

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO CHEMIJOS
INSTITUTAS

Aurelija Gatelytė

NAUJŲ JUODŲJŲ PIGMENTŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija - 03 P

Vilnius, 2012

Darbas atliktas 2007–2011 metais Vilniaus universiteto Bendrosios ir neorganinės chemijos katedroje.

Moksliniai vadovai:

Prof. habil. dr. Aldona Beganskienė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03 P); (2007–2009 m.);

prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03 P); (2010–2011 m.).

TURINYS

SUTRUMPINIMAI	5
ĮVADAS	6
LITERATŪROS APŽVALGA	10
1.1 Juodieji angliniai pigmentai	10
1.1.1 Anglis ir nanostruktūrinti anglies dariniai	10
1.1.2. Anglies darinių panaudojimas juodųjų pigmentų technologijose	16
1.2 Neorganiniai keraminiai juodieji pigmentai	21
1.2.1 Istoriniai juodieji pigmentai	21
1.2.2 Juodųjų pigmentų sintezė ir panaudojimas	24
1.3 Keraminių glazūrų technologijos apžvalga	26
2. EKSPERIMENTO METODIKA	32
2.1 Reagentai ir tirpalai	32
2.2 Sintezės metodai	32
2.3 Aparatūra	35
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	37
3.1 Juodųjų anglinių pigmentų sintezė ir apibūdinimas	37
3.1.1 Įvairios sudėties juodųjų anglinių pigmentų tyrimas IR spektroskopijos metodu	40
3.1.2 Juodųjų anglinių pigmentų, skirtų aliejinei tapybai, apibūdinimas	44
3.2 Juodųjų nanoanglies aliejinių dažų sintezė ir apibūdinimas	58
3.2.1 Juodųjų nanoanglies pigmentų tyrimas SEM metodu	59
3.2.2 Juodųjų nanoanglies pigmentų paviršiaus kontaktinio kampo nustatymas	70
3.3 Juodųjų keraminių pigmentų sintezė ir apibūdinimas	78
3.3.1 Įvairių mišrių metalų feratų sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas	78

<i>3.3.2 Įvairių mišrių metalų feratų panaudojimas juodiesiems keraminiams pigmentams gauti</i>	87
<i>3.3.3 Naujų juodųjų glazūrų tyrimas ir apibūdinimas</i>	95
IŠVADOS	102
AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS	104
PADĖKOS	106
LITERATŪROS SĄRAŠAS	107

SUTRUMPINIMAI

GSI – grafitizuoti suodžiai I

GSII – grafitizuoti suodžiai II

GSV – grafitizuoti suodžiai (valyti)

SWNT – vienasieniai anglies nanovamzdeliai

MWNT – daugiasieniai anglies nanovamzdeliai

CVD – nusodinimas iš garų fazės

VFT lygtis – Vogel-Fulcher-Tamman matematis modelis

AJM – atominės jėgos mikroskopija, *Atomic Force Microscopy*.

FTIR – Furje transformacinė infraraudonoji spektroskopija, *Furier Transformative Infrared Spectroscopy*.

SEM – skleidžiamoji elektroninė mikroskopija, *Scanning Electron Microscopy*.

XRD – Rentgeno spindulių difrakcinė analizė, *X-ray Diffraction Analysis*.

ĮVADAS

Nuo seniausių laikų žmonės savo aplinkoje dažnai vaizduodavo įvairius ženklus, ar tai būtų paprastas rankos antspaudas, ar vaizduojamojo meno darbai, ar grafiti. Gali būti, kad dvikojis primatas, braižydamas ant medžių ar uolų su akmenimis, norėjo paženklinti kelią, nurodyti maisto ar vandens šaltinį. Kažkokiam etape buvo suprasta, kad vaizdai gaunami efektyvesni, dažymo medžiagas sumaišius su vandeniu ar kitu tirpikliu, ir taip gimė tapyba. Kaip ir galima buvo tikėtis, priešistoriniai tapytojai naudojo juoduosius pigmentus esančius netoli jų gyvenamųjų vietų. Tai buvo, taip vadinami, žemės pigmentai: suodžiai nuo sudegintų gyvūnų riebalų ir medžio anglis iš nuodėgulių [1].

Vėliau, baroko epochoje dažniausiai buvo naudojami iš ankstesnių laikų žinomi juodieji pigmentai. Tai juodoji kreida, kaulų juodasis, suodžiai, augalų juodieji (ąžuolų anglių juodasis, vynmedžių juodasis). XVII a. raštuose dar minimi lempų suodžiai, degtasis kaulas, dramblio kaulų juodasis (paskutiniai du buvo naudojami gilesniems juodiems tonams išgauti lesiruojant). Daugelis menininkų minkštino juodus tonus rudais ar raudonais lakais [2].

Sintetiniai ir neorganiniai pigmentai yra plačiai naudojami keramikos pramonėje dažikliais glazūroms ir keraminiams dirbiniams. Iš tiesų, ~25% pigmentų, naudojamų keramikos pramonėje, yra juodi ir dažniausiai dviejų pagrindinių kristalinių struktūrų – hematitas ir špinelis [3]. Komerciniai juodieji pigmentai dažniausiai yra špinelio struktūros junginiai. Labiau stabilūs yra geležies-kobalto-chromato $(\text{Fe,Co})\text{Cr}_2\text{O}_4$ ir geležies-nikelio-chromato $(\text{Fe,Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$ juodieji špineliai [3, 4]. Taigi, keramikos pramonėje yra labai didelis susidomėjimas aukšto stabilumo naujais juodaisiais pigmentais, kurių tonacija būtų intensyvi ir atitiktų tiek ekonomiškus technologinius, tiek ekologiškus aplinkosauginius reikalavimus [5, 6].

Keraminiai pigmentai keramikos pramonėje naudojami kaip spalvą suteikiančios medžiagos keramikos glazūroms. Norint gauti stiklakūnio

matricoje spalvą, reikia disperguoti joje netirpius kristalus, kurie yra spalvoti pigmentai. Tuomet kristalai suteikia spalvą skaidriai matricai [7, 8]. Dauguma keramikos pigmentų yra oksidai. To priežastis yra didelis oksidų stabilumas išlydytose silikatinėse glazūrose. Keraminiai pigmentai turi pasižymėti šiomis savybėmis: terminis patvarumas, mažas tirpumas glazūroje, cheminis atsparumas rūgštims ir šarmams. Dauguma tokių pigmentų yra sudaryti iš mišrių oksidų, pavyzdžiui, silikatas, špinelis ir cirkonio oksidas [9]. Rudos ir juodos spalvos pigmentai, kurie yra naudojami keraminėms dangoms, dažniausiai yra geležies chromato špinelis ir sintetinamas iš geležies oksido ir chromo oksido kaitinant virš 1000 °C [10, 11]. Dalis pigmentų yra kobalto, mangano, nikelio ar vario, geležies ir chromo oksidai. Ypatingai pastaraisiais metais buvo labai susidomėta kobalto, geležies ir chromo pigmentais [12, 13].

Suodžiai - tai bendrinis mažo dydžio anglies pigmentinių dalelių pavadinimas. Jie susidaro garų fazėje termiškai skylant angliavandeniams. Suodžiai šiuo metu yra parduodami įvairiausių rūšių, kurios skiriasi dalelių dydžiu, akytumu ir paviršiaus savybėmis. Svarbiausios suodžių savybės dangų ir plastikų dažams yra susijusios su galutinio produkto išvaizda (pvz., juodumas, tonas ir atspalvis), UV apsauga ir elektriniu laidumu [14]. Juodosios anglies laidumas yra labai svarbus naudojant ją elektroniniams komponentams, kabeliams, elektrodams, elektrodų priedams ir t. t. [15-21]. Nanotechnologijų mokslo vystymasis paskatino domėjimąsi nanodydžio pigmentinių dalelių panaudojimo tekstilės procesuose [22]. Viena iš galimų pritaikymo sričių yra tekstilės dažymas nanodydžio pigmento dalelėmis. Jei nanodalelės gali būti susmulkintos iki labai mažų dydžių, tuomet galėtų būti išvengta dalelių aglomeravimosi dažymo vonioje [22, 23].

Pigmentai dažniausiai klasifikuojami pagal pagrindinę savo kokybę - spalvą, bet dar giliau juos charakterizuoja kristalinės struktūros [24-26]. Todėl kristalinių struktūrų tyrinėjimas yra svarbus, identifikuojant senus ir modifikuojant bei kuriant naujus dažiklius. Nepaisant nepaprastai didelės neorganinės kilmės dažančių medžiagų įvairovės, naujas savybes turinčių pigmentų kūrimas nuolatos domina gamintojus. Ypač aktualiai mūsų profesinėje

bei gamtinėje aplinkoje iškyla ekonomiškesnių bei ekologiškesnių junginių ir sintezės metodų paieškos. Kita vertus, pigmentų gamyba neabejotinai pagrįsta empirinėmis žiniomis, sukauptomis per šimtmečius [27].

Šiame darbe buvo sintetinami ir tiriami tiek mene, tiek pramonėje reikšmingi juodieji pigmentai. Mūsų laboratorijoje pirmą kartą zolių-gelių metodu buvo susintetinti $YFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ nanojunginiai ir pritaikyti keraminių glazūrų juodai pigmentacijai. Zolių-gelių sintezės metodu pradinės medžiagos tirpinamos vandenyje, o tirpaluose sąveika vyksta molekuliniam lygmenyje. Tad šiuo sintezės metodu efektyviai sintetintos kokybiškos neorganinės medžiagos, pasižyminčios itin aukštu faziniu grynumu, kuomet buvo įsitikinta, tiriant mūsų susintetintus feratinius pigmentus. Gaminant keramines glazūras įsitikinta, kad nauji junginiai pasižymi spalvinėmis pigmentų savybėmis. Taip pat vienas iš šio darbo tikslų buvo sukurti skirtingų sudėčių aliejinių įvairių anglies formų juodųjų dažiklių. Vienu iš juodojo dažiklio komponentu pirmą kartą panaudota angliniai nanodariniai. Taigi, šios daktaro disertacijos problematika yra nauja, darbo metu gauti eksperimentiniai rezultatai bei jų interpretacija originalūs.

Šio darbo tikslas: visapusiškai ištirti sukurtus anglinius aliejinius dažus ir susintetinti bei apibūdinti naujus nanoferatų pigmentus ir glazūras. Šiam tikslui pasiekti buvo suformuluoti šie uždaviniai:

1. Sukurti ir ištirti įvairių sudėčių juoduosius anglinius pigmentus, skirtus aliejinei tapybai.
2. Susintetinti ir apibūdinti juoduosius nanoanglies aliejinius dažus.
3. Vandeniiniu zolių-gelių metodu susintetinti ir visapusiškai ištirti naujus feratų pigmentus: $YFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$.
4. Pritaikyti nanoferatinius pigmentus juodosioms glazūroms ir jas išsamiai ištirti.

Ginamieji disertacijos teiginiai:

- 1) Angliniai suodžiai gali būti panaudoti juodiesiems pigmentams, skirtiems aliejinei tapybai, gaminti.

- 2) Pirmą kartą susintetinti juodieji nanoanglies aliejiniai dažai, pasižymintys reikiamomis spalvinėmis charakteristikomis, savita paviršiaus morfologija.
- 3) Parodyta, kad vandeninis zolių-gelių metodas yra sintezės būdas įvairiems metalų feratams gauti.
- 4) Sukurtos su susintetintais feratais juodosios glazūros pasižymi kokybiškėmis spalvinėmis charakteristikomis.

LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Juodieji angliniai pigmentai

1.1.1 Anglis ir nanostruktūrinti anglies dariniai

Anglis yra vienas iš gausiausių elementų visatoje, taipogi labiausiai universali medžiaga iš esamų amorfinių ir kristalinių medžiagų. Anglis yra taikoma daugelyje naujų technologijų, pavyzdžiui, elektronų lauko spinduoliai optiniuose ekranuose [28, 29], elektrodų medžiagos kuro elementuose [30, 31], ličio jonų baterijose [32], įvairiuose katalizatoriuose [33-35], antgaliai nuskaitymo zondo mikroskopijoje [36], elektrocheminiuose įrenginiuose [37], jutikliuose [38], nano-, biotechnologijoje [39] ir t.t. Toks stebimas šio elemento universalumas yra dėl unikalių anglies atomų savybių. Anglies atomas gali sudaryti kelias elektronines konfigūracijas, t. y. pasižymi skirtingomis hibridizacijomis: linijinė - sp^1 , plokštuminė - sp^2 , tetraedrinė - sp^3 . Anglies termodinaminės savybės taip pat kelia didelį mokslinį susidomėjimą [40].

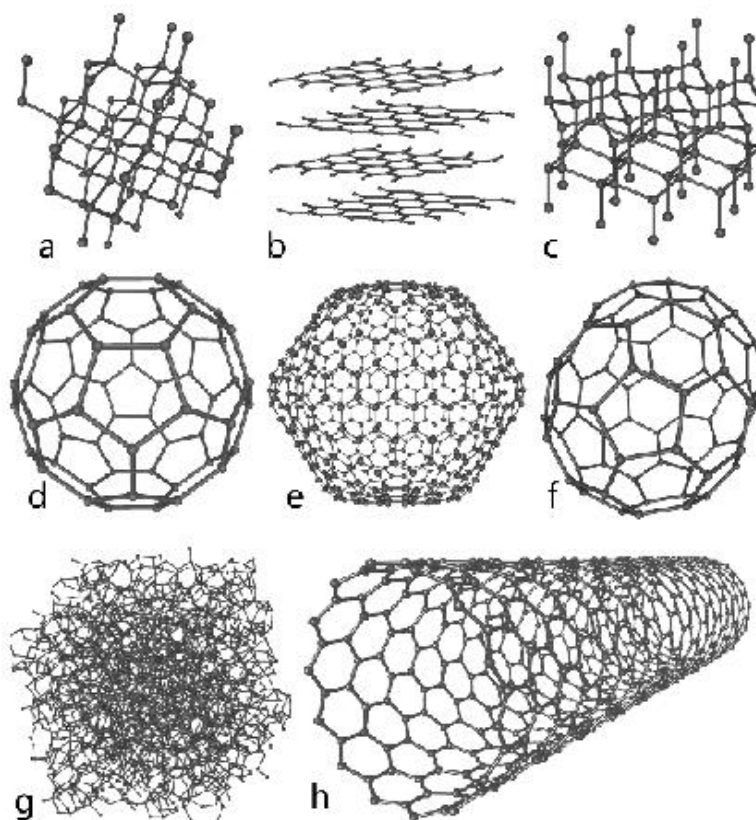
Porėta anglis gali būti pritaikoma katalizėje [41-43], saugoti dujoms [44], daugelyje separacijos procesų, aplinkosaugos srityje [45] ir biomedicinoje [46]. Anglies adsorbentai, dėl didelio savitojo paviršiaus ploto, turi didelę adsorbcijos talpą. Šią savybę apsprendžia esančios porėtos anglies sandaroje mikroporos (poros < 2 nm).

Nanostruktūrinės anglies paruošimas yra gana sudėtingas procesas. Vienas iš galimų inžinerinių pasiūlymų galėtų būti polimerinių medžiagų pirmtakų su tinkama porėta struktūra karbonizacija [47].

Skirtingai nei silicis ar germanis anglis dėl galimų trijų (sp^1 , sp^2 , sp^3) hibridizacijos formų gali pasižymėti didele struktūrų ir fizikinių-cheminių savybių įvairove. Kristalinė anglis, esanti sp^1 hibridizacijoje, vadinama karbinu – tai smulkiakristaliniai juodos spalvos milteliai, pasižymintys puslaidininkų

savybėmis. Grafitui būdingas sp^2 ryšys, o deimantui kuris gali turėti ne tik kubinę gardelę, bet ir heksagoninę gardelę, būdinga sp^3 hibridizacija. Amorfinės anglies išskirtinumas yra toks, kad ji gali turėti visus paminėtus ryšio tipus. Šie skirtumai nulemia be galo įvairias skirtingų anglies struktūrų savybes [48].

Anglis dėl savo unikalių cheminių ryšių savybių turi labiausiai stabilias alotropines atmainas palyginus su bet kuriuo kitu elementu. Kai kurios alotropinės anglies atmainos yra randamos natūraliai gamtoje, pavyzdžiui, grafitas ar deimantas. Kitos gi yra susintetintos laboratorijoje (karbinas, fulerenai ir nanovamzdeliai). 1 pav. yra pateikiamos anglies alotropinių atmainų struktūros.



1 pav. Anglies alotropinės atmainos: a) deimantas, b) grafitas, c) lonsdaleitas, d) fulerenas - C_{60} , e) C_{540} , f) C_{70} , g) amorfinė anglis ir h) vienasieniai anglies nanovamzdeliai.

Anglies gausa ir įvairiapusiškumas bei alotropinių atmainų naudingos savybės (didelis atsparumas tempimui, aukšta lydymosi temperatūra ir kt.) daro ją vieną iš labiausiai studijuojamų medžiagų nanotechnologijų mokslo srityje.

Amorfinė anglis neturi kažkokios jai būdingos kristalinės struktūros [49]. Tačiau kristalografine prasme ši medžiaga nėra visiškai amorfinė, bet sudaryta iš polikristalinių arba nanokristalinių grafito ar deimanto dalelių amorfinėje anglies matricoje. Vienas iš galimų būdų apibūdinti amorfinę anglį yra pagal anglies atomų sp^2 arba sp^3 hibridizacijos lygį medžiagoje. Medžiaga, kurioje yra daugiau sp^3 hibridizacijos ryšių, yra vadinama tetraedrine amorfine anglimi arba deimanto tipo anglimi.

Minerologijoje amorfinės anglies pavadinimas naudojamas dažniausiai apibūdinti suodžius [50]. Suodžiai gaunami deginant turtingas anglimi medžiagas: dervingus aliejus, žibala, naftą, gamtines dujas. Jeigu anglinis pigmentas yra gaunamas iš gamtinių dujų, jis buityje dar vadinamas „dujų suodžiais“. Pagrindinė suodžių sudedamoji dalis – anglis, kurios kiekis svyruoja nuo 88 iki 99,9 %. Be anglies, suodžiuose dar yra vandenilio, deguonies, kitų elementų, kuriuos suodžių dalelės adsorbuoja iš žaliavos degimo produktų.

Dažniausiai suodžių dalelės pasižymi sferine ar jai artima forma. Rentgenostruktūrinė analizė rodo, kad suodžių dalelės susideda iš labai smulkių kristalinių, kurių kiekvienas dar yra sudarytas iš 3-5 plokščių, lygiagrečiai išsidėsčiusių kristalinių anglies gardelių. Trys kiekvieno anglies atomo valentiniai ryšiai nukreipti į šalimais esančius anglies atomus, o vienas – į paralelę plokštumą [51].

Kita anglies atmaina yra grafitas. Grafitas yra sudarytas iš anglies atomų sluoksnių. Kiekvienas sluoksnis turi stiprius vidinius ryšius tarp atomų, kurie laiko grafito atomus kartu. Bet tarp sluoksnių ryšiai yra labai silpni, todėl jie gali būti lengvai nutraukiami. Grynasis grafitas, kurio visi sluoksniai yra toje pačioje plokštumoje, yra labai stipri ir karščiui atspari medžiaga [49]. Yra žinomos dvi grafito formos: alfa (heksagoninė) ir beta (romboedrinė), kurios pasižymi labai panašiomis fizikinėmis savybėmis [52]. Heksagoninis grafitas

gali būti plokščias ir „užfiksuotas“ [53]. Alfa forma gali būti pakeista į beta formą apdorojant ją mechaniškai, o beta forma gali grįžti į alfa formą, kai medžiaga yra kaitinama aukštesnėje nei 1300 °C temperatūroje [54].

Deimantas – kita natūrali anglies alotropinė atmaina. Deimantas yra kietas ir turi tvarkingą erdvinę kristalinę struktūrą. Deimantas taip pat gali būti pagamintas iš kitų alotropinių atmainų, bet tai reikalauja labai aukštų temperatūrų ir slėgių [49, 63]. Ši medžiaga išsiskiria ypatingu kietumu ir labai geru šilumos laidumu [55], o taip pat plačia draustine juosta ir didele optine dispersija [56]. Virš 1700 °C vakuume arba atmosferoje be deguonies deimantas virsta į grafitą [57]. Cheminiai ryšiai tarp anglies atomų deimante yra silpnesni nei grafito. Deimante yra tvirta ryšių forma trijų dimensijų gardelėje, o grafito tvirti ryšiai sudaryti plokštumoje. Bet grafitas yra silpnesnė struktūra [58]. Deimanto kietumas priklauso nuo jo kristalinių savybių (defektų buvimas, ryšių orientacijos). Kai grynas deimanto kristalas yra orientuotas <111> kryptimi (ilgiausia įstrižainė kubinėje deimanto gardelėje), kietumas yra labai didelis [59].

Kai kurie „mėlynieji deimantai“, priešingai nei visi deimantai, gali pasižymėti puslaidininkio savybėmis. Nors šiaip deimantas yra puikus elektros izoliatorius. Mėlyna spalva ir laidumas atsiranda dėl boro priemaišų. Boro atomams pakeičiant anglies atomus deimato gardelėje, valentinėje juostoje susidaro skylutės [60].

Grynas deimantas praleidžia regimąją šviesą ir todėl atrodo kaip permatomas. Spalva deimante atsiranda dėl gardelėje esančių defektų ir priemaišų. Deimanto gardelė yra ypač stipri, todėl didesniais kiekiais į deimantą gali įsiterpti tik azoto, boro arba vandenilio atomai. Pereinamieji metalai Ni ir Co, kurie yra naudojami aukštame slėgyje ir temperatūroje auginant sintetinį deimantą, aptinkami deimante kaip individualūs atomai. Maksimali Ni koncentracija – 0,01 % [61], o Co - daug mažiau. Į deimantą nedideliais kiekiais gali įsiterpti kiekvienas elementas [62]. Dažniausia priemaiša deimante yra azotas, kuris ir yra atsakingas už geltoną ir rudą

spalvas deimante [56]. Kitas populiarus deimanto auginimo metodas yra nusodinimas iš cheminės garų fazės (CVD metodas) (2 pav.).



2 pav. Deimanto sintezės CVD metodu aparatūra.

Anglies alotropinė atmaina yra fulerenai. Jo bet kuri molekulė yra sudaryta tik iš anglies atomų ir yra tuščiavidurės sferos, elipsoido ar vamzdelio formos. Fulereno struktūra yra panaši į grafito, kurį sudaro šešiakampiai tarpusavyje susiję grafeno lakštai. Tačiau jie gali būti ir penkiakampiai arba kartais net ir septynkampiai žiedai [64]. Cilindriniai fulerenai yra vadinami nanovamzdeliais. Nanovamzdeliai gali būti skirstomi į vienasienius (SWNT) ir daugiasienius nanovamzdelius (MWNT). Cheminiai ryšiai nanovamzdeliuose yra tik sp^2 hibridizacijos, panašiai kaip ir grafito. Šie ryšiai yra stipresni nei sp^3 hibridizacijos ryšiai alkanuose, todėl tai suteikia nanovamzdeliams unikalaus tvirtumo. O tarpusavyje nanovamzdeliai yra susiję van der Valso ryšiais.

Vienasieniai anglies nanovamzdeliai yra cilindriniai grafeno lakštai, kurių skersmuo yra apie 0,7 – 2 nm, o ilgis gali būti iki kelių mikronų. Priklausomai nuo skersmens ir chiraliskumo nanovamzdeliai gali būti metališkieji ar puslaidininkiai [65, 66]. SWNT yra labiau lankstūs nei daugiasieniai

nanovamzdeliai, jie gali būti plokšti ir susukti į apskritimus ar sulenkti smailiu kampu, jų nesulaužant [67].

Daugiasieniai nanovamzdeliai susideda iš kelių sluoksnių (koncentrinių vamzdžių), kurie yra iš grafito. Yra du būdai, kuriais galima apibūdinti daugiasienius nanovamzdelius. „Lėlė lėlėje“ modelyje yra išdėstyti koncentriniai grafito lakštai. „Pergamentiniame“ modelyje yra susivyniojęs vienas grafito lakštas. Tarp sluoksnių atstumas daugiasieniuose nanovamzdeliuose yra artimas tarp grafito sluoksnių grafito – apie 3,4 Å. Reikia pabrėžti, kad dvisienių anglies nanovamzdelių morfologija ir savybės yra panašios į vienasienių, bet jie yra žymiai atsparesni cheminiams reagentams. Tai yra ypač svarbu, kai norima nanovamzdelius funkcionalizuoti, t. y. nanovamzdelių paviršiuje įvesti tam tikras funkcines grupes, norint anglies nanovamzdeliams suteikti naujų savybių [68, 69].

Standartinis vienasienis anglies nanovamzdelis nesideformavęs gali atlaikyti iki 24 GPa slėgį. Tūrinis modulis superkietos nanovamzdelių fazės yra apie 462 – 546 GPa, net didesnis nei deimanto (vienam deimanto kristalui – 420 GPa) [70].

Vertikaliai užaugintas vienasienių anglies nanovamzdelių (SWNT) „miškas“ gali absorbuoti 0,98–0,99 nuo tolimųjų-ultravioletinių (200 nm) iki tolimųjų-infraraudonųjų (200 μm) spinduliuotės. O absoliučiai juodo kūno absorbcija yra 1,0. Šie SWNT „miškai“ užauginami CVD metodu iki maždaug 10 μm aukščio [71-73].

Anglies nanovamzdeliai yra puikūs šilumos laidininkai išilgai vamzdelio, bet taip pat geri izoliatoriai iš šono į vamzdelio ašį. Matavimai rodo, kad kambario temperatūroje SWNT šilumos laidumas išilgai savo ašies yra maždaug 3500 Wm⁻¹K⁻¹ [74]. Palyginimui, varis būdamas geras šilumos laidininkas, perduoda 385 Wm⁻¹K⁻¹. Kambario temperatūroje SWNT šilumos laidumas radialine kryptimi į savo ašį yra apie 1,52 Wm⁻¹K⁻¹ [75]. Anglies nanovamzdelių stabilumo temperatūra yra iki maždaug 2800 °C vakuume ir maždaug 750 °C ore [76].

Dėl savo fizinių, mechaninių ir cheminių specifinių savybių, daugeliu atveju anglies nanovamzdeliai galėtų būti pritaikomi energijos saugojimo, molekulinės elektronikos srityje, nanomechaniniams prietaisams arba kompozicinėms medžiagoms. Kadangi yra panšūs į porėtą grafitinę anglį, todėl buvo pasiūlyta juos naudoti chromatografijoje, atskyrimui. Jų didelis terminis ir mechaninis stabilumas, didelis paviršiaus plotas praplečia anglies nanovamzdelių panaudojimo galimybes [77-79].

1.1.2 Anglies darinių panaudojimas juodųjų pigmentų technologijose

Dažai rašymui pirmą kartą pagaminti buvo Egipte ir Kinijoje apie 2500 pr. Kr. Šie dažai buvo pagaminti iš suodžių, surištų su klijais. Gauta pasta buvo formuojama lazdelėmis ir džiovinama, o prieš pat naudojimą sumaišoma su vandeniu. Po maždaug 3000 metų Kinijoje buvo išrastas spausdinimas. Pigmentais jie naudojo spalvotosios žemės mišinius, suodžius, augalines medžiagas, kurias surišdavo klijais. Iki 1440 metų, kai Johannes Guttenberg išrado pirmąją kilnojamąją spausdinimo mašiną, rašalas buvo gaminamas iš suodžių, surištų su sėmenų aliejumi arba laku – panašia medžiaga, kurią ir šiandien naudoja juodajam rašalui gauti. Spalvoti dažai buvo pradėti naudoti 1772 m., o džiovinimo agentai pirmą kartą buvo panaudoti XIX amžiuje. Šiandien spaustuvių dažus sudaro pigmentas (kurių vienas yra suodžiai), rišiklis (tepalas, derva arba kai kurių rušių lakai), tirpiklis ir įvairūs priedai, pavyzdžiui, džiovinantys ir kompleksinantys agentai [80-82].

Juodoji anglis yra vienas iš seniausiai žmogaus pagamintų produktų. Terminas „suodžiai“, kurie iš esmės yra elementinė anglis, yra bendrinis pavadinimas tokiems industriniams produktams, gaunamiems iš acetileno, terminiais kanalais ir juodosiomis krosnimis [83]. Juodoji anglis gaminama smulkių, sferinių dalelių pavidalo. Būtent dėl dalelių dyžio ir formos, o tuo pačiu ir ypatingų fizikocheminių savybių, juodoji anglis yra naudojama daugelyje užpildų, pigmentų, kaip stiprinantis agentas įeina į gumas ir plastikus [84]. Dėl savo unikalių savybių, juodoji anglis taip pat yra naudojama apsaugai

nuo UV, elektros laidumui pagerinti, tamsiems ir neperšviečiamiems elastomerams, dažams ir plastikams [85].

