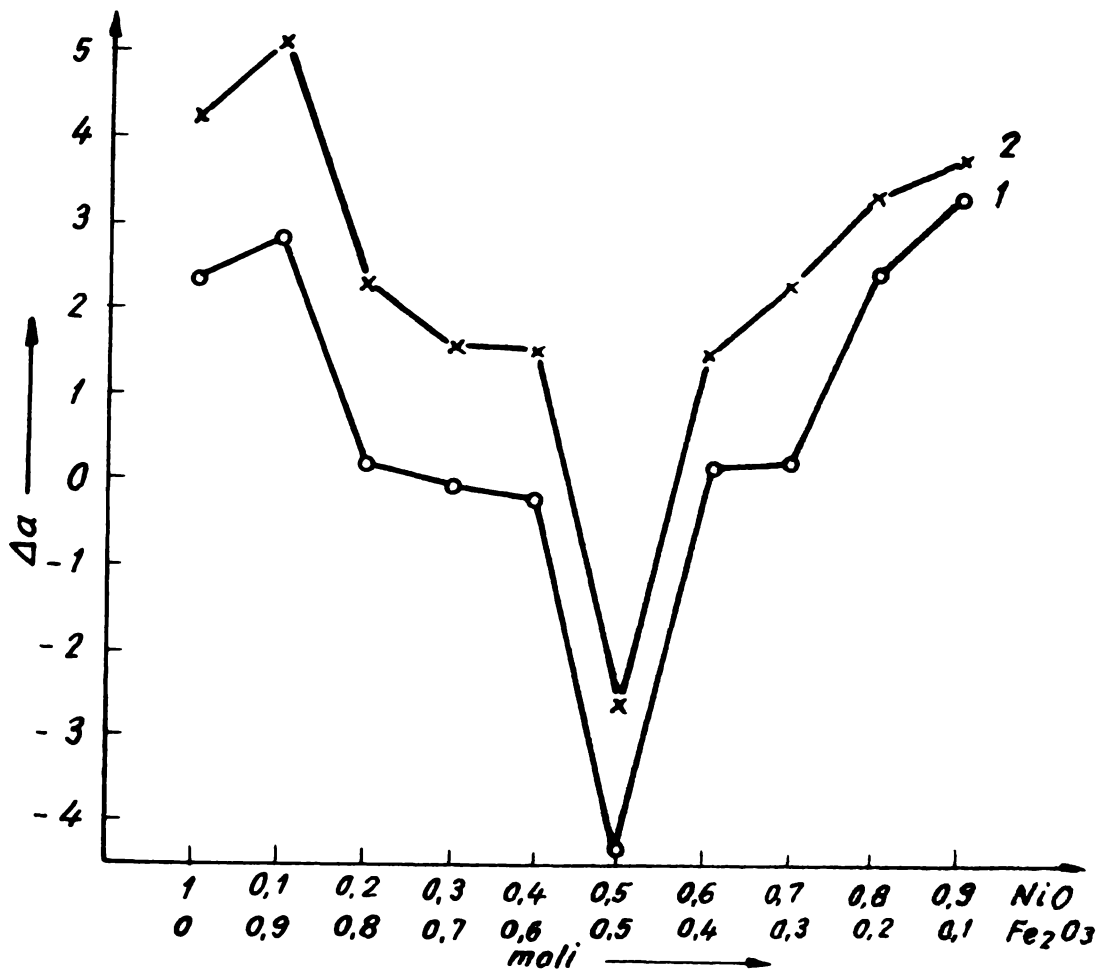


Figura 49.-Variația conținutului în roșu determinat de raportul NiO:TiO₂ în:

1. pulberile de pigmenți $[(1-\alpha)\text{NiO} \cdot \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$
2. peliculele P.V.C. colorate cu pigmenții respectivi.

Conținutul în roșu al culorii scade de la raportul 0,1:0,9 până la 0,5:0,5 și apoi crește până la raportul 0,9:0,1.

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul $[(1-x)NiO \cdot Fe_2O_3] \cdot TiO_2 \cdot xM_2O_5$ pirosintetizați la 850°C -palier 3 ore-

Nr. ord.	Reactanții chimici		Caracteristicile de culoare																		
	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	M ₂ O ₅	Componentele culerii				Coordonatele tricromatice				λ _d , nm/	P _c , %/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC	
					X	Y	Z	X	Y	Z											
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17				
1.	1	1	0	Bi ₂ O ₃	11,50	9,97	8,25	0,387	0,336	594,68	31,33	31,58	-60,32	10,65	6,02	61,55	12,23				
2.	1	1	0	V ₂ O ₅	8,00	8,75	10,35	0,295	0,323	497,53	7,46	29,58	-62,32	-2,59	-0,63	62,38	2,67				
3.	1	1	0	Nb ₂ O ₅	10,18	8,83	6,85	0,394	0,341	592,40	36,10	29,72	-62,18	10,05	6,54	63,35	11,99				
4.	1	1	0	Ta ₂ O ₅	10,75	9,35	7,40	0,391	0,340	592,67	34,75	30,58	-61,32	10,14	6,46	62,49	12,02				
5.	1	0,9	0,1	Bi ₂ O ₃	7,71	7,20	6,97	0,352	0,330	592,32	19,01	26,83	-65,07	5,23	2,79	65,34	5,93				
6.	1	0,9	0,1	V ₂ O ₅	8,45	9,46	10,96	0,293	0,328	500,20	9,54	30,76	-61,14	-3,89	-0,19	61,27	3,89				
7.	1	0,9	0,1	Nb ₂ O ₅	7,75	7,22	7,30	0,348	0,324	596,00	15,38	26,87	-65,03	5,36	2,11	65,28	5,76				
8.	1	0,9	0,1	Ta ₂ O ₅	8,30	7,70	7,53	0,353	0,327	594,52	17,90	27,75	-64,15	5,73	2,74	64,46	6,35				
9.	1	0,7	0,3	Bi ₂ O ₃	7,08	7,00	7,71	0,323	0,321	591,09	7,11	26,46	-65,44	2,36	0,65	65,49	2,45				
10.	1	0,7	0,3	V ₂ O ₅	7,55	8,40	9,70	0,294	0,328	501,50	9,07	28,98	-62,92	-3,32	-0,15	63,01	3,32				
11.	1	0,7	0,3	Nb ₂ O ₅	7,17	7,06	7,51	0,330	0,325	588,35	10,32	26,57	-65,33	2,57	1,25	65,39	2,85				
12.	1	0,7	0,3	Ta ₂ O ₅	7,75	7,70	8,60	0,322	0,320	591,56	5,73	27,75	-64,15	2,19	0,46	64,19	2,24				
13.	1	0,5	0,5	Bi ₂ O ₃	6,18	6,27	6,80	0,321	0,326	579,30	8,29	25,04	-66,86	1,13	0,83	66,37	1,41				
14.	1	0,5	0,5	V ₂ O ₅	9,45	10,40	10,55	0,311	0,342	555,25	14,58	32,25	-59,65	-3,23	2,58	59,79	4,14				
15.	1	0,5	0,5	Nb ₂ O ₅	7,36	7,40	8,50	0,316	0,316	572,22	2,93	27,20	-64,70	1,59	-0,08	64,72	1,59				
16.	1	0,5	0,5	Ta ₂ O ₅	7,55	7,70	9,13	0,310	0,316	579,73	0,30	27,75	-64,15	0,91	-0,68	64,16	1,13				
17.	1	0,1	0,9	Bi ₂ O ₃	11,65	13,60	6,85	0,417	0,387	583,16	57,92	37,88	-55,02	7,27	11,21	57,29	15,96				
18.	1	0,1	0,9	V ₂ O ₅	12,30	12,20	9,45	0,362	0,359	575,72	43,12	34,93	-56,97	2,67	7,81	57,57	8,25				
19.	1	0,1	0,9	Nb ₂ O ₅	23,00	22,76	24,50	0,327	0,324	587,94	9,18	47,71	-44,19	3,47	2,36	44,39	4,19				
20.	1	0,1	0,9	Ta ₂ O ₅	19,25	19,10	21,25	0,323	0,321	591,40	6,13	43,70	-48,20	3,04	1,17	40,31	2,26				

Luminozitatea acestor pigmenți este mică, cuprinsă între 26,87 și 39,62 (pozițiile 4 și 10).

Puritatea colorimetrică P_c și valoarea cromaticității ΔC ale acestor sortimente de pigmenți au valori mici. În schimb, diferența totală de energie ΔE a culorilor, față de albul etalon este destul de mare, cuprinsă între 52,96 și 65,04.

Compușii oxidici obținuți în condițiile menționate se caracterizează prin proprietăți pigmentare superioare, rezistență chimică și termorezistență bună. Aceste aprecieri se desprind din valorile:

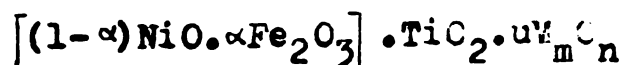
- puterea de acoperire: 16-18 g/m²;
- indicele absorbției de ulei: 37-42 g/100g;
- mărimea particulelor și distribuția granulometrică între 0,25-3,00 μ ;
- efectele testării în colorarea foliilor P.V.C.

Caracteristicile de culoare ale peliculelor P.V.C. sînt prezentate în tabelul 35.

Valoarea acestor caracteristici de culoare urmează aproape fidel variația valorilor caracteristicilor de culoare ale pigmenților respectivi în funcție de variația raportului molar dintre NiO și Fe₂O₃, figura 49.

Din datele tabelelor 34 și 35 și variația conținutului în roșu rezultată din graficele trasate în figura 49 se constată închiderea nuanței pigmenților în peliculele P.V.C. și aproape un paralelism al variației conținutului în roșu al acestora față de pigmenții corespunzători, marcînd absorbția luminii la lungime de undă mai mare.

5.2. SINTEZA ȘI STUDIUL PIGMENTILOR ÎN SISTEMUL



Diversificarea sortimentelor de pigmenți în sistemul $[(1-\alpha)\text{NiO} \cdot \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot \text{TiO}_2 \cdot u\text{M}_m\text{C}_n$ prin adăsurile ale oxizilor elementelor penta și hexavalente s-a dovedit, ca și în alte sisteme, o cale de îmbogățire a paletelor de culori.

În tabelul 36 și 37 sînt consemnate condițiile de sinteză: compozițiile chimice, factorii termici și caracteristicile de culoare ale acestor pigmenți.

S-au organizat lucrările experimentale astfel încît să se poată urmări influența proporției dintre NiO și Fe₂O₃ în limitele raportului molar între 0,0:1,0; 0,1:0,9; 0,3:0,7; 0,05:0,05 și 0,9:0,1 în funcție de adăusul oxidic M_mC_n , asupra valorii caracteristicilor de

Tabellul 20

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul $[(1-\alpha) \cdot \text{NiO} \cdot \alpha \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot \text{TiO}_2 \cdot x\text{MO}_3$ pirosintetizați la 850°C -palier 3 ore-

Nr	Reactanții chimici				Caracteristicile de culoare													
	TiO ₂ moli	Fe ₂ O ₃ moli	NiO moli	MO ₃ %	Componentele culorii			Coordonatele trieromatrice			λ _d /nm/	P _c /%/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
					X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1.	1	1	0	CrO ₃	10,60	11,03	12,00	0,315	0,328	568,50	8,17	33,21	58,69	-0,25	1,23	58,70	1,26	
2.	1	1	0	MoO ₃	8,85	8,45	8,80	0,339	0,324	594,48	12,30	29,07	-62,83	4,37	1,81	63,01	4,73	
3.	1	1	0	WO ₃	6,32	6,35	6,55	0,329	0,330	581,53	12,76	25,20	-67,70	1,57	1,63	66,74	2,26	
4.	1	0,9	0,1	CrO ₃	9,20	10,00	11,75	0,297	0,323	498,73	6,72	31,62	-60,28	-2,51	-0,49	60,33	2,56	
5.	1	0,9	0,1	MoO ₃	7,50	7,20	7,60	0,336	0,325	594,61	11,12	26,83	-65,07	3,83	1,40	65,19	4,08	
6.	1	0,9	0,1	WO ₃	5,87	5,90	6,30	0,325	0,327	582,53	9,68	24,29	-67,61	1,53	1,03	67,64	1,84	
7.	1	0,7	0,3	CrO ₃	8,00	9,23	11,00	0,283	0,327	497,08	12,96	30,38	-61,52	-5,26	0,79	61,75	5,32	
8.	1	0,7	0,3	MoO ₃	6,40	6,50	7,30	0,317	0,322	580,39	5,01	25,50	-66,40	1,09	0,28	66,41	1,13	
9.	1	0,7	0,3	WO ₃	6,20	6,35	6,90	0,319	0,326	580,19	9,04	25,20	-66,70	0,72	0,81	66,71	1,08	
10.	1	0,5	0,5	CrO ₃	10,55	11,80	12,67	0,301	0,337	526,37	11,59	34,35	-57,55	-4,39	1,58	57,74	4,67	
11.	1	0,5	0,5	MoO ₃	7,40	7,00	7,20	0,343	0,324	594,84	13,65	26,46	-65,44	4,52	1,79	65,62	4,87	
12.	1	0,5	0,5	WO ₃	5,80	6,10	6,75	0,311	0,327	557,95	6,54	24,70	-67,20	-0,40	0,49	67,20	0,64	
13.	1	0,1	0,9	CrO ₃	11,75	12,00	11,07	0,337	0,345	577,57	22,19	34,64	-57,26	0,82	4,71	57,46	4,78	
14.	1	0,1	0,9	MoO ₃	15,25	14,60	10,50	0,378	0,352	583,00	39,48	38,21	-53,69	5,27	9,86	54,84	11,18	
15.	1	0,1	0,9	WO ₃	16,20	15,40	9,50	0,394	0,375	582,59	48,12	39,24	-52,66	5,91	12,52	54,45	13,85	

Taboulul 37

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor in sistemul $[(1-\alpha)\text{NiO} \cdot \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3] \text{TiO}_2$ -u Sb_2O_5
pirosintetizati la 850°C -palier 3 ore- in pelicule P.V.C.

Nr. crt.	Reactantii chimici		Caracteristicile de culoare														
	TiO ₂ moli	Fe ₂ O ₃ moli	NiO moli	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ_d /nm/	P _c /%/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
				X	Y	Z	x	y	z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
1.	1	1	-	5,90	5,45	4,50	0,372	0,344	588,03	31,15	23,35	-68,55	5,16	4,32	68,88	6,73	
2.	1	0,9	0,1	5,60	5,05	4,48	0,370	0,334	592,63	25,22	22,47	-69,43	6,05	3,34	69,77	6,92	
3.	1	0,8	0,2	4,85	4,60	4,30	0,353	0,335	588,42	21,67	21,45	-70,45	3,73	2,53	70,60	4,51	
4.	1	0,7	0,3	4,75	4,65	4,40	0,344	0,337	584,25	20,27	21,56	-70,34	2,48	2,40	70,42	3,45	
5.	1	0,6	0,4	5,10	5,00	4,70	0,345	0,338	503,87	20,79	22,36	-68,54	2,48	2,59	69,63	3,59	
6.	1	0,5	0,5	5,00	5,45	5,65	0,311	0,339	555,45	12,88	23,35	-68,55	1,72	1,40	68,59	2,22	
7.	1	0,4	0,6	5,80	5,70	5,65	0,338	0,332	585,88	16,50	23,87	-68,03	2,48	2,09	68,10	3,24	
8.	1	0,3	0,7	5,90	5,69	5,10	0,354	0,341	585,04	24,66	23,85	-68,05	3,31	3,43	68,21	4,76	
9.	1	0,2	0,8	7,58	7,20	6,00	0,365	0,347	585,39	30,16	26,83	-65,07	4,37	4,93	65,40	6,59	
10.	1	0,1	0,9	12,92	12,40	8,72	0,380	0,364	582,65	40,80	35,21	-56,69	4,77	9,36	57,65	10,51	

culoare ale pigmentilor pirosintetizați în condiții izotermice (850°C și palier de 3 ore) /198/.

Nuanțele roșu, roșu-violaceu s-au obținut în compozițiile în care raportul molar dintre NiO:Fe₂O₃ a variat de la 0:1 la 0,3:0,7 pentru adaosurile oxidice: Bi₂O₅, Nb₂O₅ și Ta₂O₅. Aceleași proporții cu adaos de V₂O₅ au dezvoltat nuanțe negru-maroniu, violaceu și gri, aceste nuanțe le-au dezvoltat și compozițiile cu CrO₃ pentru raportul molar 0,1:0,9 și 0,3:0,7.

Nuanțele maro, ușor diferențiate, dar reușite, au generat compozițiile cu raportul NiO:TiO₂ de 0,9:0,1 cu adaosuri oxidice de: Bi₂O₅, Nb₂O₅, Ta₂O₅, MoO₃ și WO₃. Adaosurile V₂O₅ și CrO₃ pentru același raport au dezvoltat nuanțe ocru închis.

Un diapazon de nuanțe generează compozițiile în care raportul molar NiO:Fe₂O₃ este 0,5:0,5, corespunzătoare lungimii de undă cuprinsă între 526,37 și 594,84 nm (tabelul 37, pozițiile 10 și 11).

La acest întreg grup de pigmenți conținutul în roșu este atributul esențial al culorii lor. Variația cantitativă a conținutului în roșu în funcție de raportul dintre NiO:Fe₂O₃ și de gruparea adaosului oxidic -M_mO_n- rezultă din figura 50.

Graficul ilustrează sinoptic variația conținutului în roșu al pigmentilor condiționat de compoziția chimică.

Cea mai mare variație în roșu îl prezintă pigmentii în care raportul NiO:Fe₂O₃ este 0,1:0,9. Pigmentii rezultați din compoziții cu raportul 0,5:0,5 prezintă cea mai mică variație a conținutului în roșu, datorită formării în proporție mare a compusului oxidic cu structura ilmenitei.

Conținutul cel mai ridicat în roșu îl au compuşii cu adaos de Bi₂O₅, Nb₂O₅ și Ta₂O₅, pentru raportul molar 0,1:0,9 dintre NiO și Fe₂O₃.

