

Sinteza unor pigmenți mov cu structură de casiterit și studiul comportării lor în glazuri ceramice

TIHAMÉR BARTI^{*1}, RADU-IOAN LAZĂU^{2*}, DUMITRU BECHERESCU², IOAN LAZĂU², CORNELIA PĂCURARIU², OCTAVIAN MATEA²

¹S.C. CERASIL S.A. Oradea, ²oseaua Borului, Nr. 31, 410605, Oradea, România

²Universitatea Politehnică Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Piața Victoriei, Nr. 2, 300006, Timișoara, România

There are presented the results obtained concerning the optimum synthesis conditions of the mauve pigments with cassiterite structure (Sn,Cr)O₂, as well as the characterization and testing of the mentioned pigments in ceramic glazes. The pigment with best characteristics has been obtained for a 2% Cr₂O₃ content associated with an additional 5% Li₂CO₃ and 1% Pr₆O₁₁, by annealing at 1250°C, for 3 h. The phase composition established by X-Ray diffraction and the visible diffuse reflectance spectroscopy of the obtained pigment are identical to those of a similar imported pigment. The behaviour of the obtained pigment in coloring some faience tableware glazes is better than that of the imported pigment, as it shows a better stability to the aggressive action of the glaze generating melts. The obtained pigment is recommended for coloring transparent glazes with low ZnO, BaO and PbO content.

Keywords: thermoresistant pigments, mauve cassiterite, chromium chromophore, ceramic glazes

Pigmenții utilizați în colorarea glazurilor ceramice trebuie să îndeplinească trei condiții esențiale pentru asigurarea efectului estetic dorit:

- să prezinte culoarea dorită;
- să reziste la temperaturile ridicate din timpul arderii (termorezistență);
- să reziste la agresivitatea chimică a topiturilor formate la temperatura de ardere a glazurilor.

Ultimele două condiții sunt reunite frecvent în limbajul producătorilor și utilizatorilor de pigmenți sub noțiunea de „stabilitate” a pigmenților în colorarea glazurilor înțelegând prin aceasta că glazurile trebuie să aibă aceeași culoare cu pigmenții utilizați, sau altfel spus, culoarea pigmenților nu trebuie să sufere o alterare în timpul arderii glazurilor.

Problemele delicate intervin atunci când culoarea dorită a pigmentului este asigurată prin includerea unui anume cation cromofor (substituție) într-o rețea cristalină gazdă, iar în cazul dizolvării pigmentului de către topitura generatoare de glazură cromoforul se va găsi final în matricea vitroasă imprimând o culoare diferită de cea a pigmentului. Așa stau lucrurile în cazul pigmenților de culoare mov, roz, roșu - în care cromoforul este Cr³⁺ inclus în rețele cristaline de casiterit, sfen de staniu, spinel sau perovskit [1-10], iar prin degradarea rețelelor cristaline și trecerea Cr³⁺ în matricea vitroasă acesta o colorează în verde.

În prezenta lucrare atenția s-a îndreptat asupra pigmenților mov cu structură de casiterit (Sn,Cr)O₂ urmărindu-se în primul rând găsirea condițiilor optime de sinteză pentru obținerea unei culori cât mai intense iar apoi caracterizarea acestora și testarea în colorarea unor glazuri ceramice uzuale.

Partea experimentală

Sinteza pigmenților mov cu structură de casiterit

În vederea stabilirii compoziției optime pentru obținerea unor pigmenți mov pe bază de casiterit au fost parcurse următoarele faze:

a) găsirea mineralizatorului cel mai potrivit pentru a facilita includerea cationului cromofor (cromul) în rețeaua cristalină a casiteritului. În această fază s-a ales pe baza

datelor din literatură [3,11] un amestec format din 95% SnO₂ și 5% Cr₂O₃, la care s-au adăugat diverși mineralizatori în proporție de 5 ÷ 10%, după cum urmează: fluoruri (NaF, KF, AlF₃, CaF₂, Na₂SiF₆, Na₃AlF₆), cloruri (NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, NH₄Cl), azotați (NaNO₃, KNO₃), carbonați (Li₂CO₃, Na₂CO₃, BaCO₃), alți compuși (H₃BO₃, Na₂B₄O₇·5H₂O, Li₂O·H₂O, NaAlO₂, PbO).