Būdinga suodžiams savybė yra specifinis jų paviršiaus plotas, t. y. galima kalbėti apie suodžių paviršiaus chemiją [86]. Dėl šių paviršinių savybių suodžiai yra pasirenkami konkreitiems taikymams. Pavyzdžiui smulkesnės dalelės su dideliu savituoju paviršiaus plotu suteikia suodžiams intensyvią juodą spalvą. Taigi tokia suodžių rūšis, kurios paviršiaus plotas yra didelis, naudojama pigmentams. Didelės suodžių dalelės (mažas paviršiaus plotas) yra veiksmingai naudojamos gerinant dinamines savybes gume. Pavyzdžiui, norint pagerinti padangų trinties pasipriešinimą, būtent tokie suodžiai yra maišomi su guma [87, 88]. Tačiau norint sutvirtinti gumą su suodžiais, dalelių dydis turi būti mažas [89]. Taigi svarbu vystyti suodžių technologijas, kurios suteiktų didesnę atsparumą dilimui ir galėtų būti geriau sutvirtinami su guma. Kadangi yra didinamas apsaugos laipsnis nuo UV spinduliuotės, suodžių dalelės yra sumažinamos iki 25 nm [90].

Anglies ir anglies turinčių medžiagų paviršiaus modifikavimas po oksidacinio apdorojimo yra tokia procedūra, kurios metu pagerinamos anglies darinių techninės savybės įvairiems taikymams. Modifikuojant suodžių paviršių gali būti keičiamos anglies pluošto elektorcheminės ar katalizinės savybės [91-93].

Labai svarbi ypatybė intensyviai suodžių panaudojimui yra kontroliuojamas juodųjų pigmentų paviršiaus modifikavimas, norint kontroliuoti dažančias savybes ir pagerinti jų dispergavimą vandeniniuose dažuose ir lakuose [94, 95]. Veiksmingas būdas kontroliuojamai oksidacinei suodžių modifikacijai yra dujų fazės oksidavimas azoto oksidais arba skystafaziai procesai naudojant azoto rūgštį [96, 97]. Yra žinoma, kad suodžių savybės iš hidrofobinių į hidrofilines gali pakisti veikiant atmosferos deguonimi. Šios savybės gali būti kontroliuojamos matuojant kontaktinį kampą su vandeniu [100]. Kitas svarbus oksidacinis agentas yra ozonas [101], kuris gali tam tikru būdu modifikuoti suodžių paviršiaus įtempimą [102].

Suodžių panaudojimas juodiesiems pigmentams priklauso nuo paviršiaus ploto, kuris kontroliuojamas oksidaciniu apdorojimu. Todėl dažnai tiriamos sąveikos tarp modifikuotų suodžių paviršiaus ir vandens molekulių. Suodžių paviršiaus poliškumo pasikeitimas [96, 103] gali įtakoti adsorbuojamo vandens kiekį išoriniame paviršiuje arba oksiduotų suodžių porose. Juodųjų pigmentų taikymas vandens pagrindo lakuose ir dažuose priklauso nuo santykinio vandens kiekio ir sąveikos tarp suodžių paviršiaus (kuris yra hidrofobinis) ir vandens intensyvumo. Taip gali būti kontroliuojama funkcinų paviršinių grupių prigimtis bei koncentracija ir suodžių porėtumas. Porėtumas taip pat gali būti keičiamas naudojant įvairiomis sąlygomis oksiduojančius agentus. Todėl, naudojant įvairius analizinius metodus, stebimas oksidacijos poveikis adsorbuoto vandens ant paviršiaus ir medžiagos vidinėse porose įtakojamoms suodžių savybėms [98, 99]. Anglies paviršiaus tyrimams sėkmingai taikomi cheminio titravimo metodas [104, 105], difuzinio atspindžio spektroskopija [106] arba fotoelektroninė spektroskopija [107-112]. Tačiau tiriant su vandeniu susijusias anglinių medžiagų – pigmentų - savybes, spektroskopiniai (FTIR, Raman) metodai naudojami rečiau [113].

Juodieji pigmentai priklauso labai sudėtingai pigmentų grupei. Šie pigmentai yra naudojami spaudoje, dažų ir dangų gamyboje, plastikuose, pluošte, popieriui ir kitkam (spausdinimo juodasis, juodosios dangos, juodieji plastikai). Lyginant su kitais juodos spalvos ar organiniais pigmentais, suodžių pigmentai pasižymi tokiais privalumais: spalvos stabilumas, atsparumas tirpikliams, rūgštims ir šarmams, terminis stabilumas.

Svarbi juodųjų pigmentų savybė yra likutinė refrakcija (M_y). Jai nustatyti, suodžių mėginys yra sumaišomas su linų sėmenų aliejumi ir tuomet matuojama M_y vertė spektrofotometru. Kuo smulkesnės suodžių dalelės, tuo gaunama didesnė vertė, atitinkanti aukštą juodumą. Pasiektas juodasis blizgumas yra nurodomas kaip santykinė juodumo vertė M_y optimaliam atkuriamumui ir nuoseklumui [114, 115]. Suodžių gebėjimą dažyti, t.y. tonavimo stiprumą įtakoja ne tik dalelių dydis ir struktūra, bet taip pat ir dalelių dydžio pasiskirstymas.

Spausdinimo rašalui yra keliami tam tikri reikalavimai. Taigi, yra keletas savybių, kurių tikimasi iš juodos spalvos pigmentų tiek spausdinimo rašalui, tiek spausdinimo produkcijai. Spausdinimo rašalui naudojamiems suodžiams turi būti charakteringas geras drėkstumumas, lengvas disperguojamumas. Taip pat turi būti naudojamos didelės koncentracijos, t. y. rašalas turi būti optimalaus klampumo ir stabilumo saugant. Spausdinimo produkcijai tuomet bus charakteringas juodasis blizgumas, mėlynas atspalvis, intensyvus blizgesys, atsparumas trinčiai.

Tinkamų juodos spalvos pigmentų panaudojimas suteikia galimybę pasiekti įvairių efektų:

Dažymas, tonavimas

Spausdinimo rašalo pramonėje juodieji pigmentai dalyvauja juodajam rašalui „nudažyti“. Taip pat yra naudojamas pigmentinis juodos spalvos atspalvis, pilka, kiti spalvoti dažai (ruda, alyvuogių ir kt.). Tačiau jų kiekiai yra santykinai maži.

Dažymas, tirštinimas

Juodajam pigmentui spausdinimo rašale galima išskirti spalvų (dažiklis) sudedamąsias dalis ir reologinius komponentus. Dažančio komponento savybės turi būti juodasis blizgumas, atspalvis ir žvilgesys, o reologinio komponento – klampumas ir tėkmės kryptis.

Spalvos intensyvumas, atspalvis

Dažančio komponento spalvinės charakteristikos labiausiai priklauso nuo juodojo pigmento dalelių dydžio. Kuo mažesnis juodojo pigmento dalelių dydis, tuo stipresnis spausdinimo rašalo spalvos intensyvumas ir juodasis blizgumas. Mažėjant dalelių dydžiui, intensyvėja juodasis blizgumas ir rudasis atspalvis, o didėjant dalelių dydžiui, mažėja juodasis blizgumas ir melsvasis atspalvis.

Reologija

Reologinis komponentas priklauso nuo dalelių dydžio, nuo paviršiaus ploto, struktūros ir paviršiaus cheminių savybių. Susmulkintas juodasis pigmentas turi palyginus didelį paviršiaus plotą, kuris nulemia stipresnę

tirštinimo efektą. Jei dalelių dydis didėja, tuomet paviršiaus plotas mažėja ir tirštinimo efektas nyksta. Tai reiškia, kad mažėjant dalelių dydžiui didėja klampumas. Specifiniai spausdinimo rašalo kokybės bruožai priklauso nuo struktūros, dispersinių savybių, klampumo, tėkmės savybių, splavos intensyvumo, žvilgesio, atsparumo trinčiai ir laidumo.

UV-taikymas

UV spinduliuotės nesugeriantys spausdinimo dažai tampa vis populiareni. Kuo juodesnis spausdinimo rašalas, tuo geresnės jo atspindžio savybės. Tam yra pritaikyti specialieji suodžiai.

Laikraščių spausdinimo rašalas yra gaminamas iš vidutinės ar aukštos kokybės juodųjų pigmentų. Nepageidaujama šio rašalo savybė yra prastas atsparumas trinčiai. Tam turi įtakos juodojo pigmento struktūra. Vienokia juodojo pigmento struktūra pagerina atsparumą trinčiai, o dėl kitokios - atsiranda dėmės. Šiuo metu laikraščių spausdinimo rašalui yra naudojami granulių formos suodžiai, sukeltys mažai dulkių. Labiausiai paplitęs suodžių granulių variantas yra aliejinės suodžių granulės, kurios susideda iš aliejaus lašelių, sausųjų ir drėgnųjų suodžių granulių, kurios lengvai disperguoja.

Juodieji pigmentai dažnai naudojami dažų ir gruntų pramonėje. Atsižvelgiant į šių pigmentų specifines savybes, jie yra tinkami dekoratyvinių keramikų, labai įmantrių automobilinių viršutinių sluoksnių dažų ir beveik visų kitų gruntų gamybai. Juodieji pigmentai išsiskiria spalvinėmis savybėmis. Jos gali kisti nuo tiesiog juodos iki ryškiai juodos su mėlynu ar rudu atspalviu. Intensyvus tonavimas sulaiko juodo atspalvio išsiliejimą. Aukštas atsparumas šarmams ir rūgštims daro juodusius pigmentus tinkamus vandens pagrindo gruntui ruošti. Lyginant su kitais produktais, šie juodąjį pigmentą turintys produktai pasižymi specifiniu elektriniu bei šiluminiu laidumu.

Kaip jau buvo minėta anksčiau, juodųjų pigmentų spalvinės savybės labai priklauso nuo vidutinio dalelių dydžio. Yra žinoma, kuo mažesnio dydžio dalelės, tuo intensyvesnis juodasis blizgumas. Kad būtų sukurtas geras tamsumas, skaičiuojant nuo dervos grynumo, juodojo pigmento koncentracija turi būti apie 2–5%, o pagrindo sluoksniui – apie 10%. Juodieji pigmentai gali

būti naudojami elektrai laidžioms dangoms [114, 116]. Šiuo atveju suodžių kiekis yra apie 30-50%. Suodžiai, naudojami plastikams, skirtingai nuo kitų pigmentų, suteikia ne tik spalvą, bet ir pakeičia elektrines savybes, suteikia atsparumo šilumai ir UV spinduliuotei, o taip pat gali veikti kaip užpildas keičiant mechanines savybes [117].

1.2 Neorganiniai keraminiai juodieji pigmentai

1.2.1 Istoriniai juodieji pigmentai

Nuo seniausių laikų žmonės naudojo juoduosius pigmentus. Taip vadinamus, žemės pigmentus: suodžiai nuo sudegintų gyvūnų liekanų ir medžio anglis iš nuodėgulių [1]. Autoriai darbe [118] ištyrė Yangshao tipo keramikos fragmentus, papuoštus juoda spalva, kurie buvo iškasti Qin An Xian, Gan Su šiaurės vakarų Kinijoje. Sprendžiant iš medžiagų, naudotų dažyti modelius su juodu pigmentu, manoma, kad fragmentai yra pagaminti maždaug prieš 6000 metų. Sulaužyti keramikos gabalėliai buvo tiriami Rentgeno spindulių emisijos ir sinchrotroninės spinduliuotės sukeltos Rentgeno spindulių fluorescencijos metodais. Palyginus du fragmentus, kurių vienas buvo paimtas be dažo, o kitas nudažytas su juodu pigmentu, buvo nustatyta, kad nudažytame fragmente yra rasta daugiau Mn ir Fe. Padaryta išvada, kad juodąjį pigmentą galėtų sudaryti $(Mn_x, Fe_{1-x})_3O_4$ oksidas.

Buvo tiriami helenistinių figūrėlių fragmentai, rasti kape Chanijoje, Kretoje (apie 300 m. pr. Kr.), kurie buvo nudažyti juodos, rudos, oranžinės, baltos, raudonos, mėlynos spalvos pigmentais [119]. Tiriant juodą mėginio spalvą XRD metodu, paaiškėjo, kad ją gali suteikti mineralai kalcitas, ankeritas, kvarcas ir kaolinitas. Taip pat juodojo pigmento srityje buvo aptikta augalinės kilmės anglis [120].

Pavyzdžiuose, paimtuose tyrimams iš Pompėjos (apie 1 amžius prieš Kristų), juodiems dažams daugiausiai buvo naudojami labai smulkiai granuliuoti juodieji pigmentai. Pagal mikrotekstūros, cheminės sudėties ir spektroskopinius duomenis buvo padaryta išvada, kad juodasis pigmentas

susideda iš amorfinės anglies, t. y. degintos anglies juodasis pigmentas. Tai parodo, kad šie pigmentai galėjo būti pagaminti iš akmens anglies, medienos, naftos ar kokių kitų degalų. Šie pigmentai buvo naudojami ne tik vieni, bet jų sutinkama sumaišytų ir su kai kuriais raudonos ar geltonos spalvos pigmentais, kad juos patamsintų ar pašviesintų [121].

Kitame šaltinyje rašoma, kad bronzos amžiaus Egėjo ir rytų Viduržemio regionuose pilkai spalvai išgauti taip pat buvo naudojami juodasis ir baltasis (kalkės) pigmentai. Juodasis pigmentas dažniausiai buvo anglies pagrindo mišinys [122]. Kai kuriais atvejais juodąjį pigmentą sudaro mineralas, t. y. juodasis hematitas sumaišytas su manganitu (hidratuotas mangano oksidas – $MnO(OH)$) [123, 124]. Mėginiuose, paimtuose iš Nefertitės akies vyzdžio, taip pat buvo rastas juodasis pigmentas. Juoda akies vyzdžio spalva buvo gaunama iš bičių vaško ir suodžių mišinio [125].

Buvo tiriama keletas pavyzdžių iš polichrominės Nasca keramikos, rastos Peru pietų pakrantėje (100 m. pr. Kr. iki 650 po Kr.). Tyrimai atskleidė įdomius faktus, kai skirtingi mineralai ir gerai žinoma technologija buvo naudojami gaminti įvairių atspalvių keraminiams pigmentams [126, 127]. Visų keramikos pavyzdžių juodojo pigmento sudėtyje rasti Fe ir Mn. Kai kurių juodųjų keraminių pigmentų sudėtis yra pateikta 1 lentelėje [128].

1 lentelė. Analizuotų pigmentų elementinė sudėtis. Elementų kiekis perskaičiuotas į oksidų. Nustatymo paklaida apie 5–10%.

Pigmentas	Al₂O₃	SiO₂	SO₃	K₂O	CaO	TiO₂	MnO	Fe₂O₃
Juodasis	9,8	28,5	3,2	2,1	5,2		4,3	35,5
Juodasis	13,1	36,7	1,2	2,0	4,3	0,5	3,5	34,6
Juodasis	10,0	31,6	1,8	1,3	7,7	0,6	3,4	35,6
Juodasis	10,1	29,9	1,8	2,5	3,6	0,3	2,6	39,3
Juodasis	11,0	30,1	3,5	2,0	5,4	0,3	2,8	37,2
Pilkasis	13,4	35,7	2,7	1,9	7,2	0,4		28,3

Vėliau, baroko epochoje, dažniausiai buvo naudojami iš ankstesnių laikų žinomi juodieji pigmentai. Tai juodoji kreida, kaulų juodasis, suodžiai, augalų juodieji (ąžuolų anglių juodasis, vynuogių juodasis). XVII a. raštuose dar minimi lempų suodžiai, degtasis kaulas, dramblio kaulų juodasis (paskutiniai du buvo naudojami gilesniems juodiems tonams išgauti lesiruojant). Daugelis menininkų minkštino juodus tonus rudais ar raudonais lakais [2].

Buvo tiriami neorganiniai, taipogi ir juodieji pigmentai, esantys Albanijos ikonų (16–17a., 3 pav.) sudėtyje. Šiose ikonose juodos, pilkos ir mėlynos spalvos mėginiuose pagrindiniai elementai yra švinas arba kalcis, kartais ir nedideli geležies kiekiai. Pagal gautus rezultatus buvo nustatyta, kad juodąjį pigmentą sudaro medžio anglis arba kaulų juodasis ($C + Ca_3(PO_4)_2$), kurie ir buvo to laikotarpio pagrindiniai juodieji pigmentai [129, 130].



3 pav. Tirtų Albanijos ikonų nuotrauka. [133]

Tapytuose paveiksluose taip pat buvo naudojamas juodasis pigmentas. Identifikuoti juodieji pigmentai tokie, kaip anglies/lempos juodasis ir dramblio kaulo/kaulų juodasis. Tapyboje grynas juodasis pigmentas buvo mažai nudojamas.

Buvo teikiama pirmenybė juoduosius pigmentus maišyti su kitais pigmentais, norint patamsinti chromatinius tonus. Pavyzdžiui, pilkam ir labai tamsiam tonui išgauti dažnai buvo naudojami mėlynieji pigmentai (sintetinį ultramariną ir/arba kobalto mėlynąjį) [131-133].

1.2.2 Juodųjų pigmentų sintezė ir panaudojimas

Keraminiai pigmentai keramikos pramonėje naudojami kaip spalvą suteikiančios medžiagos keramikos glazūroms. Norint gauti stiklakūnio matricoje spalvą, reikia disperguoti joje netirpius kristalus, kurie yra spalvoti ir žinomi kaip pigmentai. Tuomet kristalai suteikia spalvą skaidriai matricai [7, 8]. Keraminiai pigmentai turi pasižymėti šiomis savybėmis: terminis patvarumas, mažas tirpumas glazūroje, cheminis atsparumas rūgštims ir šarmams. Dauguma tokių pigmentų yra sudaryti iš mišrių oksidų, pavyzdžiui, silikatas, špinelis ir cirkonio oksidas [9]. Ypatingai pastaraisiais metais buvo labai domėtasi kobalto, geležies ir chromo pigmentais [12]. Priklausomai nuo sintezės sąlygų, chromas gali būti įvairių oksidacijos laipsnių (nuo +2 iki +6), dėl ko atsiranda skirtingos medžiagos savybės, stabilumas ir spalva. Cr^{3+} gamtoje randamas įvairiuose mineraluose [134]. Pavyzdžiui, chromitas ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) yra labai svarbus ugniai atsparus mineralas, naudojamas dažikliu stiklui ir emalei [135, 136]. Naudojant chromitą juodųjų pigmentų technologijoje, sumažėjo juodojo pigmento glazūroms kaina. Vis dėlto, naudojant chromitą juodojo pigmento sudedamąją dalimi glazūroms gauti, gali susiformuoti rudos dėmės ar net keistis spalva nuo geltonos iki rudos, priklausomai nuo glazūros sudėties. Nustatyta, kad tokiuose pigmentuose ir glazūrose Cr^{3+} katijonai visada yra lokalizuoti tik oktaedrinėse padėtyse [137].

Geležies oksidas taip pat naudojamas juodųjų pigmentų sintezėje. Natūralus geležies oksido pigmentas suteikia glazūrai tik raudoną spalvą. Kai glazūros formavimo temperatūra yra aukštesnė nei 1100 °C, galimi ir kiti atspalviai. Tačiau Fe^{3+} jonai labai stipriai reaguoja su keramikos glazūros komponentais [138]. Limonitas ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) taip pat gali būti naudojamas juodiesiems pigmentams gauti. Tačiau grynas keramikos šukei jis suteikia rudą atspalvį [139].

Juodiesiems pigmentams sintetinti gali būti naudojami ne tik chromo bei geležies junginiai, bet ir nikelio junginiai. Chromo–geležies–nikelio pigmentai, susintetinti kietafazių reakcijų metodu iš Cr/Ni dengimo ir plieninės vielos gamybos pramoninių atliekų dumblo, yra dalinai atvirkštiniai špineliai $(\text{Fe},\text{Ni}),(\text{Ni},\text{FeCr})_2\text{O}_4$. Siekiant gauti smulkią, vienalytę suspensiją, mišiniai buvo paruošti, maišant juos 1 valandą etanolyje. Paruošta suspensija buvo džiovinama 110 °C temperatūroje, o tada kaitinama elektrinėje krosnyje nuo 1000 iki 1100 °C (laikoma 3 valandas, o temperatūros kėlimo greitis - 5°C/min). Degti milteliai buvo sugrūdami porcelianinėje grūstuvėje. Taip susintetintų pigmentų juoda spalva buvo panaši į komercinių pigmentų spalvą. Šie rezultatai parodė, kad gamybos atliekas nesudėtingai galima paversti į perspektyvius produktus [6].

Kitame litertūros šaltinyje aptariama juodojo $\text{Zn}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$) pigmento sintezė. Nanodydžio $\text{Zn}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ magnetinis juodasis pigmentas buvo susintetintas hidrotermiškai 70 °C temperatūroje. Iš pradžių buvo šildomas NaOH (3 mol/L) vandeninis tirpalas. Po to, įmaišomas FeSO_4 , FeCl_3 ir ZnSO_4 mišinys moliniu santykiu $[n(\text{Zn}^{2+}) + n(\text{Fe}^{2+})]/n(\text{Fe}^{3+}) = 1/2$, kad produktai atitiktų bendrąją špinelio formulę. Reakcija paliekama vyksti 1 valandą 70 °C temperatūroje nenutrūkstamai maišant. Gautos nuosėdos yra plaunamos dejonizuotu vandeniu, kad neliktų Cl^- ir Na^+ jonų. Nuosėdos filtruojamos žemesniame slėgyje ir džiovinamos vakuomo džiovykloje esant 60 °C. Gauti milteliai sugrūdami agatinėje grūstuvėlėje. Gauti pigmento kristalantai buvo beveik vienodai pasiskirsčiusios sferinės dalelės, kurių

vidutinis dydis apie 10 nm. Kuo mažesnės pigmento dalelės, tuo silpnesnė šviesos dispersija ir gilesnė juoduma [140].

Keraminiai nanopigmentai (mėlyni, purpuriniai, geltoni, juodi), sukurti rašaliniam spausdinimui ant keraminių plytelių, buvo panaudoti kelioms glazūroms ir stikliniams paviršiams spalvinti. Palygintos jų spalvinės savybės su įprastų mikropigmentų spalvinėmis charakteristikomis. Spalvos intensyvumas buvo didesnis keraminiuose nanopigmentuose. Juodasis nanopigmentas - kobalto feritas, pasižymintis špinelio kristaline struktūra (CoFe_2O_4). Nustatyta, kad CoFe_2O_4 Co^{2+} jonai yra išsidėstę tetraedrinėje ir oktaedrinėje gardelės padėtyse [141, 142]. Aukštas Co-O ir Fe-O krūvio perdavimas (Co^{2+} ir Fe^{3+} d-d elektronų judėjimas) įvairiomis kryptimis užtikrina absorbciją visame matomame spektre [143, 144]. CoFe_2O_4 mikropigmente struktūra yra termiškai stabili, nepriklausomai nuo kristalitų dydžio. Tačiau nanopigmento terminis stabilumas priklauso nuo dalelių dydžio. Žemesnėje temperatūroje (800 °C) buvo gauti 20 nm dydžio CoFe_2O_4 kristalitai, o 1200 °C - ~250 nm. Toks dalelių dydžio augimas yra labai greitas stikliškose dangose, tačiau glazūrose tas augimas gana ribotas. Glazūrose kristalitų dydis išlieka 20-40 nm ribose nepriklausomai nuo kaitinimo temperatūros. Technologiškai sunku pasiekti labai homogenišką pigmento pasiskirstymą glazūroje. Todėl spalvinės nano- ir tikrų pigmentų charakteristikos ne visada tiesiogiai priklauso nuo kristalitų dydžio [145].

Ši trumpa juodųjų keraminių pigmentų sintezės ir panaudojimo apžvalga parodo, kad juodųjų keraminių pigmentų savybės nėra plačiai ištirtos ir aprašytos. Tai dar kartą patvirtina pasirinktos disertacinio darbo tematikos aktualumą.

1.3 Keraminių glazūrų technologijos apžvalga

Keraminių dirbinių glazūravimas suteikia jiems specialų mechaninį ir cheminį atsparumą. Ši stikliška ar iš dalies stikliška danga yra gaunama pagal specialią deginimo metodiką [146]. Glazūra yra gaunama iš frito, kaolino ir

įvairių pigmentų. Fritas susidaro lydant pradines medžiagas kaitinimo krosnyje, esant aukštai temperatūrai (~1550 °C). Tuomet lydalas yra staigiai atšaldomas naudojant laminavimo procesą, arba grūdinant vandenyje. Šio proceso metu gauta medžiaga transformuojasi į kietą fragmentą, kuris yra beveik netirpus vandenyje ir atsparus dažniausiai naudojamiems rūgštims ir šarmams [147]. Fritas yra taip pat naudojamas sukurti lygų ir homogeninį paviršių. Kiti neorganiniai priedai yra skirti sukurti tinkamą minkštėjimo temperatūrą bei reakcijos su pagrindu ir degamos glazūros terminį plėtimosi koeficientą [148].

Sulydytos glazūros ir stikliškos dangos yra labai svarbios gaminant keramikos produktus [149]. Glazūros lydymosi eigą gali kontroliuoti kristalizacija, dažiklių ir oksidų tirpimas, reakcija tarp substrato ir glazūros ir kitos techninės priežastys. Glazūros lydymuisi įtakos turi daug veiksnių: cheminė ir minerologinė žaliavų sudėtis, jų maišymo santykis, dalelių dydžio pasiskirstymas, temperatūros ir degimo ciklas [150, 151]. Kiekvienas iš šių faktorių gali turėti įtakos stiklėjimui, glazūros minkštėjimo procesui ir lydymuisi. Gamybos proceso metu modifikuojant kai kuriuos parametrus gali būti pasiektas reikiamas paviršiaus lygumas ir homogeniškumas [151]. Lydymasis taip pat priklauso ir nuo pigmentų tipo ir kiekio. Riba tarp glazūros ir substrato atsiranda lydymosi fazės metu. Besilydanti glazūra esant kapiliarinėms jėgoms difunduoja į poras, sukurdamą tarpsluoksnį, vadinamą buferine zona. Išlydytos fazės klampumas ir paviršiaus įtempimas gali smarkiai paveikti buferinį sluoksnį. Eksperimentiniai duomenys parodė, kad išlydytos glazūros klampumas esant aukštesnei temperatūrai stipriai sumažėja. Išlydytos glazūros difundavimas į atviras substrato poras yra įtakojamas pagrindinių dviejų faktorių: (a) skystos fazės paviršiaus įtempimas; (b) klampumo įtaka difuzijai ir išlydytos fazės mobilumui [152]. Todėl buferinio sluoksnio storis priklauso nuo paviršiaus įtempimo ir klampumo santykio. Populiariausi fliusai, naudojami pagerinti klampumą glazūros ir frito kompozicijose, yra natrio ir kalio druskos [150].

Reakcijos tarp glazūros ir substrato keramikos sukepimo metu mechanizmas buvo tirtas skirtingais metodais [153]. Dilatometrinė analizė buvo plačiai taikoma įvertinant šiluminės keramikos ir glazūros savybes. Porceliano, turinčių įvairių nefelininių sienelių, susitraukimo kinetika taip pat buvo tiriama dilatometriškai [154]. Karštosios stadijos mikroskopijos technika buvo naudojama norint apibūdinti ir pakoreguoti glazūros su substratu sąveiką degimo metu [155-157]. Šiuo tyrimo metodu nustatomi keramikos matmenų ir formos pokyčiai terminio apdorojimo metu. Pavyzdžiai yra cilindro formos ir vienodo dydžio. Tai leidžia išmatuoti keramikos matmenų pokyčius kaitinant ir aušinant kas 1 °C. Pavyzdžio dimensių kitimas gali būti susijęs su substrato sukepimu, minkštėjimu, tekėjimu ir drėkinimu [148]. Kaip minėta, pigmento tipas ir sudėtis gali keisti glazūros termines savybes. Pavyzdžiui, CoAl_2O_4 yra plačiai naudojamas keramikos, stiklo, tapybos pramonėje, padidina luminescencinio pigmento kontrastą, suformuoja mėlyną spalvą [158]. Tačiau nanodydžio CoAl_2O_4 yra būdingos patrauklesnės peršviečiamos savybės bei kitos terminės savybės [159, 160].

Literatūroje yra aptariamas išlydytos glazūros klampumo-temperatūros santykio matematinis Vogel-Fulcher-Tamman modelis (VFT lygtis). Pagal Lakatos ir kt. tyrimus [152], gauta šios lygties išraiška yra klampumo temperatūrinė funkcija:

$$\log \eta = A + B/(T - T_0) \quad (1)$$

Čia A, B ir T_0 yra lygtyje pastovūs parametrai.

Stiklėjimo temperatūra- T_g , minkštėjimo taškas - T_s ir lydymosi temperatūra - T_m yra svarbūs parametrai, charakterizuojantys keramikos glazūros ir frito lydymosi elgseną. Jei temperatūra yra aukštesnė už T_g , dalelės nesukepa, ir klampumas staigiai mažėja. Priklausomai nuo kaitinimo, glazūra tampa tvarkios struktūros arba pereina į klampiąją skysčio stadiją. Kai degimo temperatūra yra aukštesnė nei T_s , pastebimas dar didesnis klampumo sumažėjimas, ir glazūros srauto elgesys tampa panašus į tankaus skysčio. Esant

maksimaliai degimo temperatūrai, glazūros klampumas yra tarp 10^3 ir 10^4 Pa s [149].