Cel mai redus conținut în roșu caracterizează compuşii cu adaos de CrO₃ și de V₂O₅ pentru raportul molar dintre NiO:Fe₂O₃ de 0,3:0,7, respectiv 0:1.

Proprietățile optice ale acestor pigmenți, se subînțelege, reprezintă efectul concurenței tuturor caracteristicilor de culoare pentru fiecare compus oxidic rezultat din sinteză și îl individualizează. Totuși atributul principal al lor îl constituie conținutul în roșu.

Calitatea superioară a acestor pigmenți este conferită și de celelalte proprietăți fizice: textură moale, termorezistență și putere de acoperire.

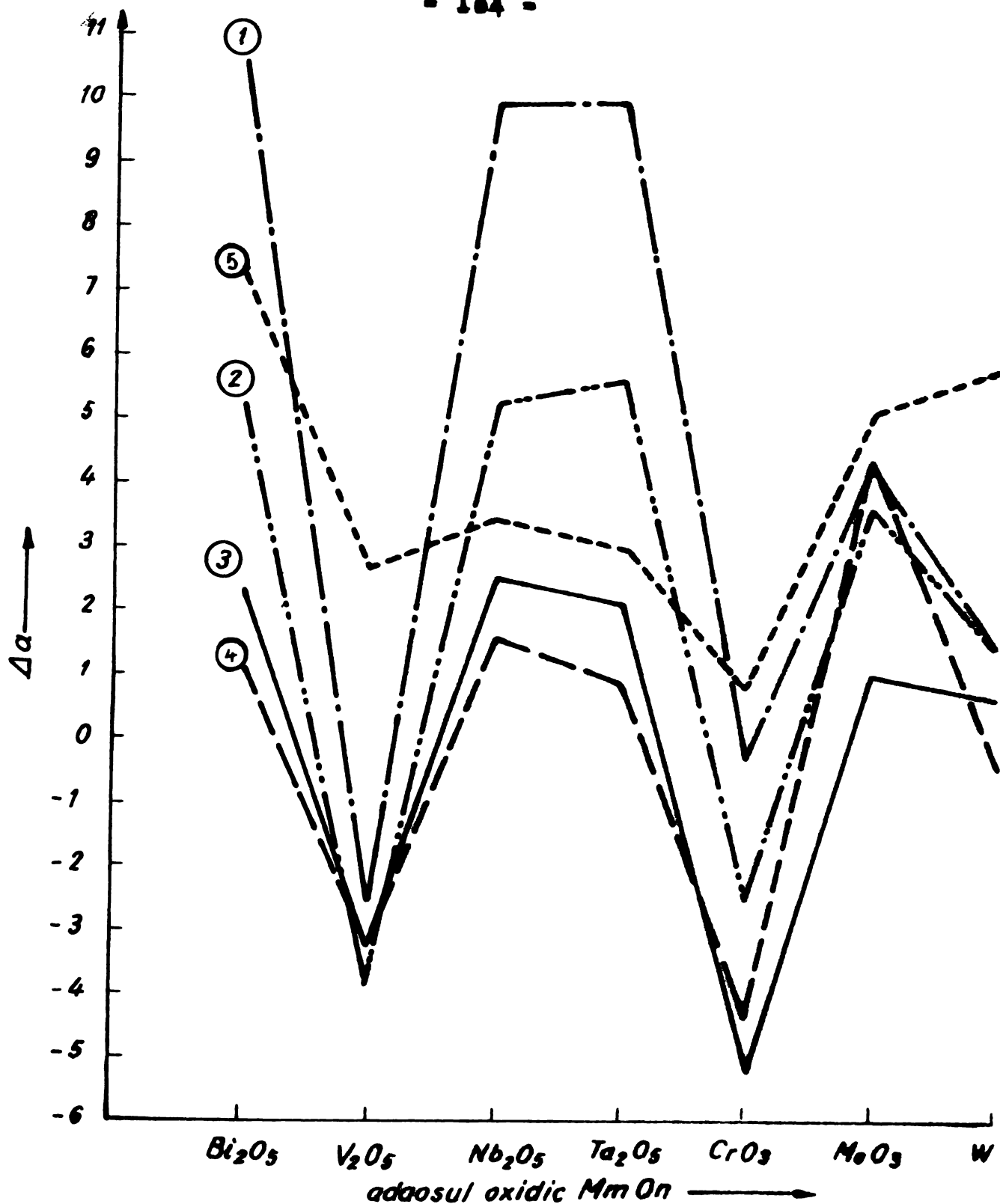


Figura 50.- Variația conținutului în roșu a culorii pigmentilor în sistemul $[(1-\alpha)NiO \cdot \alpha Fe_2O_3] \cdot TiO_2 \cdot uM_mO_n$ pirosintetizați la $850^\circ C$, palier 3 ore, în funcție de raportul $NiO \cdot Fe_2O_3$ și felul edaosului oxidic $-M_mO_n-$:

1. $Fe_2O_3 \cdot TiO_2 \cdot uM_mO_n$;
2. $0,1 NiO \cdot 0,9 Fe_2O_3 \cdot TiO_2 \cdot uM_mO_n$;
3. $0,3 NiO \cdot 0,7 Fe_2O_3 \cdot TiO_2 \cdot uM_mO_n$;
4. $0,5 NiO \cdot 0,5 Fe_2O_3 \cdot TiO_2 \cdot uM_mO_n$;
5. $0,9 NiO \cdot 0,1 Fe_2O_3 \cdot TiO_2 \cdot uM_mO_n$.

In figura 51 este prezentată mărimea particulelor și distribuția lor granulometrică, în % greutate cumulate, determinate prin metoda Coulter Counter, caracterizând pulbera pigmentului $0,5 \text{ NiO} \cdot 0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot n \text{ V}_2\text{O}_5$.

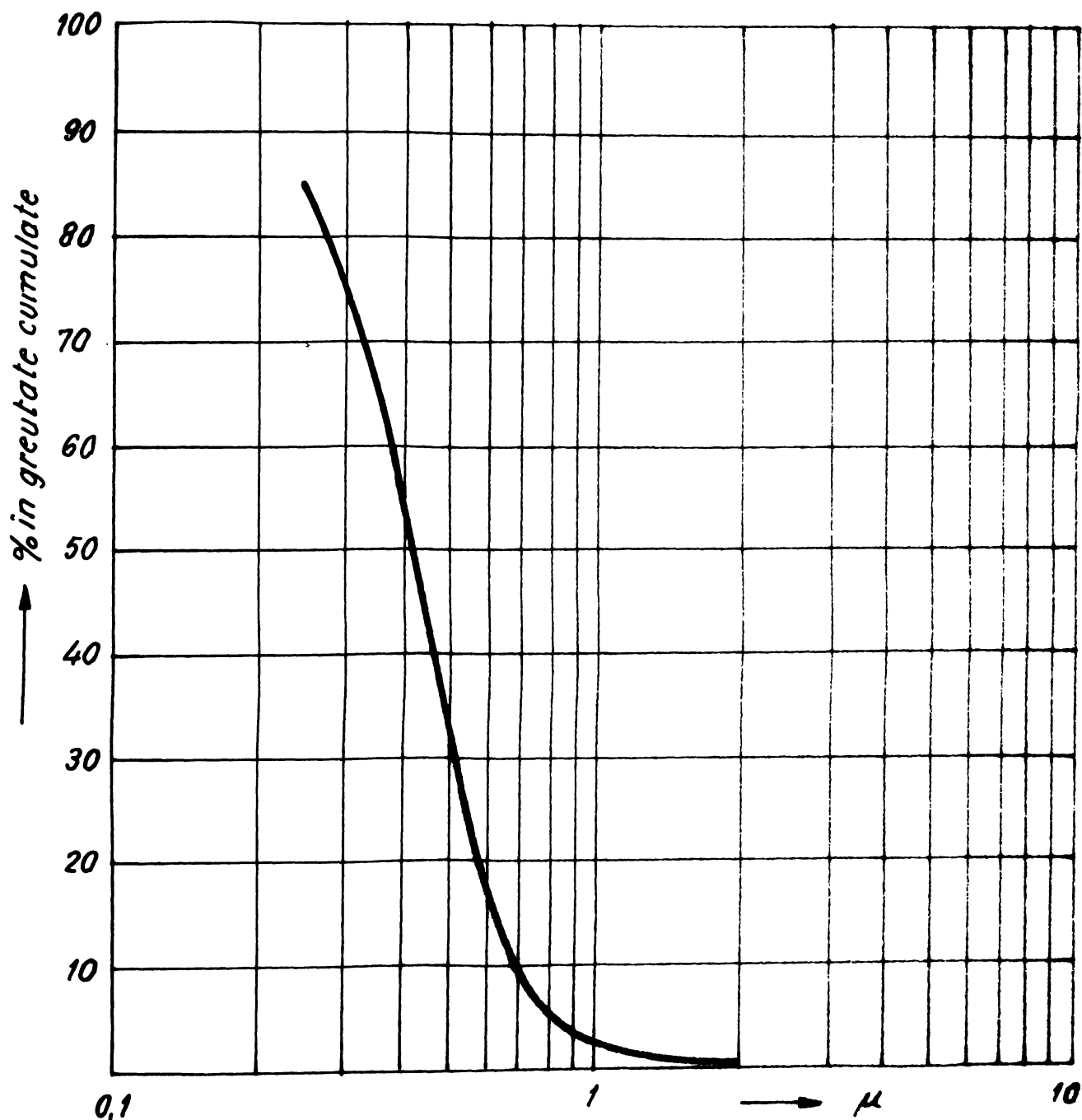


Figura 51.-Mărimea și distribuția granulometrică a pigmentului $0,5 \text{ NiO} \cdot 0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot n \text{ V}_2\text{O}_5$.

Se constată o finețe avansată a pulberii și o distribuție granulometrică în limite înguste între 0,25 și 1,3 μ. Proporția maximă (47%) fiind cuprinsă între 0,5-0,8 μ.

Puterea de acoperire și rezistența termică bună a pigmentilor din sistemul $[(1-\alpha) \text{ NiO} \cdot \alpha \text{ Fe}_2\text{O}_3] \cdot \text{TiO}_2 \cdot n \text{ V}_2\text{O}_5$ a fost probată prin testarea lor în colorarea foliilor de PVC.

In tabelul 38 sînt trecute caracteristicile de culcare ale

Tabelul 38

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor în sistemul $[(1-\alpha)NiO \cdot \alpha Fe_2O_3] \cdot TiO_2 \cdot uM_2O_n$ piro sintetizați la $850^\circ C$ - palier 3 ore - în pelicule P.V.C.

Nr.	Reactanții chimici		Caracteristicile de culoare														
	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	M _n O _n	Componentele culorii			Coordinatele tricromatice		λ _d , /nm/	P _c , %/	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1.	1	1	0	Bi ₂ O ₃	8,30	6,20	3,32	0,467	0,348	596,42	58,60	24,90	-67,00	16,82	8,93	69,65	19,05
2.	1	1	0	V ₂ O ₅	4,62	5,30	5,61	0,298	0,341	521,00	13,48	23,02	-68,88	-3,57	1,07	68,98	3,72
3.	1	1	0	Nb ₂ O ₅	6,70	5,18	3,25	0,443	0,342	596,65	50,06	22,76	-69,14	13,62	6,87	70,80	15,25
4.	1	1	0	Ta ₂ O ₅	7,95	5,95	3,40	0,459	0,344	597,72	52,42	24,39	-67,51	16,39	8,21	69,95	18,33
5.	1	1	0	CrO ₃	5,20	6,20	6,00	0,299	0,356	558,38	26,19	24,90	-67,00	-5,40	2,55	67,27	5,97
6.	1	1	0	MoO ₃	4,70	4,18	3,45	0,381	0,339	591,56	31,83	20,45	-71,45	6,15	3,71	71,82	7,19
7.	1	1	0	WO ₃	4,10	3,75	3,27	0,368	0,337	590,63	27,09	19,36	-72,54	4,80	2,93	72,75	5,63
8.	1	0,9	0,1	Bi ₂ O ₃	4,90	3,95	3,35	0,402	0,324	603,11	30,80	19,87	-72,03	10,13	3,32	72,81	10,66
9.	1	0,9	0,1	V ₂ O ₅	3,05	3,63	4,35	0,276	0,329	529,56	6,38	19,03	-72,85	-3,87	-0,82	72,95	3,95
10.	1	0,9	0,1	Nb ₂ O ₅	4,80	4,00	3,38	0,394	0,328	599,32	30,64	20,00	-71,90	8,74	3,38	72,51	9,37
11.	1	0,9	0,1	Ta ₂ O ₅	5,30	4,33	3,55	0,402	0,329	600,00	37,37	20,81	-71,09	9,95	3,85	71,89	10,67
12.	1	0,9	0,1	CrO ₃	4,50	5,55	5,80	0,284	0,350	509,95	18,96	23,56	-68,34	-6,23	1,30	68,64	6,37
13.	1	0,9	0,1	MoO ₃	4,65	3,90	3,30	0,392	0,329	598,68	30,49	19,75	-72,15	8,37	3,32	72,71	9,00
14.	1	0,9	0,1	WO ₃	3,50	3,30	3,23	0,349	0,329	591,45	17,95	18,17	-73,73	3,50	1,58	73,83	3,84

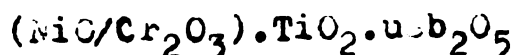
sertimentelor de pigmenți pentru raporturile molare $\text{NiO}:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ de: 1:1:1 și 0,1:0,9:1, cu adaos oxidic de 5%, din M_2O_5 și MO_3 .

Se desprinde din datele tabelului închiderea nuanței pigmentilor în colorarea foliilor de P.V.C. cu excepția compozițiilor cu adaos de CrO_3 și MoO_3 , care determină un efect hipsocrom asupra nuanței în foliile colorate.

Dispersibilitatea uniformă și lipsa migrării pigmentului în masa materialului plastic sînt calități de asemenea dovedite prin testare.

În cazul acestui grup de pigmenți este înlesnită observația variației nuanțelor prin conținutul în roșu determinat, atît de raportul dintre $\text{NiO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$, cît mai ales de felul adaosului oxidic (figura 50). Se constată cu ușurință că oxizii superiori ai elementelor din seria I-a de tranziție a sistemului periodic: V_2O_5 și CrO_3 condiționează în pigmenți conținutul în roșu cel mai scăzut. Este cunoscut că orbitalii 4d și 5d din a II-a și a III-a serie de tranziție sînt parțial penetrați, în timp ce orbitalii 3d din prima serie nu sînt deloc suprapuși. Existența unor legături cu caracter parțial ionic-covalent în acești oxizi explică cantitativ multe ciudățeni întîlnite în construcția cristalelor compușilor oxidici, precum și multe proprietăți fizice și chimice ale acestora, dela care nu fac excepție pigmenții anorganici.

5.3.-SINTEZA ȘI STUDIUL PIGMENTILOR ÎN SISTEMUL



Oxizii componenți ai sistemului $(\text{NiO},\text{Cr}_2\text{O}_3)\text{-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ cuplați între ei binar sau ternar în raporturi diferite și supuși operațiilor preparatorii adecvate în vederea realizării de sinteze reprezintă o sursă pentru producerea unui număr sporit de pigmenți de culori și nuanțe diferite.

Sistemul oxidic NiO-TiO_2 și $\text{NiO-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ în condițiile de sinteză descrise în capitolul 3 dezvoltă nuanțe galbene /154,162/.

Sistemul $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ supus piro-sintezei la temperaturi cuprinse între 1000-1100°C timp de 2 ore generează nuanțe ocru /52/.

Sistemul binar $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ars la temperaturi de 850-900°C pe o durată de 4 ore asigură formarea de compuși oxidici de culoare verde smerald pînă la λ_{max} /199/.

Sistemul $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$, în prezență de acid boric, calcinat la temperaturi de 1300-1350°C conduce la formarea spinelului NiCrO_4 , de culoare verde închis /200/.

Compoziții oxidice similare pirosintetizate în vederea obținerii de pigmenti cu nuanțe galbene-fildes, ocru-deschis, ocru-regu, ocru-brun au fost menționate și în alte lucrări /201,202,203/, dar fără să fie precizați parametrii tehnologici și proprietățile coloristice.

Sistemul oxidic $(\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3)\text{-TiO}_2\text{-uSb}_2\text{O}_5$ dezvoltă, la temperaturi între $900\text{-}1100^\circ\text{C}$ și la paliere de ardere între 1-3 ore, nuanțe oliv strălucitoare /195/.

În cadrul lucrărilor noastre /152,154,162,195/ au fost precizate detaliile cu privire la condițiile de sinteză, mecanismul formării structurii și dezvoltării culorii, precum și proprietățile fizico-chimice ale pigmentilor rezultați.

În tabelul 39 sînt consemnate datele privind proporția reactanților oxidici ai sistemului $(\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3)\text{-TiO}_2\text{-uSb}_2\text{O}_5$, factorii termici la care s-au realizat pirosintezele (1000°C , cu palier de 3 ore) și caracteristicile de culoare ale compuşilor oxidici obținuți.

Condițiile de preparare au fost identice cu cele menționate în lucrare.

Ca mineralizator s-a folosit tot clorura de sodiu în proporție de 3%.

Este interesant de constatat că nuanțele celor trei compuși oxidici realizați sînt: galbenă-verzuie pentru compusul $0,5\text{NiO}\cdot 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2\cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$, cu $\lambda = 571,39\text{ nm}$ și verzi-gălbui pentru compuşii $\text{NiO}\cdot \text{Cr}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2\cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$ cu $\lambda = 560,33\text{ nm}$ și $0,25\text{NiO}\cdot 0,75\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2\cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$ cu $\lambda = 568,86\text{ nm}$. Este cunoscut și dovedit că toți cationii sistemului oxidic discutat au energii preferențiale pozitive, care în condiții de sinteză cunoscute le împănă configurație octaedrică /26, 176/. Ori, ionii de Ni^{2+} în combinație cu TiO_2 dezvoltă nuanțe galbene, iar în sistemul $\text{NiO-TiO}_2\text{-uCr}_2\text{O}_3$ nuanțe ocru, cu specificația că adăosul de Cr_2O_3 este pînă la 10% din proporția celorlalți componenți.