Amestecurile au fost supuse omogenizării uscate, încărcate în creuzete de faianță neglazurată și apoi arse în cuptor electric cu bare de SiC la temperaturi între 1200°C și 1350°C. S-au studiat 26 compoziții de pigmenți mov.

b) urmărirea influenței unor adaosuri oxidice asupra formării și dezvoltării culorii pigmentului dorit. În această fază s-a utilizat amestecul care a dat cele mai bune rezultate în faza anterioară și un adaos de 10% Li₂CO₃ ca mineralizator. La acest amestec s-au practicat în continuare adaosuri de 0,5% până la 6% de: SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, ZnO, Sb₂O₃, Pr₆O₁₁, V₂O₅, Nb₂O₅, MoO₃ (42 compoziții). Având în vedere rezultatele pozitive obținute cu adaosuri de Pr₆O₁₁, pentru acesta s-a urmărit și influența conținutului cuprins între 1 și 6%. Calcinarea probelor s-a făcut în aceleași condiții ca și în faza precedentă.

c) Stabilirea adaosului optim de cromofor (Cr₂O₃) și a influenței naturii combinației chimice prin care se introduce cromoforul (15 compoziții). Conținutul de Cr₂O₃ s-a variat între 1 și 8%. Pentru conținutul de 2% Cr₂O₃ s-a urmărit efectul introducerii acestuia sub formă de: Cr₂O₃, Na₂Cr₂O₇, K₂Cr₂O₇, (NH₄)₂Cr₂O₇, PbCrO₄, BaCrO₄, ZnCrO₄ și CrO₃.

Calcinarea probelor s-a făcut în aceleași condiții ca și în faza precedentă. După calcinare, probele studiate în toate cele 3 faze au fost măcinate, spălate și apoi caracterizate.

Caracterizarea pigmenților obținuți

Pigmenții considerați cei mai reușiți din punct de vedere al culorii, dar și al aptitudinii la măcinare și conținutului de crom solubil au fost supuși caracterizării colorimetrice prin trasarea spectrelor de reflexie difuză în vizibil, utilizând un spectrofotometru SPEKOL-10 (Carl Zeiss-Jena) și determinării compoziției fazale prin difracție RX (utilizând

* email: radulazau@gmail.com

Tabelul 1
COMPOZIȚIA OXIDICĂ A GLAZURILOR UTILIZATE PENTRU TESTAREA PIGMENȚILOR

Glazura	% oxizi										
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	ZnO	BaO	B ₂ O ₃	ZrO ₂	PbO
A	55,76	0,12	9,17	9,40	1,73	3,74	7,50	6,60	3,13	1,44	0,88
B	59,48	0,18	11,46	12,5	2,28	3,44	...	7,70	1,50	1,49	...

un difractometru DRON 3, radiația Cu_{Kα}). Compoziția granulometrică a pigmenților supuși măcinării în condiții diferite a fost stabilită utilizând un granulometru cu laser Fritsch Analysette 22.

Testarea pigmenților în colorarea unor glazuri ceramice

În această etapă a fost urmărită comportarea pigmentului M.78, considerat ca având cele mai bune caracteristici dintre toți pigmenții mov obținuți. Testarea s-a făcut în două glazuri pentru faianță de menaj, ale căror compoziții oxidice sunt prezentate în tabelul 1.

Pentru comparație, aceleași glazuri au fost colorate cu un pigment de import PGD 105, fabricat de către unul dintre producătorii de pigmenți cu tradiție. Din punct de vedere al compoziției fazale, pigmentul M78 și cel din import PGD 105 sunt practic identici. Ambii pigmenți au fost introduși în glazuri la măcinare în proporție de 5%. Arderea glazurilor aplicate pe o masă de faianță de menaj s-a realizat în cuptor cu bare de SiC, la temperatura de 1160°C, cu palier de 15 min.

Rezultate și discuții

Referitor la influența acțiunii adaosurilor mineralizatoare s-a constatat că cel mai bun rezultat se obține prin utilizarea Li₂CO₃. Aprecierea se bazează pe culoarea mov intens a pigmentului obținut din amestecul format din 95% SnO₂, 5% Cr₂O₃ și un adaos suplimentar de 5% Li₂CO₃; în plus compoziția mineralizată cu Li₂CO₃ prezintă și o cedare minimă de crom în apele de spălare a pigmentului. Determinarea s-a făcut cu truse Merck-Spectroquant în domeniul de lucru 0,025÷2,5 mg/L crom total. Valoarea limită admisă a cromului total (Cr³⁺ + Cr⁶⁺) în apele evacuate în receptorii naturali este de 1,00 mg/L. Dintre probele studiate, numai cele mineralizate cu Li₂CO₃, Li₂O·H₂O, H₃BO₃ și borax s-au încadrat în această limită, iar cel mai redus conținut de crom solubil a prezentat proba cu Li₂CO₃.

Ceilalți mineralizatori testați în faza a) nu au oferit nici prin calcinare la 1350°C rezultate la fel de bune ca cele obținute la 1250°C în cazul probei mineralizate cu 5% Li₂CO₃. Pornind de la această probă s-a urmărit influența adaosului diverșilor oxizi: SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, ZnO, Sb₂O₃, Pr₆O₁₁, V₂O₅, Nb₂O₅, MoO₃, în proporții între 0,5 și 6% (probele M.27 ÷ M.69). Rezultatele obținute au arătat că efectul pozitiv maxim se obține pentru compoziția cu adaos de 5% Li₂CO₃ și 1% Pr₆O₁₁.