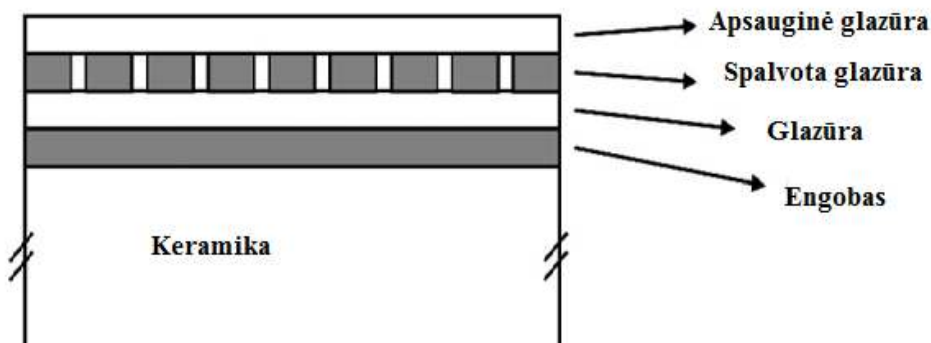
VFT lygtis dažnai naudojama glazūrų ir stiklo klampumui įvertinti [152]. Iš tiesinės priklausomybės $\log \eta - 1/T - T_0$ galima apskaičiuoti A ir B reikšmes. T_0 yra empirinė konstanta, kuri naudojama brėžiant klampumo kreivę. Šis parametras priklauso nuo glazūros tipo ir klampumo lygio. Modelio parametras – A yra susijęs su teoriniu visiškai laisvų dalelių klampumu. Tai reiškia, kad dalelių judrumui klampiame sraute yra nereikalinga jokia aktyvacijos energija, o tai įmanoma išgauti itin aukštoje temperatūroje. Parametras T_0 yra susijęs su pakitimais glazūros matricoje. Norint apskaičiuoti tris nežinomas konstantas A, B ir T_0 , yra būtina į VFT lygtį įvesti tris temperatūrų reikšmes [161, 162]. Gauti rezultatai buvo apibendrinti šiose lygtyse [146]:

$$T_0 = (12T_g - 3.55 T_{1/2} + (9.25 T_s - 12T_g)((T_{1/2} - T_g)/(T_s - T_g))) / (8.45 - 2.75((T_{1/2} - T_g)/(T_s - T_g))) \quad (2)$$

$$A = (9.25 T_s - 12T_g + 2.75T_0) / (T_s - T_g) \quad (3)$$

$$B = (T_g - T_0)(12 - A) \quad (4)$$

Labai yra svarbu išgauti ne tik skaidrias glazūras ant keramikos paviršiaus, bet ir sugebėti kontroliuoti glazūros sluoksnio storį [163, 164]. Optimali keraminės glazūros sudėtis schematiškai pavaizduota 4 pav.



4 pav. Keramikos glazūros sluoksnių diagrama. [165]

Tokios glazūros sluoksnis apsaugo produktą nuo abrazyvinio nusidėvėjimo, kurį keraminės medžiagos patiria jas naudojant, prarasdamos savo dekoratyvinį efektą. Tuo pačiu apsauginis glazūros sluoksnis neturėtų užgožti spalvoto dizaino, esančio apatiniame sluoksnyje. Todėl vis tik esminis dalykas yra padaryti labai skaidrų apsauginį glazūros sluoksnį [165].

Atsižvelgiant į keramikos glazūros pobūdį ir į keramikos gamybos procesą yra galimi keli faktoriai, kurie gali trukdyti glazūrai būti skaidriai:

- ▲ poringumas (oro burbulai)
- ▲ devitrifikacija (kristalinių fazių formavimasis degimo metu)
- ▲ stikliškų fazių atsiskyrimas (skysčių nesimaišymas degimo metu).

Visose keramikos glazūrose yra oro burbulų, kurie, priklausomai nuo produkto pobūdžio ir gamybos sąlygų, yra skirtingo dydžio ir įvairiai pasiskirstę tūryje. Oro burbulai gali susiformuoti iš dujų, išsiskyrusių degimo metu, iš sudegusių organinių medžiagų, naudojamų dekoravimui, iš oro, kuris lieka okliuzijos metu tarp kompaktiškų frito dalelių. Oro burbulai gali atsirasti netgi anksčiau laiko naudojant šlapią glazūrą. Kadangi oro lūžio rodiklis ($n = 1.0$) yra gerokai mažesnis už stiklo ($n = 1.5$), todėl tam tikras oro burbulų kiekis gali pakenkti ne tik skaidrumui, bet ir kitoms techninėms glazūros savybėms.

Devitrifikacija yra reiškinys, kuris yra visiškai susijęs su cheminės sudėties kitimu, kintant glazūros degimo sąlygoms. Devitrifikacija prasideda nuo mažų branduolių atsiradimo, kurie skatina kristalinių fazių augimą stiklakūnio matricoje. Susiformavusių kristalų dydis ir kiekis priklauso nuo branduolių atsiradimo ir augimo tempų. Nuo to tiesiogiai priklauso gautos glazūros mechaninės, optinės ir cheminės savybės. Pavyzdžiui, keramikos glazūros mechaninės savybės gali būti gerinamos naudojant vitrokeramines sistemas [166]. Tokiomis sistemomis gali būti $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ir $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [164, 167]. Tačiau kartais dėl devitrifikacijos kristalinės fazės padidėja glazūros lūžio rodiklis, lyginant su skaidria, permatoma matrica [168].

Daugelyje keramikos glazūrų pagrindiniais komponentais yra kalkakmenis (CaCO_3), feldšpatas ($\text{KNaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$), kvarcas (SiO_2) ir kaolinas ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Glazūros mišinio stabili, koncentruota suspensija yra svarbi kontroliuojant skirtingas glazūravimo stadijas. Kad keramikos glazūroje būtų išlaikyta gerai disperguotų dalelių suspensija, kaip priedas gali būti naudojamas paviršiaus stabilizatoriaus tirpalas [169]. Tačiau pramoniniu būdu gaminant glazūrą dažnai yra neatsižvelgiama į keramikos dalelių suspensijos pH. Paprastai priedais yra naudojami tokie rišikliai kaip polivinilalkoholis ar karboksimetilceliuliozė [170].

Keramikos glazūros receptūros, kurias sudaro rūgštinių (SiO_2 , B_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2), bazinių (Na_2O , K_2O , MgO , CaO , BaO , ZnO , PbO) ir amfoterinių (Al_2O_3) oksidų mišiniai, yra kruopščiai paruoštos, kad atitiktų estetinius (blizgesys, skaidrumas ar nepermatomumas, spalva ir kt.) ir techninius (suderinamumas su keramika ir su degimo programa, cheminis pasipriešinimas, geros mechninės savybės ir t.t.) reikalavimus. Sustiprinta keramikos glazūra gaunama pridėjus glazūros atkaitinimo metu didelio kietumo, ugniai atsparios kristalinės fazės (korundas, mulitas, rutilas, β -spoduminas, andalusitas), kuri išlieka netirpi ir stabili permatomoje matricoje, arba kitos, in situ devitrifikacijos būdu sustiprintos fazės (cirkonio oksidas, diopsidas, β -spoduminas) [171-174].

Taigi, iš literatūros analizės galima daryti išvadą, kad glazūrų formavimas keramikos paviršiuje yra sudėtingas, daugiapakopis procesas. Norint gauti skaidrias, reikiamų spalvinių charakteristikų, kokybiškas glazūras, reikia kontroliuoti keletą svarbių glazūros formavimo parametrų. Šie pastebėjimai buvo panaudoti gaminant naujas juodąsias glazūras ant keramikos pagrindo.

2. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1 Reagentai ir tirpalai

Disertacinio darbo eksperimentiniame tyrime naudota medžio anglis, gauta iš Prano Gudyno restauravimo centro. Juodųjų anglinių pigmentų sintezėje naudoti reagentai: C (suodžiai) (99,9 %, Merck, Vokietija), K_2CO_3 (99,95 %, Aldrich, Vokietija), $Ca_3(PO_4)_2$ (99,95 %, Aldrich, Vokietija), $CaCO_3$ (99,95 %, Aldrich, Vokietija), $Mg_3(PO_4)_2$ (99,95 %, Aldrich, Vokietija), linų aliejus (99,99 %, ZchK, Rusija), grafitas (99,9 %, Merck, Vokietija), grafitizuoti suodžiai (valyti), grafitizuoti suodžiai, susintetinti pagal skirtingas metodikas [175].

Itrio ferato $YFeO_3$, itrio geležies granato $Y_3Fe_5O_{12}$, kobalto ferato $CoFe_2O_4$, nikelio ferato $NiFe_2O_4$ ir cinko ferato $ZnFe_2O_4$ sintezėse naudotas geležies (III) nitratas nonahidratas $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (99,9 %, Merck, Vokietija), itrio oksidas Y_2O_3 (99,9 %, Merck, Vokietija), kobalto nitratas heksahidratas $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99,95 %, Aldrich, Vokietija), nikelio acetatas tetrahidratas $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (99,95 %, Aldrich, Vokietija) ir cinko acetatas dihidratas $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (99,9 %, Merck, Vokietija).

Tirpalams paruošti naudotas distiliuotas vanduo ir 0,2 M acto rūgštis (CH_3COOH) (99,9 %, Chempur, Lenkija). Kompleksus sudarančiu reagentu naudotas 1,2- etandiolis ($C_2H_6O_2$) (99,95 %, Aldrich, Vokietija).

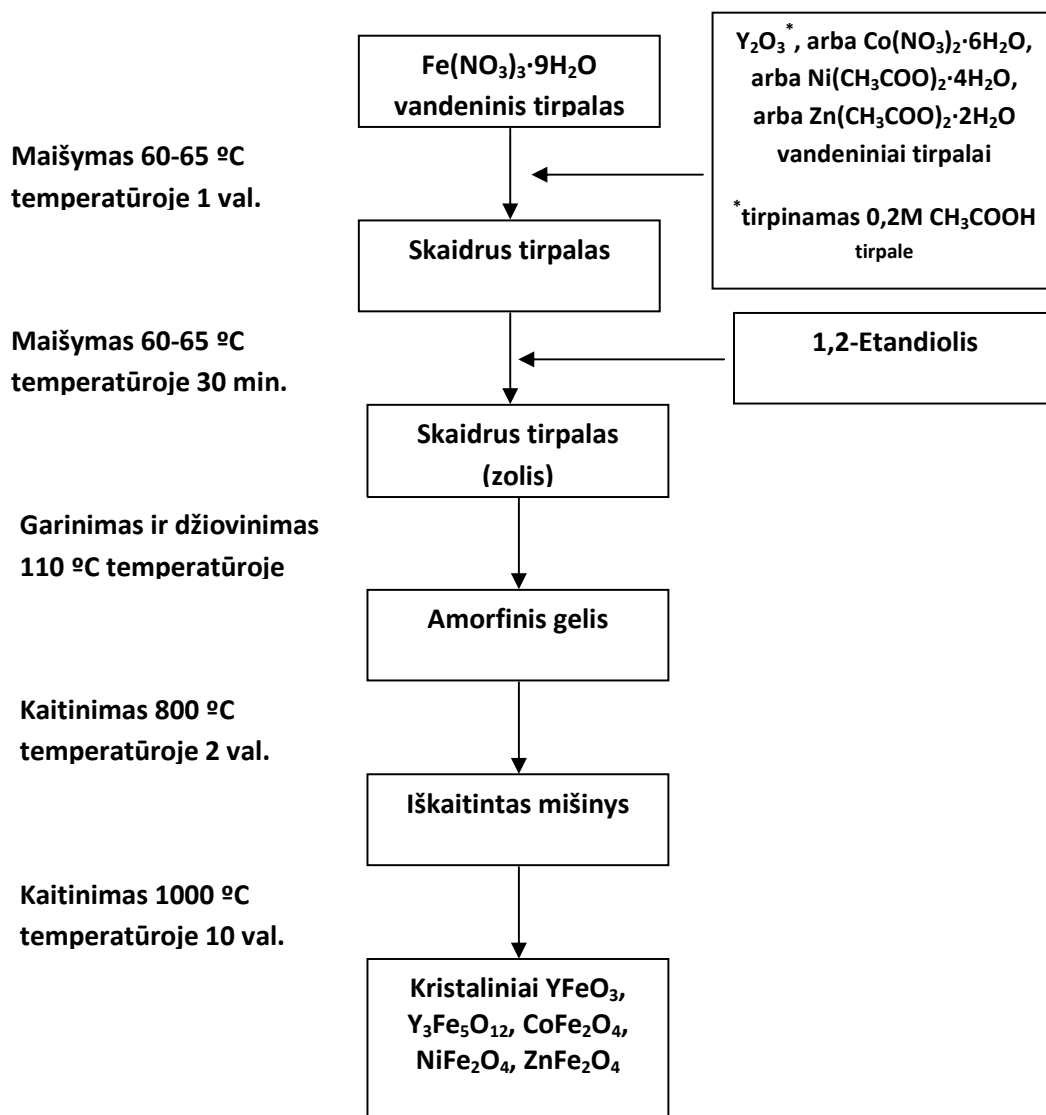
2.2 Sintezės metodai

Juodieji angliniai aliejiniai dažai buvo pagaminti maišant anglį su kitais junginiais bei įdedant linų aliejaus. Mišiniai C su K_2CO_3 , C su $Mg_3(PO_4)_2$ ir C su $CaCO_3$ buvo gaminami moliniais santykiais 1:1, 1:0,1, 1:0,01. Mišiniai C su $Ca_3(PO_4)_2$ ir $CaCO_3$, C su $Ca_3(PO_4)_2$ ir $Mg_3(PO_4)_2$, C su $CaCO_3$, ir $Mg_3(PO_4)_2$ buvo gaminami moliniais santykiais 1:1:1, 1:0,1:0,1, 1:0,01:0,01. Taip pat mišiniai C su $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, $Mg_3(PO_4)_2$ buvo gaminami moliniais

santykiais 1:1:1:1, 1:0,1:0,1:0,1 ir 1:0,01:0,01:0,01. Sumaišius minėtų medžiagų miltelius tokiais santykiais, į kiekvieną mišinį buvo pridėta po 0,25 ml linų aliejaus. Pagaminti mišiniai buvo tolygiai užtepti ant plastikinių lėkštelių arba terakotos plokštelių. Angliniai aliejiniai dažai buvo džiovinami 2 savaites ore, kambario temperatūroje.

Grafitizuoti suodžiai reikalingi angliniams aliejiniams dažams buvo sintetinti 400 – 700 °C temperatūroje. Pradinė medžiaga buvo naudojamas CO, o kaip katalizatoriumi buvo naudota Fe (GSI atveju), arba Ni (GSII atveju). Valyti grafitizuoti suodžiai buvo susintetinti naudojant Fe katalizatorių. Po reakcijos likusi geležis iš GSV buvo šalinama plaunant karšta koncentruota druskos rūgštimi per chromatografinę kolonėlę. Išvalyti GSV buvo plaunami distiliuotu vandeniu, kol universalus indikatorius nerodė tirpalo rūgštinės terpės.

Glazūroms reikalingi juodieji pigmentai $YFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ buvo susintetinti vandeniniu zolių-gelių metodu pagal 5 paveiksle pavaizduotą schemą. Visi junginiai buvo sintetinami atskirai tirpinant pradines medžiagas distiliuotame vandenyje, išskyrus Y_2O_3 , kuris buvo tirpinamas 0,2 M acto rūgšties tirpale 55-60 °C temperatūroje. Gauti skaidrūs metalų nitratų ir acetatų tirpalai supilami į vieną stiklinę ir 1 val. maišomi toje pačioje temperatūroje. Nenutraukiant maišymo įpilama 2 ml kompleksus sudarančio reagento 1,2- etandiolio. Susidarę zoliai uždengtose stiklinėse maišomi dar 30 min. Skaidrūs tirpalai koncentruojami atvirose stiklinėse 60-65 °C temperatūroje. Gauti žalsvi, rausvi arba gelsvi purūs geliai buvo džiovinti 24 val. 110 °C temperatūroje džiovinimo spintoje. Po to, buvo kruopščiai sutrinti agato grūstuvėlėje. Išdžiovinti geliai kaitinti 2 val. 800 °C temperatūroje kaitinimo krosnyje. Temperatūros kėlimo greitis buvo 10 °C/min. Gautos tarpinio kaitinimo medžiagos buvo sutrintos agato grūstuvėlėje ir vėl kaitintos 10 val. 1000 °C temperatūroje toje pačioje kaitinimo krosnyje. Po kaitinimo gauti produktai dar kartą sugrūsti agato grūstuvėlėje.



5 pav. YFeO₃, Y₃Fe₅O₁₂, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄ sintezės schema.

Zolių-gelių metodu gauti feratiniai pigmentai buvo panaudoti juodosioms glazūroms sintetinti. Šių glazūrų cheminė sudėtis pateikta 2 lentelėje.

Glazūroms suformuoti specialiai pagamintos ir išdegtos 3x2 cm dydžio terakotos plokštelės. Kiekvienos glazūros komponentai, lentelėje nurodytais kiekiais, kruopščiai išmaišyti nedideliame kiekyje vandens. Tirštas mišinys teptuku tolygiai užteptas ant terakotos plokštelės. Glazūros lydytos 5 val. kaitinimo krosnyje 800 °C, 900 °C ir 1000 °C temperatūrose tolygiai keliant temperatūrą ir leidžiant glazūroms ataušti krosnyje.

2 lentelė. Tiriamųjų juodųjų glazūrų mišinių cheminė sudėtis (mol).

Eil. Nr.	Pb ₃ O ₄	SiO ₂	Pigmentas	Pigmento pavadinimas
1	0,00146	0,000973	0,000128	YFeO ₃
2	0,00146	0,000973	0,000128	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂
3	0,00146	0,000973	0,000128	CoFe ₂ O ₄
4	0,00146	0,000973	0,000128	NiFe ₂ O ₄
5	0,00146	0,000973	0,000128	ZnFe ₂ O ₄

Buvo gaminami juodųjų glazūrų mėginiai ir su CuO. Cheminė glazūrų sudėtis tokia pati, kaip ir pateikta 2 lentelėje. Vario oksido kiekis buvo keičiamas nuo 0,000064 iki 0,000384 molių.

2.3 Aparatūra

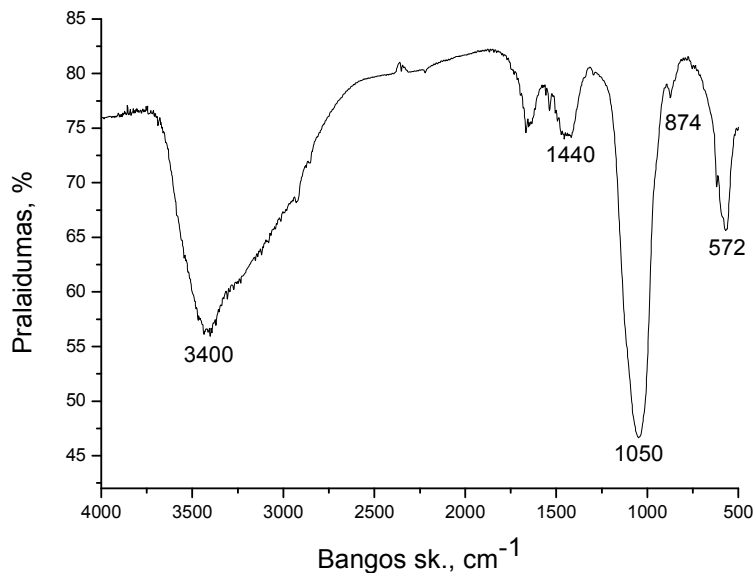
Juodųjų aliejinių dažų, susintetintų junginių infraraudonosios spektroskopijos (FTIR) tyrimai atlikti Perkin-Elmer FT-IR Spectrum BX II spektroskopu. Pavyzdžiai FTIR analizei buvo presuojami su KBr (1,5%). Nustatyti šie FTIR spektroskopinio tyrimo parametrai: pralaidumas (%), sritis nuo 4000-3700 cm⁻¹ iki 400 cm⁻¹. Susintetintų junginių faziniam grynumui įvertinti panaudotas Rentgeno spindulių difraktometras Bruker AXE D8 Focus su LynxEye detektoriumi (CuKα). Glazūrų ir kai kurių anglinių pigmentų junginių morfologija ir mikrostruktūra tirta skleidžiamaisiais elektroniniais mikroskopais (SEM) EVO 50 XVP ir Zeiss EVO50 EP. Glazūrų morfologijos ir mikrostruktūros tyrimui panaudotas atominės jėgos mikroskopas (AFM) Nanoscope V Catalyst bei optinis mikroskopas Olympus IX71. Juodųjų aliejinių dažų spalvinės charakteristikos įvertintos spektrofotometru Perkin Elmer Lambda 35 UV VIS. Visi išdegti keraminių glazūrų pavyzdžiai buvo nufotografuoti skaitmeniniu fotoaparatu Canon EOS 300 D ir optiniu Leitz

mikroskopu. Kontaktiniui kampui matuoti buvo naudojamas kontaktinio kampo aparatas KAM2.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Juodųjų anglinių pigmentų sintezė ir apibūdinimas

Jau senovėje juodųjų anglinių pigmentų sintezei pradine medžiaga buvo naudota medžio anglis. Prano Gudyno restauravimo centras davė mūsų tyrimams senovinės medžio anglies pavyzdį. Ši medžio anglis buvo charakterizuota IR spektroskopijos metodu. 6 pav. yra pateiktas gautos iš Prano Gudyno restauravimo centro medžio anglies IR spektras.

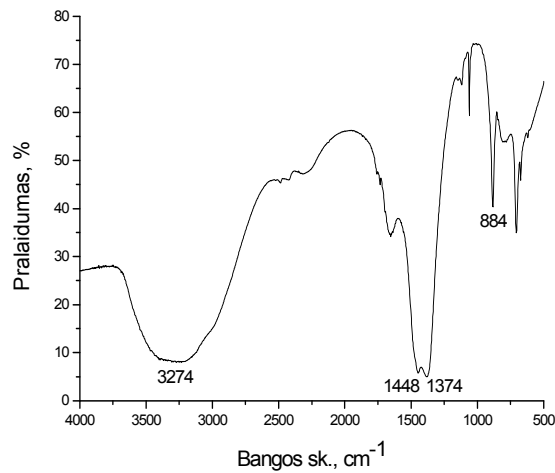
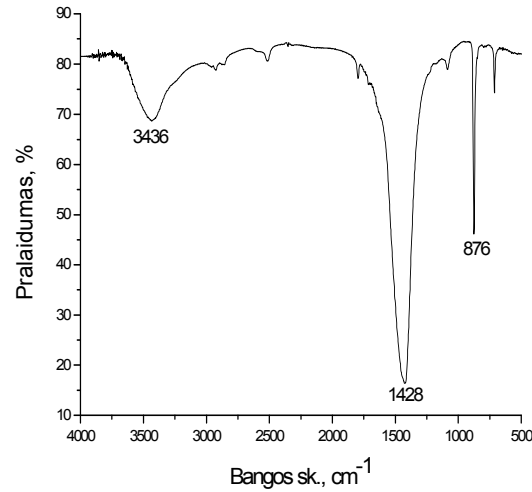


6 pav. Medžio anglies IR spektras.

Iš pateikto IR spektro galima teigti, kaip ir yra aprašyta literatūroje, kad medžio anglies sudėtyje yra ne tik C, bet ir joninių metalų karbonatų (pvz., K_2CO_3 , $CaCO_3$), fosfatų (pvz., $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$) bei nedideli kitų junginių kiekiai. Medžio anglies IR spektre yra stebima intensyvi ir plati absorbcijos juosta ties 3400 cm^{-1} bei mažiau intensyvi ties $\sim 1670\text{ cm}^{-1}$, kurios priskirtinos O-H virpesiams (H_2O iš drėgmės, ar kristalizacinis). Smailė ties 1440 cm^{-1} yra charakteringa simetrinių C-O virpesių, o smailė prie 874 cm^{-1} – charakteringa O-C-O nesimetrinių virpesių, atsirandančių CO_3^{2-} grupėje,

absorbcijos smailės. Intensyvios absorbcijos smailės ties 1050 cm^{-1} bei 572 cm^{-1} priskirtos P-O virpesiams, esantiems PO_4^{3-} grupėje.

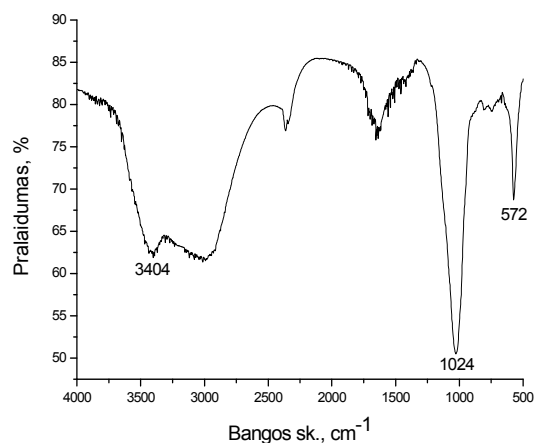
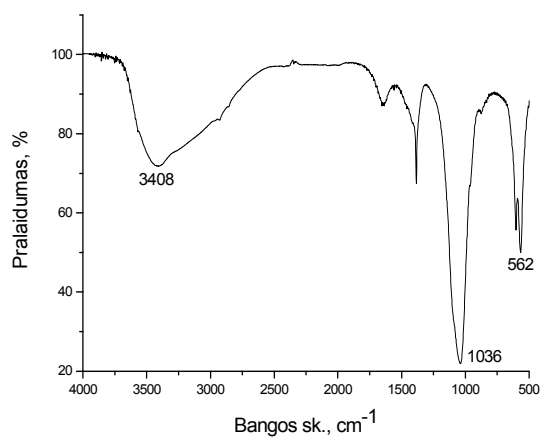
Palyginimui buvo užrašyti CaCO_3 , K_2CO_3 (7 pav.), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (8 pav.) IR spektrai.



7 pav. CaCO_3 ir K_2CO_3 IR spektrai.

Iš 7 pav. pateikto CaCO_3 IR spektro matome, kad būdingos CO_3^{2-} grupei absorbcijos smailės yra ties 1428 cm^{-1} ir 876 cm^{-1} . Plati juosta, esanti ties 3436 cm^{-1} yra priskiriama esančiai pavyzdyje drėgmei. Taigi, šie tyrimai leidžia tvirtinti, kad padaryta prielaida apie CaCO_3 buvimą medžio anglies pavyzdyje yra visiškai priimtina.

7 pav. K_2CO_3 pateiktame IR spektre bangos skaičių intervale 1448-1374 cm^{-1} ir ties 884 cm^{-1} taip pat matomos CO_3^{2-} grupei būdingosios smailės. Plati absorbcijos juosta, esanti ties 3274 cm^{-1} , yra priskiriama esančiai pavyzdyje drėgmei. Taigi, lyginant 6 pav. ir 7 pav. (K_2CO_3 IR spektras) pateiktus IR spektrus, yra neatmestinas variantas, kad medžio anglyje yra ir K_2CO_3 .



8 pav. $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$ IR spektrai.

8 pav. $Ca_3(PO_4)_2$ IR spektre matome, kad be plačios ties 3408 cm^{-1} ir mažiau intensyvios ties ~ 1670 cm^{-1} smailių, charakteringų O-H virpesiams, yra ir PO_4^{3-} grupei būdingos absorbcijos smailės (ties 1036 cm^{-1} bei 562 cm^{-1}). Analogiškos absorbcijos smailės stebimos ir medžio anglies IR spektre.

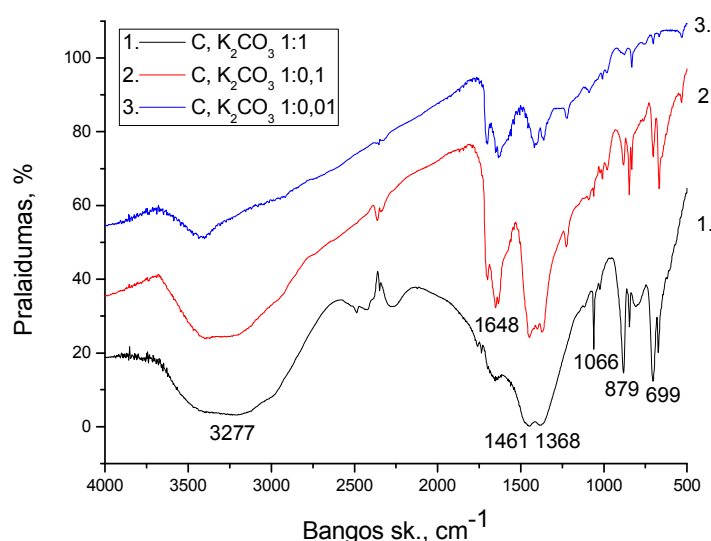
8 pav. pavaizduotame $Mg_3(PO_4)_2$ IR spektre galima išskirti P-O virpesiams būdingas smailes ties 1024 cm^{-1} bei 572 cm^{-1} (PO_4^{3-} grupė) bei O-H virpesiams plačią smailę ties 3404 cm^{-1} (H_2O). Taigi, gautų IR spektrų

palyginimas leidžia teigti, kad literatūroje aprašomi duomenys, kad medžio anglyje dažnai būna K_2CO_3 , $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$ ir $Mg_3(PO_4)_2$, yra visiškai teisingi. Mūsų medžio anglies pavyzdžio IR spektras leidžia teigti, kad minėtos druskos gali būti ir šiame pavyzdyje.

Atsižvelgiant į šiuos IR spektroskopijos rezultatus, buvo kuriami nauji juodųjų pigmentų prototipai, anglį C (suodžiai) (Merck, Vokietija) įvairiais santykiais maišant su $Mg_3(PO_4)_2$, K_2CO_3 , $Ca_3(PO_4)_2$ ir $CaCO_3$.