Considerăm că în condițiile de sinteză realizate pentru sistemul $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-uSb}_2\text{O}_5$ este posibilă formarea, în cantități mici a spinelului $\text{NiO}\cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - verde, care să influențeze nuanța spre oliv a întregului compus oxidic rezultat.

Nuanța oliv a pigmentilor este determinată de raportul conținutului în verde ($-\Delta a$) și galben (Δb).

Celelalte caracteristici ale culorii: saturația (P_c), luminozitatea (L), diferența de energie a culorii (ΔE) și diferența totală de cromaticitate (ΔC) au valori apropiate pentru toți cei trei pigmenti.

Taboul 39

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor in sistemul NiO-Cr₂O₃-TiO₂-u Sb₂O₅ piro sintetizati la 1000°C -palier 3 ore-

R. art.		Reactanții chimici				Caracteristicile de culoare													
		TiO ₂	NiO	Cr ₂ O ₃	Sb ₂ O ₅	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d /nm/	P _c /%	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
						X	Y	Z	X	Y	Z								
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
1.	1	1	1	5	10,70	13,48	8,90	0,323	0,408	560,33	45,55	36,72	-55,18	-11,33	10,73	57,35	15,01		
2.	1	0,5	0,5	5	13,05	14,63	8,63	0,359	0,403	571,39	51,24	38,25	-53,65	-5,40	12,80	55,40	13,79		
3.	1	0,25	0,75	5	12,50	14,60	8,20	0,353	0,413	568,86	53,54	38,21	-53,69	-7,57	12,30	55,83	15,31		

Textura acestor compugi oxidici este moale, iar prin măcinare se asigură o finețe amansată particulelor ceea ce conduce la realizarea unor parametri de calitate, în deosebi puterea de acoperire și dispersia în mediu în care se întrebuintează: emailuri, mase plastice, vopsele, etc.

În figura 52 este redată mărimea particulelor și distribuția granulometrică, în %, greutate cumulate, ale pigmentului 0,5NiO.0,5Cr₂O₃.TiO₂.uSb₂O₅.

Mărimea medie a particulelor pulberii este de 0,75 μ, iar distribuția granulometrică acoperă domeniul între dimensiunile 0,25-1,3 μ.

Pigmenții preparați în limitele menționate ale sistemului se disting prin rezistență mare la acizi și

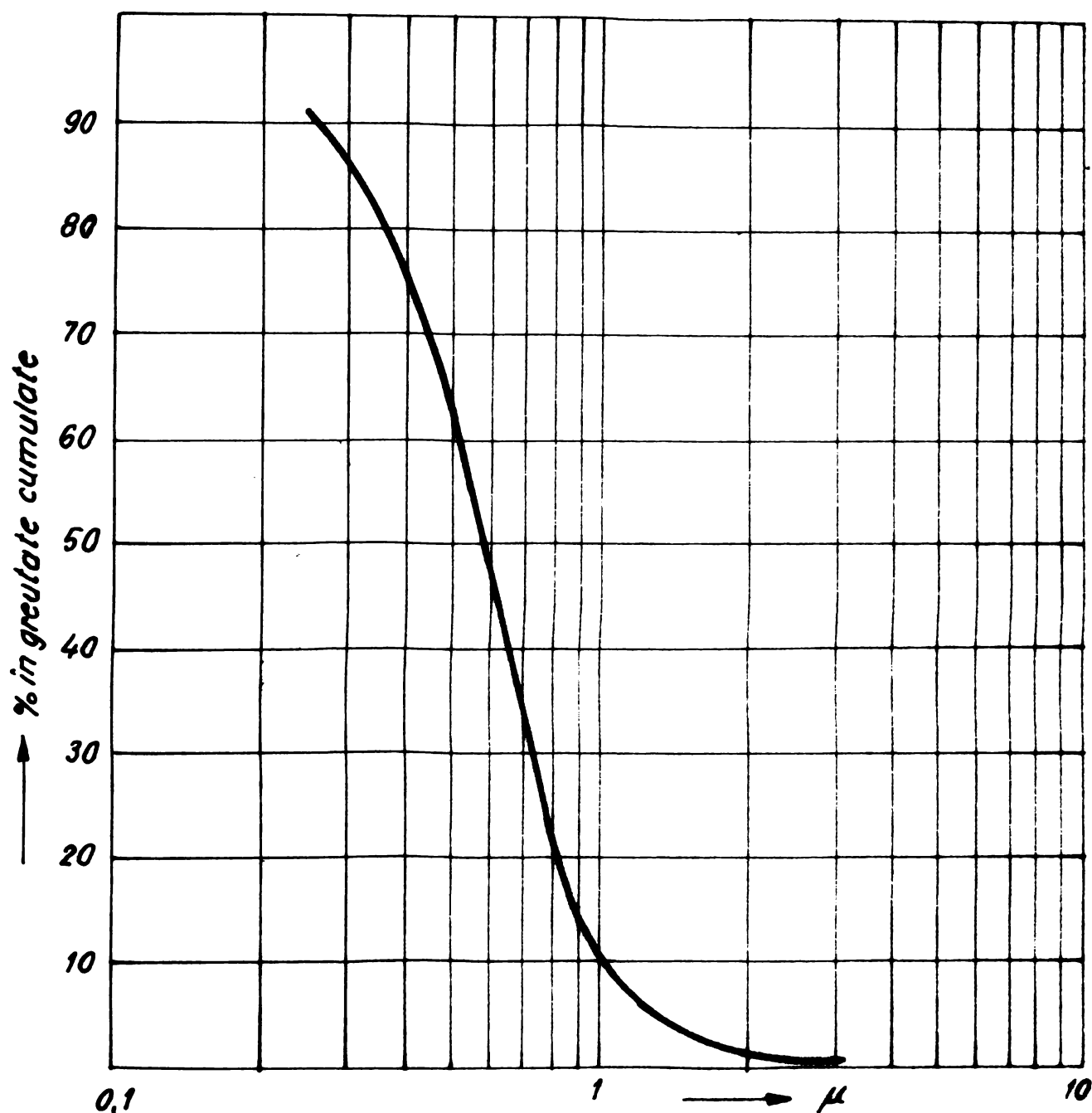


Figura 52.-Mărimea și distribuția granulometrică a pulberii pigmentului $0,5\text{NiO} \cdot 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 5\text{Sb}_2\text{O}_5$.

baze, practic insolubili și prin deosebită rezistență termică, probă realizată prin arderea la 800°C a emailurilor preparate cu 1-2% pigment, conservându-se nuanțele și marcând o putere de acoperire bună și luciu deosebit.

Studii de structură nu s-au efectuat asupra acestor pigmenți și nici testări complexe întrucât ei au fost confirmați ca noutate (invenție) la sfârșitul anului 1982/195/.

5.4. SINTEZA SI STUDIUL PIGMENTILOR PE BAZA DE RUTIL SINTETIC OBTINUT DIN ILMENITE INDI-GENE

Actualitatea extinderii gamei de pigmenți anorganici termorezistenți este impusă de necesitățile producției industriale și se justifică cu atât mai mult cu cât penuria de materii prime care stau la baza unor compuși organici afectează și domeniul coloranților organici, restrângându-le aria întrebuintării și înlocuirea lor cu pigmenți anorganici, înregistrându-se efecte economice avantajoase.

Valorificarea superioară a materiilor prime este de asemenea o obligație profesională și mai ales patriotică, în condițiile conjuncturii economice internaționale. Astfel a apărut ca o problemă importantă obținerea rutilului sintetic din ilmenite indigene.

În țara noastră se găsesc zăcăminte de ilmenită la: Chituc, Borlești, Ditrău, Valea Drăganului, etc. Din anul 1974 s-a pus problema valorificării acestora sub formă de rutil sintetic.

Un colectiv din cadrul ICECHIM, în colaborare cu Centrul de cercetări din Râmnicu Vâlcea, s-a preocupat de obținerea rutilului din ilmenită prin procedeul sulfat.

Din anul 1978 ne-a preocupat valorificarea rutilului sintetic, obținut în condiții de micropilot, cu grad de alb sub 95%, în prepararea sortimentelor de pigmenți cu destinații speciale cum ar fi colorarea maselor plastice /89, 204, 205, 206/.

Puritatea rutilului este o condiție care influențează preponderent proprietățile optice ale acestuia, care la rândul lor îi determină utilitatea și domeniul de aplicare.

Calitatea rutilului depinde de calitatea materiei prime și de prezența impurităților izomorfe în ilmenită și de a impurităților minerale. Importantă este distribuția impurităților în stadiile tehnologice și cantitățile reținute în produsul finit /207/.

Compoziția chimică a rutilului sintetic folosit în sinteze este redată în tabelul 5, conținând impurități care afectează mult gradul de alb. Pentru aceeași valoare a conținutului în impurități compuși cromului sînt cei mai dăunători.

În tabelul 40 sînt inserate sortimentele de pigmenți piro-sintetizați din pulbere de rutil sintetic, obținut din ilmenită de Chituc și pulberi de oxizi metalici: NiO, ZnO, Cr₂O₃ și FeOOH, în rapor-

Tabelul 40

Caracteristicile de culoare ale pigmentilor pe bază de rutil sintetic și ale foliilor P.V.C. colorate

Symbol	Reactanții chimici		Caracteristicile de culoare														
	TiO ₂ moli	NiO moli	M _m O _n moli	Componentele culorii			Coordonatele tricromatice			λ _d /nm	P _c /%	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
	X	Y	Z	X	Y	Z	x	y									
P ₁	1	0,25	-	25,65	28,20	16,40	0,374	0,396	575,64	51,92	53,11	-38,80	-2,45	18,27	42,95	18,43	
M ₁	Folie P.V.C.			18,20	18,60	9,90	0,390	0,398	577,81	55,82	43,12	-48,77	0,75	15,98	51,33	16,00	
P ₂	1	1	-	28,15	29,30	10,10	0,417	0,434	576,80	71,80	54,13	-37,77	-1,00	26,23	46,00	26,25	
M ₂	Folie P.V.C.			30,75	32,20	13,90	0,400	0,419	576,40	61,50	56,75	-35,15	-1,63	24,60	42,94	24,66	
P ₃	1	0,5	0,5	20,65	23,70	11,85	0,368	0,421	571,10	59,20	48,68	-43,22	-8,58	19,05	48,00	20,89	
M ₃	Folie P.V.C.			23,70	26,80	16,40	0,354	0,401	569,70	48,80	51,77	-40,13	-7,98	16,86	44,25	18,65	
P ₄	1	1	1	24,00	27,80	12,00	0,376	0,436	571,30	65,00	52,73	-32,17	-10,12	22,82	46,45	24,96	
M ₄	Folie P.V.C.			30,00	34,30	20,70	0,353	0,403	570,00	56,90	58,57	-33,33	-10,16	19,45	39,91	21,94	
P ₅	1	0,5	0,5	18,77	18,47	6,75	0,427	0,420	579,50	69,70	42,98	-48,92	3,65	20,17	53,05	20,50	
M ₅	Folie P.V.C.			20,90	29,95	12,20	0,332	0,475	559,90	67,70	54,73	-37,17	-26,70	24,50	51,91	36,24	
P ₆	1	-	0,25	12,70	12,90	9,20	0,365	0,371	578,11	40,10	35,92	-55,98	1,16	9,36	56,77	9,43	
M ₆	Folie P.V.C.			8,10	8,70	6,90	0,342	0,367	572,40	33,62	29,50	-62,40	-1,70	6,18	62,73	6,41	
P ₇	1	-	0,5	11,55	0,60	4,50	0,469	0,349	596,50	49,91	29,33	-62,57	19,88	10,83	66,54	22,64	
M ₇	Folie P.V.C.			6,50	4,60	3,15	0,456	0,323	606,00	21,99	21,45	-70,45	17,46	5,71	72,81	18,37	

Notă: oxidul M_mO_n corespunde în compoziții la:

-ZnO pentru P₃ și P₄;

-Cr₂O₃ pentru P₅;

-FeCOH pentru P₆ și P₇.

turile molare specificate, adaos de 5% Sb_2O_3 și 3% NaCl.

Operațiile tehnologice și factorii termici (temperatura de $1000^\circ C$, durata palierului de ardere 3 ore) ale pirosintezelor au fost aceleași pentru toate compozițiile.

Tabelul cuprinde de asemenea valorile caracteristicilor de culoare ale pigmentilor, simbolizați prin -P- și ale foliilor de policlorură de vinil colorate cu aceștia, simbolizate prin -M-, avînd aceeași indici ca și compușii oxidici rezultați din sinteze.

Nuanțe galbene ocru au dezvoltat compozițiile:

0,25 NiO-TiO₂-uSb₂O₃ -P₁-;

NiO-TiO₂-uSb₂O₃ -P₂-;

0,5NiO-0,5Cr₂O₃-TiO₂-uSb₂O₃ -P₅-;

0,25FeOOH-TiO₂-uSb₂O₃ -P₆-;

-nuanțe verzi compozițiile:

0,5NiO-0,5ZnO-TiO₂-uSb₂O₃ -P₃-;

NiO-ZnO-TiO₂-uSb₂O₃ -P₄-;

-nuanță roșie compoziția:

0,5FeOOH-TiO₂-uSb₂O₃ -P₇-.

Pigmenții preparați cu rutil sintetic, în aceleași condiții de compoziție și factori termici ca și cei preparați cu anatas, prezintă deplasare batocromă în spectru ale nuanțelor, efect marcat și în cazul foliilor de P.V.C. colorate cu pigmenții respectivi.

Foliile de P.V.C.: M₁, M₂, M₃ și M₄ prezintă nuanțe foarte apropiate de ale pigmentilor folosiți. În schimb, pigmenții cu Cr₂O₃ -P₅- și cu 0,25FeOOH -P₆- condiționează în foliile P.V.C. o deplasare spre lungimile de undă mai mici ale nuanțelor, deci un efect hipsocrom. Pigmentul -P₇-, cu conținut de 0,5FeOOH cauzează în folia P.V.C. -M₇- închiderea nuanței roșu.

Luminozitatea pigmentilor obținuți se situează la valori mai mici decît a pigmentilor preparați cu anatas, pentru aceeași reactanți și în aceleași raporturi molare.

Luminozitatea foliilor de P.V.C colorate este mai mică pentru sortimentele: M₁, M₆ și M₇ și mai mare pentru: M₂, M₃, M₄ și M₅, comparativ cu pigmenții corespunzători.

Testarea acestor compuși oxidici în colorarea foliilor de P.V.C. (M₁...M₇) a condus la constatarea că prezintă o bună putere de colorare, rezistență termică ridicată, nu migrează și nu prezintă toxicitate, cu excepția pigmentului care conține Cr₂O₃ (tabelul 4e, P₅, folia M₅).

În figura 53 este ilustrat spectrul RX al compusului rezul-

tat din sistemul oxidic $0,5\text{NiO}-0,5\text{ZnO}-\text{TiO}_2-\text{uSb}_2\text{O}_5$, în care dioxidul de titan folosit a fost rutilul obținut din ilmenită indigenă. Se constată că în condițiile de sinteză a acestei compoziții nu apar compuși oxidici cu structura ilmenitei ci compuși cu structura spinel în proporție preponderentă și rutil nereacționat.

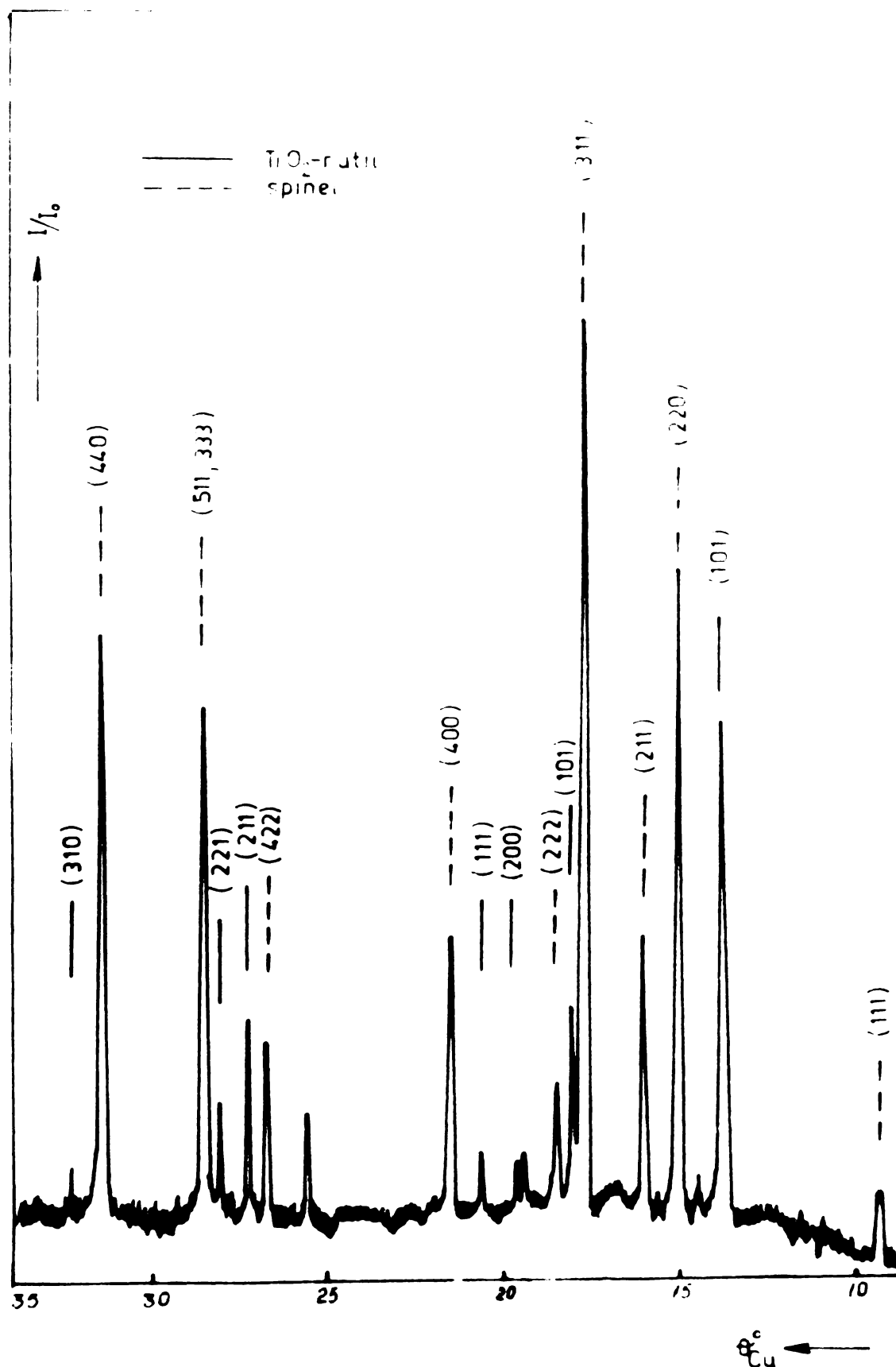


Figura 53.- Spectrul RX al pigmentului $0,5\text{NiO}.0,5\text{ZnO}.\text{TiO}_2.\text{uSb}_2\text{O}_5$ pirosintetizat la 1000°C , palier 3 ore.