Pentru proba optimă cu conținut de 5% Li₂CO₃ și 1% Pr₆O₁₁ s-a urmărit stabilirea adaosului optim de oxid cromofor Cr₂O₃. Variind conținutul de Cr₂O₃ între 1 și 8% și păstrând constant adaosul suplimentar de 5% Li₂CO₃, fără adaos, respectiv cu adaos de 1% Pr₆O₁₁ (probele M.70 ÷ M.84) s-a constatat că pigmentul mov cu cele mai bune caracteristici se obține pentru un conținut de 2% Cr₂O₃, asociat cu adaosul suplimentar de 5% Li₂CO₃ și 1% Pr₆O₁₁ (M.78); peste 2% Cr₂O₃ culoarea mov nu se intensifică dar crește uor concentrația de crom solubil.

Încercările de introducere a Cr₂O₃ prin intermediul unor săruri de crom au arătat că nu se obține o îmbunătățire a culorii pigmentului, crescând în schimb concentrația de crom solubil.

Rezultatele prezentate privind stabilirea condițiilor de sinteză optime din punct de vedere compozițional a pigmentului mov cu structură de casiterit au condus la compoziția M.78 formată din 98% SnO₂, 2% Cr₂O₃ și un adaos suplimentar de 5% Li₂CO₃ și 1% Pr₆O₁₁; temperatura de ardere 1250°C.

La alegerea compoziției probelor și a naturii și proporției mineralizatorilor s-au avut permanent în vedere principiile raționale care stau la baza substituiilor izomorfe în rețelele cristaline [12] (pentru includerea cromoforului), iar pe de altă parte principiile de bază ale acțiunii mineralizatorilor [12]. Chiar dacă în cazul mineralizatorilor de natură oxidică (așa cum este Li₂O) nu există regularități similare celor din cazul fluorurilor, trebuie subliniat că alegerea cationului Li⁺ s-a făcut pornind de la ideea includerii lui în goluri ale rețelei cristaline a casiteritului (SnO₂) și a favoriza în acest mod substituția Sn⁴⁺ → (Cr³⁺ + Li⁺). Rezultatele experimentale obținute prin utilizarea Li₂CO₃ ca mineralizator confirmă corectitudinea raționamentului de la care s-a pornit. Prezența acestui mineralizator în proporție de 4-6% permite reducerea temperaturii de sinteză a acestor pigmenți de la 1350°C la 1250°C.

Efectul pozitiv al adaosului de Pr₆O₁₁ este oarecum surprinzător la prima vedere ținând cont de raza ionică relativ mare a cationului Pr⁴⁺ (0,92Å). Nu trebuie însă uitat că în cazul mineralizatorilor oxidici mecanismul de acțiune se bazează pe formarea de soluții solide cu rețeaua cristalină gazdă (casiteritul, SnO₂) iar efectul mineralizator este cu atât mai pronunțat cu cât razele cationilor substituiți sunt mai diferite (cu condiția ca substituția să fie totuși posibilă), deformarea rețelei gazdă este mai pronunțată și ca urmare activarea mai energetică. Un rol pozitiv al Pr₆O₁₁ asupra culorii pigmentului mov se poate datora și faptului că Pr⁴⁺ este un cation cromofor slab. Tocmai datorită complexității fenomenelor care intervin la dezvoltarea culorii pigmenților mov criteriul suprem al corectitudinii raționamentelor aplicate îl reprezintă rezultatul practic obținut.

Pigmentul M.78 a fost supus în continuare caracterizării din punct de vedere al compoziției fazale și al culorii.

În figura 1 este prezentat spectrul de difracție RX al pigmentului M.78. Singura fază cristalină prezentă în spectru este casiteritul, în concordanță cu datele prezentate în fișa JCPDS: 41-1445 [13].

În figura 2 este prezentat spectrul de difracție RX al unui pigment similar din import (PGD 105), folosit în continuare pentru comparație. Se observă că cei doi pigmenți (M.78 și PGD 105) au aceeași compoziție fazală.

Pentru caracterizarea colorimetrică au fost trasate spectrele de reflexie difuză ale celor doi pigmenți. În figurile 3 și 4 sunt prezentate spectrele de reflexie atât ale pigmenților cât și a glazurii B colorată cu aceștia.

Comparând spectrele de reflexie difuză ale celor doi pigmenți se constată aceeași bandă de absorbție relativ largă, între 420nm și 620nm - specifică pigmenților mov cu structură de casiterit. Referitor la starea cromoforului, Cr³⁺ sau chiar Cr⁴⁺, atât în pigmenții cu structură de casiterit cât și în pigmenții roz care conțin alături de casiterit (SnO₂) și sfen de staniu (CaO · SnO₂ · SiO₂), păreri din literatură sunt încă împărțite: frecvent se afirmă că în acești pigmenți cromoforul este Cr³⁺ coordonat octaedric [3-5]. Spectrul