3.1.1 Įvairios sudėties juodųjų anglinių pigmentų tyrimas IR spektroskopijos metodu

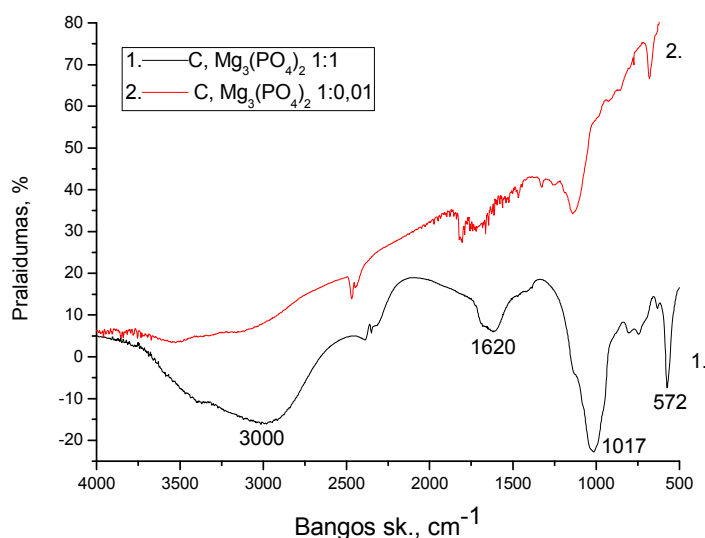
Šioje dalyje pateikti $Mg_3(PO_4)_2$, K_2CO_3 , $Ca_3(PO_4)_2$ ir $CaCO_3$ mišinių su komerciniais anglies suodžiais IR spektroskopijos tyrimų duomenys. Tokių tyrimų tikslas buvo nustatyti naudotinių neorganinių druskų, tinkamų juodiesiems pigmentams gaminti, minimalų kiekį lyginant su anglies kiekiu. 9 pav. pateikti C suodžių su K_2CO_3 mišinių, pagamintų įvairiais moliniais santykiais (1:1; 1:0,1 ir 1:0,01) IR spektrai.



9 pav. C suodžių su K_2CO_3 mišinių IR spektrai.

Iš pateiktų IR spektrų matyti, kad esant $C : K_2CO_3 = 1:1$ ir $1:0,1$ yra aiškiai matomos K_2CO_3 būdingos smailės - CO_3^{2-} grupės smailės ties $1461-1368\text{ cm}^{-1}$ ir ties 879 cm^{-1} . Sumažinus anglies santykį su kalio karbonatu iki $1:0,01$, charakteringų karbonato jonui smailių intensyvumas labai sumažėja. Be to, sumažėja ir plačios absorbcijos juostos, esančios ties 3277 cm^{-1} ir priskiriamos O-H virpesiams, intensyvumas. Taigi, mažiausiai intensyvios smailės yra stebimos IR spektre, kai C ir K_2CO_3 santykis yra mažiausias.

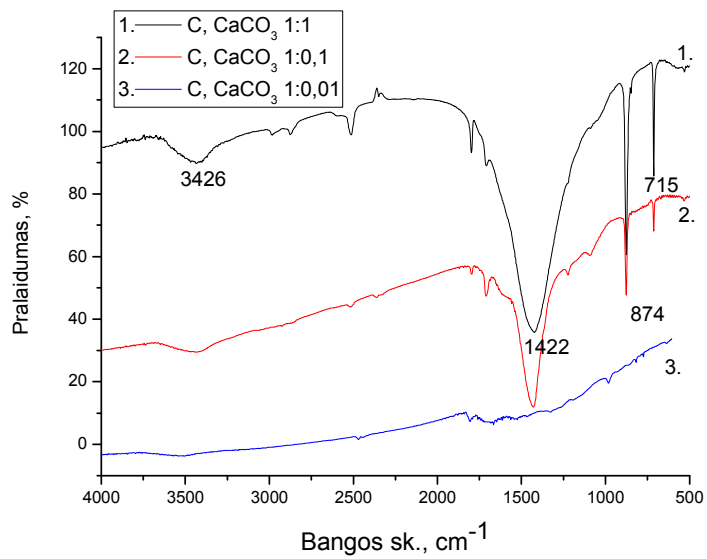
10 pav. pateikti C suodžių su $Mg_3(PO_4)_2$ mišinių, pagamintų įvairiais masės santykiais ($1:1$ ir $1:0,01$), IR spektrai.



10 pav. C suodžių su $Mg_3(PO_4)_2$ mišinių IR spektrai.

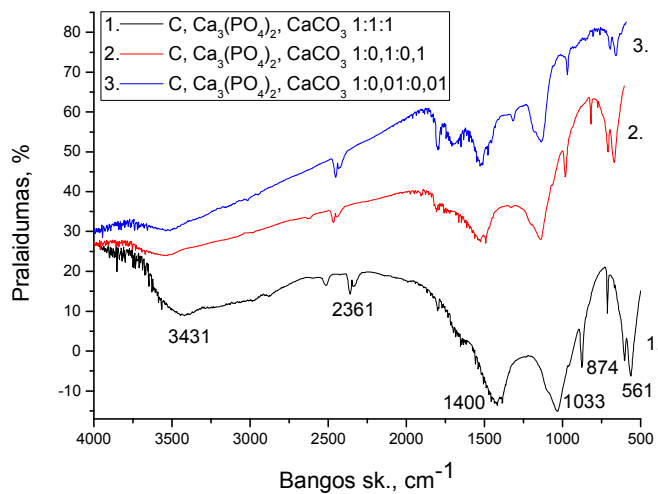
Iš 10 pav. pateiktų IR spektrų akivaizdžiai matyti, kad mišinių su mažesniu $C : Mg_3(PO_4)_2$ santykiu absorbcijos smailės yra mažiau intensyvios. Taigi, ir PO_4^{3-} grupei būdingų absorbcijos smailių, esančių ties 1017 cm^{-1} ir 572 cm^{-1} , bei O-H virpesių absorbcijos juostos intensyvumas priklauso nuo mišinio komponentų masės santykio.

11 pav. pateikti C suodžių su $CaCO_3$ mišinių, pagamintų įvairiais masės santykiais ($1:1$; $1:0,1$ ir $1:0,01$), IR spektrai.



11 pav. C suodžių su CaCO_3 mišinių IR spektrai.

Pagal 11 pav. pateiktus IR spektrus galima padaryti analogišką išvadą, kad mažiausiai intensyvios karbonato smailės yra stebimos tame IR spektre, kai medžiagų C ir CaCO_3 santykis yra mažiausias.



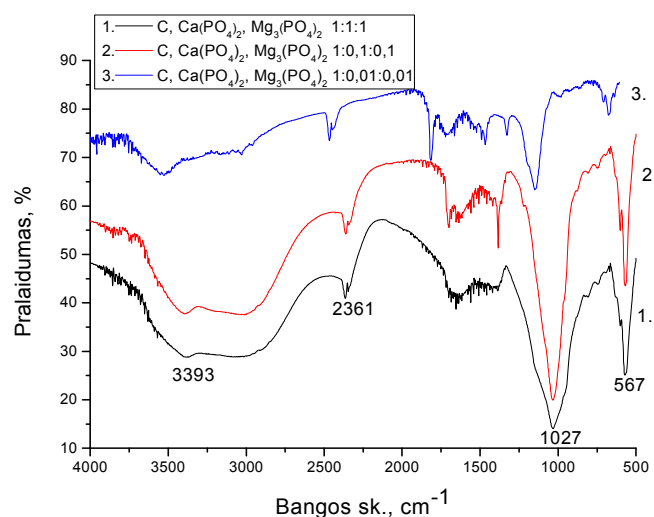
12 pav. C suodžių su $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ir CaCO_3 mišinių IR spektrai.

12 pav. pateikti C suodžių su $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ir CaCO_3 įvairių mišinių (1:1:1; 1:0,1:0,1; 1:0,01:0,01) IR spektrai. Iš pateiktų IR spektrų matoma, kad net esant mažiausiems druskų kiekiams (1:0,01:0,01), stebimos pakankamai

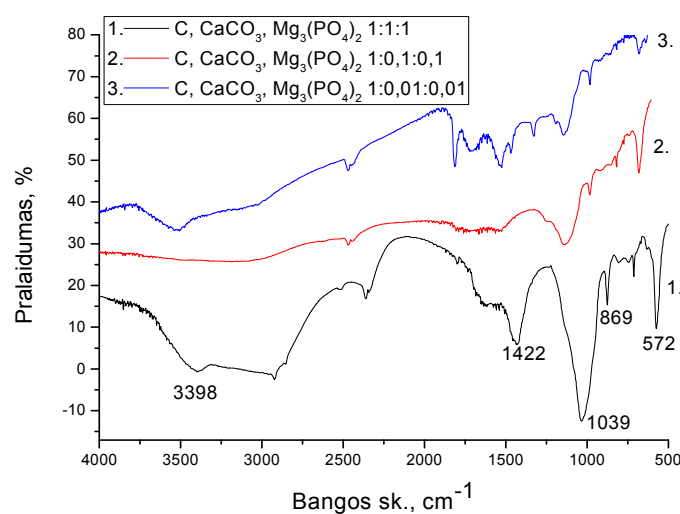
intensyvios PO_4^{3-} grupei būdingos smailės ties 1033 cm^{-1} bei 561 cm^{-1} , CO_3^{2-} grupei būdingos smailės ties 1400 cm^{-1} bei 874 cm^{-1} ir H_2O būdinga plati juosta ties 3408 cm^{-1} . Gauti rezultatai ypatingai skiriasi nuo pateiktų 13 pav., kur pavaizduoti dvinarių C suodžių su CaCO_3 mišinių, pagamintų tuo pačiu masių santykiu, IR spektrai.

13 pav. pateikti analogiški C suodžių su $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ir $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ įvairių mišinių (1:1:1; 1:0,1:0,1; 1:0,01:0,01) IR spektrai.

Vėlgi, trinariuose mišiniuose tebeatomos PO_4^{3-} grupei būdingos smailės ties 1027 cm^{-1} bei 567 cm^{-1} net esant mažiausiems kalcio ir magnio fosfatų kiekiams.



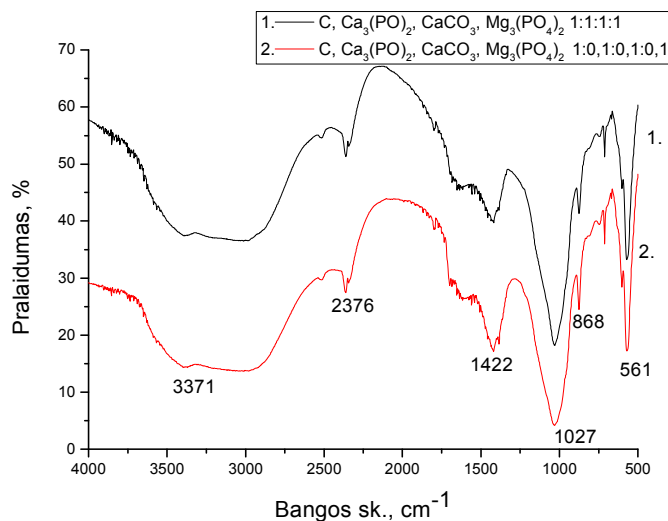
13 pav. C suodžių su $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ir $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinių IR spektrai.



14 pav. C suodžių su CaCO_3 ir $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinių IR spektrai.

14 pav. pateikti tokiais pat masės santykiais paruoštų C suodžių su $Mg_3(PO_4)_2$ ir $CaCO_3$ mišinių IR spektrai. Visi 14 pav. pavaizduoti IR spektrai kokybiškai nesiskiria nuo pavaizduotų 12 pav.

15 pav. pateikti keturnarių C suodžių su $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$ ir $Mg_3(PO_4)_2$ mišinių (1:1:1:1; 1:0,1:0,1:0,1) IR spektrai.



15 pav. C suodžių su $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$ ir $Mg_3(PO_4)_2$ mišinių IR spektrai.

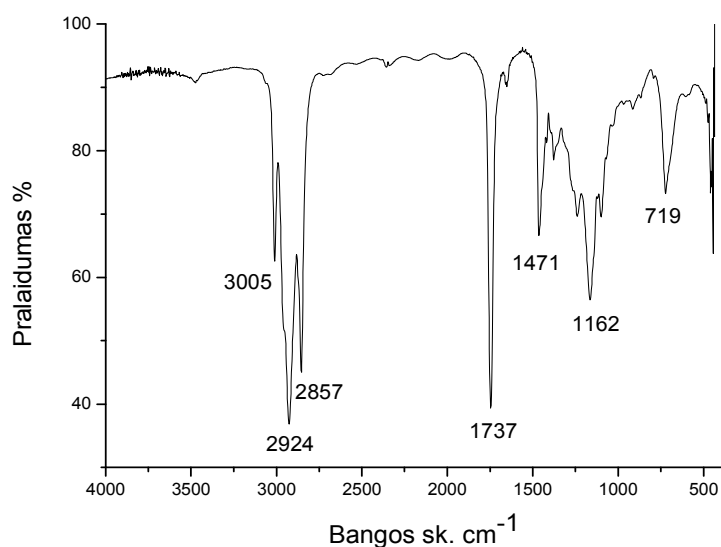
Ir šiuose IR spektruose yra matomos PO_4^{3-} bei CO_3^{2-} grupėms būdingos absorbcijos smailės.

Taigi, IR spektroskopiniai C suodžių su K_2CO_3 , $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$ ir/arba $Mg_3(PO_4)_2$ įvairios sudėties mišinių tyrimų rezultatai leidžia daryti išvadą, kad charakteringųjų absorbcijos smailių intensyvumai akivaizdžiai priklauso nuo komponentų kiekybinio santykio mišinyje. Visais atvejais O-H, PO_4^{3-} ir CO_3^{2-} grupėms charakteringųjų smailių intensyvumas mažėja didėjant C : K_2CO_3 , $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$ ir/arba $Mg_3(PO_4)_2$ moliniam santykiui.

3.1.2 Juodųjų anglinių pigmentų, skirtų aliejinei tapybai, apibūdinimas

Preliminarus anglies suodžių su $Mg_3(PO_4)_2$, K_2CO_3 , $Ca_3(PO_4)_2$ ir $CaCO_3$ įvairių mišinių IR spektroskopinis tyrimas leido daryti prielaidą, kad juodųjų

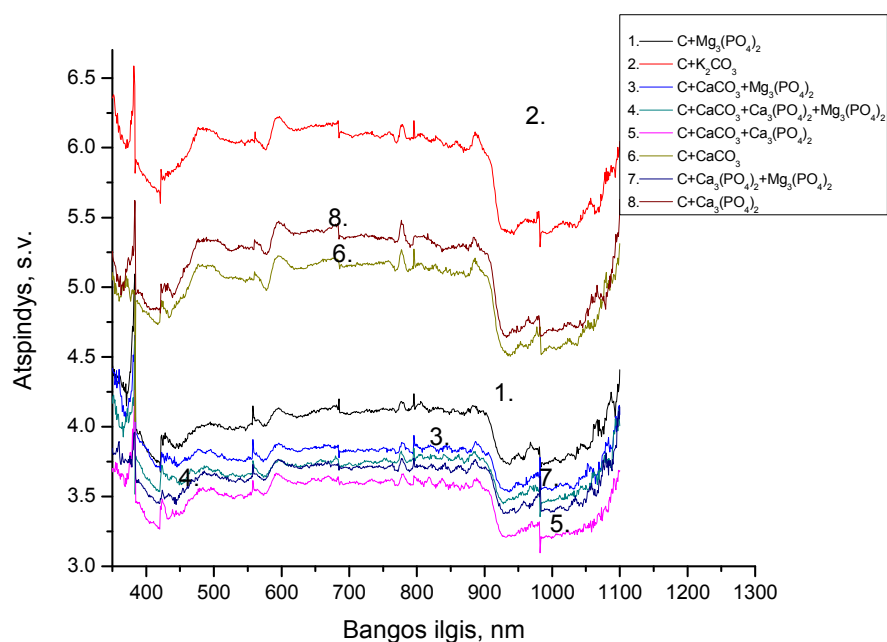
anglinių pigmentų, skirtų aliejinei tapybai, spalvinės charakteristikos turėtų priklausyti nuo visų komponentų masės santykio mišiniuose. Taigi, juodiesiems angliniams pigmentams, skirtiems aliejinei tapybai, gauti anksčiau nagrinėti anglies suodžių mišiniai su $Mg_3(PO_4)_2$, K_2CO_3 , $Ca_3(PO_4)_2$ ir $CaCO_3$ buvo maišomi su linų aliejumi. Linų aliejaus IR spektras yra pateiktas 16 pav.



16 pav. Linų aliejaus IR spektras.

Smailės ties 3005, 2924, 2857, 1471, 719 cm^{-1} priskiriamos C-H virpesiams (CH_3- , $-CH_2-$), 1737 cm^{-1} priskiriama C=O virpesiams ($-CH-$), 1162 cm^{-1} – C-O ($-COOH$) virpesiams [176]. Taigi, 16 pav. pavaizduotas IR spektras liudija, kad linų aliejaus pagrindinis komponentas yra nesočioji organinė rūgštis.

Paruoštų juodų aliejinių dažų ruošinių UV-regimosios sričių spektrai pavaizduoti 17 pav. Akivaizdžiai matyti, kad visų mišinių spektrai yra beveik identiški. UV bangų srityje (~ 375 nm) vyksta pakankamai intensyvi šviesos absorbcija, tačiau regimojoje bangos ilgių srityje absorbcijos nėra arba ji nežymi. Tai parodo, kad pavyzdžiai yra pakankamai juodi.

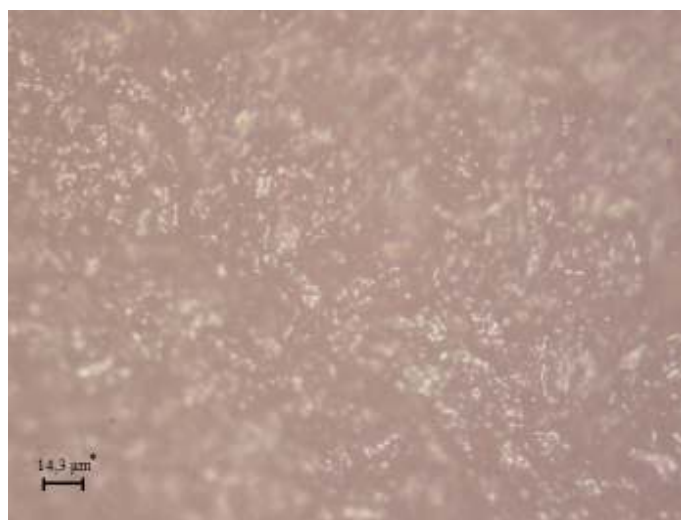


17 pav. Visų pagamintų juodųjų aliejinių dažų absorbcijos spektrai.

Visi aliejinių dažų pavyzdžiai buvo nufotografuoti skaitmeniniu fotoaparatu. Aliejinių dažų, pagamintų iš C suodžių ir K₂CO₃ anglinio pigmento su linų aliejumi, esant skirtingiems anglies ir potašo santykiams (1:1; 1:0,1 ir 1:0,01), nuotrauka pavaizduota 18 pav. Iš nuotraukos matyti, kad juodžiausi dažai gaunami esant mažiausiam K₂CO₃ kiekiui.

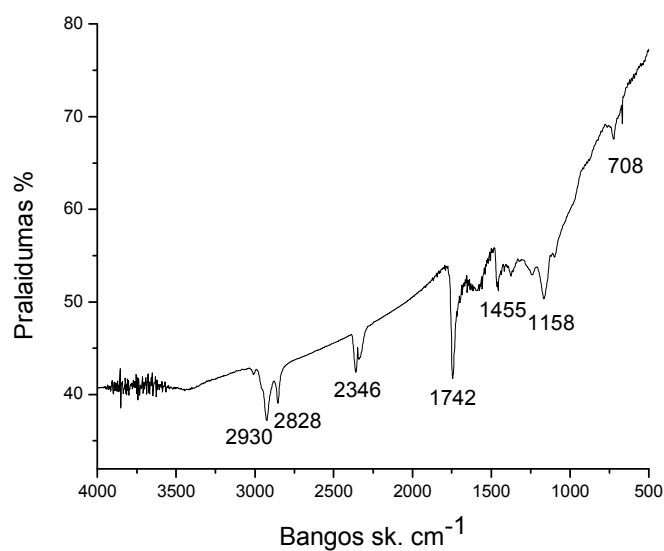


18 pav. Aliejinių dažų, pagamintų iš C suodžių ir K₂CO₃ su linų aliejumi, esant skirtingiems santykiams (iš kairės): 1:1; 1:0,1; 1:0,01, nuotrauka.



19 pav. Aliejinio juodojo dažo, kuriame C : K₂CO₃ = 1:0,01, optinio mikroskopo nuotrauka.

Būtent šio juodojo dažo optinio mikroskopo nuotrauka yra pateikta 19 pav. Dažų paviršius yra blizgus ir pakankamai tolygus, t. y. šviesesni ir tamsesni spalviniai tonai vienodai pasiskirstę visame bandinyje.

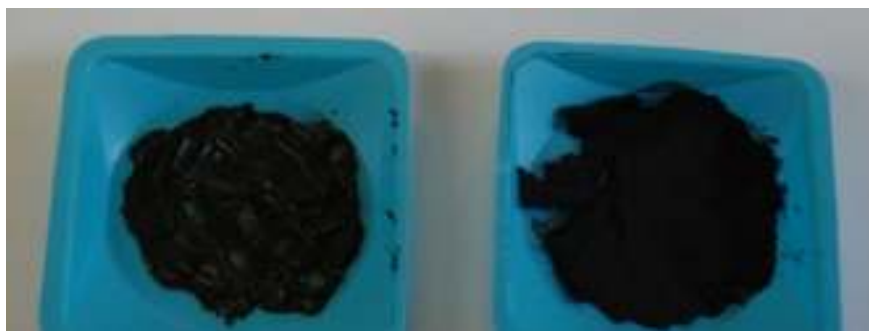


20 pav. Aliejinio juodojo dažo, kuriame C : K₂CO₃ = 1:0,01, IR spektras.

*Visų optinio mikroskopo nuotraukų mastelis yra toks pats.

Dažų bandinio, kuriame C su K_2CO_3 santykis yra 1:0,01, IR spektras pateiktas 20 pav. Galima daryti išvadą, kad IR spektre dominuoja aliejui priklausančios absorbcijos smailės. Tik neintensyvi smailė, esanti ties 1455 cm^{-1} , galėtų būti priskirta CO_3^{2-} grupės virpesiams.

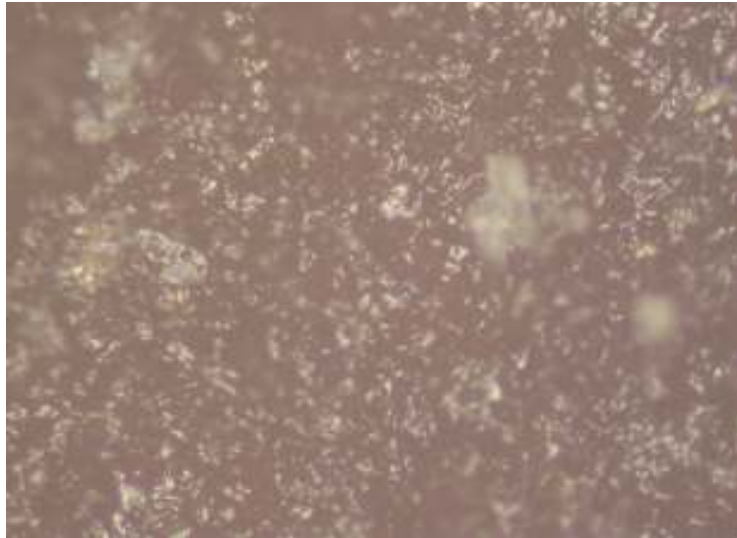
Aliejinių dažų, pagamintų iš C suodžių ir $Mg_3(PO_4)_2$ su linų aliejumi, esant skirtingiems anglies ir potašo santykiams (1:1 ir 1:0,01), nuotrauka pavaizduota 21 pav. Vėlgi, tamsenė dažo spalva buvo gauta naudojant mažesnę $Mg_3(PO_4)_2$ kiekį. Juodojo dažo bandinio, kuriame C su $Mg_3(PO_4)_2$ santykis yra 1:0,01, optinio mikroskopo nuotrauka yra pateikta 22 pav., o IR spektras – 23 pav.



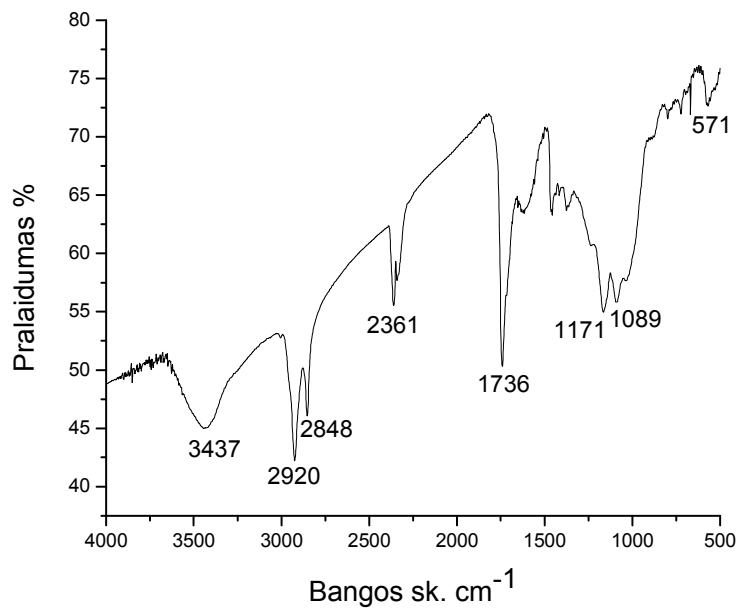
21 pav. Aliejinių dažų, pagamintų iš C suodžių ir $Mg_3(PO_4)_2$ su linų aliejumi, esant skirtingiems santykiams (iš kairės): 1:1; 1:0,01, nuotrauka.

Iš 22 pav. pateiktos nuotraukos matyti, kad didesnė dažų paviršius dalis yra blizgi, tačiau stebimos ir matinės vietos. Kai kuriose vietose matomos didelės šviesesnės dėmės.

Iš 23 pav. pateikto IR spektro galima teigti, kad be absorbcijos smailių, kurios priskirtinos linų aliejui, matomos gana intensyvios PO_4^{3-} jonui būdingos absorbcijos smailės (~ 1020 ir 571 cm^{-1}).



22 pav. Aliejinio juodojo dažo, kuriame $C : Mg_3(PO_4)_2 = 1:0,01$, optinio mikroskopo nuotrauka.



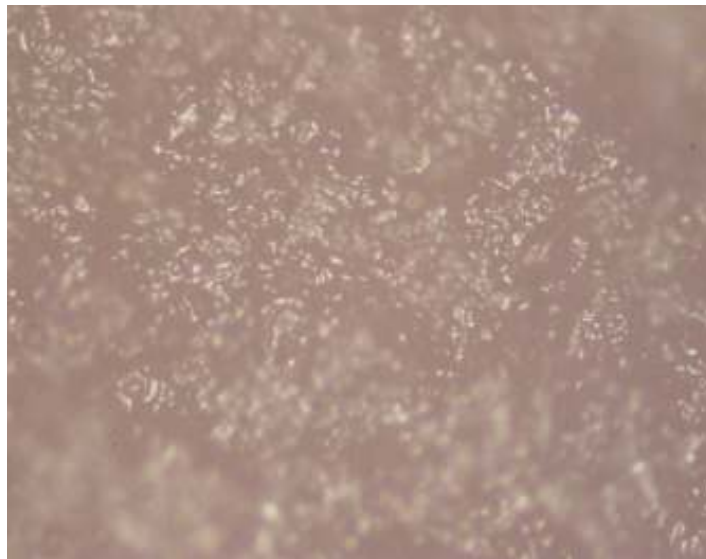
23 pav. Aliejinio juodojo dažo, kuriame $C : Mg_3(PO_4)_2 = 1:0,01$, IR spektras.

Aliejinių dažų, pagamintų iš C suodžių ir $CaCO_3$ su linų aliejumi, esant skirtingiems anglies ir kreidos santykiams (1:1; 1:0,1 ir 1:0,01), nuotrauka pavaizduota 24 pav.



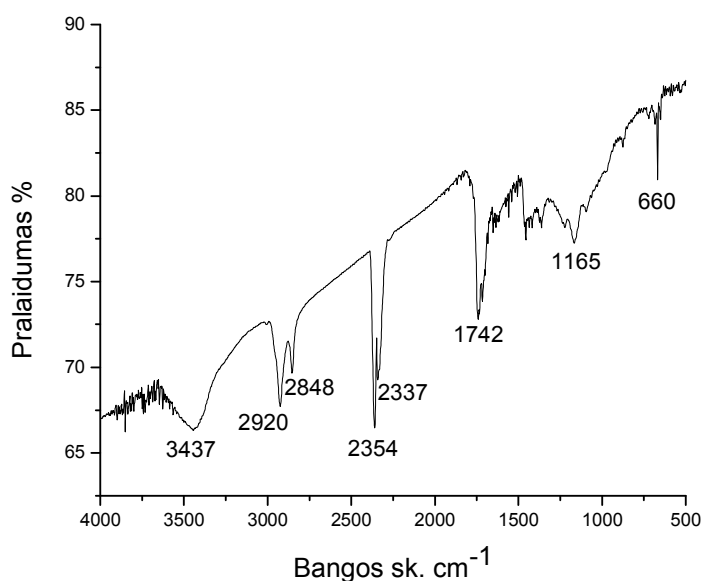
24 pav. Aliejinių dažų, pagamintų iš C suodžių ir CaCO_3 su linų aliejumi, esant skirtingiems santykiams (iš kairės): 1:1; 1:0,1; 1:0,01, nuotrauka.