Este posibil ca impuritățile conținute în rutilul sintetic să acționeze favorabil, cu rol de mineralizator, scăzând temperatura de reacție și facilitând formarea acestei structuri cristaline.

În pigmenți în care ionii trivalenți cromofori au rolul de substituenți ai ionilor de Ni^{2+} sau intră în interacțiuni cu oxizii acestuia conduc la compuși oxidici în care preponderentă este structura rutilului.

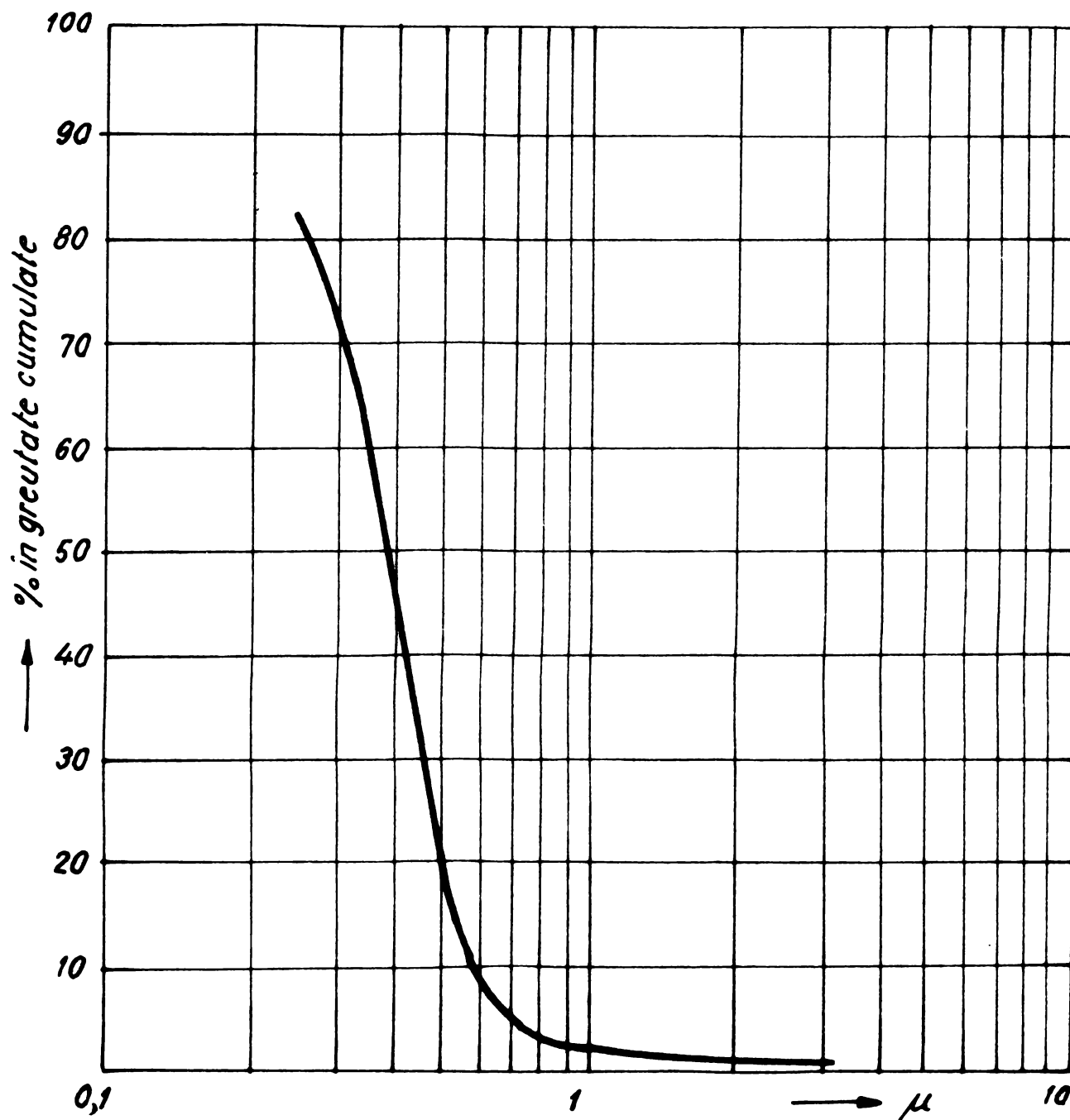


Figura 54.-Mărimea și distribuția granulometrică a particulelor pigmentului $0,5NiO \cdot 0,5ZnO \cdot TiO_2 \cdot uSb_2O_5$ pe bază de rutil sintetic.

Textura pigmentilor preparați din rutil sintetic se caracterizează prin duritate mai mare, în comparație cu cei corespunzători

preparați cu anatas. Constatarea a rezultat din timpul de măcinare prelungit cu 40% pentru obținerea aceleiași fineți.

Mărimea și distribuția granulometrică a particulelor pulberii pigmentului $0,5\text{NiO} \cdot 0,5\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ pe bază de rutil sintetic este redată în figura 54.

Din grafic rezultă că sub $0,25 \mu$ procentul de particule este 13,5%, iar între $0,4-0,7 \mu$ proporția granulometrică este de 73%, diferența de 8,5% fiind cuprinsă între $0,9-3 \mu$ ceea ce înseamnă limite înguste ale fineții pulberii de pigment, ameliorându-i mult puterea de acoperire.

De altfel, acești pigmenți au fost testați și în colorarea polietilenei de joasă presiune, în spume poliuretanică cu rezultate satisfăcătoare.

Din experimentările noastre în fază de laborator /206/ s-a constatat că prin tratarea cu o soluție de 25% HCl a pulberii de rutil sintetic, se poate mări gradul de alb al acesteia, iar ca urmare un câștig calitativ al caracteristicilor de culoare pentru pigmenții preparați.

În concluzie, se poate aprecia că rutilul sintetic cu un conținut în TiO_2 de peste 90%, cu tonalitate deschisă, poate constitui o materie primă pentru producția de pigmenți anorganici termorezistenți cu nuanțe anumite destinați colorării maselor plastice, emailurilor, materialelor de construcții, acoperirilor metalice și ca pigment de mascare.

Acești pigmenți prezintă avantajul că sînt mai ieftini, comparativ cu alți pigmenți anorganici destinați aceleiași utilizări tehnico-industriale.

5.5. Metode de calcul a nuanței etalon pentru pigmenți

Tendința spre suprafețe cromatice, preferința pentru produse colorate, precum și diversitatea nuanțelor multor obiecte au făcut ca problema evaluării tonalității, intensității și saturației cromatice să se deplaseze în centrul atenției specialiștilor și beneficiarilor de articole colorate. Se cunoaște faptul că ochiul omenesc normal poate distinge pînă la 150 nuanțe, dar o evaluare unitară obiectivă a calității cromatice este imperios necesară. Acest lucru se realizează cu ajutorul colorimetrului tricromatic care măsoară componente de culoare X, Y, Z, din care se calculează cu ajutorul formulelor 5-7 (p.43) caracteristicile de culoare x, y, z. Cunoșcînd că suma $x+y+z = 1$ se poate determina nuanța prin indicarea a două fracții de valori colorime-

trice normate (x și y), care se transpun în diagrama cromaticității CIE și i se calculează valoarea cu ajutorul formulei 8, iar saturația cu formula 9.

O dificultate des întâlnită în prepararea pigmentilor este reproductibilitatea nuanței în condiții de riguros control al realizării și controlului condițiilor de sinteză.

În scopul reproducerii nuanței etalon al unui pigment P , dacă din sinteză nu a fost realizat acest esențial parametru de calitate, se folosește metoda de amestec pe bază de calcul al proporției dintre două șarje simbolizate prin M și N al aceluiași pigment, ale căror nuanțe diferă între ele. Se procedează după cum urmează: se măsoară la colorimetrul tricromatic valorile componentelor de culoare X, Y, Z ale celor două loturi M și N de pigment, din care se calculează valoarea coordonatelor tricromatice x și y , pentru fiecare șarjă cu ajutorul formulelor 5 și 6:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} ;$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} .$$

Se obțin coordonatele tricromatice ale celor două șarje de pigment, diferite ca nuanțe: $M(x_1, y_1)$ și $N(x_2, y_2)$, care se fixează în diagrama cromaticității CIE, figura 55.

Din valorile coordonatelor x_1, y_1 și x_2, y_2 se determină pe curba cromaticității lungimile de undă dominantă corespunzătoare λ_1 , respectiv λ_2 . Pentru pigmentul P al cărui coordonate tricromatice se cunosc: x_p, y_p , identice cu ale etalonului, se determină lungimea de undă dominantă λ_p . Se fixează în diagrama cromaticității punctele determinate M și N și se unesc printr-un segment de dreaptă. Apoi, se unește punctul O cu punctul P de pe curba spectrală cu lungimea de undă λ_p . Segmentul OP intersectează segmentul MN în punctul C .

Raportul segmentelor $\frac{MC}{NC} = \frac{\text{masa } N}{\text{masa } M}$, prin urmare raportul segmentelor MC și NC este invers proporțional cu raportul masei șarjei de pigment M și N , care se dozează și se omogenizează intim, reproducându-se astfel nuanța pigmentului etalon din două nuanțe ale aceluiași pigment, între limitele cărui se situează.

Dacă se urmărește realizarea unei nuanțe etalon, care să caracterizeze riguros un pigment provenit din amestecul a două sau

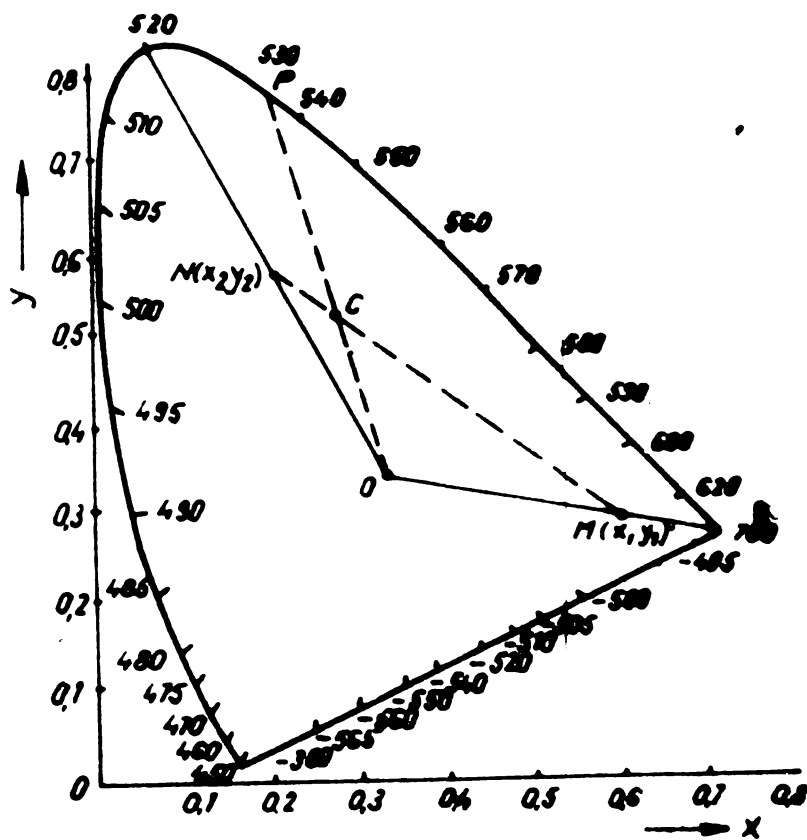


Figura 55.-Diagrama cromaticității CIE -metodă grafică de calcul a nuanței etalon din doi pigmenți cu nuanțe diferite.

trei sortimente de pigmenți cu nuanțe și chiar structuri diferite, caz în care se obțin pigmenți de tip heteromorf /62,208/, este necesar să se cunoască caracteristicile optice și morfostructurale ale pulberilor, coeficientul de absorbție, emisie, forma, mărimea, distribuția granulometrică, etc., a pigmentului de realizat și ale pigmenților care concură la obținerea acestuia. Se cunoaște faptul că nu numai nuanța caracterizează culoarea și că un amestec a două pulberi de pigmenți, din care una este mai fină, dispersia acesteia predominând în masă va avea o putere de colorare mai mare. Toți acești factori trebuie luați în considerare pentru clarificarea relațiilor fizice angajate.

Considerațiile teoretice făcute de Kubelka-Munk și Ryde /209/ soluționează unele aspecte ale acestei probleme.

ideal, în asortarea culorilor ar fi să se realizeze un amestec de pigmenți a cărui curbă de reflexie să fie identică cu aceea a etalonului. Asemenea asortare se poate realiza, pe baza datelor experimentale care să cuprindă factorii ce concură la soluționarea relației compoziție-structură-culoare /210/, cu ajutorul unui calcula-

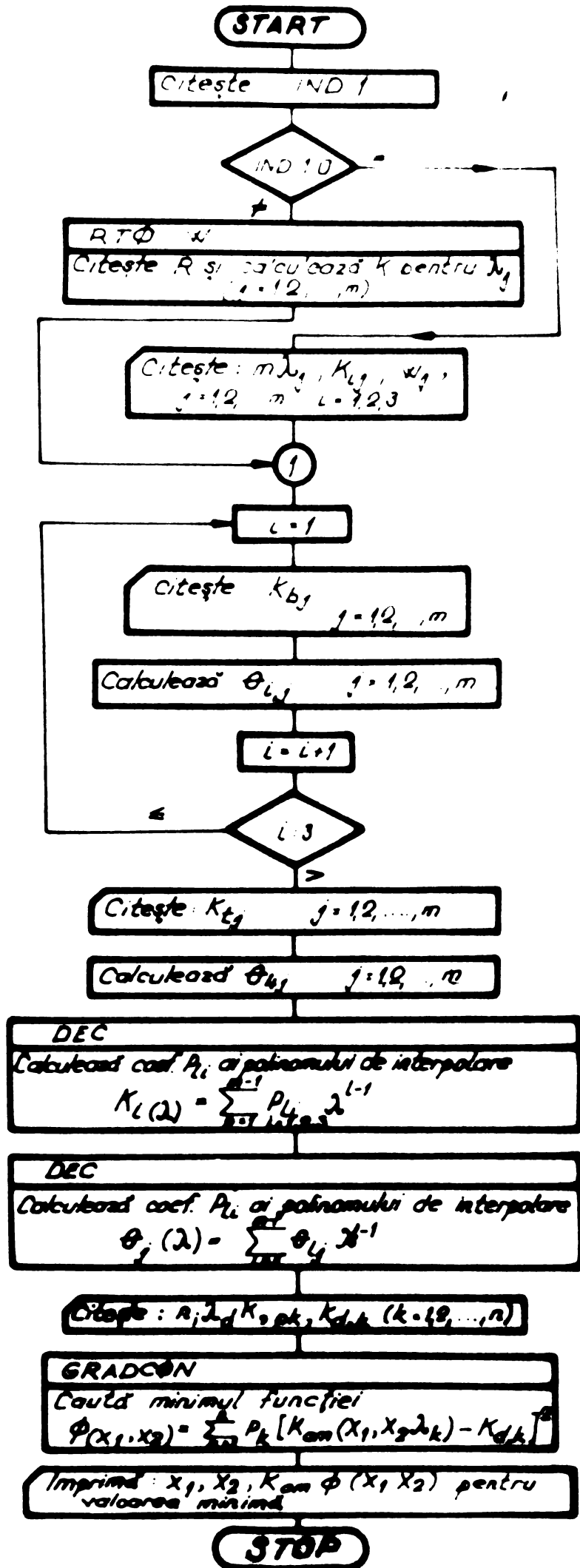


Figura 56.-Schema logică de calcul a nuanței pigmentilor.

tor numeric digital care prelucrează informațiile complexe în mod automat pe baza unui program ce indică o succesiune determinată de operații matematice și logice.

În figura 56 se prezintă schema logică de calcul a nuanței etalon pentru pigmenți.

Utilizarea colorimetrelor tricromatice în determinarea caracteristicilor de culoare, a spectrofotometrelor pentru obținerea curbelor de reflexie, a aparatului pentru determinarea structurii cristaline, formei, mărimii și distribuției granulometrice: AX, IR, microscopie electronică, etc., pentru precizarea proprietăților optice și morfostructurale ale pigmenților a devenit o necesitate în practica cercetării și a controlului producției. Ele permit mai întâi detectarea devierilor de la nuanța etalon în imediată apropiere a sursei de eroare și apoi posibilitatea de remediere prin calculele propuse și reproducerea nuanței, pe baza datelor obținute, prin dozarea și omogenizarea intimă al amestecului pulberilor de pigmenți cu nuanțe care prin aditivitate o realizează.

Aparatura indicată și metodele de calcul a nuanței etalon au posibilități de aplicare în diferite industrii în care produsele sînt caracterizate prin efecte coloristice cu rol esențial în procesul de finisare.