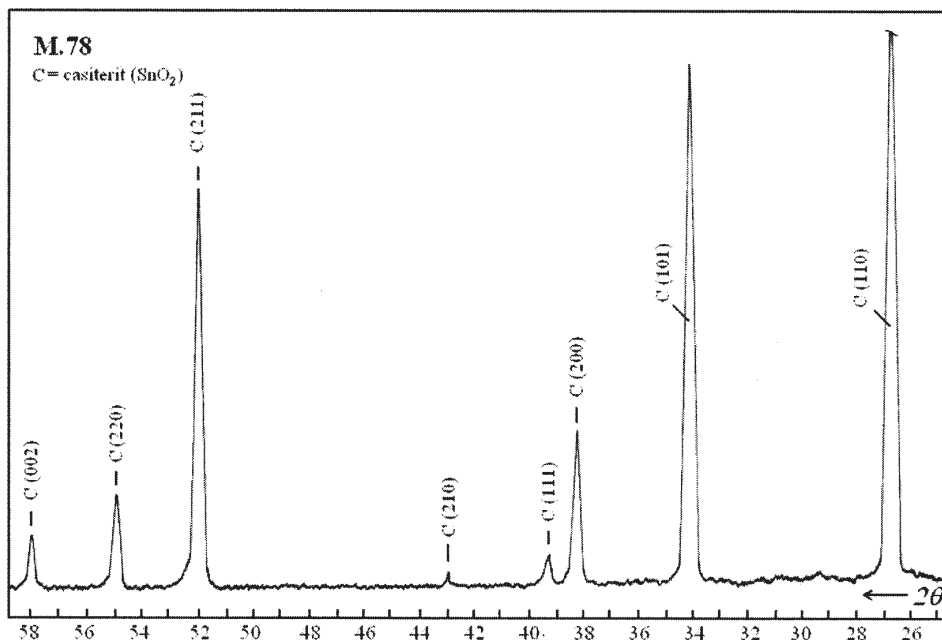


Fig. 1. Spectrul de difracție RX al pigmentului M.78

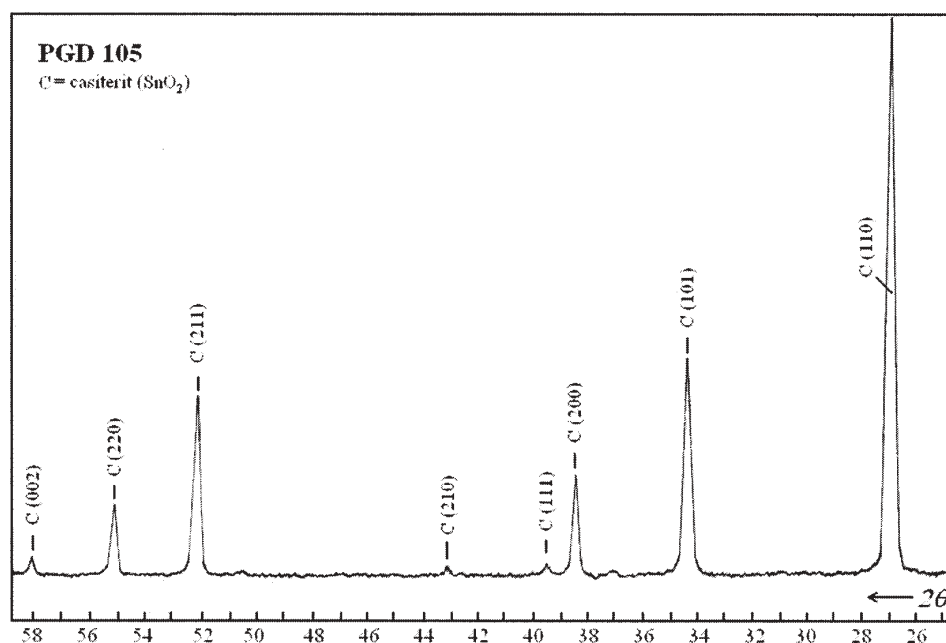


Fig. 2. Spectrul de difracție RX al pigmentului PGD 105

de reflexive difuză al acestor pigmenți diferă însă esențial de spectrul tipic al Cr^{3+} coordonat octaedric, în rubin, spinel sau cordierit [1,2]; în acești din urmă pigmenți se regăsesc cele două benzi de absorbție atribuite tranzițiilor ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ (la $400 \div 420 \text{ nm}$) respectiv ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ (la aproximativ 550 nm).

Studii complexe ale pigmenților cu conținut de SnO_2 (casiterit, respectiv casiterit și sfen de staniu) de culoare mov până la roz-violet, bazate pe spectroscopie Raman, absorbție atomică, rezonanță electronică de spin, susceptibilitate magnetică au condus la concluzia că majoritatea ionilor de crom sunt tetravalenți [14,15,16]; altfel spus, includerea cationului cromofor în rețeaua cristalină se face prin substituția $\text{Sn}^{4+} \leftarrow \text{Cr}^{4+}$, în coordinație octaedrică. Nu se exclude nici prezența Cr^{3+} coordonat octaedric, substituind Sn^{4+} , deoarece banda largă de absorbție specifică pigmenților mov acoperă cele două benzi de absorbție caracteristice Cr^{3+} coordonat octaedric.