Akivaizdu, kad juodžiausias bandinys buvo gautas su mažiausiu CaCO_3 kiekiu, kuris buvo toliau tiriamas optinės mikroskopijos bei IR spektroskopijos metodais. Šio juodojo dažo optinio mikroskopo nuotrauka yra pateikta 25 pav. Dažų paviršius yra nelabai homogeniškas, grublėtas, matomi skirtingi kristalitai, ir beveik vienodai yra pasiskirsčiusios blizgios ir matinės vietos.



25 pav. Aliejinio juodojo dažo, kuriame $\text{C} : \text{CaCO}_3 = 1:0,01$, optinio mikroskopo nuotrauka.

Šio pavyzdžio IR spektras yra pateiktas 26 pav. Galima pastebėti, kad CO_3^{2-} grupei būdingos smailės yra visiškai užgožtos linų aliejaus spektro smailėmis.



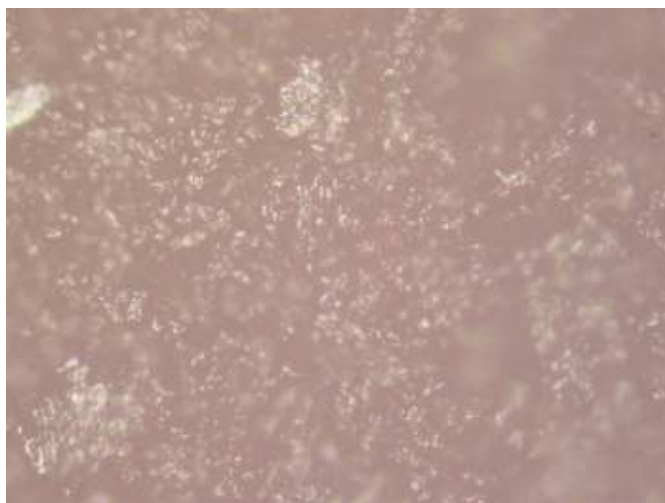
26 pav. Aliejinio juodojo dažo, kuriame C : CaCO₃ = 1:0,01, IR spektras.

Juodojo dažo, pagaminto iš trinario komponento (C, Ca₃(PO₄)₂ ir CaCO₃) su linų aliejumi, esant skirtingiems anglies ir druskų santykiams (1:1:1; 1:0,1:0,1; 1:0,01:0,01), nuotrauka pavaizduota 27 pav. Kaip ir tikėtasi, tamsesnė spalva buvo gauta naudojant mažesnius Ca₃(PO₄)₂ ir CaCO₃ kiekius.



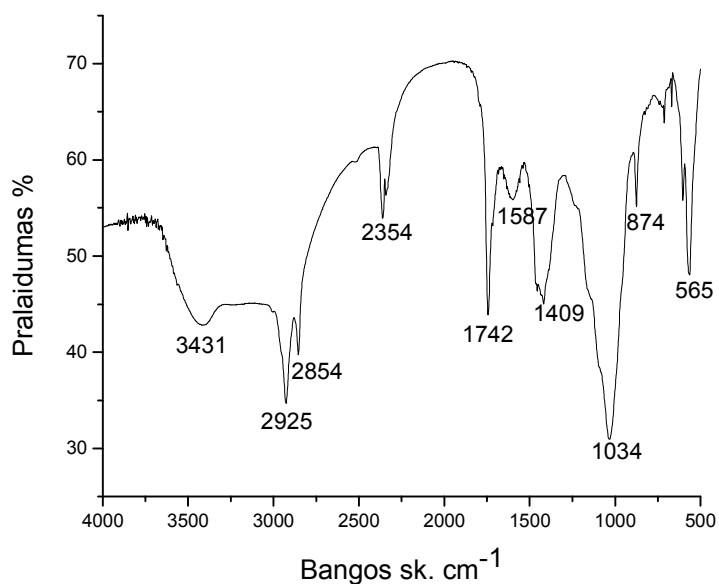
27 pav. Aliejinių dažų, pagamintų iš C suodžių ir Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃ su linų aliejumi esant skirtingiems santykiams (iš kairės): 1:1:1; 1:0,1:0,1; 1:0,01:0,01, nuotrauka.

Bandinio, kur C, Ca₃(PO₄)₂ ir CaCO₃ santykis yra 1:0,01:0,01, optinio mikroskopo nuotrauka pateikta 28 pav., o užrašytas IR spektras – 29 pav.



28 pav. Aliejinio juodojo dažo, kuriame C : Ca₃(PO₄)₂ : CaCO₃ = 1:0,01:0,01, optinio mikroskopo nuotrauka.

Šios optinio mikroskopo nuotraukos vaizdas yra labai panašus į nagrinėtą anksčiau (25 pav.).



29 pav. Aliejinio juodojo dažo, kuriame C : Ca₃(PO₄)₂ : CaCO₃ = 1:0,01:0,01, IR spektras.

Kaip nebūtų keista, aliejinio juodojo dažo, sudaryto iš C, kalcio fosfato ir karbonato (1:0,01:0,01), IR spektre (29 pav.) stebimos ne tik labai intensyvios

PO_4^{3-} grupei būdingos ties 1034 cm^{-1} bei 565 cm^{-1} , bet ir CO_3^{2-} grupei būdingos ties 1409 cm^{-1} bei 874 cm^{-1} smailės. Nors binario C ir CaCO_3 su linų aliejumi mišinio IR spektre karbonatui būdingų smailių nesimatė. Aišku, ir 29 pav. pateiktame IR spektre dominuoja linų aliejui charakteringos smailės.

Toliau C suodžiai buvo maišomi tik su fosfatais, santykiais C : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 = 1:1:1$; $1:0,1:0,1$ ir $1:0,01:0,01$. Pagamintų iš šių anglinių pigmentų mišinių aliejinių dažų nuotrauka pateikta 30 pav. Iš jos galima pasakyti, kad tamsesnė spalva buvo gauta naudojant mažesnius $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ir $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ kiekius. Bandinio, kur C ir $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ santykis yra $1:0,01:0,01$, optinio mikroskopo nuotrauka pavaizduota 31 pav. Ir šioje optinio mikroskopo nuotraukoje matome, kad aliejinių dažų paviršius yra netolygus, iš blizgaus besikeičiantis į matinį.

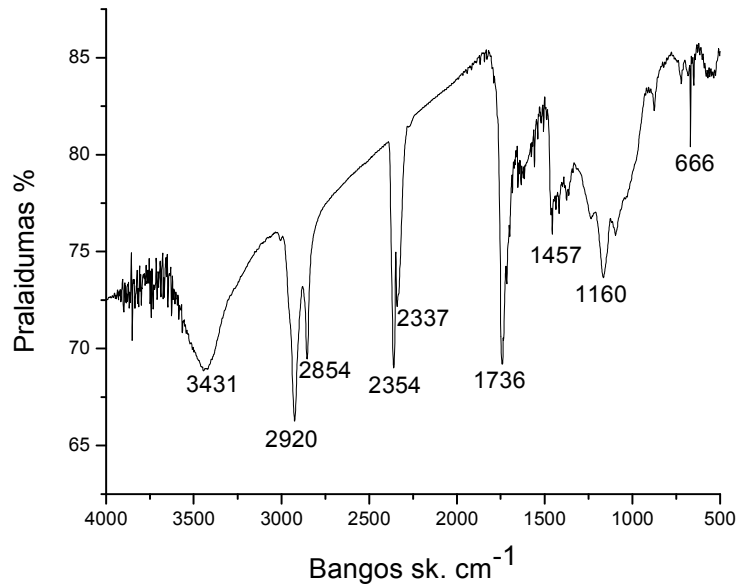


30 pav. Aliejinių dažų, pagamintų iš C suodžių ir $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ su linų aliejumi esant skirtingiems santykiams (iš kairės): $1:1:1$; $1:0,1:0,1$; $1:0,01:0,01$, nuotrauka.



31 pav. Aliejinio juodojo dažo, kuriame C : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 = 1:0,01:0,01$, optinio mikroskopo nuotrauka.

Pagaminto iš C suodžių, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ir $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ anglinio pigmento mišinio su linų aliejumi IR spektras pateiktas 32 pav. Be būdingų linų aliejui smaيليų, taip pat galima išskirti charakteringas PO_4^{3-} jonui smailes ties 1160 cm^{-1} bei 666 cm^{-1} .

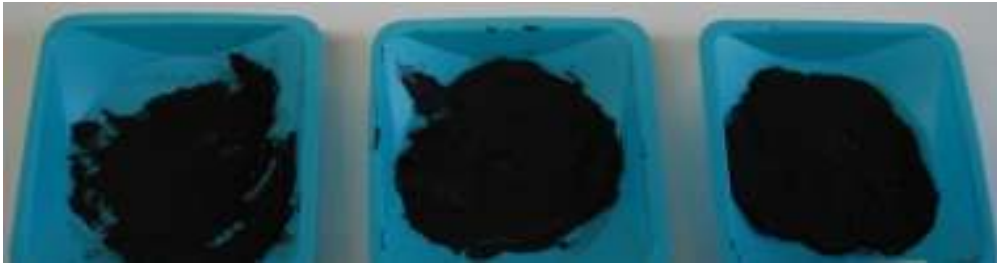


32 pav. Aliejinio juodojo dažo, kuriame $\text{C} : \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 = 1:0,01:0,01$, IR spektras.

Pagamintas labai panašus juodasis dažas, kai trinariame pigmente (C, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ir CaCO_3) su linų aliejumi, kalcio fosfatas buvo pakeistas magnio fosfatu. C su CaCO_3 , ir $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ buvo maišomi esant skirtingiems anglies ir druskų santykiams (1:1:1; 1:0,1:0,1; 1:0,01:0,01). Gautų aliejinių dažų nuotrauka pavaizduota 33 pav.

Kaip ir ankstesniais atvejais, tamsesnė spalva buvo gauta naudojant mažesnę CaCO_3 ir $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ kiekį. Bandinio, kur C su CaCO_3 ir $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ santykis yra 1:0,01:0,01, optinio mikroskopo nuotrauka pateikta 34 pav.

Lyginant šį paveikslą su 28–uoju, matyti, kad kalcio fosfatą pakeitus magnio fosfatu, dažų paviršius yra kontrastingesnis ir ryškesnis. Paviršiuje dominuoja blizgios, šviesios dėmės.

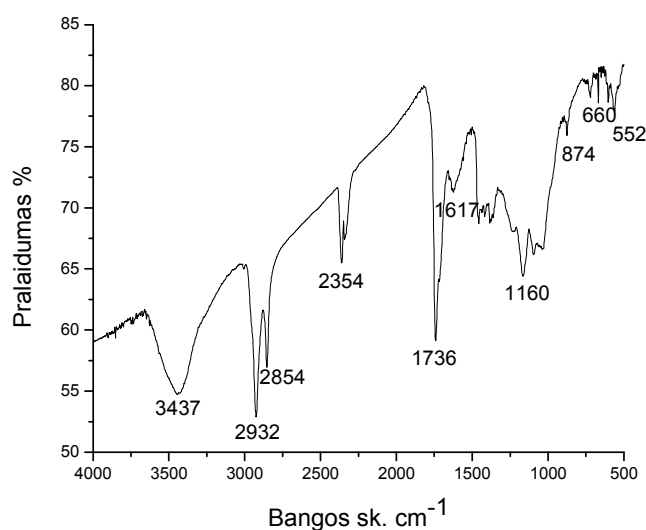


33 pav. Aliejinių dažų, pagamintų iš C suodžių ir CaCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ su linų aliejumi esant skirtingiems santykiams (iš kairės): 1:1:1; 1:0,1:0,1; 1:0,01:0,01, nuotrauka.



34 pav. Aliejinio juodojo dažo, kuriame $\text{C} : \text{CaCO}_3 : \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 = 1:0,01:0,01$, optinio mikroskopo nuotrauka.

Užrašytas šio dažo IR spektras yra pateiktas 35 pav. Karbonatui būdinga smailė ties $\sim 1409 \text{ cm}^{-1}$ yra labai neintensyvi. Lengvai aptinkamos būdingos PO_4^{3-} grupei smailės ties 1160 cm^{-1} bei 552 cm^{-1} ir aliejaus absorbcijos juostos.



35 pav. Aliejinio juodojo dažo, kuriame $C : CaCO_3 : Mg_3(PO_4)_2 = 1:0,01:0,01$, IR spektras.

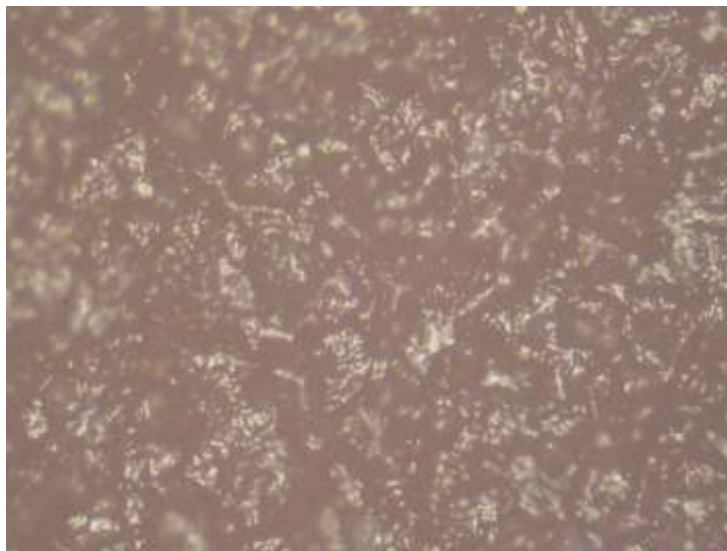
Pagaminti ir keturnariai anglinių pigmentų mišiniai iš C , $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$ ir $Mg_3(PO_4)_2$. Šie komponentai, paimti įvairiais santykiais, buvo sumaišyti su linų aliejumi. Aliejinių dažų, pagamintų iš C suodžių, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$ ir $Mg_3(PO_4)_2$ su linų aliejumi, esant skirtingiems anglies ir druskų santykiams (1:1:1:1 ir 1:0,01:0,01:0,1), nuotrauka pavaizduota 36 pav.



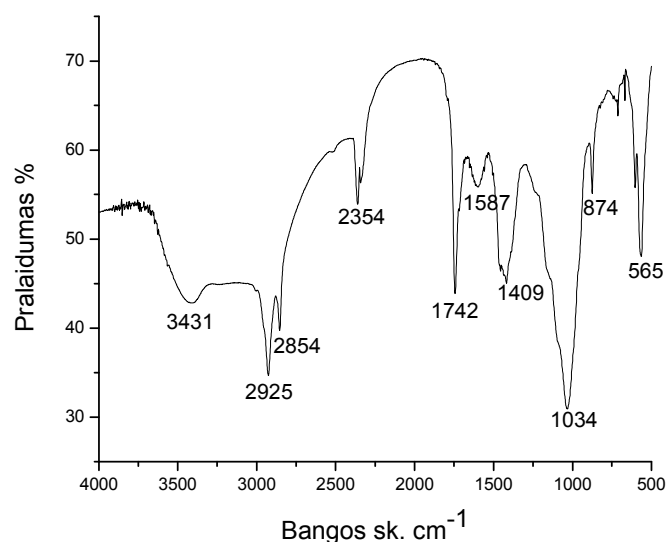
36 pav. Aliejinių dažų, pagamintų iš C suodžių ir $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, $Mg_3(PO_4)_2$ su linų aliejumi esant skirtingiems santykiams (iš kairės): 1:1:1:1 ir 1:0,01:0,01:0,01, nuotrauka.

Pagal pateiktą 36 pav. nuotrauką galima pasakyti, kad tamsesnė dažo spalva buvo gauta naudojant mažesnę $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$ ir $Mg_3(PO_4)_2$ kiekį.

Bandinio, kuriame C su $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 ir, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ santykis yra 1:0,01:0,01:0,01, optinio mikroskopo nuotrauka pateikta 37 pav. Iš optinio mikroskopo nuotraukos matome, kad aliejinių dažų paviršiuje gana tolygiai pasiskirstę įvairaus tono atspalviai.



37 pav. Aliejinio juodojo dažo, kuriame C : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ = 1:0,01:0,01:0,1, optinio mikroskopo nuotrauka.



38 pav. Aliejinio juodojo dažo, kuriame C : CaCO_3 : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ = 1:0,01:0,01:0,01, IR spektras.

Taip pat užrašytas šio sudėtinio aliejinio dažo IR spektras, kuris pateiktas 38 paveiksle. IR spektre akivaizdžiai matomos ne tik aliejui, bet ir karbonato bei fosfato jonų charakteringosios absorbcijos smailės.

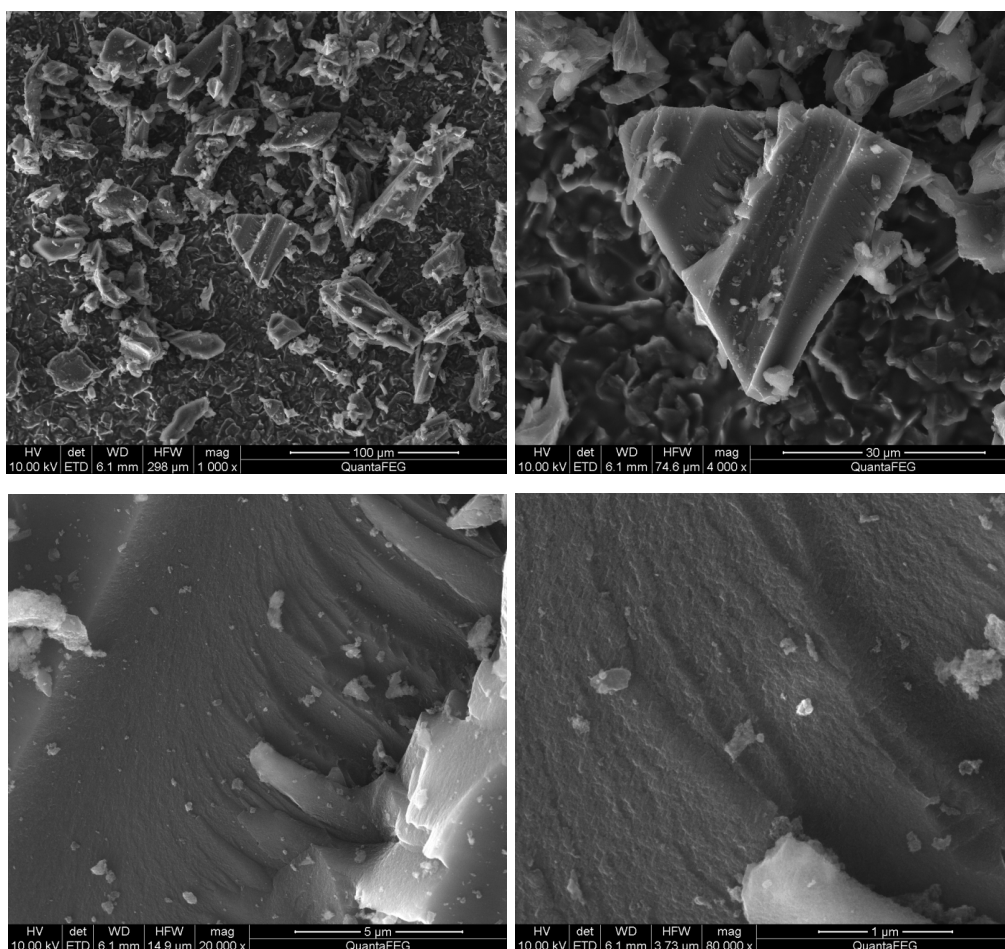
Apibendrinant šioje dalyje gautus rezultatus galima teigti, kad juodųjų aliejinių dažų spalvinis juodasis tonas yra kokybiškiausias, kai su linų aliejumi buvo maišomi angliniai pigmentai, pagaminti tokiu moliniu santykiu C : komponentas = 1: 0,01. Optinės mikroskopijos nuotraukos gana apytiksliai leido įvertinti aliejinių juodųjų dažų kokybės priklausomybę nuo anglinių pigmentų cheminės sudėties. Bene kokybiškiausi yra tie dažai, kurie pagaminti iš C : K₂CO₃, arba C : CaCO₃ : Mg₃(PO₄)₂, arba C : CaCO₃ : CaCO₃ : Mg₃(PO₄)₂ anglinių pigmentų. Šių aliejinių dažų IR spektruose yra stebimos ne tik aliejui, bet ir karbonato arba karbonato ir fosfato jonų charakteringosios absorbcijos smailės.

3.2 Juodųjų nanoanglies aliejinių dažų sintezė ir apibūdinimas

Praeitoje disertacijos dalyje buvo padaryta išvada, kad juodieji aliejiniai pigmentai, paruošti iš C, Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃ ir Mg₃(PO₄)₂, yra gana kokybiški. Be to, buvo nustatytas optimalus anglies ir Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃, Mg₃(PO₄)₂ santykis pigmentuose (1:0,01:0,01:0,01). Tolimesniuose tyrimuose palyginimui buvo pakartota C (suodžių) ir Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃, Mg₃(PO₄)₂ pigmentų sintezė, o taip pat anglies šaltiniu buvo panaudotos kitos modifikacijos: grafitas, grafitizuoti suodžiai (valyti) ir grafitizuoti suodžiai, susintetinti pagal skirtingas metodikas (grafitizuoti suodžiai I ir grafitizuoti suodžiai II) [175]. Visi angliniai dariniai su Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃ ir Mg₃(PO₄)₂ buvo maišomi optimaliu santykiu. Sukurti mišiniai sudrėkinti linų aliejumi, tolygiai užtepti ant terakotos plokštelių ir tirti SEM metodu.

3.2.1 Juodųjų nanoanglies pigmentų tyrimas SEM metodu

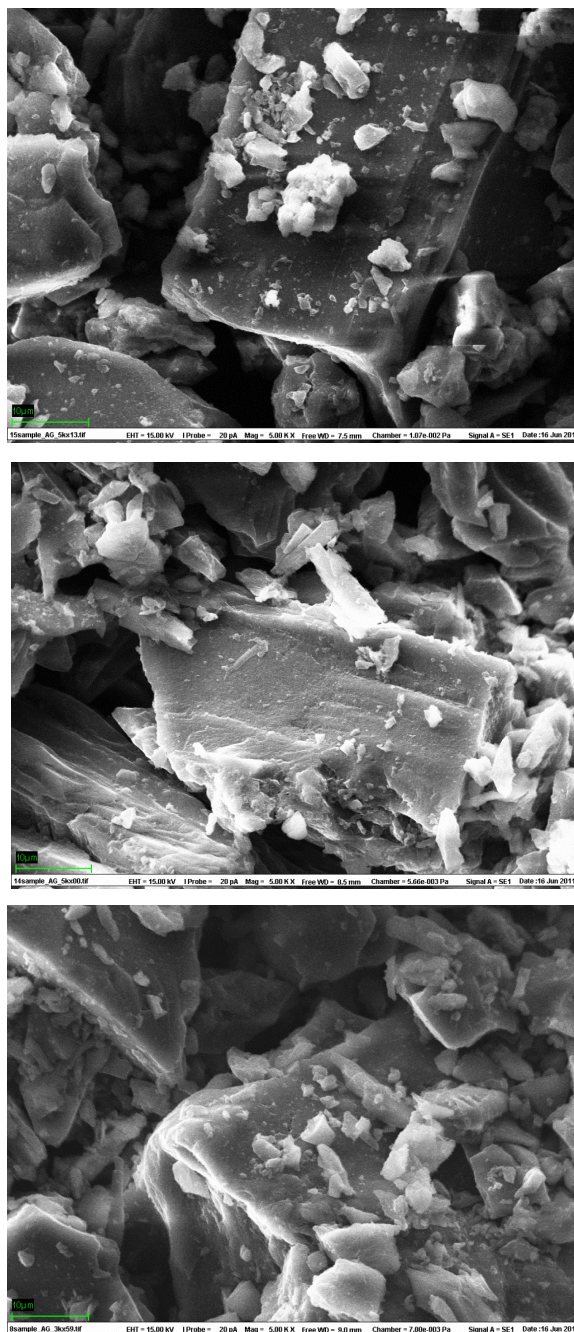
Norint palyginti morfologines bei spalvines nanoanglies pigmentų savybes su atitinkamų submikrodarinių savybėmis, gauti pigmentai tirti skenuojančia elektronine mikroskopija. 39 pav. pateiktos prie įvairių didinimų C (suodžių) SEM nuotraukos. SEM nuotraukoje, padarytoje esant mažiausiam didinimui (39 pav., viršus, kairė), matome, kad suodžiai yra sudaryti iš plokštuminių submikrometrinių kristalų, kurių dydis svyruoja nuo 10 iki 30 μm .



39 pav. C (suodžių) SEM nuotraukos. Didinimai 1000x (viršuje kairėje), 4000x (viršuje dešinėje), 20000x (apačioje kairėje) ir 80000x (apačioje dešinėje).

Nuotraukoje, padarytoje esant 4000x didinimui, matyti, jog suodžių kristalitų paviršius yra nelygus, kaskadinis. Dar padidinus vaizdą, akivaizdžiai

stebime mažesnes daleles, išsidėsčiusias ant didesnio kristalito. Tačiau tų dalelių kiekis nėra didelis. Taip pat akivaizdu, kad suodžių kristalito paviršius kaskados viduje yra gana lygus, bet negausiai padengtas mažomis nanometrinėmis (~ 100 nm) dalelėmis.



40 pav. Suodžiai : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (viršuje), suodžiai : CaCO_3 (viduryje) ir suodžiai : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (apačioje) mišinių su linų aliejumi SEM nuotraukos. Didinimas 50000x.

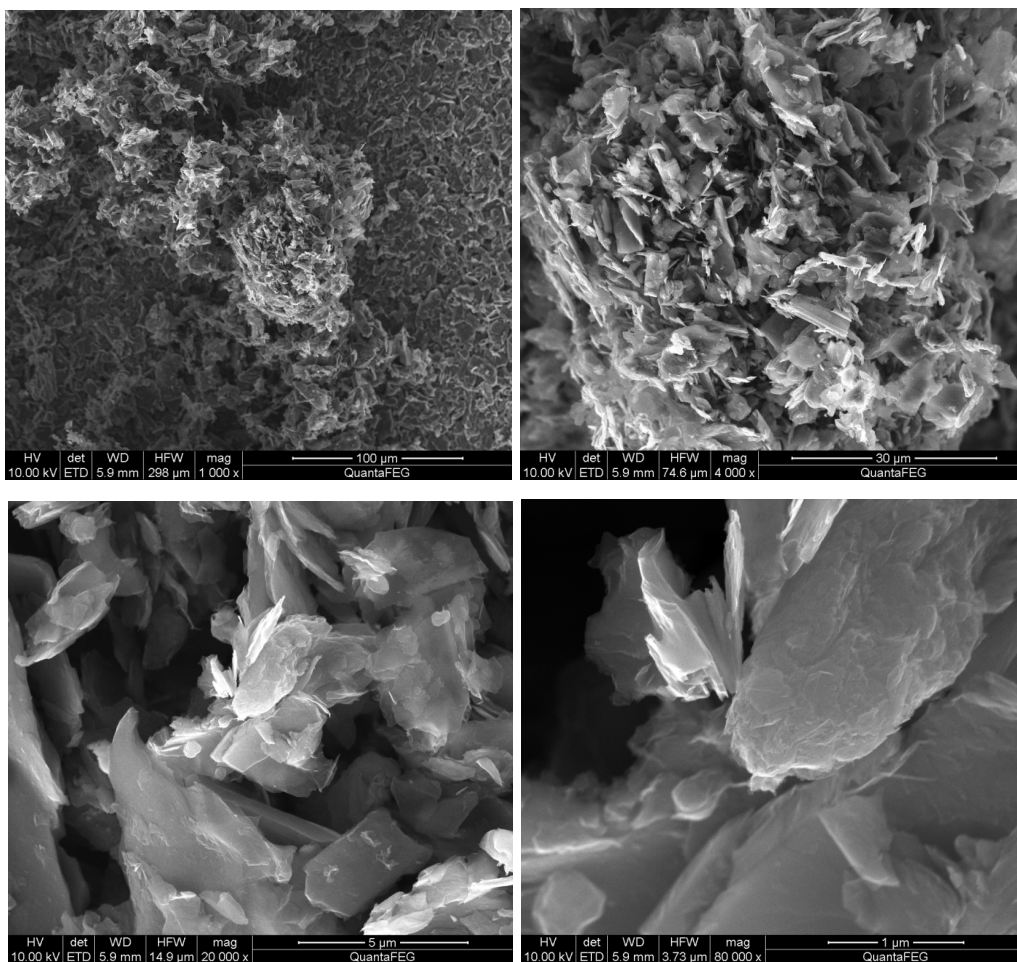
Taigi, šie anglies suodžiai vėl buvo maišomi su $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 ir $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, sudrėkinti linų aliejumi, tolygiai užtepti ant terakotos plokštelių ir išdžiovinti kambario temperatūroje.