CAPITOLUL 6

6. PRODUCEREA INDUSTRIALA A PIGMENTILOR PE BAZA DE TITAN-NICHEL

Pe baza datelor obținute în urma studiului sintezei pigmentilor pe bază de titan-nichel și rezultatul testării acestora în colorarea emailului și a maselor plastice s-a trecut la proiectarea și construirea unei secții industriale în cadrul întreprinderii "Emailul Roșu" din Medias, cu o capacitate de 25 to/an. S-a pus la punct tehnologia de fabricație a unor sortimente de pigmenți și s-a început producția lor industrială din anul 1976. În anul 1983, s-a luat în considerare posibilitatea extinderii volumului secției de pigmenți la 70-100 to/an, pentru satisfacerea necesităților industriei de emailuri. De asemenea există și preocupări pentru fabricația pigmentilor destinați colorării maselor plastice și fabricării decalcomaniilor /73,89,174,211/.

Tehnologia de fabricație a pigmentilor pe bază de titan-nichel are la bază același principiu al pirolizei amestecului intim de pulberi ale oxizilor care intră în compoziția pigmentilor respectivi.

Variațiile mici în procedeele de fabricație ale sortimentelor de pigmenți din sistemele oxidice: $\text{NiO-TiO}_2-\text{uM}_m\text{O}_n$; $(\text{Ni}^{2+})\text{O-TiO}_2-\text{uM}_m\text{O}_n$ și $(\text{NiO/M}_2\text{O}_3)\text{-TiO}_2-\text{uM}_m\text{O}_n$, în care M are aceeași semnificație ca și în capitolele 3-5, justifică prezentarea schemei tehnologice de fabricație a acestor pigmenți unitară, pentru operațiile principale și comune, urmând a se ține seamă de detaliile tehnologice la producerea fiecărui sortiment în parte.

În figura 57 este simbolizat utilajul caracteristic tehnologiei de fabricație industrială a pigmentilor cercetați.

Operațiile tehnologice sînt schematic simbolizate prin utilajele care le execută. Descrierea și rolul lor tehnologic sînt similare cu precizările făcute în capitolul 2.

Date constructive și cu caracter funcțional se prezintă în cele ce urmează.

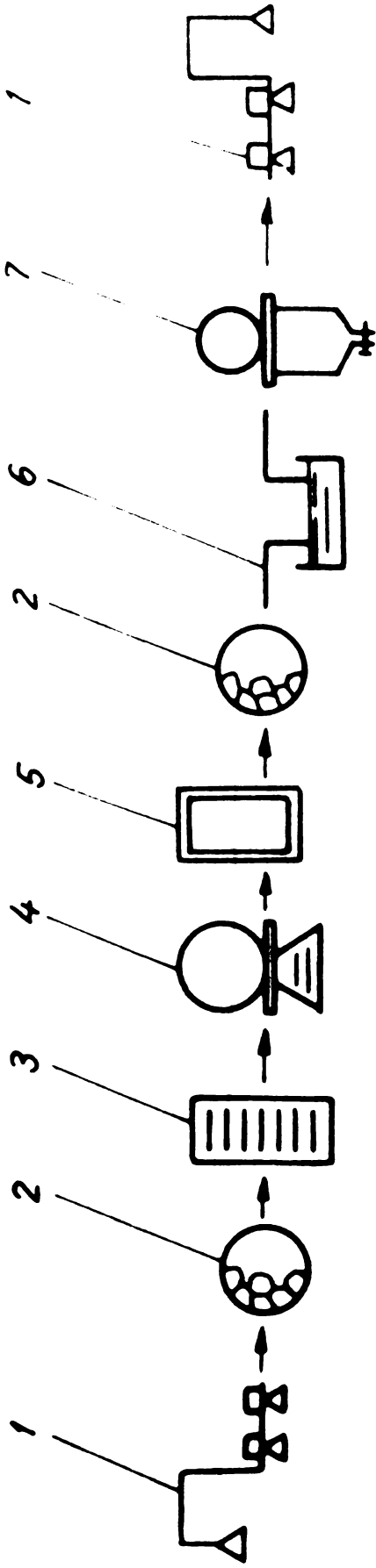


Figura 57.-Schema tehnologică de fabricație a pigmentilor pe bază de titan-nichel.

Utilajele din fluxul tehnologic sînt identificate prin numerele : 1-cîntar; 2-moară cu bile; 3-uscător;

4-dezintegrator; 5-cuptor de calcinare;
6-vas de spălare; 7-atomizor.

6.1. Controlul calității și dozarea materiilor prime

Calitatea producției de pigmenți este condiționată de o multitudine de factori al căror efect tehnologic trebuie cunoscut. Printre cei esențiali se consideră puritatea și constanța compoziției chimice a materiilor prime și auxiliare. De aceea se impune controlul calității materiilor prime și auxiliare pe surse de proveniență și pe loturi, prin metode specifice fiecăreia, clasice sau instrumentale, prevăzute în normele de calitate sau în literatura de specialitate /140,141,143/.

Dozarea materiilor prime și auxiliare sub formă de pulberi se realizează cu precizie de $\pm 0,30\%$ cu ajutorul unor cântare semiautomate, de recomandat cu dozatoare celulare plasate sub buncărele de depozitare montate pe o platformă deasupra morilor cu bile. De la dozatoare pulberile cad într-un jgheab colector prevăzut cu transportor elicoidal care alimentează morile.

Dozarea se execută în conformitate cu rețetele prevăzute pentru fiecare pigment în parte, ținând seama de puritatea reactantului, capacitatea morii și de pierderile tehnologice.

Precizia dozării completează în mare măsură condițiile de reproducere a caracteristicilor de culoare ale pigmenților, cunoscut fiind faptul că unii cromofori au un efect intens de colorare.

6.2. Măcinarea și omogenizarea materiilor prime

Operația de măcinare și omogenizare a materiilor prime și auxiliare se realizează pe cale umedă în mori cu oile.

Capacitatea unei mori este de aproximativ 150 litri, iar stația de măcinare este dotată cu opt mori.

Moara este confecționată dintr-o tobă metalică căptușită cu material din porțelan. Bilele sînt tot din porțelan și au trei mărimi diferite cu diametrul de: 20, 35 și 50 mm.

Rotirea morii este asigurată de un grup de antrenare prevăzut cu un motor de 1000 rot/min și un reductor cu raportul de 1:8. Transmisia se realizează prin curele trapezoidale.

Regimul de funcționare a morii se stabilește în funcție de caracteristicile morfologice ale materiilor prime astfel încît să se asigure la sfîrșitul măcinării finețea de 20 μ particulelor din amestecul omogenizat al pulberilor.

Încărcarea se realizează în ordinea: 1/3 din volumul morii

cu materiile prime + apa - proporția trebuie să asigure raportul solid/lichid de 4:5; 1/3 bile - părți egale în greutate din fiecare dimensiune-.

În cantitatea de apă se ține seama de soluția care conține mineralizatorul.

Viteza optimă de rotire a morii cu bile este de 50 rot/min. Timpul de măcinare este variabil între 5-40 ore. El se determină experimental pentru fiecare compoziție în parte.

Pentru compoziția 0,25 NiO-TiO₂-Sb₂O₃ sînt necesare șase ore de măcinare-omogenizare.

Golirea morii se face într-un vas de circa 70 litri prin intermediul unei "pipe" care permite evacuarea numai a materialului, bilele rămînd în tobă. Materialul rămas pe pereții morii și bile se recuperează prin spălare cu apă.

6.3. Uscarea compoziției omogenizate

Barbotina rezultată la omogenizare se supune operației de uscare în tăvi din oțel inoxidabil, care se stivuiesc în cărucioare câte 12 în 8 rânduri și se introduc în uscătoare tip dublap cu pereți dubli, printre care circulă aerul cald.

Secția de pigmenți este dotată cu patru uscătoare, fiecare avînd un volum de 3 mc.

Aerul de uscare este încălzit cu gazele de ardere de la cuptoarele de calcinare, în recuperatoare de căldură.

Temperatura de uscare este de 105-120°C, durata uscării de circa 48 ore, în funcție de consistența barbotinei, umiditatea relativă a aerului, debitul și temperatura acestuia.

Ventilația aerului în uscător se realizează prin intermediul cîte unui ventilator pentru fiecare uscător și prin manevrarea unor clapete de intrare și evacuare a aerului cald, respectiv uzat.

Umiditatea compoziției trebuie să fie cît mai mică, în nici un caz să nu depășească 17% apă.

6.4. Omogenizarea pulberii

Materialul uscat se omogenizează prin dezintegrare. Secția de pigmenți are în dotare două dezintegratoare, unul cu turația de 1450 rot/min, pentru pulberi ce necesită finețe mai mare,

iar altul cu 950 rot/min.

Compozițiile în sistemele oxidice $\text{NiO-TiO}_2-\text{M}_n\text{O}_n$ și cele cu substituenți ai grupării NiO se omogenizează în dezintegratorul cu 1450 rot/min.

Dezintegratorul este compus dintr-un stator, un rotor, partea basculantă a statorului, motorul electric și cutia de colectare a materialului omogenizat.

În interiorul statorului și pe rotor sînt fixate, prin filetare, buloane metalice.

Rotorul este montat pe un ax cuplat cu motorul electric. Axul este fixat pe doi rulmenți pe suportul statorului. Pe partea basculantă a statorului se află jghebul de alimentare.

Dezintegratorul este montat pe un postament de beton cu înălțimea de 60 cm. Cutia de colectare a materialului omogenizat este amplasată în fundație, în dreptul cuvei de evacuare.

Ca anexă a dezintegratorului este prevăzută o instalație de ventilație.

Dezintegrarea se realizează prin izbirea materialului de buloanele rotorului și statorului și de suprafața acestora.

Viteza și timpul afectat dezintegrării asigură omogenizarea și finețea particulelor în limite granulometrice impuse.

6.5. Pirosinteza pigmentilor

Pirosinteza este faza principală din procesul de fabricație a pigmentilor anorganici termorezistenți. În timpul ei au loc transformările fizico-chimice în compoziții, care condiționează formarea structurii cristaline și precizarea caracteristicilor de culoare ale compușilor oxidici. Operația se realizează în cuptorul de calcinare de tip tunel, în cuptorul electric și în cuptorul cu vatră mobilă.

În cele ce urmează se va prezenta sumar părțile constructive ale cuptorului tunel, utilajul principal și modul de funcționare al acestuia.

În figura 50 este prezentată imaginea cuptorului tip tunel aflat în dotarea secției de pigmenți din cadrul întreprinderii "Emailul roșu" Mediaș.

Cuptorul tunel tip "ERO" are o lungime de 12,5 m și este construit dintr-un schelet metalic, fixat pe un postament din beton. El este cadrul pe care sînt montate: instalația de gaz metan

împreună cu arzătoarele, recuperatoarele de căldură, instalația electrică și A.M.C.. În interiorul scheletului metalic, pe lungimea lui, este construit tunelul din zidărie refractară rezistentă până la 1400°C , iar în partea de jos al acestuia cales de rulare a cărucicarelor.

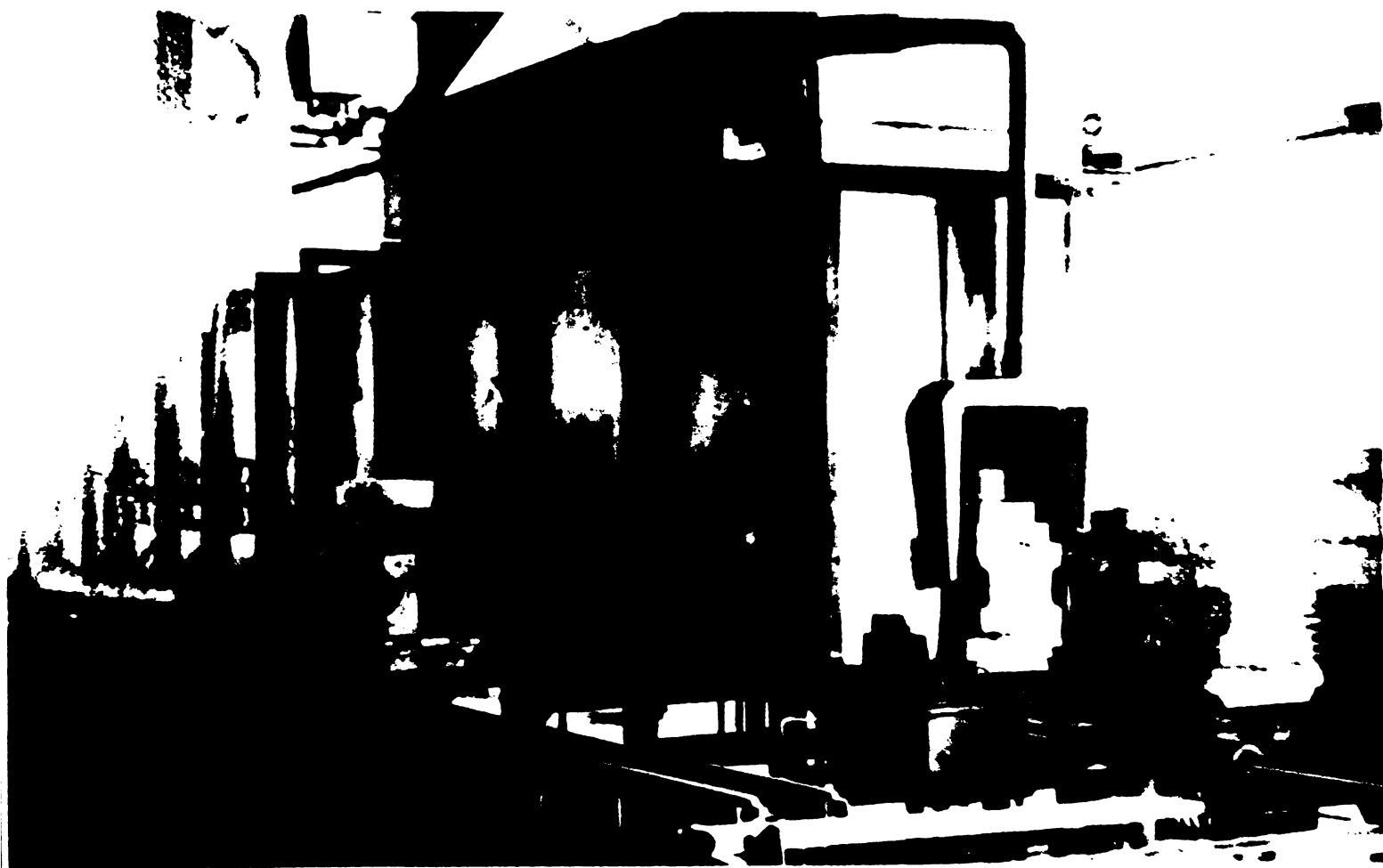


Figura 58.-Cuptorul tunel tip "ERO".

Cuptorul de tip tunel este departajat în 4 zone principale: - zona de preîncălzire, cu lungimea de 4,08 m, în care materialul este adus până la temperatura de regim a palierului de ardere. La distanța de 2,04 m, față de gura de alimentare, este montat un termocuplu;

- zona de ardere propriu zisă care are lungimea de 3,4 m. Aici au loc transformările principale ale materialului în procesul sintezei la temperatura optimă indicată pentru fiecare compoziție. Această zonă este prevăzută cu trei termocupluri montate în tuburi ceramice și la distanțe de: 4,22; 5,3 și 6,4 m de la gura de alimentare;

- zona de răcire rapidă cu lungimea de 1 m, prevăzută cu untermocuplu și cu recuperator de căldură;

- zona de răcire lentă are lungimea de 4 m cu rol de a răci materialul calcinat, pînă aproape de temperatura obișnuită, este prevăzut cu un termocuplu.

Agentul de ardere este gazul metan, care se dozează cu aerul în raport de 1:10, cînd se asigură o atmosferă neutră în cuptor și ardere eficientă. Un raport mai mic condiționează atmosferă reductoare, iar unul mai mare atmosferă oxidantă în spațiul de ardere.

Sistemul de ardere este compus din gaze arzătoare cu debit de cîte 5 mc gaz metan/oră.

Temperatura maximă ce se poate realiza în zona de ardere este de 1400°C . Ea se poate regla cu ajutorul debitului de gaze prin intermediul robinetilor și clapetelor instalației.

Materialul supus arderii se încarcă în creuzete de formă cilindrică sau prismatică, confecționate din material refractar RC 73, respectiv RTB 40, pînă la înălțimea de 50-70 mm. În creuzetele cilindrice se ard 1,5-2 kg, iar cele prismatice 4-5 kg pigment.

Creuzetele se încarcă în cărucioare construite dintr-un suport metalic cu lungimea de 0,7 m fixat pe două axe care au la capete montate roți pe rulmenți, pentru deplasarea în tunelul cuptorului și în afara lui. Pe suportul metalic este construită zidăria refractară pe o înălțime de 0,30 m.

Mișcarea cărucioarelor în tunel și în afara lui se realizează prin intermediul unui sistem hidraulic care împinge căruciorul din gura de alimentare a cuptorului, iar celelalte se pun în mișcare de acesta.

Din datele prezentate se subînțelege că pentru fiecare pigment ce urmează să fie produs în condiții de calitate cunoscute a-prioric se poate trasa o diagramă de ardere temperatură-timp de ardere, în funcție de viteza de deplasare a cărucioarelor și lungimea zonelor de ardere.

Pentru pigmentul galben (ivoriu) rezultat din compoziția $0,25\text{NiO}-\text{TiO}_2-\text{UO}_2$, timpul optim de ardere este de 3 ore la temperatura de 1000°C , ceea ce concordă perfect cu condițiile stabilite în faza de laborator al cercetării.

6.6. Măcinarea pigmentilor

Destinația pigmentilor fabricați condiționează gradul de finețe și distribuția granulometrică a particulelor acestora. Astfel, pentru colorarea emailului, maselor plastice, decorarea porțelanului, arte plastice, etc., se necesită pigmenti cu particule micronice și chiar submicronice. Pentru acest fapt masa de pigment rezultată la

calcinare se supune măcinării prin mijloace adecvate: mori cu jet de aburi, mori cu bile, mori cu ciocane, iar pentru pigmenții cu textură moale mori coloidale.