Pe de altă parte, chiar variația culorii pigmenților cu conținut de SnO_2 și Cr_2O_3 , inclusiv cei din sistemul CaO-

$\text{SnO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, de la mov până la roz-violet sau chiar maroniu se poate explica și prin variația raportului între Cr^{3+} și Cr^{4+} . La rândul lui acest raport poate fi influențat prin condițiile de sinteză și adaosurile utilizate, iar în acest context rolul pozitiv al cationilor Li^+ este cu totul justificat.

Comportarea pigmenților în colorarea glazurilor ceramice este influențată nu numai de tipul rețelei cristaline gazdă a pigmentului și de compoziția glazurii, ci și de dimensiunea granulelor de pigment și compoziția granulometrică a acestuia. Din acest motiv pigmentul M.78 a fost preparat în trei condiții de măcinare. Compozițiile granulometrice ale pigmenților măcinați cu durate de timp diferite într-o moară cu bile sunt prezentate în figurile 5,6, 7 și 8, respectiv în tabelul 2.

Comportarea pigmentului sintetizat M.78 (măcinat 30 minute) și a pigmentului de referință PGD 105 în colorarea celor două glazuri (A și B) arse la 1160°C a dovedit că ambii pigmenți permit colorarea acestor glazuri. Culoarea glazurilor este în concordanță cu cea a pigmenților, așa cum reiese din compararea spectrelor de reflexie difuză

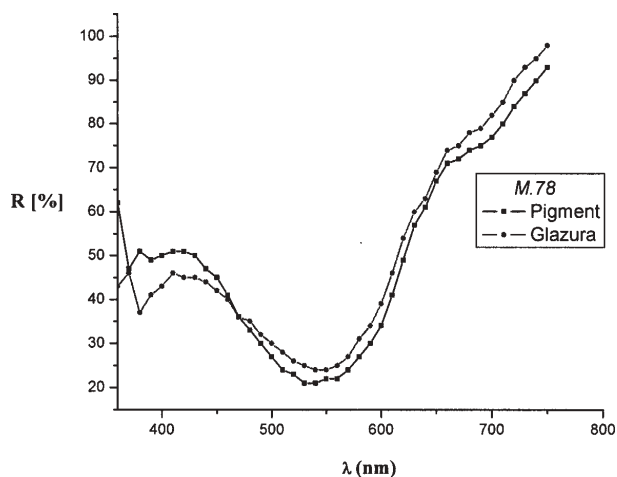


Fig. 3. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentului M.78 respectiv al glazurii B colorată cu acest pigment

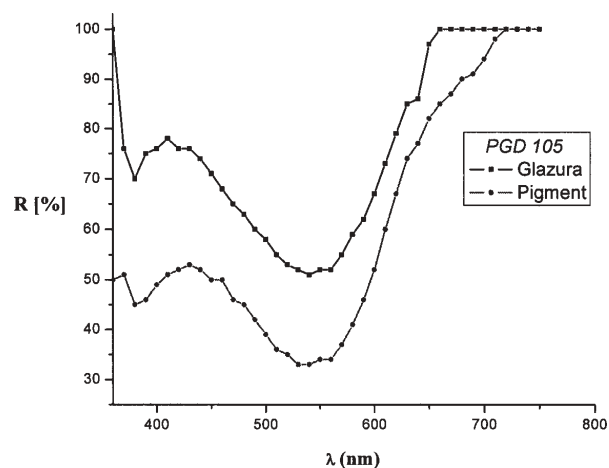


Fig. 4. Spectrele de reflexie difuză ale pigmentului PGD 105, respectiv al glazurii B colorată cu acest pigment