Gauti aliejiniai juodieji dažai taip pat buvo tiriami skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Juodųjų aliejinių dažų, pagamintų iš įvairių mišinių (suodžiai : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, suodžiai : CaCO_3 , suodžiai : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), SEM nuotraukos pavaizduotos 40 pav.

Iš pateiktų 40 pav. SEM nuotraukų akivaizdžiai matyti, kad aliejinių juodųjų dažų paviršiaus morfologija yra labai artima anglies suodžių paviršiaus morfologiniams ypatumams. Matyti, kad mišinių aliejinių dažų paviršiuje vyrauja ~8-15 μm netaisyklingi plokštuminiai kristalitai, kurie padengti įvairaus nanoeilės dydžio mažesnėmis dalelėmis.

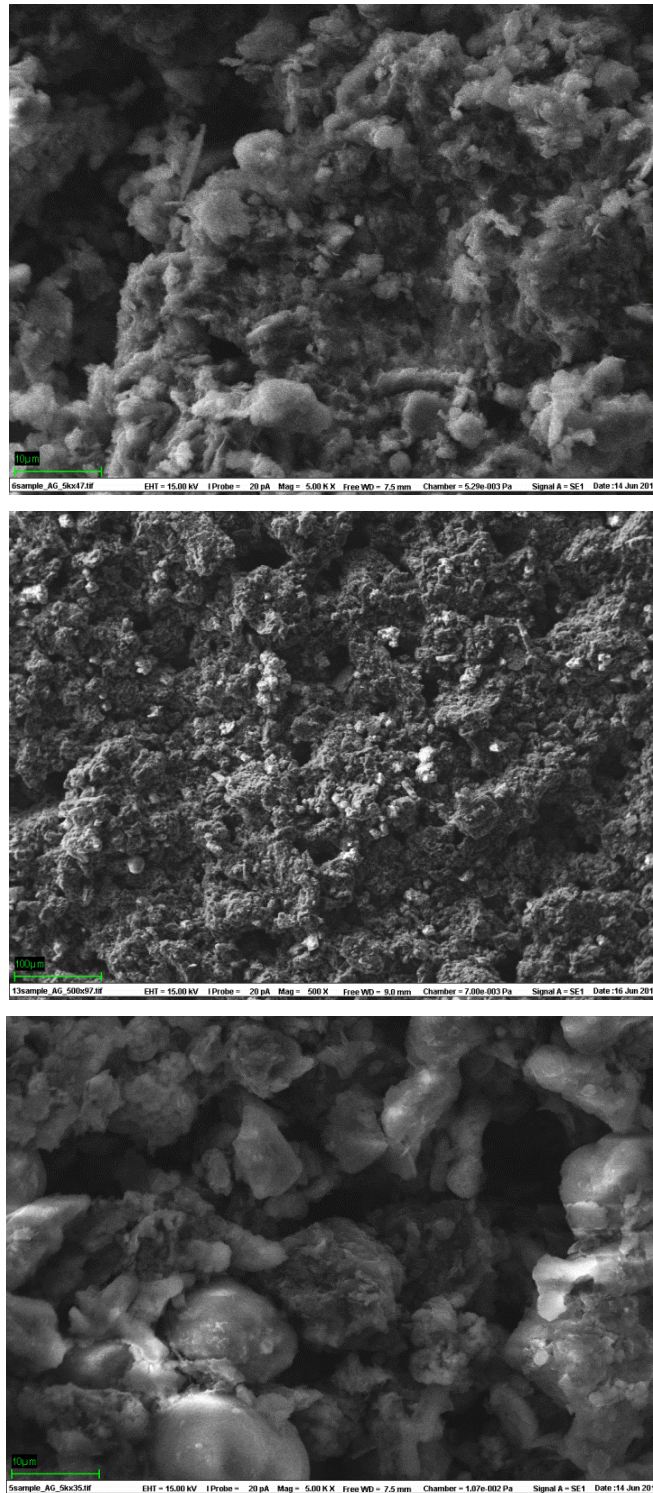
Aišku, kad didesni plokštuminiai kristalitai yra suodžiai, o likusios mažesnės dalelės galėtų būti CaCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Pagal optinės mikroskopijos duomenis buvo galima tikėtis, kad pigmento komponentai juodajame dažė yra labai tolygiai susimaišę. Tačiau SEM nuotraukos to fakto nepatvirtina.

Anglinius suodžius juoduosiuose pigmentuose keitėme kita anglies modifikacija – grafitu. 41 pav. pateiktos grafito, esant įvairiems didinimams, SEM nuotraukos. SEM nuotraukos liudija, kad grafito paviršiaus morfologija labai skiriasi nuo anglies suodžių. Nuotraukoje, padarytoje esant mažiausiam didinimui (41 pav., viršus, kairė), matome, kad grafitas yra sudarytas iš labai plonų ir vienodo dydžio plokštuminių kristalitų. Nuotraukoje, padarytoje esant 4000x didinimui, matyti, jog grafito plokštelės yra chaotiškai išsidėsčiusios viena kitos atžvilgiu. Dar padidinus vaizdą matome, kad grafito plokštelių dydis svyruoja nuo 1 iki 3 μm . Tačiau jos tokios plonos, kad galima šią medžiagą priskirti didimensinių nanostruktūrinių medžiagų klasei.



41 pav. Grafito SEM nuotraukos. Didinimai 1000x (viršuje kairėje), 4000x (viršuje dešinėje), 20000x (apačioje kairėje) ir 80000x (apačioje dešinėje).

Vėlgi, ir grafitas buvo maišomas su $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ir linų aliejumi. Gauti aliejiniai juodieji dažai, užtepti ant terakotos plokštelių, taip pat buvo tiriami SEM metodu. Juodųjų aliejinių dažų, pagamintų iš įvairių mišinių (grafitas : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, grafitas : CaCO_3 , grafitas : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), SEM nuotraukos pavaizduotos 42 pav. Priešingai nei suodžių atveju, aliejinių juodųjų dažų paviršiaus morfologija smarkiai skiriasi nuo grafito paviršiaus morfologinių ypatumų. Šių aliejinių dažų SEM nuotraukose akivaizdžiai vyrauja ~2-10 nm netaisyklingos sferinės dalelės. Jų paviršiuje matosi nedidelis kiekis plonų grafito plokštelių. Aliejinio dažo, pagaminto iš mišinio grafitas : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, dalelės yra individualios ir didesnės.

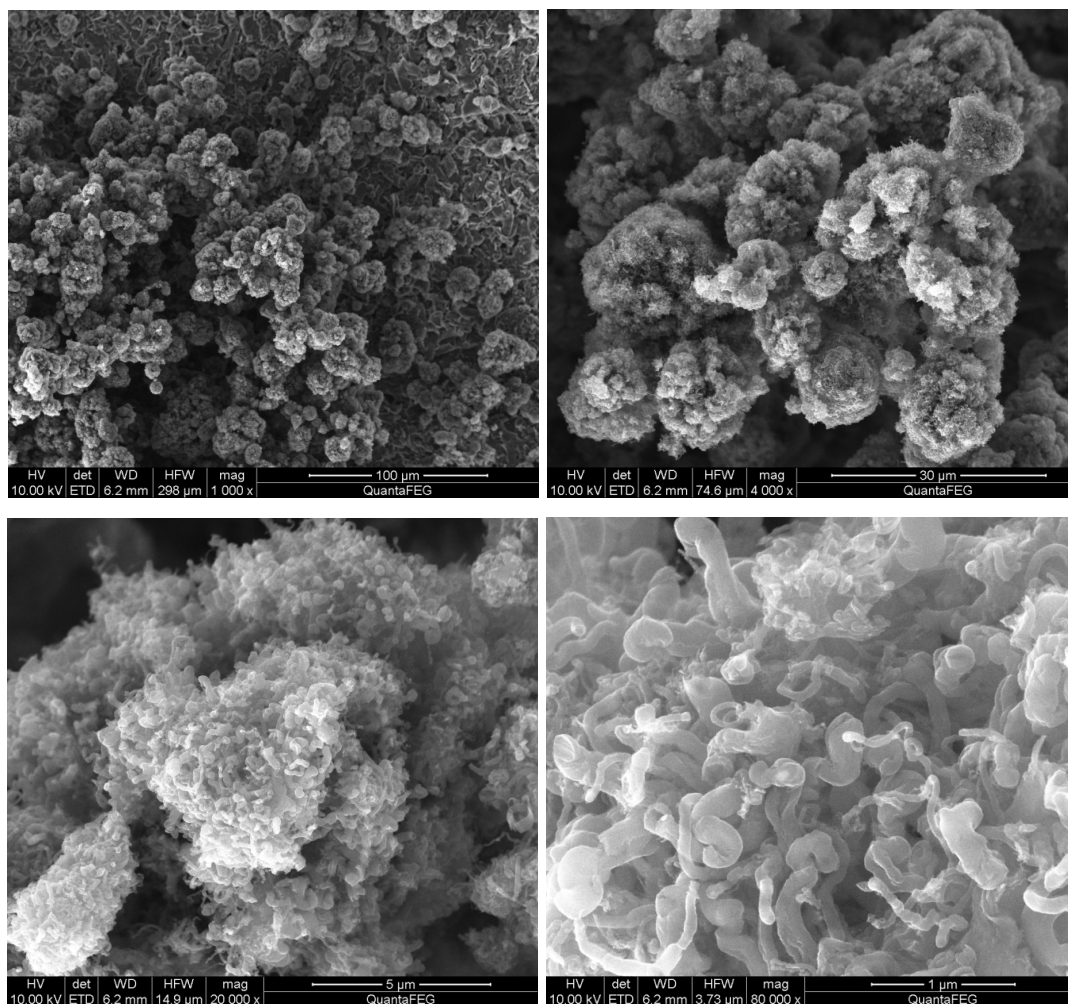


42 pav. Grafitas : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (viršuje), grafitas : CaCO_3 (viduryje) ir grafitas : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (apačioje) mišinių su linų aliejumi SEM nuotraukos.

Pagamintiems aliejiniam dažams iš kitų dviejų mišinių (grafitas : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ arba grafitas : CaCO_3) yra charakteringa dalelių agregacija,

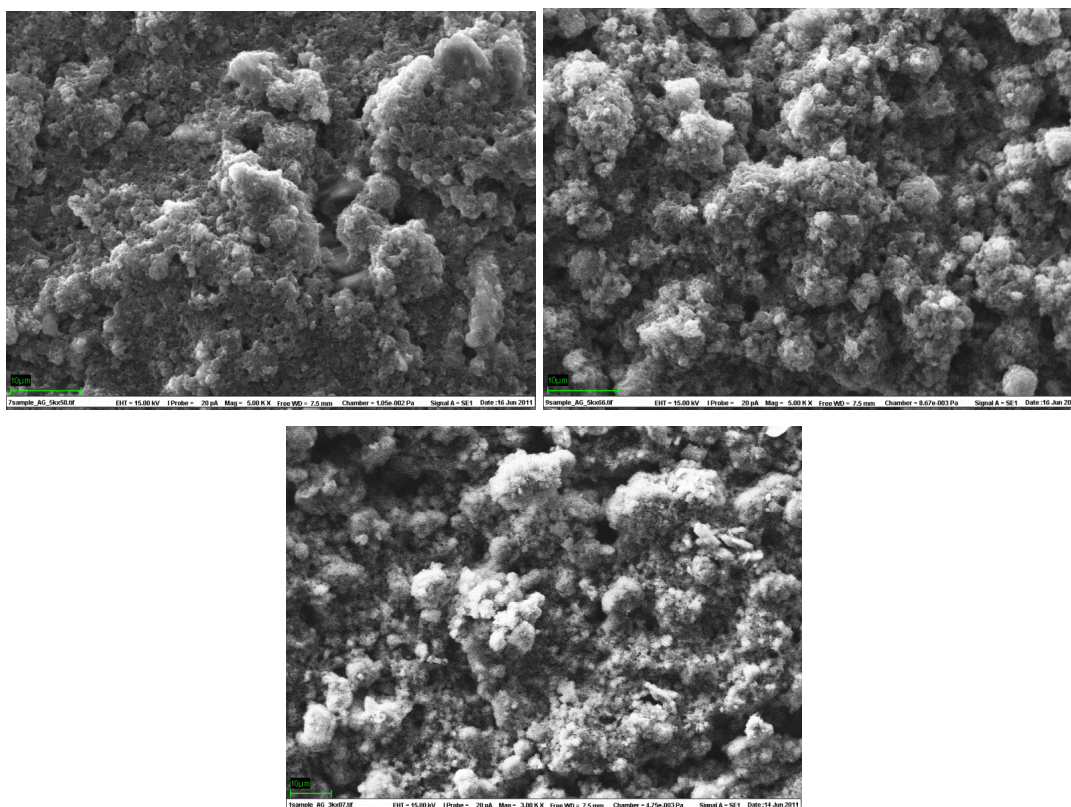
susidarant vientisai monolitinei mikrostruktūrai, o pigmentų komponentai juodajame daže yra labai tolygiai susimaišę. Taigi, šių dviejų aliejinių dažų kokybė, dėl aukštesnio paviršiaus vienalytiškumo laipsnio, yra geresnė. Iš šių duomenų galima daryti išvadą, kad didimensinis nanostruktūrintas grafitas yra tinkamas juodiesiems aliejiniams dažams gaminti, kai juodojo pigmento sudėtyje yra kalcio karbonato arba kalcio karbonato su magnio fosfatu.

Pirmą kartą juodiesiems pigmentams gaminti panaudoti sintetiniai valyti ir nevalyti grafitizuoti suodžiai. Valytų sintetinių grafitizuotų suodžių SEM nuotraukos, esant įvairiems didinimams, yra pavaizduotos 43 pav.



43 pav. Valytų grafitizuotų suodžių SEM nuotraukos. Didinimai 1000x (viršuje kairėje), 4000x (viršuje dešinėje), 20000x (apačioje kairėje) ir 80000x (apačioje dešinėje).

Valytų grafitizuotų suodžių paviršiaus morfologija skiriasi tiek nuo anglies suodžių, tiek nuo grafito. Nuotraukose, padarytose esant mažesniai didinimui (43 pav., viršus), matyti, kad GSV yra sudaryti iš debesų formos 5-10 μm kristalitų. Tačiau SEM nuotraukoje, padarytoje esant 4000x didinimui, matyti, jog tie pavieniai kamuoliukai yra sudaryti iš anglies nanodalelių. Dar padidinus vaizdą matome, kad GSV ir viendimensinės nanostruktūros – anglies nanovamzdeliai, kurių ilgis yra apie 1 μm , o skersmuo svyruoja nuo 20 iki 100 nm.

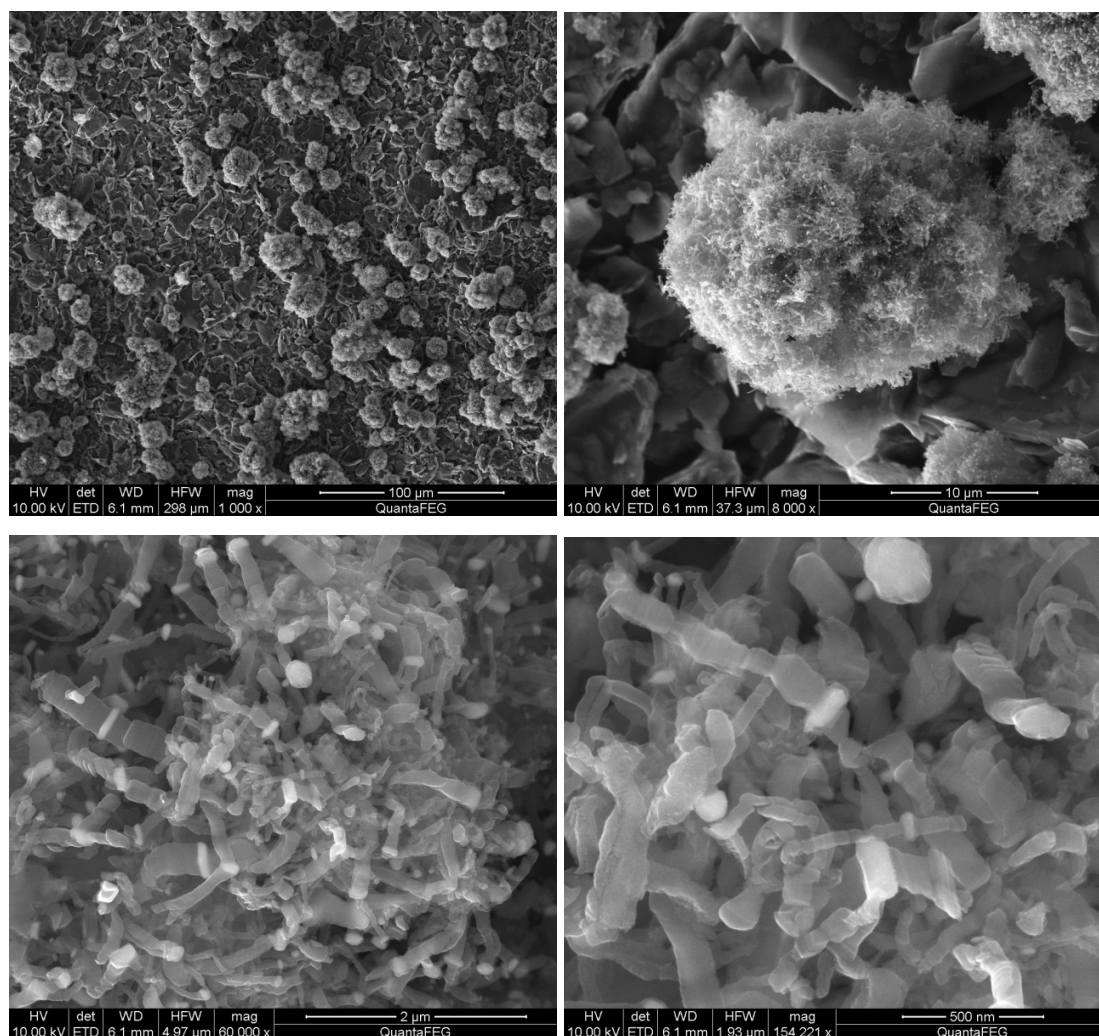


44 pav. Grafitizuoti suodžiai (valyti) : $\text{CaCO}_3 : \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (viršuje kairėje), grafitizuoti suodžiai (valyti) : CaCO_3 (viršuje dešinėje), grafitizuoti suodžiai (valyti) : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (apačioje) mišinių su linų aliejumi SEM nuotraukos.

GSV maišomi su $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ir linų aliejumi juodiesiems aliejiniams dažams gauti. Paruoštų aliejinių juodųjų dažų, užteptų ant terakotos plokštelių, SEM nuotraukos pateiktos 44 pav. Visiems pagamintiems aliejiniams dažams yra charakteringa dalelių agregacija,

monolitinė mikrostruktūra, pigmentų komponentai juodajame dažė yra labai tolygiai susimaišę. Taigi, nanostruktūrinti viendimensiniai valyti grafitizuoti suodžiai gali būti sėkmingai panaudoti kokybiškiems juodiesiems aliejiniam dažams gaminti.

Nevalytų sintetinių grafitizuotų suodžių, susintetintų dviem metodais (grafitizuoti suodžiai I ir grafitizuoti suodžiai II) mikrostruktūros irgi tirtos SEM metodu. Grafitizuotų suodžių I SEM nuotraukos, esant įvairiems didinimams, yra pavaizduotos 45 pav.

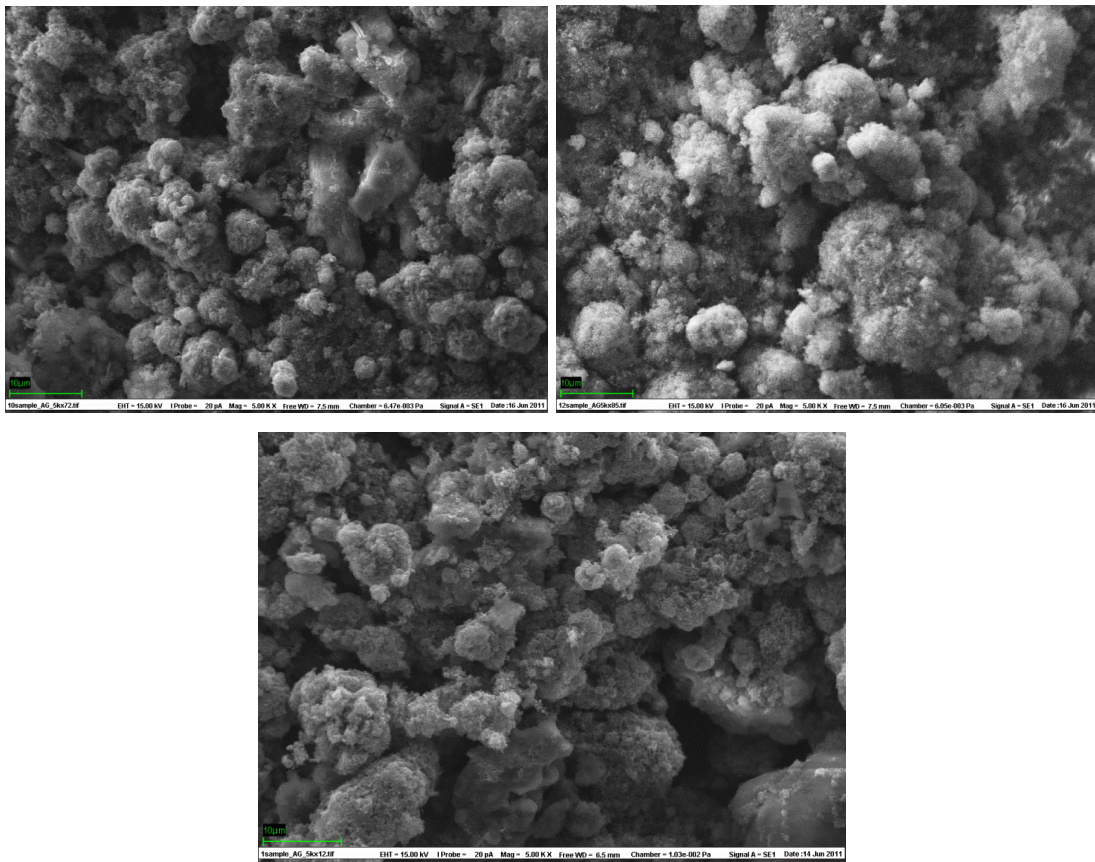


45 pav. Grafitizuotų suodžių I SEM nuotraukos. Didinimai 1000x, 8000x, 60000x ir 154000x.

Iš 45 pav. matyti, kad nevalytų GS I paviršiaus morfologija nelabai tesiskiria nuo GSV. Grafitizuoti suodžiai yra sudaryti iš debesų formos

kristalitų, kurie yra sudaryti iš anglies nanodalelių. Anglies nanovamzdeliai beveik dvigubai trumpesni (apie 500 nm) nei pavaizduoti 45 pav. Tačiau jų skersmuo išlieka beveik analogiškas – svyruoja nuo 20 iki 100 nm.

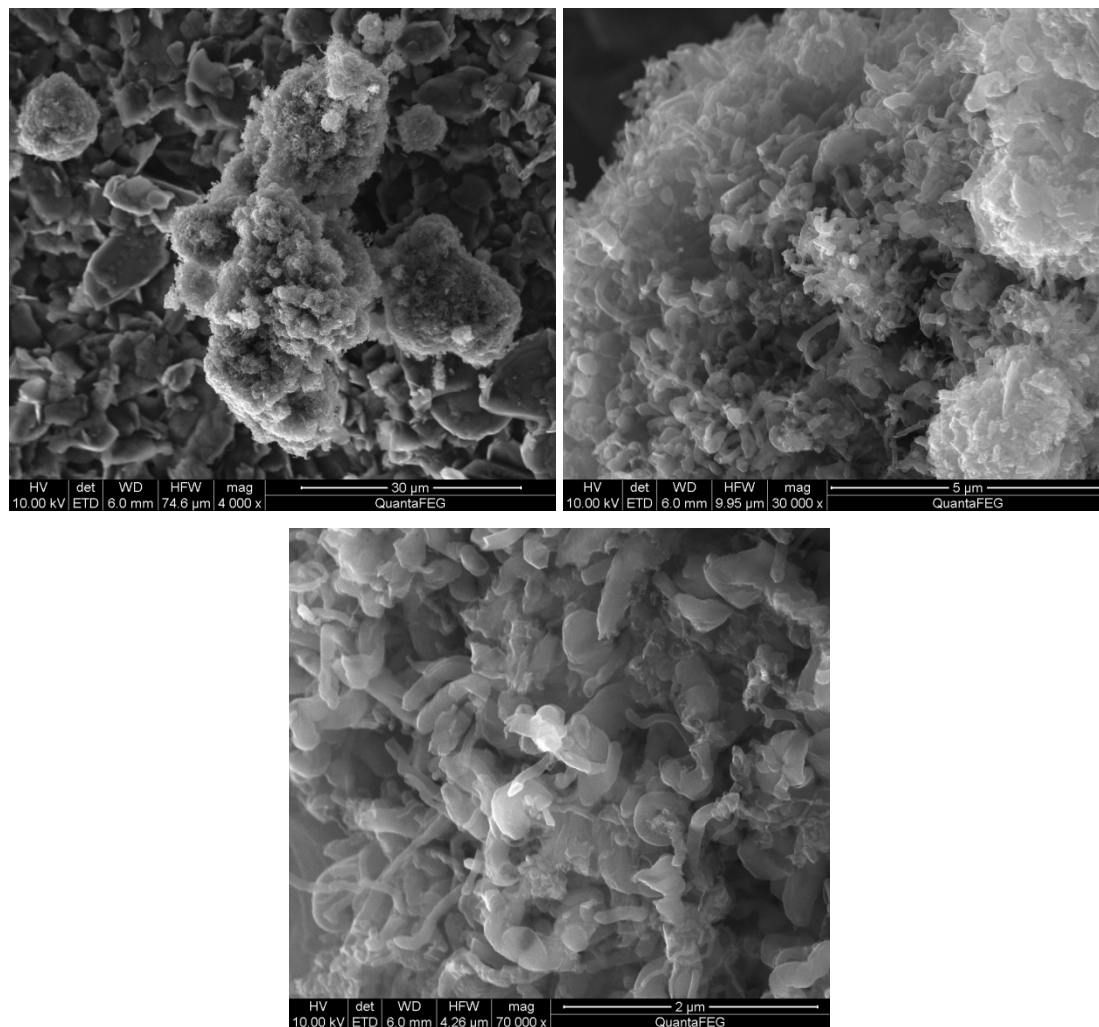
Nevalyti GS I taip pat buvo maišomi su $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ir linų aliejumi juodiesiems aliejiniams dažams gauti. Paruoštų aliejinių juodųjų dažų, užteptų ant terakotos plokštelių, SEM nuotraukos pateiktos 46 pav. Nors nevalytų ir valytų grafitizuotų suodžių paviršiaus morfologija yra panaši, pagamintų aliejinių juodųjų dažų morfologinės savybės yra skirtingos.



46 pav. Grafitizuoti suodžiai I : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (viršuje), grafitizuoti suodžiai I : CaCO_3 (viduryje), grafitizuoti suodžiai I : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (apačioje) mišinių su linų aliejumi SEM nuotraukos.

Dažų, pagamintų iš GS I paviršinės dalelės labiau lieka individualios, t. y. mažiau aglomeruotos į monolitinę struktūrą. Todėl galima daryti prielaidą, kad pigmentų komponentai juodajame dažė nėra labai tolygiai susimaišę. Be to, kiti

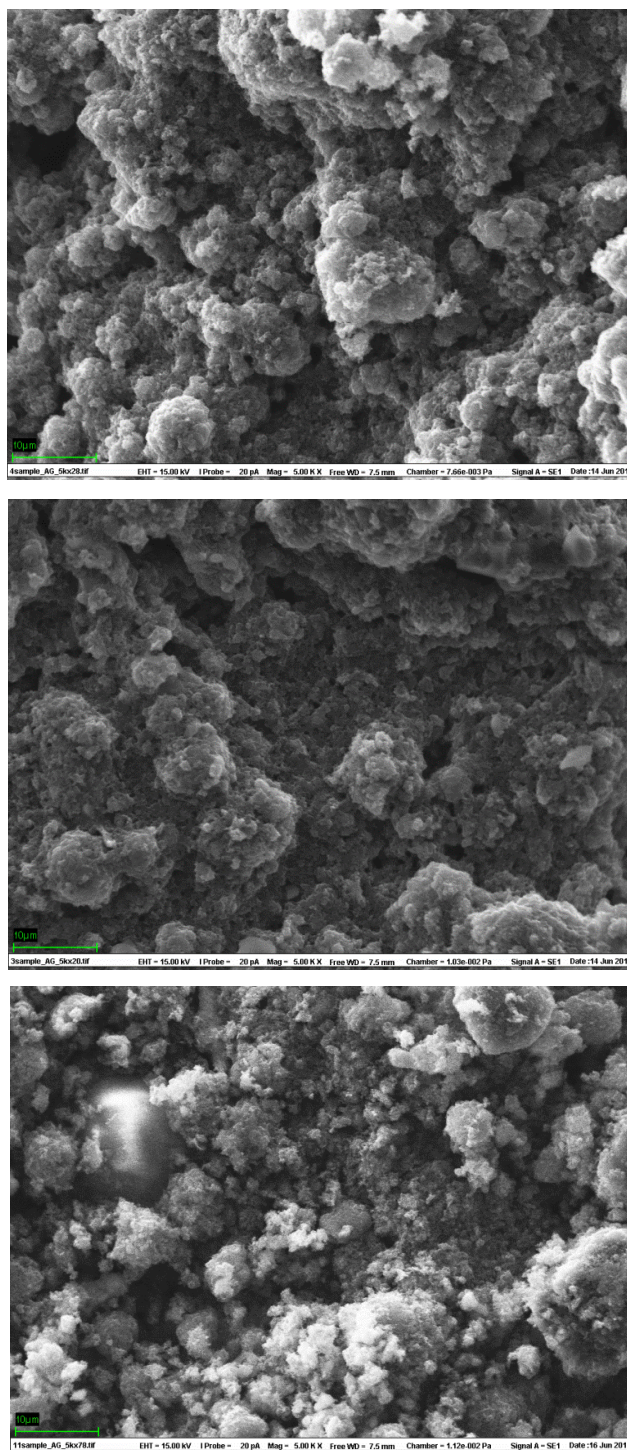
neorganiniai pigmentų komponentai (CaCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) akivaizdžiai neturi didelės įtakos juodųjų aliejinių dažų, pagamintų iš GS I, mikrostruktūrai. Vadinasi, nanostruktūrinti viendimensiniai valyti grafitizuoti suodžiai labiau tinka kokybiškiems juodiesiems aliejiniams dažams gaminti nei nevalyti GS I.