Secția pigmenți a Intreprinderii "Emailul roșu" din Mediaș execută măcinarea pe cale umedă în mori cu bile, în condițiile descrise la 6.2.

Timbul de măcinare optim se determină pentru fiecare sortiment de pigment în parte pentru atingerea fineții impuse.

6.7. Spălarea pigmenților

Suspensia de pigment rezultată la măcinare se separă cantitativ de bile și se trece în vasul de spălare.

Scopul acestei operații este de a elimina substanțele solubile în apă, care reprezintă impurități pentru compoziția pigmenților.

Vasul de spălare are corpul cilindric, iar fundul puțin conic. El este prevăzut cu agitator mecanic care se rotește cu 33 rot/min. Volumul unui vas de spălare este de 0,3-0,5 mc.

Cantitatea de material constituită într-o sarcină la spălare este de 60-80 kg, iar numărul de spălări este de 10-15.

Se recomandă folosirea de apă demineralizată pentru spălarea pigmenților. Apele de spălare se colectează într-un rezervor de decantare pentru recuperarea urmelor de pigmenți antrenate în operația de spălare-decantare.

În final, suspensia de pigment trebuie să conțină 300-350 g/l fază solidă în vederea alimentării atomizorului pentru uscare.

6.8. Atomizarea

Uscarea pigmenților se realizează prin atomizare cu ajutorul utilajului de uscare a pulberilor de tip "NIRO"-Lanemarca.

În figura 59 este prezentată imaginea atomizorului "NIRO" folosit pentru uscarea pigmenților anorganici, aflat în dotarea secției de pigmenți a Intreprinderii "Emailul roșu".

Părțile componente ale acestui utilaj complex și de mare eficiență sînt:

- turnul de uscare;
- pulverizatorul;
- distribuitorul hidraulic;

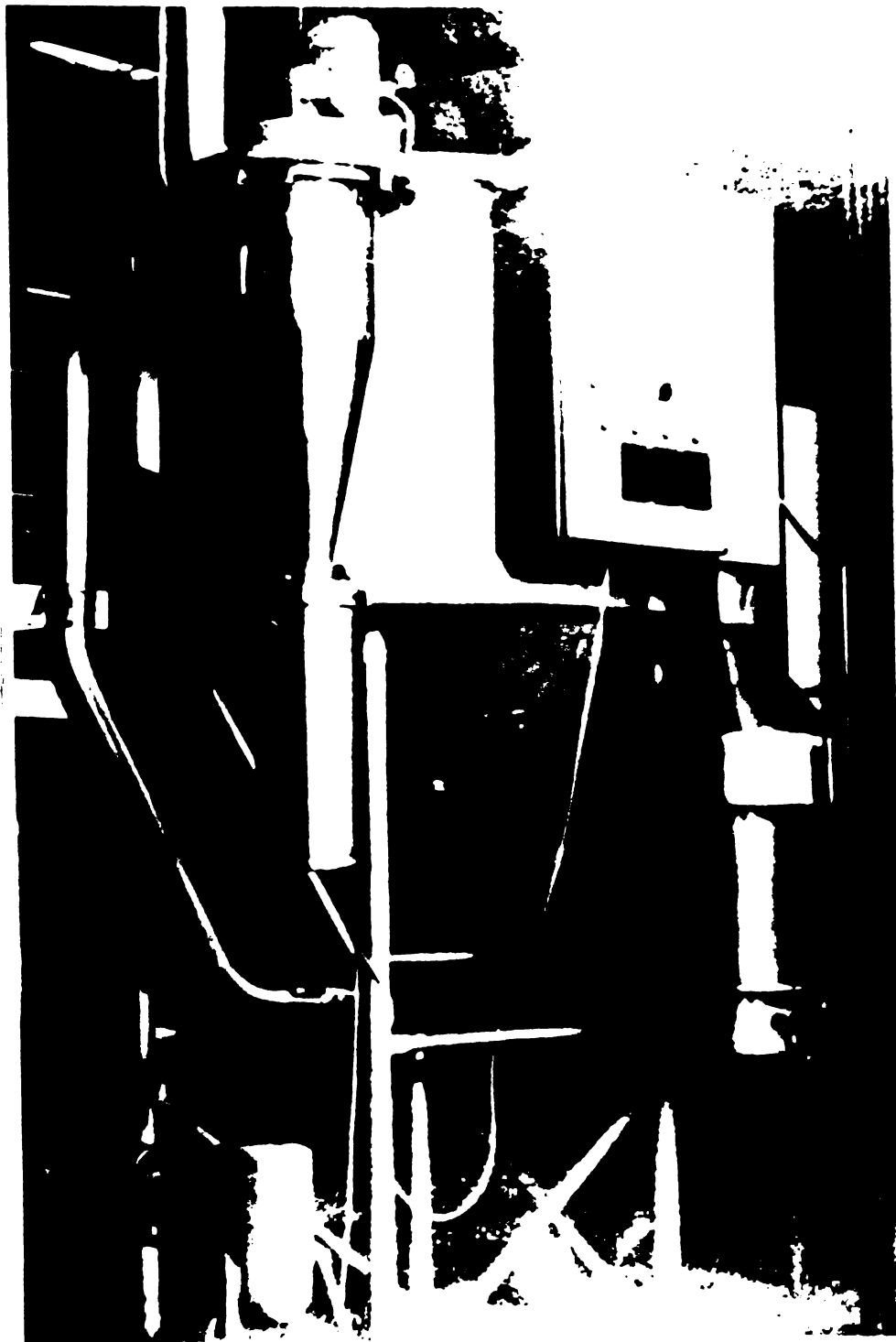


Figura 59.-Atomizorul de tip "NIRO".

- pompa Mohno;
- agregatul Carter F lo;
- ventilatorul de absorbtie;
- cicloul;
- rezervorul de pudră;
- sistemul de răcire al tavanului turnului;
- instalația electrică;
- A.M.C.-ri specifice instalației.

Principala piesă este turnul de uscare în care se execută uscarea instantanee datorită dispersiei suspensiei de pigment de

către pulverizator, care realizează o rotație pînă la 24.000 rot/miñ.

Suspensia de pigment menținută omogenă la un conținut de 350 g/l se pompează prin intermediul pompei Mohno în partea superioară a pulverizatorului, care o dispersează fin și ia contact cu gazele încălzite, a căror temperatură la intrare este de 350-380°C, iar la ieșire de 110-120°C, asigurînd uscarea pulberii pînă sub 1% umiditate.

Pigmentul uscat cade în partea tronconică a turnului de uscare și este evacuat, prin intermediul unei trefle, într-o conductă de transport și trimis în buncărul colector.

Gazele calde antrenează particulele fine de pigment la ieșirea din turn și le trec prin ciclon pentru separarea pudrei de gaze și aerul umed. Pudra se colectează într-un rezervor confecționat din oțel inoxidabil montat sub ciclon, iar gazele sînt refulate în atmosferă.

În cazul în care finețea pulberii nu satisface exigența condițiilor pentru care a fost destinată ea se supune operației de micronizare.

Pulberile de pigmenți rezultate din procesul de fabricație sînt supuse controlului complex de calitate, vizînd în principal caracteristicile de culoare și morfostructurale, care trebuie să corespundă parametrilor de calitate precizați pentru fiecare sortiment de pigment în parte în tehnologia respectivă, detaliat prezentată în referatele tehnico-științifice întocmite cu ocazia recepției lucrărilor de cercetare experimentală și predate întreprinderii "Emailul roșu" din Mediaș.

În cazul în care nuanța unuia dintre pigmenți nu corespunde cu cea a etalonului respectiv se face uz de una din metodele de calcul al nuanței și amestecul proporțional a două sau trei șerje ale căror caracteristici de culoare sînt cunoscute. Metodele sînt descrise în subcapitolul 5.5.

Pulberile de pigmenți corespunzătoare calitativ se ambalează în cutii din material plastic cu capacitatea de 8-10 kg și se depozitează în spații uscate, ferite de intemperii și mediu poluant de gaze.

În încheiere ar prezenta interes să consemnăm că dintre sistemele oxidice pe bază de titan-nichel studiate în cadrul lucrării s-au obținut sortimente de pigmenți într-o bogată paletă de nuanțe, cu deosebire: galbene, ocru, verzi, albastre, brune, roz-violacee și roșii

Dintre acești pigmenți se realizează în cantități industriale un număr de 19 sortimente de culori: galbene, oliv, verzi, maro și

maro-violacee, din care 12 sortimente constituie obiectul a 3 brevete de invenție și două cereri de brevet înregistrate la CSIM.

Producerea industrială a acestor pigmenți a condus la înlocuirea produselor similare din import, realizându-se anual economii de circa 1 (un) milion lei valută, existând posibilități reale de triplare a capacității de producție la Vedias a acestor pigmenți termorezistenți cu proprietăți coloristice superioare și cu aplicații în domenii tehnico-industriale importante.

7.- CONCLUZII

Cercetările prezentate în teza de doctorat au avut ca scop studiul condițiilor de sinteză al unui grup de pigmenți anorganici termorezistenți în sistemul oxidic de bază $\text{NiO-TiO}_2-\mu\text{M}_n\text{O}_n$ cu substituții parțiale, respectiv totale ale ionilor de Ni^{2+} și M^{n+} și optimizarea parametrilor tehnologici principali în scopul armonizării caracteristicilor de culoare și proprietăților morfostructurale, pentru a le conferi proprietăți pigmentare superioare.

S-a pornit de la un studiu exhaustiv al literaturii de specialitate, apoi s-au conceput și organizat lucrările de laborator, urmărindu-se: elaborarea compozițiilor și a detaliilor preparatorii, realizarea pirosintezelor, caracterizarea complexă a compușilor oxidici obținuți prin metode de investigație fizico-chimice instrumentale de mare acuratețe și în final testarea pigmenților în colorarea emailurilor și maselor plastice.

Lucrările originale efectuate au condus la următoarele rezultate și concluzii mai importante:

1- s-au sintetizat prin metoda ceramică și studiat în detaliu compușii oxidici în sistemul: NiO-TiO_2 ; $\text{NiO-TiO}_2-\mu\text{Sb}_2\text{O}_3$; $\text{NiO-TiO}_2-\mu\text{M}_2\text{O}_5$ și $\text{NiO-TiO}_2-\mu\text{MO}_3$, pentru raportul molar de : 0,25; 1 și 2 dintre NiO:TiO_2 și 1 - 1% pentru adaosul Sb_2O_3 și 5% pentru adaosurile simbolizate prin M_2O_5 , respectiv MO_3 , în lipsa și prezența de mineralizatori, în proporție de 3%, urmărindu-se stabilirea dependențelor dintre caracteristicile de culoare ale pigmenților și factorii macrocinetici: temperatura, timpul de reacție, compoziția oxidică și morfostructurală, etc.;

2- comportarea termochimică a compozițiilor a fost studiată prin metoda termogravimetrică și termodiferențială în intervalul $20-1200^\circ\text{C}$, iar precizarea caracteristicilor de culoare prin metoda colorimetriei tricromatice;

a- efectul temperaturii asupra caracteristicilor de culoare și stabilității termice s-a urmărit între $800-1400^\circ\text{C}$, din 50 în 50°C , pentru compozițiile în sistemele : NiO-TiO_2 și $\text{NiO-TiO}_2-\mu\text{Sb}_2\text{O}_3$, cu și fără mineralizatori, iar pentru sistemele $\text{NiO-TiO}_2-\mu\text{M}_2\text{O}_5$ și $\text{NiO-TiO}_2-\mu\text{MO}_3$, între $900-1400^\circ\text{C}$, din 100 în 100°C ;

b- efectul timpului de reacție s-a urmărit între 1-4 ore pentru sistemul NiO-TiO_2 și $\text{NiO-TiO}_2-\mu\text{Sb}_2\text{O}_3$, în care raportul NiO:TiO_2 a fost de 1:1.

Valoarea datelor obținute a permis precizarea factorilor ter-

mici optimi, pentru compozițiile pirosintetizate. Ei sînt: temperatura de 1000°C , iar timpul de ardere 3 ore.

Sistemele oxidice studiate dezvoltă, în condițiile pirosintezelor, nuanțe galbene, ocru și maro. Creșterea temperaturii peste 1050°C are un ușor efect batocrom asupra nuanțelor;

c- conținutul în galben - Δ b- este influențat de raportul $\text{NiO}:\text{TiO}_2$, natura adaosului oxidic $-\text{M}_m\text{O}_n-$ și felul mineralizatorului;

d- compoziția oxidică implicată prin raportul $\text{NiO}:\text{TiO}_2$ la valori de: 0,25; 1 și 2 și adaosul oxidic $-\text{M}_m\text{O}_n-$, considerat optim proporția -u- de 5%. Natura ionului M^{n+} , în care se identifică ionii: Bi^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{5+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} și W^{6+} , angajează interacțiuni între cationii sistemului oxidic, cu efecte locale complexe, generînd detalii de structură cu implicații specifice în absorbția luminii, diferențiînd nuanțele de la galben-lălmie la ocru și maro;

e- mineralizatorii folosiți: LiCl , NaCl , KCl și H_3BO_3 , în proporție de 3%, față de masa oxidică, își joacă rolul tehnologic prin scăderea temperaturii de reacție și rolul cromatic, accentuînd efectul hipsocrom al nuanței pigmentilor, cînd raza cationului crește.

Studiul asociat al acestor factori a condus la concluzia că pigmentul $0,25\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uSb}_2\text{O}_5$ preparat cu adaos de 5% Sb_2O_3 și 3% NaCl , la temperatura de 1000°C , palier 3 ore a înrunit proprietăți optice superioare, rezultat al armonizării tuturor atributelor de culoare, pentru nuanța galbenă-lălmie, iar pigmentul $0,25\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{uV}_2\text{O}_5$ pentru nuanța ocru-închis, pirosintetizat la temperatura de 1400°C , palier 3 ore;

3- s-a studiat relația: compoziție-structură-culoare în sistemul oxidic $\text{NiO}-\text{TiO}_2-\text{uM}_m\text{O}_n$. În contextul teoriei fizicii și chimiei corpului solid, problema suscită mult interes și necesită tehnici instrumentale speciale. Noi am folosit în acest scop: spectrofotometria de absorbție atomică, microsonda electronică, analiza termodiferențială și termogravimetrică, roentgenografia, spectrofotometria în IR, microscopia electronică, colorimetria tricromatică, analiza granulometrică prin metoda Coulter-Counter, testări ale pigmentilor în condiții termice și chimice agresive, etc.

Sistemul oxidic $\text{NiO}-\text{TiO}_2-\text{uM}_m\text{O}_n$ este structurat pe oxizi ai elementelor tranziționale heterovalente cu nivelul d complet: Ti^{4+} , M^{n+} și incomplet: Ni^{2+} (d^8), care în condițiile pirosintezei -temperatura 1000°C , palier 3 ore- conduc la formarea oxidului mixt $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$, cu singonia romboedrică a ilmenitei, de culoare galbenă.

In concordanță cu regula "izomorfismului heterovalent" compuşii oxidici rezultați au aceeași structură cristalină dar caracteristicile de culoare sînt diferențiate prin particularitățile iono-structurale ale cationului din adaosul oxidic $-M_mO_n-$.

Studiul structurii cristaline a condus la următoarele constatări:

a- compozițiile oxidice $NiO-TiO_2-uM_mO_n$ pirosintetizate la $1000^\circ C$, 3 ore, conduc la formarea oxidului mixt $NiO.TiO_2$ cu structură cristalină de tip ilmenitic;

b- compozițiile $2NiO-TiO_2-uM_mO_n$, în intervalul termic $900-1400^\circ C$, formează compuşii oxidici în care s-a identificat oxidul dublu $NiO.TiO_2$, cu structura ilmenitei și NiO . Nu s-a identificat structura spinel pentru presupusul oxid mixt $2NiO.TiO_2$;

c- nu au fost puși în evidență anionii TiO_3^{2-} sau TiO_4^{4-} independenți, ceea ce denotă că din sinteze nu rezultă oxisăruri ci oxizi mici. Rețelele lor cristaline sînt constituite din cationi: Ti^{4+} , Ni^{2+} și M^{n+} , respectiv substituenții sau asociații acestor ioni și anionii O^{2-} ;

d- nu au fost înregistrate în spectrele RX ale acestor compuşii linii de difracție ale planelor reticulare specifice adaosurilor oxidice M_mO_n , ceea ce confirmă ipoteza că ionii M^{n+} sînt distribuiți statistic în structura cationică a oxidului mixt și îndeplinesc rolul compensatorului de sarcină în sistem, în cea de a doua sferă de coordinație a ionilor Ni^{2+} , condiționindu-le simetrie octaedrică, aceeași cu a ionilor Ti^{4+} , asigurînd astfel dezvoltarea de nuanțe: galben, ocru și maro în funcție de natura cationului M^{n+} și de condițiile termice;

4- s-a propus un mecanism de formare a structurii și dezvoltării culorii în sistemul $NiO-TiO_2-uM_mO_n$, în condițiile reacției în stare solidă, bazat pe criteriul structural al aspectelor de nestoechiometrie ale compuşilor și microdistorsiunilor pricinuite de adaosurile oxidice, care influențează definitivarea structurii fine a benzilor de absorbție, cît și pe condiția impusă de energia preferențială a ionilor Ni^{2+} , Ti^{4+} și M^{n+} pentru simetria octaedrică, considerente care determină dezvoltarea nuanțelor galbene, ocru și maro în oxidul mixt format $NiO.TiO_2$.

Doparea prealabilă a TiO_2 , forma alotropă anatas, cu Sb_2O_3 a demonstrat că sistemul $NiO-TiO_2$ dezvoltă nuanțe galbene-verzui, dacă se păstrează celelalte condiții de sinteză identice, ceea ce presupune o flotare parțială a gradului de oxidare a ionilor de nichel între Ni^{2+} și Ni^{3+} , acesta din urmă în coordinație hexaedrică dezvoltînd cu-

loarea verde, influențând astfel nuanța compusului finit;

5- sistemul oxidic $\text{NiO-TiO}_2-u\text{M}_m\text{O}_n$ a constituit o bază de diversificare a gamei de pigmenți prin substituția parțială a ionilor de Ni^{2+} cu ioni bivalenți: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ce^{2+} , Cu^{2+} , etc., astfel:

a- sistemul $\text{NiO/ZnO-TiO}_2-u\text{Sb}_2\text{O}_5$ a generat nuanțe verzi în compozițiile pirosintetizate la temperatura de 1000°C și palier 3 ore. În funcție de raportul NiO/ZnO:TiO_2 în acești compuși oxidici se formează structura spinel, formulată: $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{Ni,Ti})\text{O}_4$, în care $x < 0,5$, alături de structura oxidului mixt de tip ilmenitic sau de rutil, când TiO_2 este în exces.