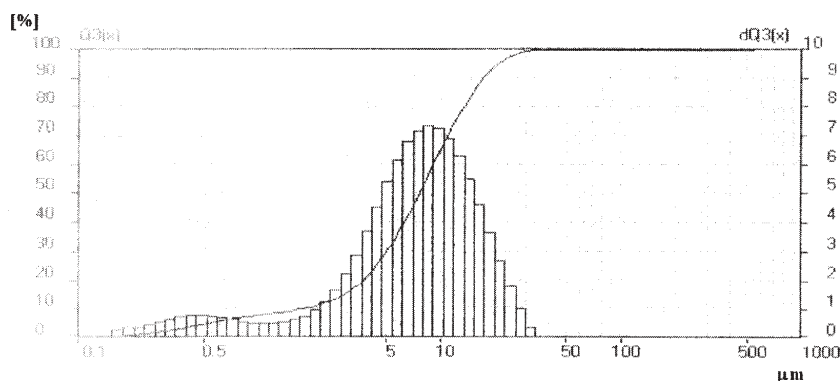


Fig. 5. Curba granulometrică a pigmentului M.78 măcinat timp de 10 min

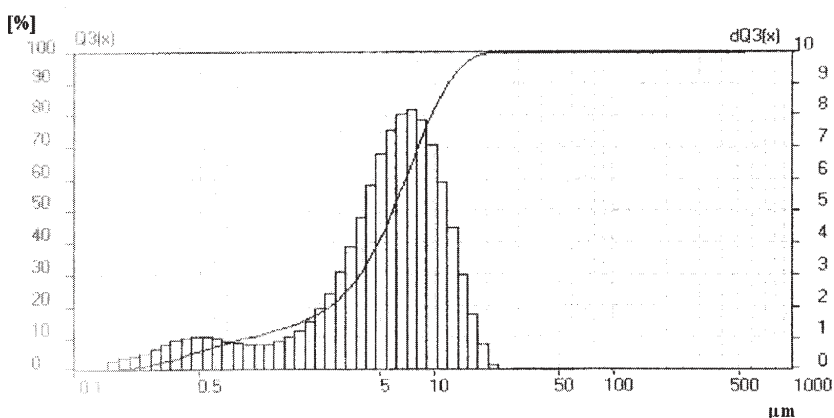


Fig. 6. Curba granulometrică a pigmentului M.78 măcinat timp de 30 min

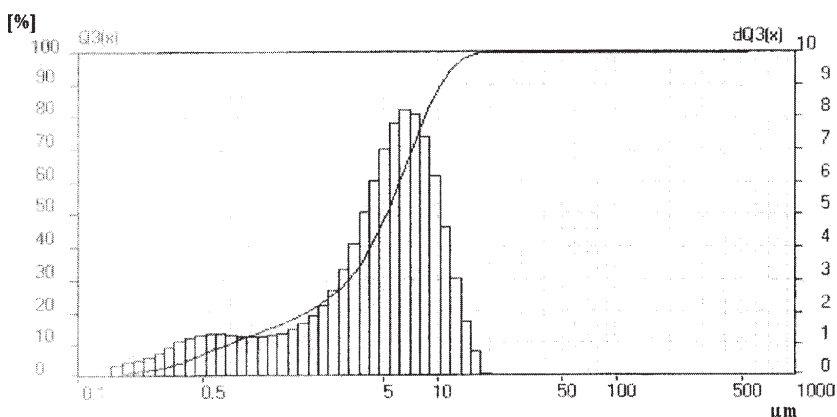


Fig. 7. Curba granulometrică a pigmentului M.78 măcinat timp de 60 min

(fig. 3 și 4) ale glazurii B cu cele ale pigmenților utilizați în colorarea acesteia. Se remarcă totuși că pigmentul M.78 are o comportare mai bună decât cel de referință: curbele de reflexie difuză ale pigmentului și glazurii sunt mai apropiate în cazul primului, iar culoarea glazurii este mai intensă și mai vie. În special în glazura A (cu conținut de ZnO) comportarea celor doi pigmenți se diferențiază în

favorearea pigmentului M.78; culoarea glazurii colorate cu pigmentul PGD 105 suferă o ușoară deschidere și apariția unei foarte slabe tente verzi.

Prin ridicarea temperaturii de ardere a glazurilor la 1170°C procesul de alterare a culorii se intensifică, devenind slab vizibil chiar și în cazul pigmentului M.78, dar numai în glazura A, în timp ce în cazul pigmentului PGD

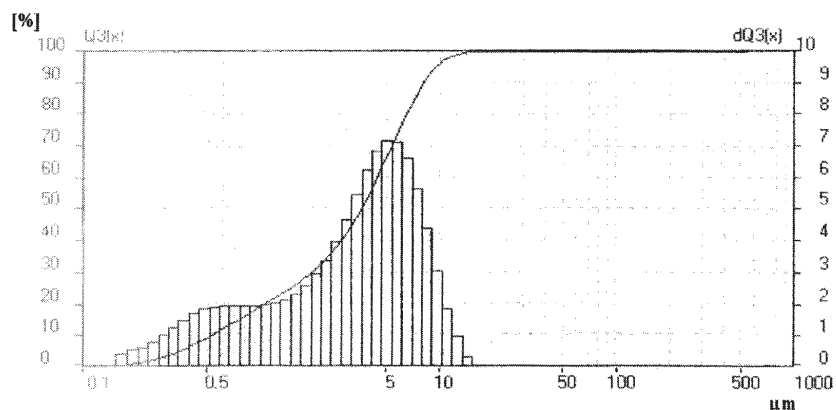


Fig. 8. Curba granulometrică a pigmentului M.78 măcinat timp de 90 min

Tabelul 2

COMPOZIȚIILE GRANULOMETRICE ALE PIGMENȚILOR MĂCINAȚI CU DURATE DE TIMP DIFERITE

Dimensiuni particule	Conținut de particule (%)			
	M.78 măcinat 10 min	M.78 măcinat 30 min	M.78 măcinat 60 min	M.78 măcinat 90 min
< 1 μm	7,65	10,56	13,31	19,16
< 5 μm	29,26	40,97	47,74	65,72
< 10 μm	64,64	81,32	87,61	95,84
< 20 μm	93,88	99,77	100,00	100,00
< 30 μm	99,63	100,00	100,00	100,00