47 pav. Grafitizuotų suodžių II SEM nuotraukos. Didinimai 4000x (viršuje kairėje), 30000x (viršuje dešinėje) ir 70000x (apačioje).

GS II SEM nuotraukos, esant įvairiems didinimams, yra pavaizduotos 47 pav. Iš 45 ir 47 pav. matyti, kad skirtingais metodais susintetinti grafitizuoti suodžiai pasižymi skirtinga paviršiaus morfologija. GS II paviršiuje be debesų formos gausu ir plokštuminių kristalitų (47 pav., viršus). Tą matome ir SEM nuotraukose, kurios gautos esant didesniai didinimui. Be to, GS II yra tik

užumazgos anglies nanodalelių. Taigi, šiuo atveju kristalitai yra sudaryti iš anglies nanovamzdelių ir plokštuminių dalelių.



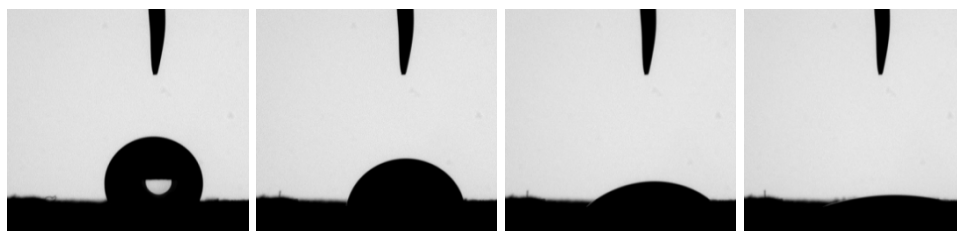
48 pav. Grafitizuoti suodžiai II : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (viršuje kairėje), grafitizuoti suodžiai II : CaCO_3 (viršuje dešinėje), grafitizuoti suodžiai II : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (apačioje) mišinių su linų aliejumi SEM nuotraukos.

GS II taip pat buvo maišomi su $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ir linų aliejumi. Paruoštų aliejinių juodųjų dažų, užteptų ant terakotos plokštelių, SEM nuotraukos pateiktos 48 pav. Gautas gana netikėtas rezultatas – nors grafitizuotų suodžių I ir II paviršiaus morfologija šiek tiek skiriasi, pagamintų aliejinių juodųjų dažų morfologinės savybės yra panašios. Paviršinės dalelės išlieka šiek tiek aglomeruotos, tačiau nepraranda savo individualumo. Matoma, kad didesni sferiniai kristalitai apaugę mažesnėmis, nanoeilės dalelėmis. SEM nuotraukoje, kurioje pavaizduotas GS II : CaCO_3 mišinys, yra matomos mažesnės dalelės nei kitose dviejuose mišiniuose.

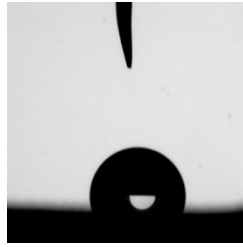
Susintetintų juodųjų aliejinių dažų SEM analizė leidžia padaryti išvadą, kad nanostruktūrinių anglies architektūrų pagrindu gauti juodieji pigmentai gali pasižymėti kokybiškais spalvinėmis charakteristikomis. Viendimensiniai valyti grafitizuoti suodžiai yra perspektyviausi kokybiškiems juodiesiems aliejiniams dažams sintetinti.

3.2.2 Juodųjų nanoanglies pigmentų paviršiaus kontaktinio kampo nustatymas

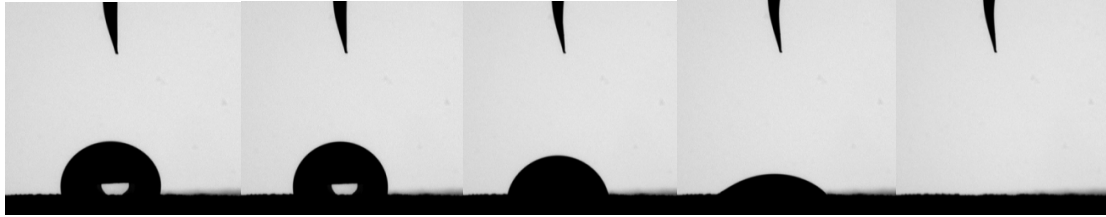
Paviršiaus įtempimui ant nanoanglies aliejinių dažų nustatyti buvo atliktas kontaktinio kampo matavimo tyrimas. Pradžioje buvo matuojamas kontaktinis kampas ant mišinių su C suodžiais paviršiaus (suodžiai : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (49 pav.), suodžiai : CaCO_3 (50 pav.), suodžiai : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (51 pav.) mišiniai su aliejumi).



49 pav. Vandens lašo nuotraukos ant suodžiai : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinio su aliejumi paviršiaus.

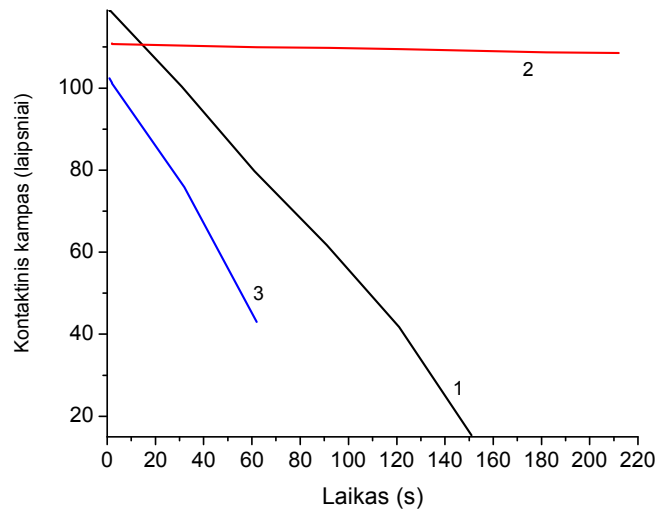


50 pav. Vandens lašo nuotrauka ant suodžiai : CaCO_3 mišinio su aliejumi paviršiaus.



51 pav. Vandens lašo nuotraukos ant suodžiai : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinio su aliejumi paviršiaus.

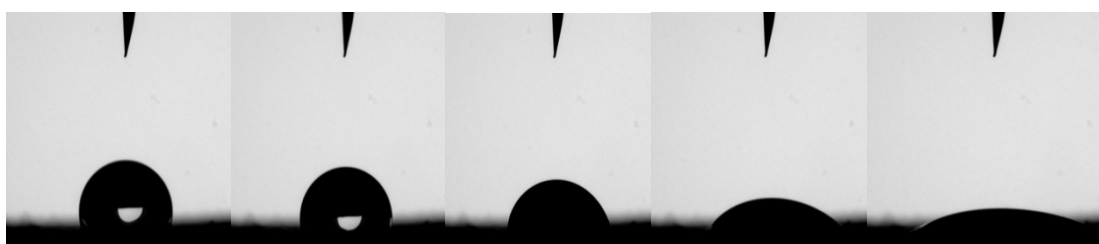
Kaip matoma iš pateiktų lašo nuotraukų, gautų aliejinių dažų paviršiaus hidrofobinės savybės priklauso nuo juodojo pigmento cheminės sudėties. Kontaktinio kampo priklausomybė nuo laiko apibendrinta 52 pav.



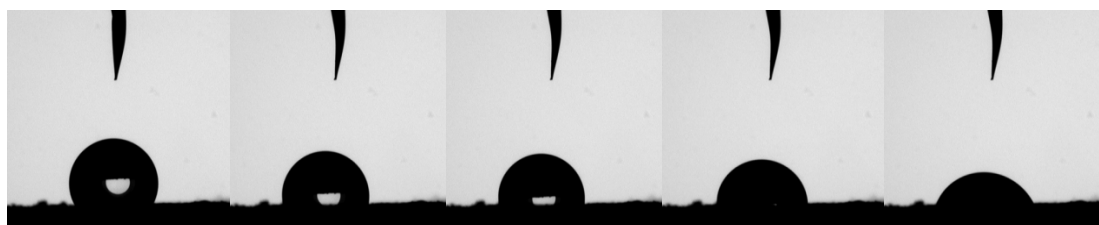
52 pav. Suodžiai : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (1), suodžiai : CaCO_3 (2), suodžiai : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (3) mišinių su aliejumi kontaktinio kampo nuo laiko priklausomybės grafikas.

Greičiausiai mažėjantis kontaktinis kampas yra ant suodžių: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinio su aliejumi paviršiaus. Lėčiausiai, beveik nepastebimai, kontaktinis kampas kinta ant suodžių: CaCO_3 mišinio su aliejumi paviršiaus, t. y. šis paviršius hidrofobiškiausias.

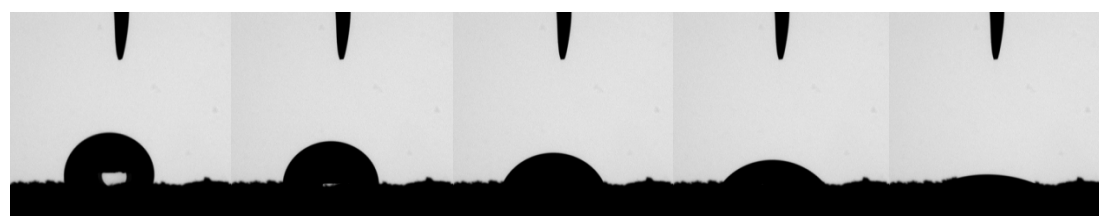
Toliau buvo matuojamas kontaktinis kampas ant grafito juodųjų pigmentų su aliejumi paviršiaus (grafitas : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (53 pav.), grafitas : CaCO_3 (54 pav.), grafitas : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (55 pav.) mišiniai su aliejumi).



53 pav. Vandens lašo nuotraukos ant grafitas : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinio su aliejumi paviršiaus.



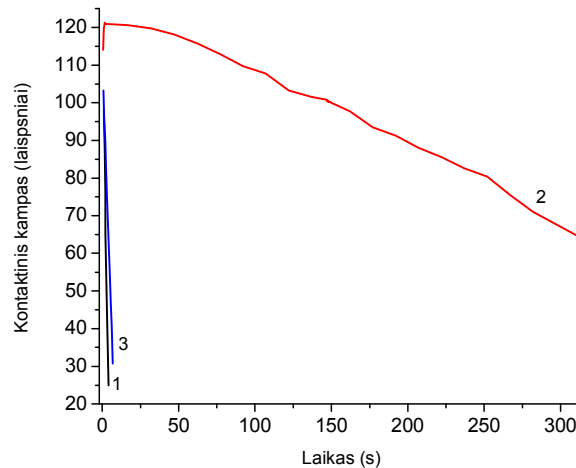
54 pav. Vandens lašo nuotraukos ant grafitas : CaCO_3 mišinio su aliejumi paviršiaus.



55 pav. Vandens lašo nuotraukos ant grafitas : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinio su aliejumi paviršiaus.

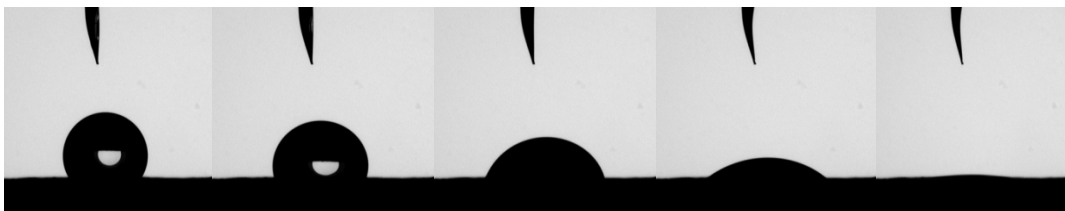
56 pav. pavaizduota tirtų grafito juodųjų dažų paviršiaus kontaktinio kampo priklausomybė nuo laiko.

Akivaizdu, kad kontaktinis kampas greičiausiai kinta, t.y. mažėja, ant grafitas : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ir grafitas : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinių su aliejumi paviršių. Vėlgi, lėtas kontaktinio kampo kitimas yra stebimas ant grafitas : CaCO_3 mišinio su aliejumi paviršiaus. Šis faktas liudija, kad ir grafito juodųjų dažų atveju, dažų paviršiaus hidrofobinėms savybėms turi pigmento cheminė sudėtis. Dažų, kurių sudėtyje yra fosfatų, paviršius yra labiau hidrofilinis.

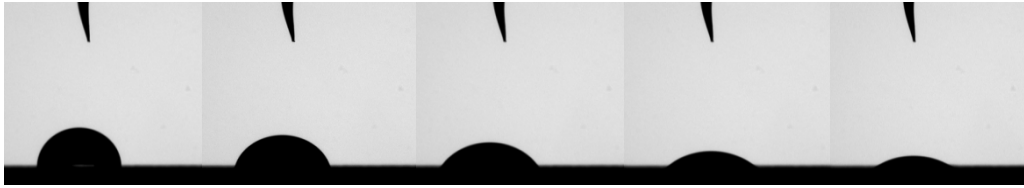


56 pav. Grafitas: CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (1), grafitas : CaCO_3 (2), grafitas : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (3) mišinių su aliejumi kontaktinio kampo nuo laiko priklausomybės grafikas.

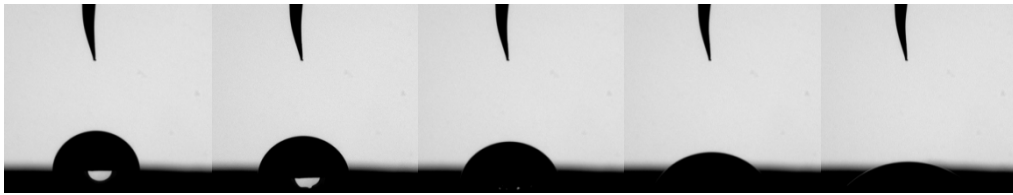
Lašo nuotraukos ant valytų grafitizuotų suodžių mišinių su aliejumi paviršiaus (GSV : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, valyti GSV : CaCO_3 , GSV : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišiniai su aliejumi) pavaizduotos atitinkamai 57, 58 ir 59 pav.



57 pav. Vandens lašo nuotraukos ant valyti grafitizuoti suodžiai : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinio su aliejumi paviršiaus.

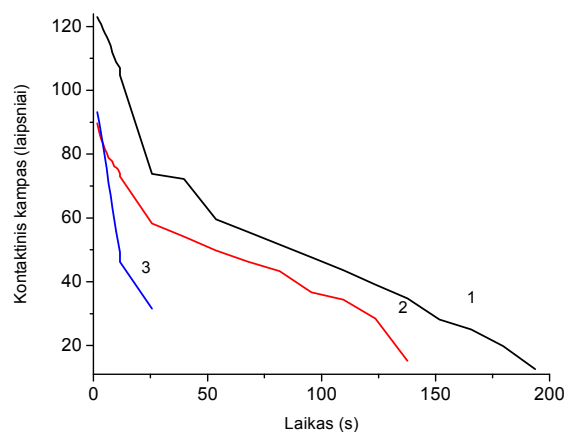


58 pav. Vandens lašo nuotraukos ant valyti grafitizuoti suodžiai : CaCO_3 mišinio su aliejumi paviršiaus.



59 pav. Vandens lašo nuotraukos ant valyti grafitizuoti suodžiai : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinio su aliejumi paviršiaus.

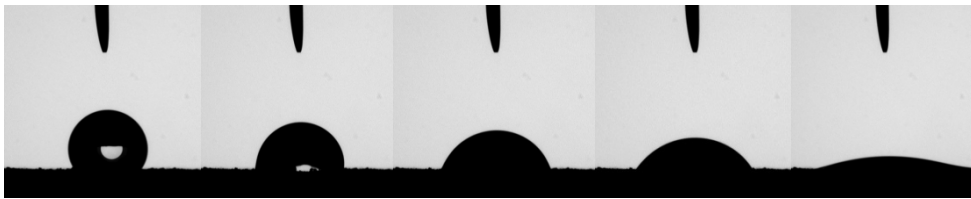
60 pav. pateikta aliejinių dažų, pagamintų iš GSV, kontaktinio kampo priklausomybė nuo laiko. Matoma, kad greičiausiai kontaktinis kampas kinta vėl ant fosfatinių mišinių paviršiaus, t. y. ant GSV : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinio su aliejumi paviršiaus.



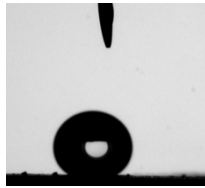
60 pav. Valyti grafitizuoti suodžiai : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (1), valyti grafitizuoti suodžiai : CaCO_3 (2), valyti grafitizuoti suodžiai : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (3) mišinių su aliejumi kontaktinio kampo nuo laiko priklausomybės grafikas.

Tačiau šių juodųjų aliejinių dažų paviršiaus hidrofobiškumas mažiau priklauso nuo pigmento cheminės sudėties. Neabejotinai, hidrofobines aliejinio dažo paviršiaus savybes nulemia nanostruktūrinta anglis, esanti pagrindiniu dažo komponentu.

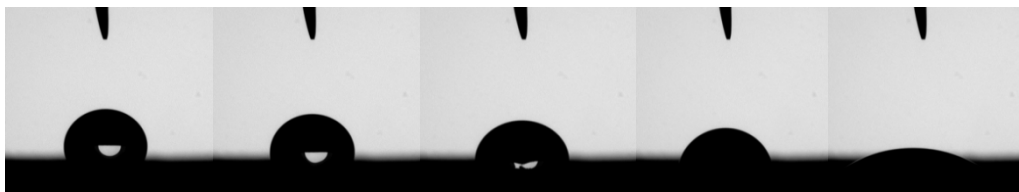
Taip pat buvo matuojami mišinių, kurių sudėtis: GS I : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (61 pav.), GS I : CaCO_3 (62 pav.), GS I : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (63 pav.), kontaktiniai kampai.



61 pav. Vandens lašo nuotraukos ant grafitizuoti suodžiai I : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinio su aliejumi paviršiaus.



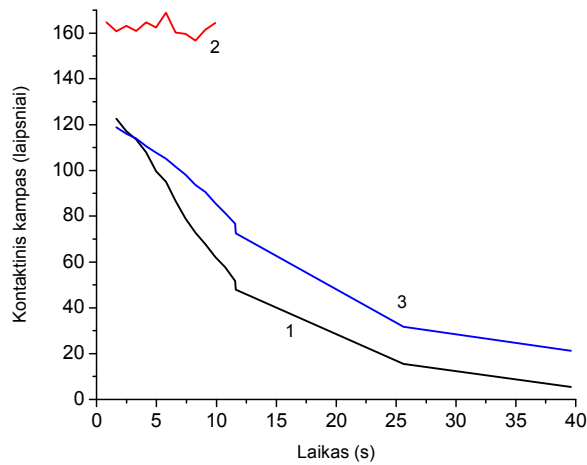
62 pav. Vandens lašo nuotrauka ant grafitizuoti suodžiai I : CaCO_3 mišinio su aliejumi paviršiaus.



63 pav. Vandens lašo nuotraukos ant grafitizuoti suodžiai I : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinio su aliejumi paviršiaus.

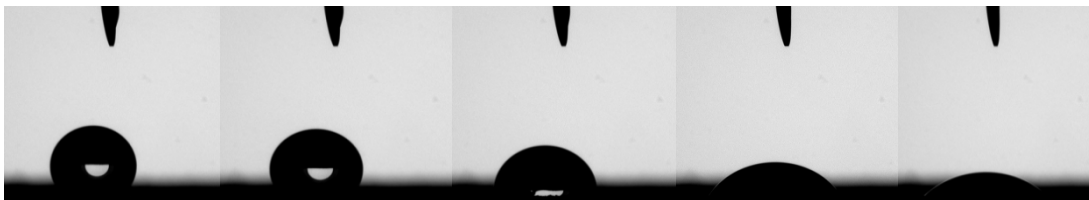
64 pav. pavaizduota kontaktinio kampo ant juodųjų aliejinių dažų, sintetintų iš GS I, paviršiaus priklausomybė nuo laiko.

Taigi, ir šiuo atveju nanostruktūrinta anglis nulemia aliejinių dažų hidrofobines savybes. Bet fosfatiniai paviršiai išlieka šiek tiek hidrofiliškesni.

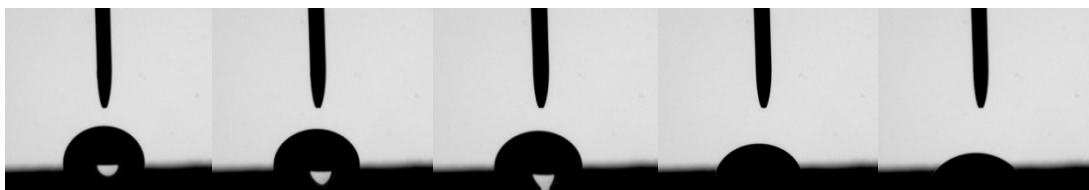


64 pav. Grafitizuoti suodžiai I : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (1), grafitizuoti suodžiai I : CaCO_3 (2), grafitizuoti suodžiai I : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (3) mišinių su aliejumi kontaktinio kampo nuo laiko priklausomybės grafikas.

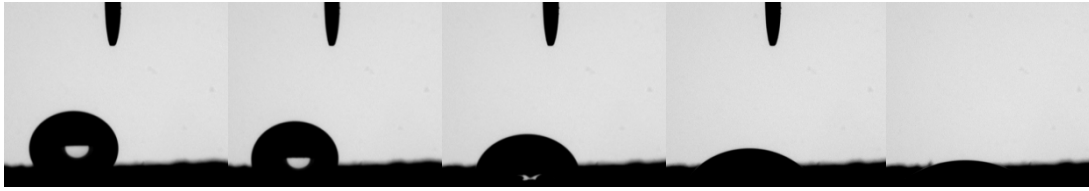
Aliejinių dažų, kurių sudėtis: GS II : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, GS II : CaCO_3 , GS II : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, kontaktiniai kampai stebimi atitinkamose nuotraukose (65-67 pav.).



65 pav. Vandens lašo nuotraukos ant grafitizuoti suodžiai II : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinio su aliejumi paviršiaus.

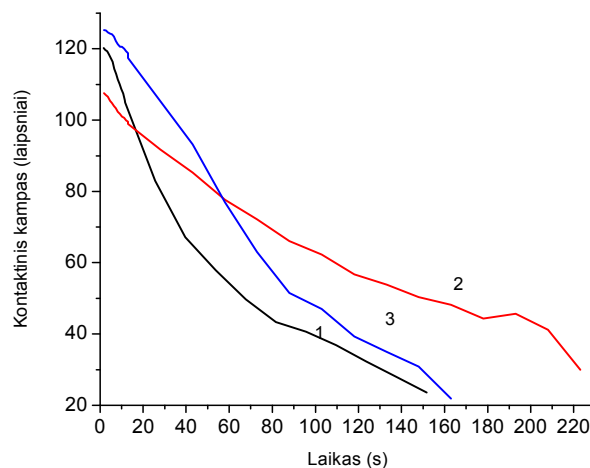


66 pav. Vandens lašo nuotraukos ant grafitizuoti suodžiai II : CaCO_3 mišinio su aliejumi paviršiaus.



67 pav. Vandens lašo nuotraukos ant grafitizuoti suodžiai II : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinio su aliejumi paviršiaus.

68 pav. pavaizduota kontaktinio kampo ant judusių aliejinių dažų, sintetintų iš GS II, paviršiaus priklausomybė nuo laiko. Vėlgi, hidrofobines savybes nulemia nanostruktūrizuota anglis, įeinanti į dažų sudėtį. Šiek tiek greičiau kontaktinis kampas kinta ant GS II : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mišinio su aliejumi paviršiaus. Tik šiek tiek lėčiau kontaktinis kampas kinta ant GS II : CaCO_3 mišinio su aliejumi paviršiaus.



68 pav. Grafitizuoti suodžiai II : CaCO_3 : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (1), grafitizuoti suodžiai II : CaCO_3 (2), grafitizuoti suodžiai II : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (3) mišinių su aliejumi kontaktinio kampo nuo laiko priklausomybės grafikas.

Šioje disertacijos dalyje pateiktos vandens lašo nuotraukos ir kontaktinio kampo ant įvairių aliejinių dažų paviršių priklausomybės leidžia padaryti išvadą, kad susintetintų naujų judusių aliejinių dažų hidrofobiškumas labai priklauso nuo nanostruktūrintos anglies buvimo dažuose. Taip pat, hidrofobiškumas priklauso ir nuo kitų pigmentų mišinių sudedamųjų dalių.

Pastebėta, kad visi mišiniai, kurių sudėtyje yra tik CaCO_3 , pasižymi geru paviršiaus įtempimu. Mišinių su kitomis sudedamosiomis dalimis ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ir tuo pačiu CaCO_3) paviršių kontaktinis kampas kinta sparčiau.

3.3 Juodųjų keraminių pigmentų sintezė ir apibūdinimas

Šioje dalyje bus aptariami zolių-gelių metodu susintetinti mišrūs metalų feratai YFeO_3 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , kurie pirmą kartą panaudoti juodaisiais keraminiais pigmentais. Visi juodieji keraminiai pigmentai, gauti iš susintetintų metalų feratų, buvo naudojami naujoms juodosioms glazūroms kurti.

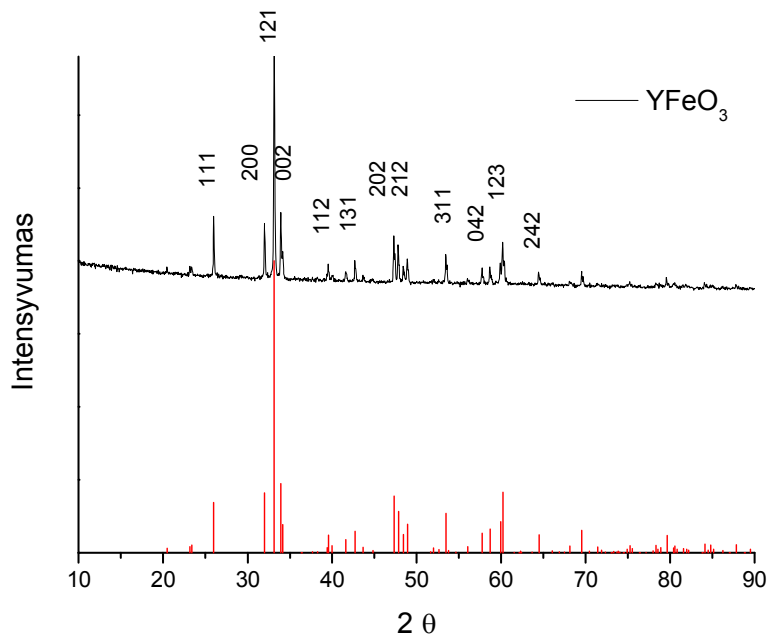
3.3.1 Įvairių mišrių metalų feratų sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas

Sintezės produktų fazinis grynumas įvertintas Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu. 69 pav. pateikta YFeO_3 , susintetinto $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, Rentgeno spindulių difraktograma.

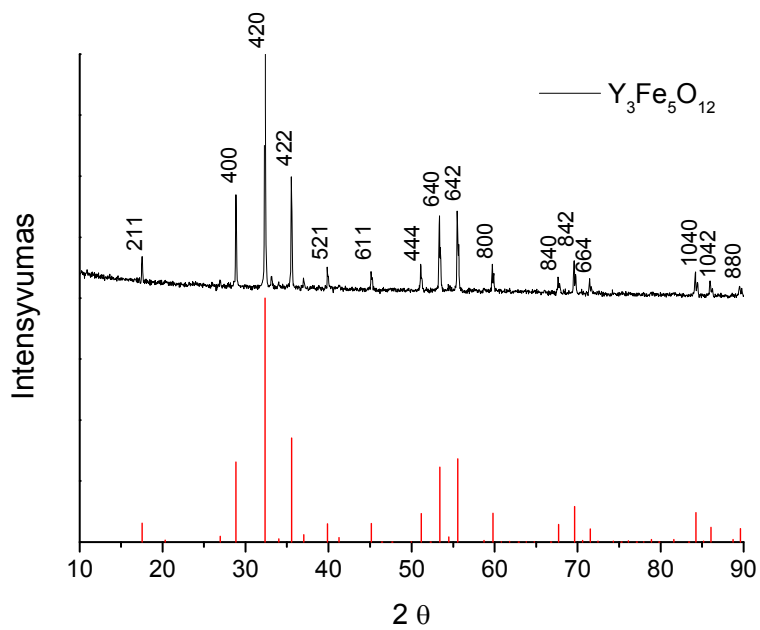
Iš pateiktos XRD difraktogramos matyti, kad Y-Fe-O gelį kaitinus 10 valandų $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, susidaro vienfazis YFeO_3 junginys, pasižymintis perovskito kristaline struktūra (PDF [39-1489]). Labiausiai intensyvios charakteringos smailės (121), (002) ir (123) yra stebimos, ties $2\theta \approx 33.1$ (100 %), 33.9 (31 %) ir 60.2 (27 %).