Nuanțele verzi ale acestor compuși oxidici evidențiază argumentul privind rolul valorii energiei preferențiale pentru condiția sterică probată prin valoarea de $-31,6 \text{ Kal/at.g}$ a ionilor de Zn^{2+} , preferînd ca urmare, configurația tetraedrică pe care o impune și ionilor de Ni^{2+} , a căror valoare a energiei preferențiale pentru coordinația hexaedrică este de $16,6 \text{ Kal/at.g}$, singurii cromofori din sistem;

b- sistemul oxidic $\text{NiO/CdO-TiO}_2-u\text{M}_m\text{O}_n$ în care raportul NiO/CdO variază între $0,025$ și 1 dezvoltă la 1050°C nuanțe verzi, galbene, ocru, maro și bej-rozacee.

Compoziția de fază preponderentă pentru acești pigmenți este oxidul mixt $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{O}\cdot\text{TiO}_2$, cu structura ilmenitei și faze oxidice nereacționate.

Obținerea de pigmenți prin substituția parțială a ionilor Ni^{2+} cu ioni de Zn^{2+} sau Cd^{2+} , care nu au nivele energetice libere, dezvoltă în masa dioxidului de titan, în prezența adaosurilor oxidice $-u\text{M}_m\text{O}_n-$, în condiții termice anumite, culori și nuanțe de care responsabilă este energia de stabilizare rezultantă a câmpului cristalin, care impune configurația octaedrică sau tetraedrică grupării cromofore. Detaliile de structură, consecință ale aspectelor de nestoechiometrie și microdistorsiunilor pricinuite prin substituții, influențează absorbția luminii și diferențiază caracteristicile de culoare ale acestor compuși;

6- s-au preparat pigmenți în sistemul $[(1-\alpha)\text{NiO}-\text{M}'_2\text{O}_3]-\text{TiO}_2-u\text{M}_m\text{O}_n$, în care M' simbolizează ionii Fe^{3+} , respectiv Cr^{3+} ;

a- compozițiile în sistemul $(1-\alpha)\text{NiO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-u\text{M}_m\text{O}_n$ pirosintetizate la temperatura de 850°C , palier 3 ore dezvoltă un adevărat diapazon de nuanțe: roșu, roșu-violacee, ocru, maro și negru-maroniu în funcție de variația raportului $\text{NiO:Fe}_2\text{O}_3$ între 0 și 1 și de natura adaosului oxidic. Acești pigmenți sînt caracterizați prin

proprietăți optice interesante, atributul principal constituindu-l conținutul în roșu, $-\Delta a-$ și prin textură moale, intensă putere de colorare în masele plastice și putere de acoperire în vopselele de acoperire a imitațiilor de piele;

d- sistemul oxidic $NiO/Cr_2O_3-TiO_2-uSb_2O_3$ dezvoltă nuanțe oliv strălucitoare în compozițiile pirosintetizate la $1000^{\circ}C$, palier 3 ore. Valoarea raportului conținutului în verde ($-\Delta a$) și galben (Δb) precizează nuanța oliv. Dezvoltarea acestor nuanțe în sistem se explică prin formarea în cantități mici a spinelului $NiO.Cr_2O_3$ de culoare verde, care în amestec cu oxidul mixt $NiO.TiO_2$ de tipul ilmenitei de culoare galbenă determină nuanța oliv al compusului oxidic;

7- proprietățile pigmentare, rezistența chimică și termică ale pigmentilor din sistemele cercetate au fost măsurate prin metode de determinare specifice domeniului, iar majoritatea prin testarea lor în colorarea emailurilor și maselor plastice: folii de policlorură de vinil, de polietilenă, compuși poliestericici, spume poliuretanică, etc. conservându-și practic nuanțele și marcînd o bună putere de colorare și acoperire. Acești pigmenți nu sînt nocivi și nu prezintă fenomenul migrării la suprafață, ceea ce constituie însușiri calitative deosebite pentru utilizarea lor în colorarea maselor plastice;

8- s-au preparat 7 sortimente de pigmenți folosind în sistemul $NiO-TiO_2-uM_nO_n$ în locul anatasului, rutilul sintetic preparat din ilmenite indigene. Pigmenții s-au preparat în aceleași condiții de sinteză: sisteme oxidice și factori termici care au condus la nuanțele : galbene-ocru, verzi și roșii, în cazul utilizării anatasului. Ei prezintă nuanțele mai închise comparativ cu compușii oxidici preparați cu anatas, datorită impurităților conținute în rutil.

Testarea acestor pigmenți în colorarea maselor plastice a dat rezultate satisfăcătoare;

9- estimarea caracteristicilor de culoare ale pigmentilor prin metoda colorimetriei tricromatice s-a făcut prin valori numerice diferind cu o zecime de nanometru, pentru nuanță și o sutime de judd, pentru celelalte atribute ale culorii, permițînd o apreciere riguros obiectivă ale proprietăților optice pentru aceste produse.

Reproductibilitatea prin sinteză a parametrilor de calitate ale pigmentilor este o problemă gîngășă. Pentru evitarea diferențelor dintre producător și beneficiar cu privire la reproducerea nuanței etalon s-a propus:

- metoda grafică de calcul a nuanței etalon cu ajutorul datelor de colorimetrie tricromatică și diagramei cromaticității CIE;

- metoda de calcul a nuanței unui amestec de pigmenți cu ajutorul unui calculator numeric digital pe baza unei scheme logice de calcul a nuanței etalon;

10. În prezenta lucrare s-au sintetizat 49 sortimente de pigmenți de culori, nuanțe și structuri diferite, din care 19 sortimente de pigmenți se realizează industrial la Întreprinderea "Emailul roșu" din Mediaș, 15 dintre acestea fiind obiectul a 3 brevete de invenție și 2 cereri de brevet înregistrate la OSIM.

11. Datele cercetărilor de laborator obținute prin studiul sistemului de bază NiO-TiO_2 inițiate de noi în anul 1972 au dus la prodigioase realizări în domeniul cercetării pigmenților care au facilitat strânsa colaborare cu specialiștii din Întreprinderea "Emailul roșu" din Mediaș, unde în anul 1976 s-a construit o secție de producție industrială a pigmenților anorganici cu o capacitate de 25 tone/an, având posibilitatea și existând preocupări pentru triplarea capacității de producție în anul 1984-1985.

12. Precizarea riguroasă a parametrilor de sinteză ai pigmenților pe bază de $\text{NiO-TiO}_2 \cdot m\text{M}_m\text{O}_n$, în condiții de laborator a permis aplicarea cu succes din anul 1976 a primei tehnologii de fabricație a pigmentului ivoriu, în sistemul $0,25\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot n\text{Sb}_2\text{O}_5$, exact la aceiași parametri de sinteză și cu aceleași efecte de colorare a emailului.

13. Prin producerea industrială a sortimentelor de pigmenți pe bază de $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot m\text{M}_m\text{O}_n$ se reduce importul de produse similare pentru producția de email, realizându-se anual economii de circa 1 milion lei valută, existând posibilități de îmbogățire a gamei sortimentale de pigmenți și extinderea ariei utilizării tehnico-industriale ale acestor produse și în alte domenii.

14. Rezultatele cercetării expuse în prezenta lucrare au făcut obiectul a 11 lucrări publicate, 2 lucrări trimise la tipar, 15 lucrări comunicate la congrese și simpozioane în țară, 6 brevete de invenție și s-au referit la 3 cereri de brevet înregistrate la OSIM.

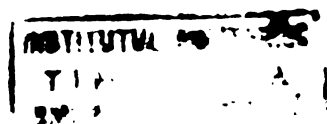
15. Cercetările efectuate, valoarea datelor, analiza și interpretarea rezultatelor obținute cu privire la sinteza și studiul pigmenților pe bază de titan-nichel pot engaja interesul științific al specialiștilor, asociindu-l celui aplicativ vizând posibilitatea

predicției culorii și proprietăților fizice, condiționate de compoziția oxidică și factorii macrocinetici ai sintezelor, permițând eliminarea încercărilor succesive laborioase, cu caracter empiric, pentru optimizarea tehnologiei acestor produse.

. / .

BIBLIOGRAFIE

1. Bittler, K. și Ostertag, W., *Angew. Chem.*, 93, 3, 1980, p.187.
2. Kiefer, C. și Allibert, A., *L'ind. ceram.*, 607, 1968, p.395.
3. Norton, F.H., *Fine Ceramics*, McGraw-Hill, New York, 1970, p.203.
4. Belenki, E.F. și Riskin, I.V., *Himiiia tehnologiia pigmentov*, Lenin-grad Goshimizdat, 1960, p.551-568.
5. Kohl, H., *Ulmans Encyklopädie der technische Chemie*, Band IX, "Keramische Farben", München-Berlin, 1957, p.425, 434-435.
6. Steg, Fred, B., *Journal of Paint Technology*, 43, 56, 1971, p.34.
7. Belenkii, E.F. și Riskin, J.V., *Himiiia i tehnologiia pigmentov*, izd-vo Himiiia, 1974, p.13.
8. Darby, R.S. și Leighton, J., "The Modern Inorganic Chemicals Industry" - Titanium dioxide pigments -, London Symposium, 1977.
9. Gladigev, G.Iu., *Lakokrasocinie materialf i ih primenenie*, 1, 1977, p.80.
10. Tcheichvili, L. și Weil, W.A., *The Glass Inds.*, 44, 1, 1963, p.24.
11. Duffaut, F., *Rev.Chim.minér.*, 4, 1967, p.769.
12. Austin, J.G., Clay, B.D. și Furner, C.E., *Proc.Phys.Soc., London, Solid State Phys.*, 1968, p.1418.
13. Romeijn, F.C., *Phylips Res.Repts.* 8, 1953, p.321.
14. Takahaski, K. și Ohtsuka, A., *Yogo Kyokai Shi*, 67, 1959, p.139; *Chem.Abstr.*, 54, 1960, p.7177 i.
15. Ohtsuka, A., *Bull.Fac.Eng., Yokohama Natl.Univ.*, 11, 1962, p.15.
16. Bittler, K. și Ostertag, W., *Angew.Chem.*, 92, 1980, p.187.
17. Gorter, E.W., *Philips Res.Repts.*, 9, 1954, p.295.
18. Dunitz, J.D. și Urgel, L.E., *J.Phys.Chem.Solids*, 3, 1957, p.20.
19. McClure, D.S., *J.Phys.Chem.Solids.*, 3, 1957, p.311.
20. Blasse, G., *Phylips.Res.Repts.Supl.*, 3, 1964, p.9.
21. Tcheichvili, L. și Weyl, W.A., *The Glass Inds.*, 44, 3, 1963, p.145.
22. Viehweger, F., *Sprechsaal K.G.B.*, 83, 17, 1950, p.336.
23. *Ibid*, 90, 6, 1957, p.129.
24. Tumanov, S.G., *Steklo i keram.*, 24, 6, 1967, p.33.
25. Mocellin, A., *Ann.Chim.*, 1, 1976, p.119.
26. Stone, F.S., *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 1966, p.819.
27. Cockayne, B. și Jones, D.W., Ed. "Modern oxide materials", Academic Press, London and New York, 1972, p.29.



28. Macarovici, C.Gh. și Macarovici D., "Chimia oxizilor dubli și utilizările lor, Ed. Acad. R.S.R., București, 1975, p.141.
29. Norton, F.H., Fine Ceramics, McGraw-Hill, New York, 1970, p.203.
30. Judd, D.B. și Wyszecski, G., Color in Business, Science and Industry 3rd E, Wiley, New York, 1975.
31. Pein, G.F., Tehnologia organiceskih nokritfi Perekhod c angl. Pod. red. E.F. Balenkalo, Leningrad, "Himija" t.2, 1963, p.105.
32. Frantiia N F 30-002-61. Mineralnie pigmenti. Klasifikatiia.
33. R.F.G. - DIN 55945-61, Kraski maliarne. Terminologhiia.
34. Smirnova, Z.D. și Spitberg, G.N., Lakokrasocinfe materialf i ih primenenie, 1, 1976, p.74.
35. Nenițescu, C.D., Chimie generală, editura didactică și pedagogică, București, 1972, p.625.
36. Páris, J. și Páris, R., Bull. Soc. chim. Fr., 1965, p.1138.
37. Keier, N.P., Sazonova, I.S., Mihailova, I.L. și Belosudtseva, T.V., Kinetika i kataliz, 7, 1966, p.920.
38. Novokatski, I.A. și Lenev, L.M., Izvest. V.U.Z. M.V.O. S.S.S.R., Tsvetn. Met., 8, 1965, p.68.
39. Golubenko, A.N. și Rezukhina, T.N., Zhur. fiz. khim., 39, 1965, p.1519.
40. Strijkov, B.V., Lapițkii, A.V., Vlasov, L.G. și Tvetkov, A.I., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 133, 1960, p.1347.
41. Strijkov, B.V., Lapițkii, A.V., Vlasov, L.G. și Tvetcov, A.I., Zhur. priklad. Khim., 33, 1960, p.2009.
42. Strijkov, B.V., Lapițkii, A.V. și Vlasov, L.G., Zhur. priklad. Khim., 34, 1961, p.673.
43. Saikali, I. și Páris, J.M., C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. C., 265, 9, 1967, p.1041.
44. Macarovici, C.Gh. și Zaharescu, M., Rev. Roumaine Chim., 16, 1971, p.577.
45. Ibid, 19, 1974, p.1009.
46. Zaharescu, M. și macarovici, C.Gh., Rev. Roumaine Chim., 16, 1971, p.1323.
47. Magneto-chemie N.V. Brit. Pat. 864249, 1952.
48. Peel, G.N., Ceramics, 7, 1955, p.207.
49. Nosova, Z.A. și Vitohina, V.m., Steklo i keram, 12, 1962, p.18.
50. Tcheichvili, L. și Weyl, W.A., The Glass Inds., 44, 4, 1963, p.173.
51. Bystrikov, A.S. și Tcherepanov, B.S., Steklo i Keram., 8, 1963, p.33.
52. Tăvală, P.T., Brinzan, Gr.N. și Florea, V., Materiale construcții, 6, 3, 1976, p.135.

53. Tăvală, P.T., Brinzan, Gr.N. și Florea, V., *Rev. Roumaine Chim.*, 22, 5, 1977, p. 787.
54. Brool, H., Beyer, H. și Kleinschmit, P., *Chemiker Zeit.*, 101, 1977, p. 319.
55. Tăvală, P.T., Florea, V. și Brinzan, Gr.N., *Brevet R.S.R.*, 65596, 1978.
56. Kleinschmit, P., *Keram. Zeit.*, 12, 1978, p. 668.
57. Tăvală, P.T., *Brevet R.S.R.*, 78003, 1981.
58. Tăvală, P.T., Florea, V. și Savii, C., *Cerere de brevet, dosar OSIM nr. 107.207/1982*.
59. Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, Ed. Masson et C^{ie}, Paris, IX, 1960, p. 119.
60. *Ibid.*, XIII, fasc. 1, 1960, p. 894, 896, 1086.
61. Savii, C., Tăvală, P.T., Brinzan, Gr.N. și Savii, G., *Rev. Roumaine chim.*, 23, 8, 1978, p. 1337.
62. Tăvală, P.T., Florea, V. și Brinzan, Gr.N., *Brevet R.S.R.*, 65597, 1978.
63. Shirasahi, T., Okada, M. și Morikawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 68, 1965, p. 593; *Chem. Abstr.*, 63, 10737 h.
64. Rassudova, N.S., Terekova, A.I. și Lile, G.N., *Lakokrasocinfe material i ih primeneniie*, 2, 1963, p. 25.
65. Rassudova, N.S., Strlitsov, J.S. și Aleksandrova, N.A., *Lakokrasocinfe material i ih primeneniie*, 5, 1963, p. 27.
66. Heller, G.S., Stickler, J.J. și Kern, S., *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 1033.
67. Taylor, R.W., *Zeits. Phys. Chem.*, 89, 1930, p. 241.
68. Posnjak, E. și Barth, F.W., *Zeits. Kryst.*, 88, 1934, p. 271.
69. Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, Ed. Masson et C^{ie}, Paris, XVII, fasc. 2, 1963, p. 751, 868.
70. Kittel, H., *Pigmente, Herstellung, Eigenschaften, Anwendung*, Stuttgart, Wissenschaftliche Verlag, 1960, p. 254.
71. Urban, N., *Pigmenți anorganici*, Ed. tehnică, București, 1974, p. 140.
72. Drăgulescu, C., Tăvală, P.T., Brinzan, Gr.N. și Florea, V., *A IV-a Conferință de chimie fizică generală și aplicată*, București, 1974. *Rezumatele lucrărilor* p. 159 (nr. IV-51).
73. Tăvală, P.T., Florea, V., Savii, C. și Brinzan, Gr.N., *Industria ușoară*, 25, 7, 1978, p. 240.
74. Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*, Ed. Masson et C^{ie}, Paris, IX, 1963, p. 96.
75. Collonque, R., *La non-stoechiométrie*, Ed. Masson et C^{ie}, Paris, 1971, p. 109.
76. Levin, E.M., Moobins, C.R. și McMurdie, H.F., "Phase Diagrams for Ceramists" *The Am. Cer. Soc.*, 4055a, High St., Columbus, Ohio, 1964, p. 552.