Tabelul 3

COMPOZIȚIA OXIDICĂ A FRITELOR UTILIZATE

Oxizi	Conținutul procentual din fiecare oxid al fritelor utilizate							
	F 100	F 101	F 102	F 103	F 104	F 105	F 106	F 107
SiO ₂	55,0	60,0	60,0	57,5	35,0	25,5	50,5	64,5
B ₂ O ₃	9,0	3,0	4,5	5,5	10,0	9,5	20,5	13,5
Al ₂ O ₃	7,0	7,0	6,5	4,5	4,5	3,0	9,0	6,0
Na ₂ O	2,5	1,5	5,5	1,5	4,0	1,0	9,0	12,0
K ₂ O	4,0	4,0	1,0	4,5	2,0	0,5	2,0	2,5
CaO	7,5	12,5	11,0	8,0	2,0	4,5	1,0	1,0
MgO	2,5	1,5	1,5	1,0	1,5	1,0	0,5	0,5
BaO	-	-	-	5,5	-	-	7,5	-
PbO	-	-	-	3,0	39,0	55,0	-	-
ZnO	12,5	11,0	10,0	9,0	2,0	-	-	-

105 procesul de alterare este mai pronunțat și este evident în ambele glazuri. Aceste rezultate confirmă sensibilitatea acestor pigmenți față de agresivitatea topiturilor de glazură, dar arată și faptul că această sensibilitate este influențată atât de caracteristicile pigmentului cât și de compoziția glazurii.

Pentru a stabili condițiile în care pigmentul mov obținut M.78 și dezvoltă cel mai bine culoarea au fost elaborate 8 frite de tipuri diferite din punct de vedere compozițional, după cum urmează:

-3 frite boro-silicace cu conținut ridicat de ZnO (F 100, F 101, F 102), fără PbO și BaO;

-o frită boro-silicatică cu un conținut mai scăzut de ZnO și cu conținut de PbO și BaO (F 103);

-o frită silico-boro-plumbică cu conținut scăzut de ZnO (F 104);

-o frită cu conținut ridicat de PbO, fără ZnO și BaO (F 105);

-o frită boro-silicatică fără PbO, cu conținut ridicat de BaO (F 106);

-o frită boro-silicatică alcalină fără PbO, ZnO și BaO (F 107).

Fritele au fost topite la S.C. CERASIL FĂGĂRA^a în cantitate de 100 kg fiecare. S-a urmărit în special influența oxizilor PbO, ZnO și BaO asupra culorii pigmentului mov.

Compoziția oxidică a fritelor utilizate este prezentată în tabelul 3.

Pe baza celor 8 frite s-au realizat glazuri, care au fost aplicate pe mase de faianță și arse la 1060°C, timp de 5 min. Glazurile preparate conțin 94% frită, 6% caolin KD 78 și 8% pigment M.78 (măcinat 30 min). Probele obținute au fost analizate vizual și au fost făcute următoarele observații:

-în prezența fritelor cu mult ZnO și fără PbO sau BaO culoarea obținută este mov deschis, neuniformă și deci lipsită de interes practic. Se observă puncte mov în glazuri, ceea ce confirmă sensibilitatea pigmentului la acțiunea topiturii generate de fritele F 100, F 101 și F 102;

-în cazul fritei cu conținut redus de ZnO, PbO și BaO (F 103) culoarea obținută este intensă, uniformă, cu putere mare de acoperire.

-fritele F 104 și F 105 dizolvă parțial pigmentul M.78 la temperatura de ardere, culoarea degradându-se până la un aspect nedorit;

-frita F 106 fără PbO dar cu conținut de BaO generează de asemenea o culoare nedorită;

-în prezența fritei F 107 fără PbO, BaO și ZnO pigmentul M.78 nu și dezvoltă deloc culoarea, glazura devenind albă, opacizată, fără nuanța de mov.

Pentru a urmări efectul gradului de măcinare a pigmenților asupra comportării lor, glazura realizată cu frită

F 103 a fost colorată cu pigmentul M.78 (5%) în toate cele 4 variante de măcinare (10, 30, 60 și 90 min). Observațiile făcute asupra glazurilor arse arată că pigmentul măcinat 10 minute are o slabă putere de acoperire și duce la apariția de neomogenități în culoarea glazurii. Pigmenții măcinați timp de 30, 60 și 90 min conduc la glazuri de culori intense și omogene, fără diferențe majore între cele 3 glazuri. Dacă înținem cont că măcinarea este un proces destul de costisitor, iar pe de altă parte reducerea exagerată a dimensiunii particulelor de pigment mărește vulnerabilitatea acestora față de agresivitatea chimică a topiturii, atunci se poate spune că măcinarea timp de 30 de minute, respectiv compoziția granulometrică rezultată în urma acestei măcinări este optimă.

Concluzii

Pentru obținerea pigmenților mov cu structură de casiterit prin ardere la 1250°C se recomandă compoziția 98% SnO₂, 2% Cr₂O₃ și un adaos mineralizator de 5% Li₂CO₃. Un efect pozitiv asupra intensității și strălucirii acestor pigmenți se obține prin utilizarea unui adaos suplimentar de 1% Pr₆O₁₁. Pigmenții obținuți sunt de calitate chiar mai bună decât pigmenții similari aflați pe piață.

Puterea de acoperire a pigmenților mov în glazuri adecvate este optimă dacă se respectă o granulație caracterizată prin minim 40% particule sub 5 μm și 100% sub 30 μm.

Pigmenții mov își dezvoltă cel mai bine culoarea în glazurile transparente, iar proporția se recomandă să fie între 5% și 8%.

Pentru glazurile ceramice mov se recomandă fritele boro-silicace cu un conținut nu prea ridicat de ZnO (max 7 ÷ 9%) și cu un conținut scăzut de BaO (4 ÷ 6%) și PbO (1 ÷ 3%).

Bibliografie

1. PĂCURARIU, C., LAZĂU, I., LAZĂU, R.I., Considerații privind corelația între structura, spectrele electronice și culoarea unor compuși oxidici ai cromului, Rev. Chim., 2000, **51**, nr.11, p.821
2. LAZĂU, I., COR, D., LAZĂU, R., I., PĂCURARIU, C., BARTI^a, T., Factors that influence the color of the compounds containing transitional ions, Chem. Bull. Politehnica Univ (Timișoara), 2000, **45**, no. 2, p.219
3. TCHEICHVILI, L., WEYL, A.W. –The synthesis of ceramic pigments, Glass Ind., 1963, april, p.208

4. ROTSCHE, I., REICHEL, U., SCHRÖDER, R., PIETYSCH C., Untersuchungen an Farbkörper auf der Basis von SnO₂ für die Keramische Industrie, Silikattechnik, 1985, no.10, p.316
5. FILIPOVA, E.A., GLEBÎCEVA, A.I., BIZIR, L.A., KAZAKOVA N.,N., Ceramic pigments on tin-sphene basis, with zinc content – Stekl. Keram., 1983, no.7, p.23
6. PAVLOV R., S., MARZÁ, V. B. MARZÁ, CARDA, J.B., Electronic absorption spectroscopy and colour of chromium-doped solids, J. Mater. Chem., 2002, 12, p. 2825
7. LÓPEZ-NAVARRETE, E., OCAÑA, M., A simple procedure for the preparation of Cr-doped tin sphene pigments in the absence of fluxes, J. Eur. Ceram. Soc., 22, no.3, Mar. 2002, p.353
8. STEFANI, R., LONGO, E., ESCRIBANO, P., CORDONCILLO, E., CARDA J.B., Study of malayaite synthesis CaSnSiO₄, Key Eng. Mater., 132-136, 1997, p.277
9. HARISANOV, V., PAVLOV, R.S., MARINOVA, I.T., KOZHUKHAROV, V., CARDA J. B., Influence of crystallinity on chromatic parameters of enamels coloured with malayaite pink pigments, J. Eur. Ceram. Soc., 23, no.3, Mar. 2003, p.429
10. CRISTEA, P., ZSUPUN, B., NEGUȘ, G., MARTIN, O., LAZĂU, I., Procedeu de obținere a pigmenților roz în sistemul CaO-SiO₂-SnO₂ cu cromofor crom, Brevet RSR, nr.100210/1990
11. EPPLER, A. R., Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1986, A5, VCH, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
12. LAZĂU, I., PĂCURARIU, C., ECSEDI, Z., IANO^a, R., Metode neconvenționale utilizate în sinteza compușilor oxidici, Editura Politehnica Timișoara, 2006
13. *** The Powder Diffraction File, JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction Data, 1997
14. NAVARRETE, E. LOPEZ, CABALLERO, A., ORERA, V.M., LÁZARO, F.J., OCAÑA M., Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite, Acta Mater., 2003, 51, no.8, p.2371
15. HEYNS, M. A, HARDEN, P. M., Evidence for the existence of Cr(IV) in chromium-doped malayaite Cr₄₊:CaSnOSiO₄: a resonance Raman Study-Presented in part at the IXth International Conference on High-Temperature Materials Chemistry held at Pennsylvania State University, May 1997, J. Phys. Chem. Solids, 1999, 60, no.2, p.277
16. ISHIDA, S., KANAOKA, S., KATO, I., HAYASHI, M., Chemical state of chromium in tin-sphene, J. Ceram. Soc. Jpn., 1986, 94, no.5, p.457

Intrat în redacție: 19.03.2007