77. Bumps, E.S., Kessler, H.D. și Hansen, M., *Trans. Am. Soc. Metals.*, 42, 1954, p. 1013.
78. DeVries, R.C. și Roy, R., *Amer. Ceram. Soc., Bull.* 33, 12, 1954, p. 370.
79. Anderson, S., *Acta. Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1161.
80. Magnéli, A., *Nature*, 115, 1950, p. 356; *Arkiv Kemi*, 1, 1950, p. 513.
81. Wadsley, A.D., "Non-Stoichiometric compounds", Mandelcorn, L., ed. Academic Press, New York-London, 1964, p. 108.
82. Anderson, S. și Magnéli, A., *Naturwiss.*, 43, 1956, p. 495.
83. Hurleu, T., *Acta. Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 365.
84. Goodenough, J.B., "Les oxides des métaux de transition", Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1973, p. 282; 176.
85. Earle, M.D., *Phys. Rev.*, 61, 1942, p. 56.
86. Johnson, C.W., *Phys. Rev.*, 136, 1964, p. A. 284; *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 3049.
87. Kamfer, W.A., *Offic. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.*, 32, 1960, p. 454.
88. Bentley, F.F., Smithson, L.D. și Rozek, A.L., "Infrared spectra and characteristic frequencies 700-300 cm^{-1} ", Interscience Publishers John & Wiley Sons, New York, London, Sydney, 1968, p. 90.
89. Tăvală, T.F., A V-a Sesiune de comunicări științifice a Centrului de cercetări Râmnicu Vâlcea, 1979, p. 6.
90. Drăgulescu, C. și Petrovici, E., "Introducere în chimia anorganică modernă", Ed. Facla, Timișoara, 1973, p. 74.
91. Pauling, L., "Chimia generală", Ed. științifică, București, 1972, p. 141.
92. Dietzel, A., *Z. Electrochem.*, 48, 1942, p. 9.
93. Bogatski, D.P., *Zhur. Obschei. Khim.*, 21, 1951, p. 9.
94. Koide, S. și Takei, H., *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1963, p. 319.
95. Mitoff, S., P., *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 882.
96. Pizzini, S. și Morlotti, R., *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 1179.
97. Lutsman, B., *Steel. Processing*, 32, 1954, p. 669.
98. Kingery, W.D., *Property Measurements at High Temperatures*, John Wiley Sons, Inc. New York, 1959, p. 416.
99. Roth, W.L., *Phys. Rev.* 110, 1958, p. 1333.
100. Newman, R. și Chrenko, R.M., *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 1507.
101. Ksendzov, Ya.M. și Drabkin, I.A., *Fiz. Tverd. Tela*, 7, 1965, p. 1834.
102. Goodenough, J.B., "Magnetism and the Chemical Bond" Interscience et Wiley, New York, 1963, p. 26.
103. Marinder, B.O. și Magnéli, A., *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 1635.
104. Trarieux, H., Bernier, J.C. și Michel, A., *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 183.
105. Phillips, C.S.G. și Williams, R.J.P., "Chimie minerală", vol 2, ed. Dunot, Paris, 1971, p. 178.

106. Winter, F., teză de doctorat, 1970.
107. Flörke, O., W., Ber. Dtsch. Keram. Ges., 38, 1961, p. 133
108. Volkov, S., V., Konovalov, P., F. și Makljev, S., D., "Mineralizatori v teimentnoi promišlenosti Lzd-vo Literaturi po stroitelstvo, Moskva, 1964, p. 27.
109. Tumanov, S., G. și Filippova, Z., A., J. Neorgan. materialf, VI, 4, 1970, p. 814.
110. Budnikov, P., P. și Ginstling, A., M., Ukrainskii himiceskii Jurnal , 42, 7, 1976, p. 711.
111. Mac Chensney, J., E. și Guan, A., Amer. Mineralogist, 46, 1961, p. 578.
112. Trimble, J., H., Thèse, Rutgers University, State University of New Jersey, May, 1957.
113. Laqua, W., Schultz, E., W. și Keuter, B., Z. anorg. chem., 433, 1977, p. 167.
114. Batta, R., K. și Roy, R., Z. Krist., 121, 1965, p. 410.
115. Schultz, E., W., "Phasenverhältnisse Reaktionskinetik und Diffusion im System NiO-TiO₂", Berlin, 1977, p. 12.
116. Billiet, Y., Poix, P. și Michel, A., Bull. Soc. Chim. France, 1963, p. 2196.
117. Navrotski, A. și Guan, A., J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 11, 1970, p. 3471.
118. Schönberg, N., Acta Chem. Scand, 8, 1954, p. 1347.
119. Werner, H., D. și Gebert, W., J. Jb. Miner. Ph., 1976, p. 44.
120. Shimura, F. și Kawamura, T., Japan. J. Appl. Phys., 15, 1976, p. 1403.
121. Bayer, G. și Flörke, O., W., Naturwiss., 60, 1973, p. 102.
122. Novokhatskii, I., A. și Lenev, L., M., Izvest. V. O. Z. N. V. D. S. S. S. R., Tsvetn. met., 8, 1965, p. 68.
123. Shirane, G., Pickart, S. J. și Ishikawa, Y., J. Phys. Soc. Japan, 14, 1959, p. 1352.
124. Jefferson, C. F. și West, R. C., J. Amer. Ceram. Soc., 47, 1964, p. 544.
125. Cotton, A., "Progress in Inorganic Chemistry" vol. 1, p. 465, Ward, R., "Mixed Metal Oxides", Clarendon Press, Oxford, 1966.
126. Klescev, G., V., Seinkman, A., I., Goldstein, L., M. și Turlakov, V., N., Lakokrasocinfe materialf i ih primenenie, 4, 1970, p. 12.
127. Goldstein, L., M., Kalinichenko, I., I., Seinkman, A., I. și Turlakov, V., N., J. neorgan. himii, vol. XVIII, f. 12, 1973, p. 3185.
128. Seinkman, A., I., Yunusova, N. V., Turlakov, V. N. și Klescev, G. M., Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., 9, 1975, p. 1677.
129. Loskarev, P. A. și Siceva, N. A., J. neorgan. himii, 1, 1970, p. 16.

130. Loskarev, B.A., Siceva, N.A. și Ustianțeva, T.A., *J. neorgan. material*, 3, 1967, p. 2040.
131. Jander, W., *Z. anorg. Chem.*, 163, 1927, p. 1.
132. Fischbeck, K., *Z. anorg. Chem.*, 165, 1927, p. 46.
133. Erofeev, B.V., *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 52, 1946, p. 515.
134. Juravlev, V.F., Lesovin, I.L. și Tempelman, R.G., *J. prikl. himii*, 21, 1948, p. 887.
135. Ghinstling, A.M. și Braunstein, B.I., *J. prikl. himii*, 23, 1950, p. 1249.
136. Budnikov, P.P. și Ghinstling, A.M., "Reacții v smesihtverdfh rescestv", Gosstroizdat, 1965, p. 175.
137. Kiperman, S.L., *V vedenie v kinetiky gheteroghennfh kataliticeskih reacții*, M., "Nauka", 1964, p. 551.
138. Zimmerschied, W.J. și Rylander, P.N., Patent R.F.G., 1.069.317, *Chem. Abstr.* 55, 16984 d.
139. Ripan, R., Popper, E. și Liteanu, C., "Chimie analitică calitativă", Ediția IV-a, Ed. didactică și pedagogică, București, 1963, p. 262.
140. Liteanu, C. și Hopfirtean, E., "Chimie analitică cantitativă. Volumetria", Ediția VI-a, Ed. didactică și pedagogică, București, 1973, p. 349, 529, 584.
141. Baiulescă, G. și Născuțiu, T., "Metode fizice de analiză a urmelor", Ed. tehnică București, 1974, p. 36.
142. Neal, W.T.L., *Analyst*, 79, 1954, p. 403.
143. Becherescu, D., Cristea, V., Marx, Fr., Menessy, I. și Winter, Fr., "Metode fizice în chimia silicaților", 1977, p. 58, 322, 358, 402, 521.
144. Tuhonov, A.T. și Tiuruna, N.M., *Lakokrasocinfe materialii i ih primenenie*, 3, 1971, p. 19.
145. Wright, W.D., "The Measurement of Color, Third Edition, Hilger Watts LTS, London, 1964, p. 118.
146. Wendlandt, W.W., "Reflectance Spectroscopy", Interscience Publishers John Wiley Sons, New York, London, Sydney, 1966, p. 228.
147. Coates, E., Provost, J.R. și Rigg, B., *J. Soc. of Dyers and Colorists*, 88, 1972, p. 151.
148. Illing, A.M. și Balenkin, I., *Amer. Cer. Soc. Bull.*, 44, 12, 1965, p. 956

149. Culbreth, W.K. și Rickey, C.I., *Amer. Cer. Soc. Bull.* 51, 2, 1972, p.152.
150. Patterson, D., "Pigments" London Elsevier Publishing Co. Ltd., 1967, p.1-24; 50-65.
151. Eppler, R.A., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 53, 8, 1970, p.457.
152. Kato, E., *Keram. Zeit.*, 13, 1961, p.617.
153. Batchelor, R.W., *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 8, 1974, p.297.
154. Tăvală, T.P., *Revista de chimie*, 31, 7, 1980, p.667.
155. Henry, V. și Laibl, F., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 11, 1957.
156. Kohl, H., *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 16, 1935, p.169.
157. Ibid, 17, 1936, p.597.
158. Reumann, O., *C.E.K.T.*, 16, 8, 1965, p.289.
159. Ibid, 16, 9, 1965, p.343.
160. Passerieux, R. și Leleu, C. *Inds. Ceram.*, 637, 2, 1971, p.93.
161. Goldstein, L.M., Kalinichenko, I.I., Seinkman, A.I. și Bolsekova, A.G., *Lakokrasocinîe materialî i ih primeneniie*, 6, 1973, p.14.
162. Tăvală, T.P., *Revista de chimie*, 32, 12, 1981, p.1132.
163. Tăvală, T.P., Becherescu, D., Savii, C. și Balint, A., *Buletinul științific și tehnic al Institutului politehnic "Traian Vuia", Timișoara*, vol.27(41), fasc.2, 1982, p.29.
164. x^x x A.S.T.M., 17-617.
165. x^x x A.S.T.M., 21-1276 și 4-0051.
166. x^x x A.S.T.M., 4-835.
167. Moenke, H., "Mineralspektren", Berlin, 1962, 2.12.
168. Tăvală, T.P., "Sinteza și studiul culorii pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂-uM₂O₅" Al II-lea Congres național de chimie, București, 1981, vol.1, p.285, Sub tipar, Industria ușoară.
169. Tăvală, T.P., Becherescu, D. și Florea V., *Cerere de brevet, dosar OSIM nr.109, 340/1982*.
170. Tarte, P., *Mem. Acad. Roy. Belg.*, 35, 4A (86), 1965, p.211.
171. Last, J.T., *Phys. Rev.*, 105, 1977, p.1740.
172. Tăvală, T.P. și Becherescu, D., "Sinteza și studiul culorii pigmentilor în sistemul NiO-TiO₂-uMO₃". Al II-lea Congres național de chimie, Buc., 1981, vol.1, p.240, Sub tipar, *Revista de chimie*.
173. Florea, V., Tăvală, T.P., Jimon, E., Brinzan, N.Gr., Savii, C., Moser, V. ș.a., "Variația culorii pigmentilor anorganici în emailuri în funcție de natura frităi" Simpozionul lucrătorilor din industria ușoară, Iași, 27-28, octombrie, 1977.
174. Florea, V., Tăvală, T.P. și Jimon, E., "Tehnologia de fabricație a pigmentilor pentru email și decalcomanii." Simpozionul lucrătorilor din industria ușoară, Iași, 27-28 octombrie, 1977.
175. Tăvală, T.P., Brinzan, N.Gr. și Enăchescu, M., "Materiale plastice", 17, 1, 1980, p.46.

176. Becherescu, D., Cristea, V., Marx, P., Menesay, I. și Winter, P., "Chimia stării solide", vol. 1, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1983, p. 150.
177. Wasserman, I. M., Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Neorganicheskie materialy, vol. 11, 7, 1975, p. 1241.
178. Miller, A. J. Appl. Phys., Supp., vol. 30, 4, 1959, p. 245.
179. Collonques, R., "Le solid cristalin" Press Universitaire de France, Paris, 1973, p. 146.
180. Tăvală, T. P. și Moser, V., "Pigmenți anorganici în sistemul NiO/CdO-TiO₂-Sb₂O₅", A V-a sesiune de comunicări științifice a Centrului de cercetări Râmnicu Vilcea, 10-12 mai 1979.
181. Tăvală, T. P., Oprescu, M., Brinzan, N. Gr., Savii, C. și Gavrilă, V. I., Brevet R. S. R., 70.666, 1980.
182. Moser, V., Tăvală, T. P. și Crișan, D., "Sinteza pigmentilor anorganici termorezistenți în sistemul (Ni_{1-x}Cd_x)O-TiO₂-yM₂O₅", Al II-lea Congres Național de chimie, București, 7-10 septembrie 1981, vol I, p. 239.
183. Moser, V., Tăvală, T. P. și Crișan, D., "Sinteza pigmentilor anorganici termorezistenți în sistemul (Ni_{1-x}Cd_x)O-TiO₂-yMO₃" Simpozionul Centrului de chimie Timișoara, 29-30 octombrie 1981, p. 3.
184. Tăvală, T. P. și Florea, V., Cerere de brevet, dosar C. S. I. M. nr. 106.126.1981.
185. Tăvală, T. P., Florea, V. și Brinzan, N. Gr., Brevet R. S. R. 81248, 1982.
186. Tăvală, T. P., Savii, C., Becherescu, D. și Florea, V., "Sinteza și studiul culorii pigmentilor în sistemul CuO-TiO₂-Sb₂O₅" Simpozionul "CERO" Cluj-Napoca, 9-11 septembrie, 1982, p. 20.
187. Tăvală, T. P., Crișan, D. și Savii, C., "Structura și caracteristicile de culoare ale pigmentilor din sistemul NiO/ZnO-TiO₂-Sb₂O₅" Congresul Național de chimie, București, 11-14 septembrie, 1978, p. 76.
188. Moser, V., Tăvală, T. P., Balint, A. și Crișan, D., "Studiul structurii pigmentilor în sistemul (Ni_{1-x}Cd_x)O-TiO₂-yMO₃" Simpozionul Centrului de chimie Timișoara, 8-9 octombrie 1982, p. 12.
189. Bertraut, F., C. R. Acad. Sci., 230, 1950, p. 213.
190. McCorb, A. T. și Saunders, H. F., Ceram. Abstr., 24, 1945, p. 155.
191. Ahrens, L. H., Geochim. Cosmochim. Acta, 2, 1952, p. 155.
192. Fanks, E., Greenblat, M. și Post, B., Inorg. Chem., 9, 1970, p. 2259.
193. Tăvală, T. P., Zaharescu, M., Brinzan, N. Gr., Colhon, I., Cărea, I., Crișan, M. și Momirlan, M., Revista de chimie, 30, 6, 1979, p. 767.
194. Tăvală, T. P., Brinzan, N. Gr., Moser, V., Zaharescu, M., Crișan, D. și Dorobanțu, M., Revista de chimie, 33, 8, 1982, p. 740.

195. Tăvală, T.P., Florea, V. și Brînzan N.Gr., Brevet R.S.R.nr.7872e, 1981.
196. Rassudova, N.S., Guskova, N.A., Poliakova, N.N. și Hojainov, Io.M., Lakokrasocinfe materialf i ih primenenie, 2, 1972, p.12.
197. Tăvală, T.P., Moser, V. și Becherescu, D., Sinteza și studiul pigmentilor în sistemul $(1-x)NiO \cdot xFe_2O_3 \cdot TiO_2 \cdot Nb_2O_5$, "CERC 2-Simpozion privind progrese ceramice", Cluj-Napoca, 9-11 septembrie 1982, p.22.
198. Moser, V., Tăvală, T.P. și Florea, V., "Sinteza și studiul culorii pigmentilor în sistemul $(1-x)NiO \cdot xFe_2O_3 \cdot TiO_2 \cdot UO_2$ ", "CERC-2 Simpozion privind progrese ceramice" Cluj-Napoca, 9-11 septembrie 1982, p.22.
199. Rassudova, N.S., Doroga, M.G., Hlecmba, N.N. și Kozlov, N.N., Lakokrasocinfe materialf i ih primenenie, 5, 1965, p.1.
200. Pyrkov, V.P., Steklo i keram., 23, 6, 1966, p.32.
201. Singer, F. și Singer, S.S., "Industrial ceramics", London, Hall L.T.D., 1963, p.605.
202. Regnier, R., L'industrie ceramique, 636, 1971, p.21.
203. Eisbein, P.-Köln, Keram. Zeit., 4, A. I., 1971, p.755.
204. Tăvală, T.P., Brînzan, N.Gr., Moser, V. și Savii, C., "Pigmenți ocru pe bază de rutil sintetic din ilmenită indigenă" A VI-a Sesiune de comunicări științifice a Centrului de cercetări Rîmnicu Vîlcea, 15-17 mai 1980, p.6.
205. Tăvală, T.P., Brînzan, N.Gr., Savii, C. și Moser, V., "Pigmenți verzi pe bază de rutil sintetic din ilmenită indigenă". A VI-a Sesiune de comunicări științifice a Centrului de cercetări Rîmnicu Vîlcea, 15-17 mai 1980, p.6.
206. Tăvală, T.P., Savii, C. și Sava, I.M., "Sinteza și studiul caracteristicilor de culoare ale unor pigmenți pe bază de rutil sintetic destinați colorării maselor plastice", A IX-a sesiune de comunicări științifice a Centrului de cercetări Rîmnicu-Vîlcea, 2-4 iunie 1983, p.10.
207. Kameneva, D.B., Arbuzova, N.A. și Skulberdina, N.A., Lakokrasocinfe materialf i ih primenenie, 4, 1976, p.13.
208. Petrov, In.F. și Pirkev, V.P., 29, 1972, p.28.
209. Neven, H., Kronos Information, 4e/E p.3, Published in FATIPEC Congress Book, 1968.
210. Savii, C., Tăvală, T.P. și Florea, V., Industria ușoară, 29, 8, 1982, p.361.
211. Dubois, M., L'industrie ceramique, 636, 1971, p.185.