Vienfazis itrio ferato granatas $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ susidarė taip pat pradinį Y-Fe-O gelį (Y:Fe=3:5) kaitinant 10 val. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, susintetinto zolių-gelių metodu, Rentgeno spindulių difraktograma yra pavaizduota 70 pav.

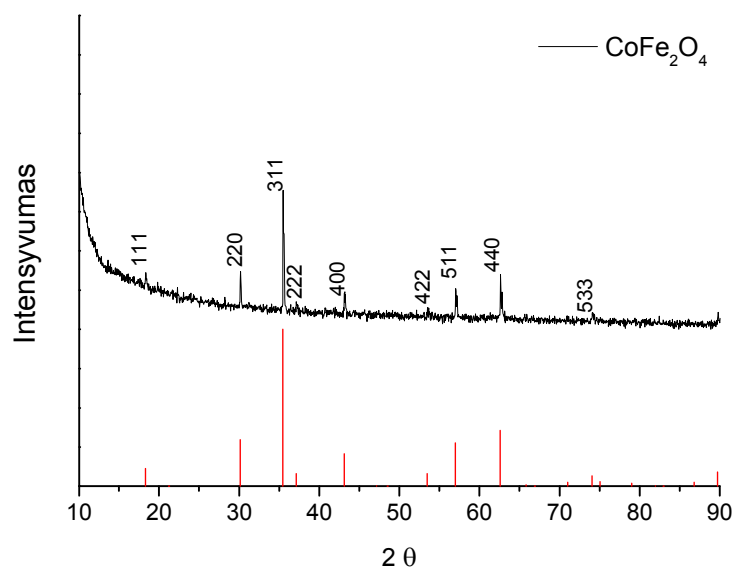
Iš pateiktos XRD difraktogramos matyti, kad susintetinto $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ intensyviausios smailės (420), (642) ir (422) yra stebimos ties $2\theta \approx 32.3$ (100 %), 55.5 (48 %) ir 35.5 (46 %). Ši difraktograma atitinka standartinę vienfazio itrio geležies granato difraktogramą (PDF [43-507]).



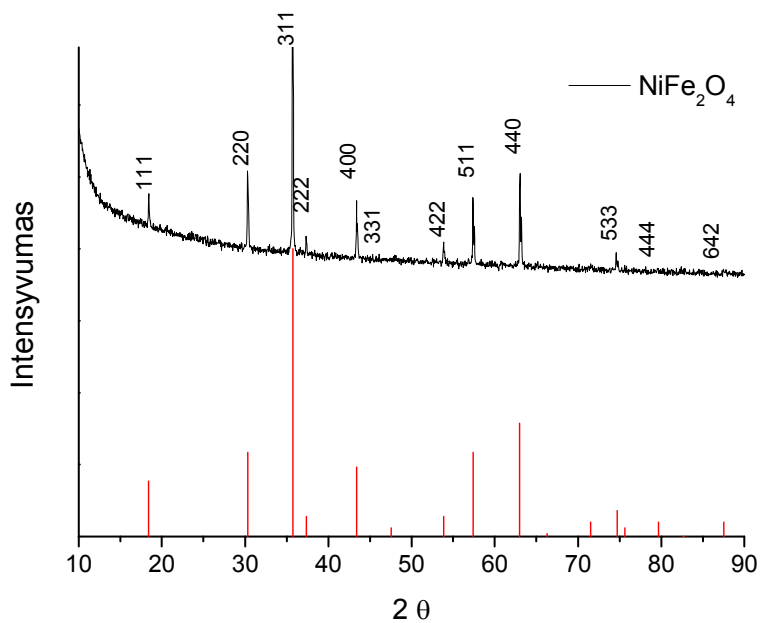
69 pav. YFeO₃ Rentgeno spindulių difraktograma. Vertikalios linijos priklauso standartinei YFeO₃ difraktogramai.



70 pav. Y₃Fe₅O₁₂ Rentgeno spindulių difraktograma. Vertikalios linijos priklauso standartinei Y₃Fe₅O₁₂ difraktogramai.



71 pav. CoFe_2O_4 Rentgeno spindulių difraktograma. Vertikalios linijos priklauso standartinei CoFe_2O_4 difraktogramai.



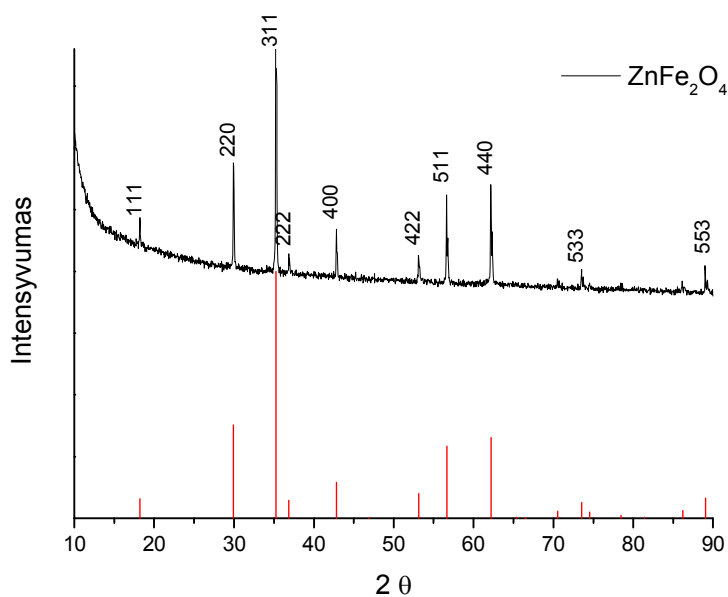
72 pav. NiFe_2O_4 Rentgeno spindulių difraktograma. Vertikalios linijos priklauso standartinei NiFe_2O_4 difraktogramai.

Špinelio struktūros junginių, sintetintų tuo pačiu metodu ir kaitintų toje pačioje temperatūroje, XRD difraktogramos yra pateiktos 71-73 pav. Iškaitinus

pradinius Co-Fe-O, Ni-Fe-O ir Zn-Fe-O gelius 1000 °C temperatūroje buvo gauti vienfaziai atitinkamų metalų špinelio struktūros feratai.

XRD duomenys, pateikti 71 pav., patvirtina kristalinio špinelio struktūros kobalto ferato (CoFe_2O_4) (PDF [22-1086]) susidarymą. Zolių-gelių metodu susintetinto CoFe_2O_4 intensyviausios smailės yra (311), (440) ir (220) esant $2\theta \approx 35.5$ (100 %), 62.7 (41 %) ir 30.2 (32 %).

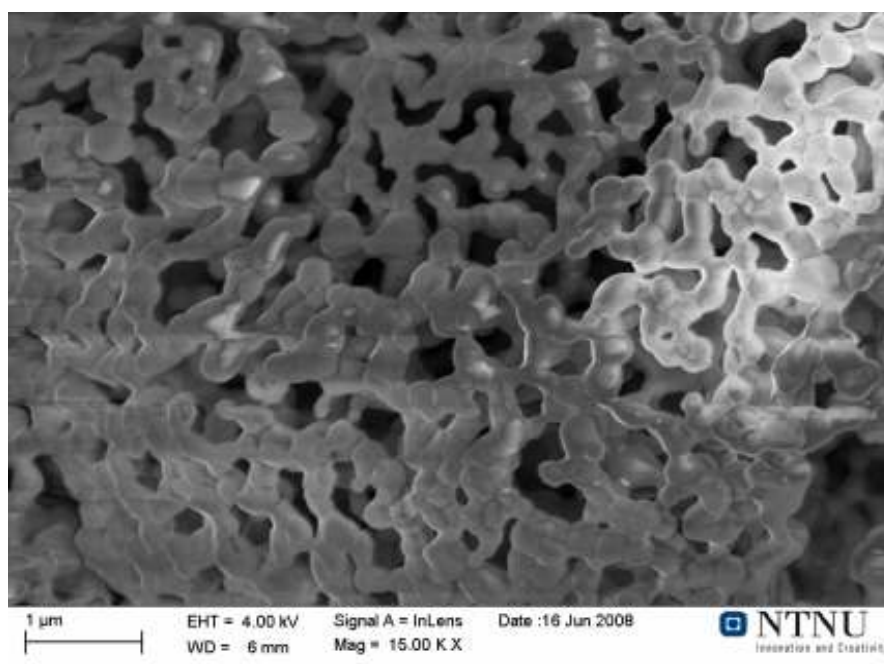
NiFe_2O_4 XRD difraktograma yra pateiktas 72 pav. Susidaro vienfazis špinelio struktūros nikelio feratas NiFe_2O_4 (PDF [10-325]), kurio intensyviausios smailės yra (311), (220) ir (440) ties $2\theta \approx 35.8$ (100 %), 30.3 (42 %) ir 63.0 (37 %). Kristalinis vienfazis špinelio struktūros ZnFe_2O_4 feratas taip pat susiformavo sintetinant zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje (PDF [22-1012]). Kaip matoma iš 73 pav., cinko ferato ZnFe_2O_4 intensyviausios smailės yra (311), (220) ir (440) ties $2\theta \approx 35.4$ (100 %), 29.8 (39 %) ir 62.3 (34 %).



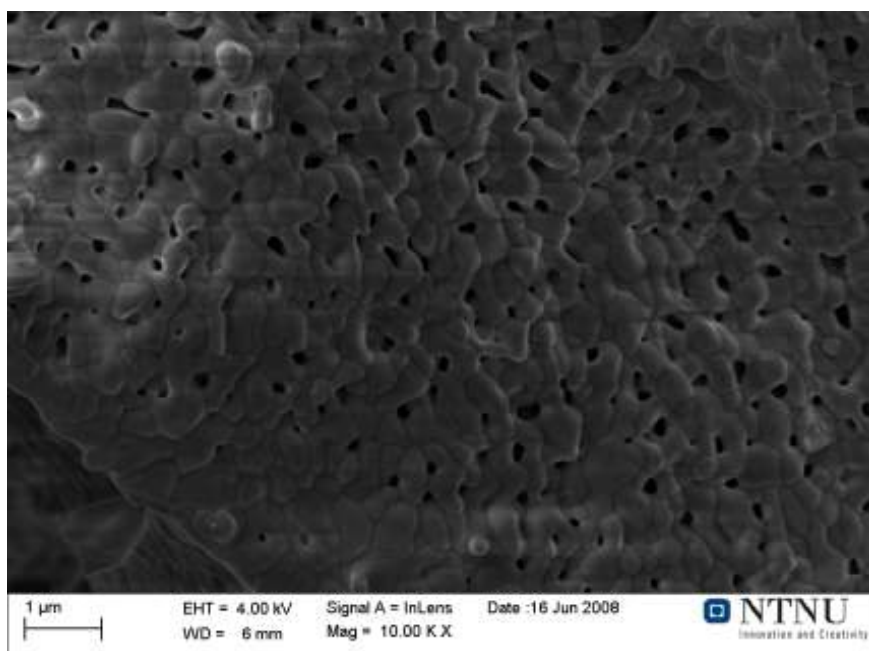
73 pav. ZnFe_2O_4 Rentgeno spindulių difraktograma. Vertikalios linijos priklauso standartinei NiFe_2O_4 difraktogramai.

Skleidžiamoji elektroninė mikroskopija buvo panaudota susintetintų feratų morfologijai apibūdinti. 74–78 pav. pavaizduota YFeO_3 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$,

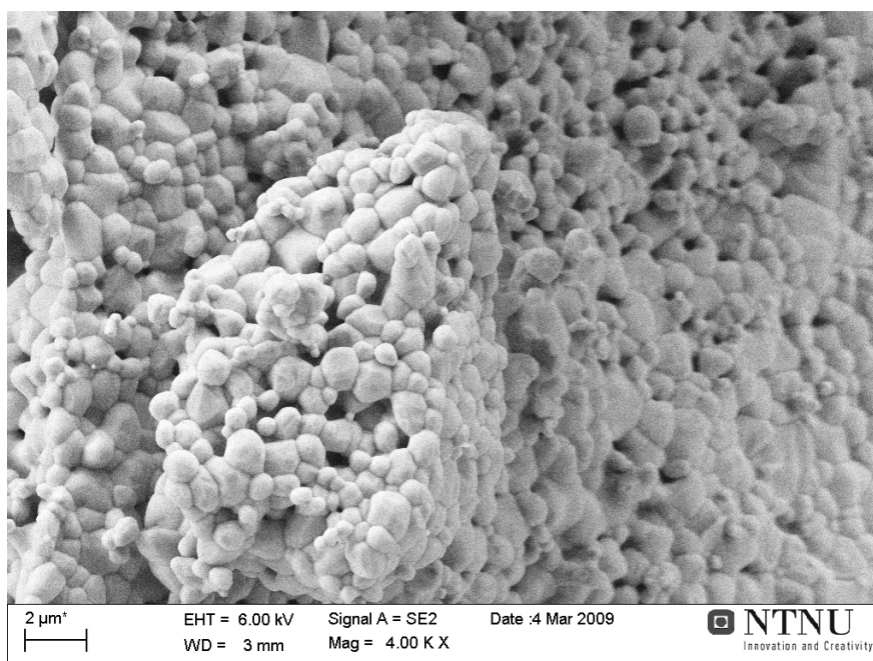
CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 ir ZnFe_2O_4 SEM nuotraukos. Itrio perovskitinio ferato SEM nuotraukoje (74 pav.) matoma, kad paviršius sudarytas iš maždaug 200-1000 nm ilgio kristalitų. Kristalitai yra susijungę tarpusavyje, suformuodami didesnius simetriškus ornamentus. Itrio geležies granato SEM nuotraukoje (75 pav.) pastebima intensyvesnė kristalitų aglomeracija, parodanti dar geresnį ryšį tarp kristalitų. CoFe_2O_4 , susintetinto zolių-gelių metodu, SEM nuotraukoje (76 pav.) matomos sferinės maždaug 1000 nm dydžio dalelės. NiFe_2O_4 SEM nuotraukoje (77 pav.) yra stebimos smulkesnės (maždaug nuo 100 nm iki 150 nm dydžio) sferinės nanodalelės. Cinko ferato špinelio SEM nuotraukoje (78 pav.) matyti, kad dalelių dydis svyruoja apytiksliai nuo 200 nm iki 500 nm. Taigi, galima daryti išvadą, kad špinelių atveju dalelių dydis nežymiai priklauso nuo pereinamojo metalo prigimties ($\text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4$).



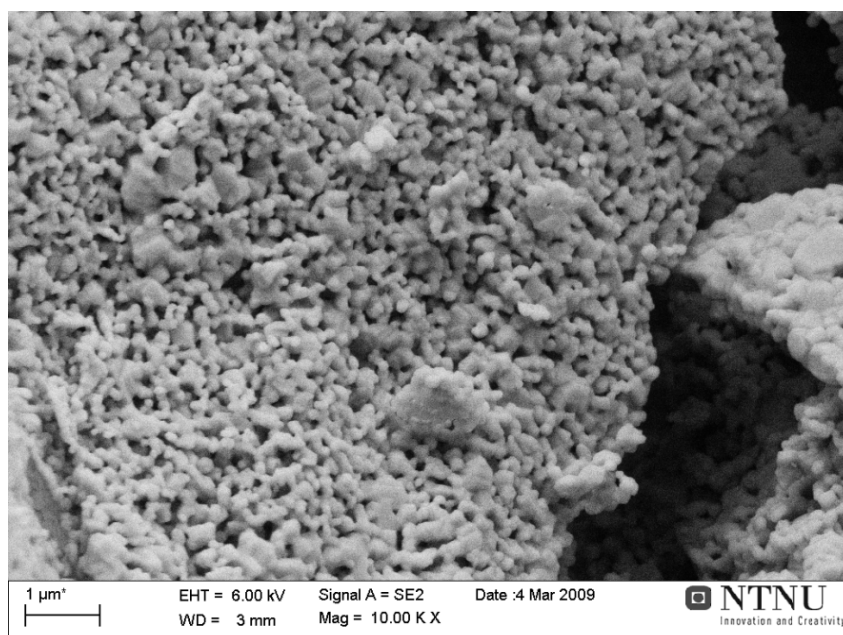
74 pav. YFeO_3 SEM nuotrauka.



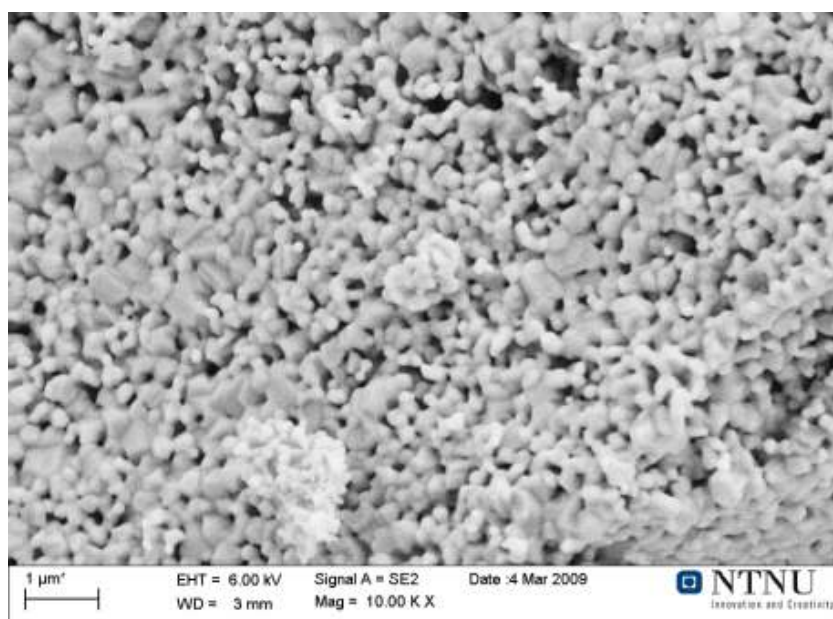
75 pav. $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ SEM nuotrauka.



76 pav. CoFe_2O_4 SEM nuotrauka.

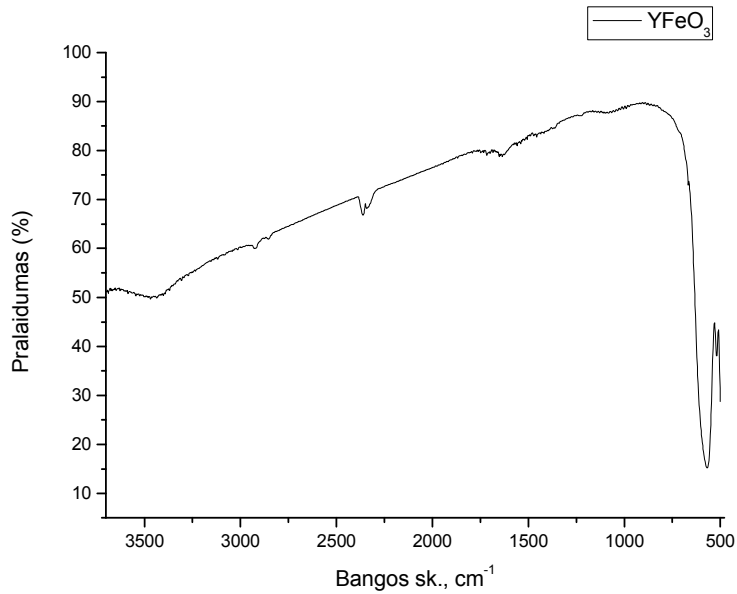


77 pav. NiFe_2O_4 SEM nuotrauka.



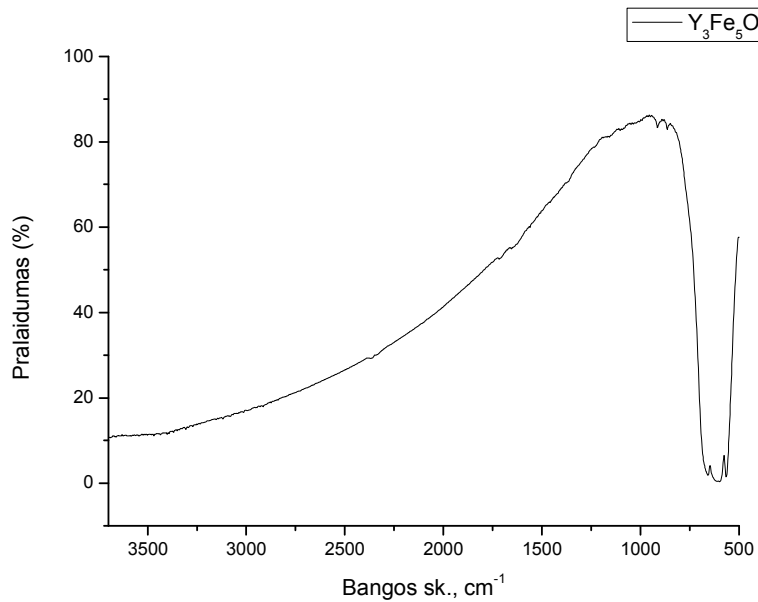
78 pav. ZnFe_2O_4 SEM nuotrauka.

Papildomai visi susintetinti feratai buvo ištirti IR spektroskopijos metodu. YFeO_3 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 ir ZnFe_2O_4 IR spektrai yra pateikti 79-81 pav. YFeO_3 IR spektre (79 pav.) stebima intensyvi metalas-deguonis (M-O) virpesiams perovskito struktūroje būdinga absorbcijos smailė, esanti $\sim 600\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ intervale.



79 pav. YFeO_3 IR spektras.

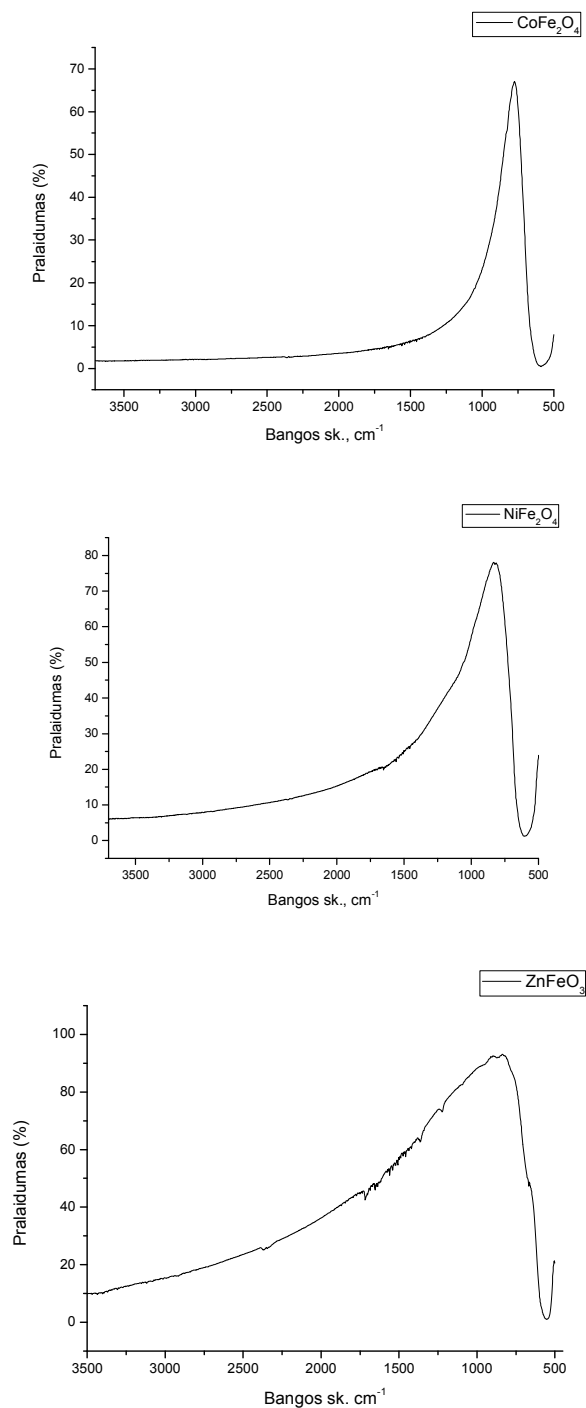
Be to, matoma $\sim 2363\text{-}2330\text{ cm}^{-1}$ intervale smailė, kuri atsiranda dėl anglies dioksido, esančio atmosferoje, ir plati absorbcijos juosta $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ intervale, priskiriama pavyzdžių adsorbuotos drėgmės O-H virpesiams.



80 pav. $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ IR spektras.

$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ IR spektre (80 pav.) akivaizdžiai matomas $\sim 600\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ smailės išsiskaidymas į keletą smailių ($652, 598$ ir 568 cm^{-1}), kurios gali būti

priskiriamos Al-O virpesiams tetraedriniame $[AlO_4]$ ir oktaedriniame $[AlO_6]$ granato struktūros fragmentuose [177, 178].



81 pav. CoFe₂O₄ (viršuje kairėje), NiFe₂O₄ (viršuje dešinėje) ir ZnFe₂O₄ (apačioje) IR spektrai.

CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 ir ZnFe_2O_4 IR spektrai (81 pav.) yra labai panašūs tarpusavyje. Intensyvios absorbcijos smailės, esančios $950\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ intervale, yra charakteringos M-O virpesių smailės, ir leidžia teigti, kad tokie IR spektrai yra būdingi špinelio struktūros junginiams.

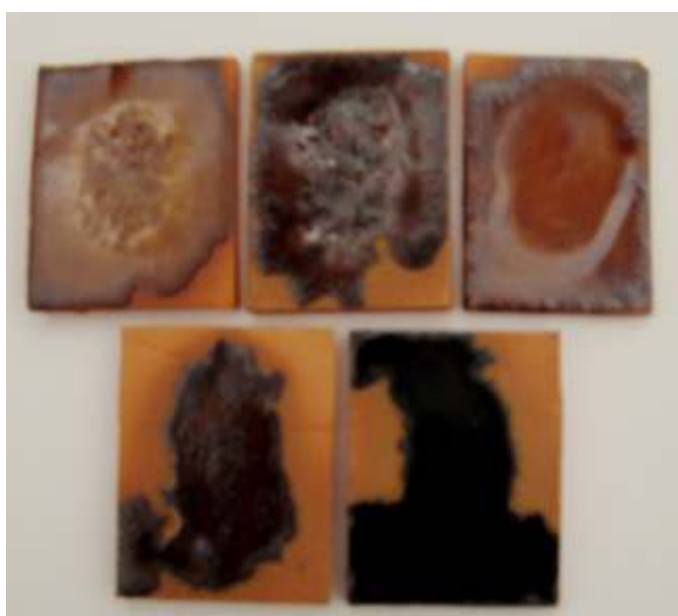
3.3.2 Įvairių mišrių metalų feratų panaudojimas juodiesiems keraminiams pigmentams gauti

Susintetinti zolių-gelių metodu nanojunginiai YFeO_3 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 buvo panaudoti naujoms juodosioms keraminėms glazūroms kurti. Be šių medžiagų, juodiesiems pigmentams gauti buvo naudojami surikas (Pb_3O_4) bei kvarcas (SiO_2). Juodųjų pigmentų cheminė sudėtis pateikta 2 lentelėje. Norėdami nustatyti optimalią juodųjų pigmentų glazūrų degimo temperatūrą, šios kompozicijos buvo užteptos ant terakotos ir kaitintos įvairiose temperatūrose.



82 pav. Glazūros (YFeO_3 (viršuje kairėje), $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (viršuje viduryje), ZnFe_2O_4 (viršuje dešinėje), NiFe_2O_4 (apačioje kairėje) ir CoFe_2O_4 (apačioje dešinėje)), gautos $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.

Glazūrų, gautų kaitinus naujus juoduosius pigmentus 800 °C temperatūroje, nuotraukos pavaizduotos 82 pav. Matome, kad pigmentais naudojant $YFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$, $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ ir $CoFe_2O_4$, jau 800 °C temperatūroje gaunamos pakankamai kokybiškos glazūros. Deja, bet ne visos susidariusios glazūros, kaip buvo tikėtasi, yra juodos. Glazūros, degtos su $CoFe_2O_4$ pigmentu, spalva buvo artimiausia juodai. Manydami, kad aukštesnėje temperatūroje gausis iš šių pigmentų daugiau juodų glazūrų, pigmentai buvo kaitinti aukštesnėse 900-1000 °C temperatūrose. Gautų 900 °C temperatūroje glazūrų nuotraukas matome 83 pav.



83 pav. Glazūros ($YFeO_3$ (viršuje kairėje), $Y_3Fe_5O_{12}$ (viršuje viduryje), $ZnFe_2O_4$ (viršuje dešinėje), $NiFe_2O_4$ (apačioje kairėje) ir $CoFe_2O_4$ (apačioje dešinėje)), gautos 900 °C temperatūroje.

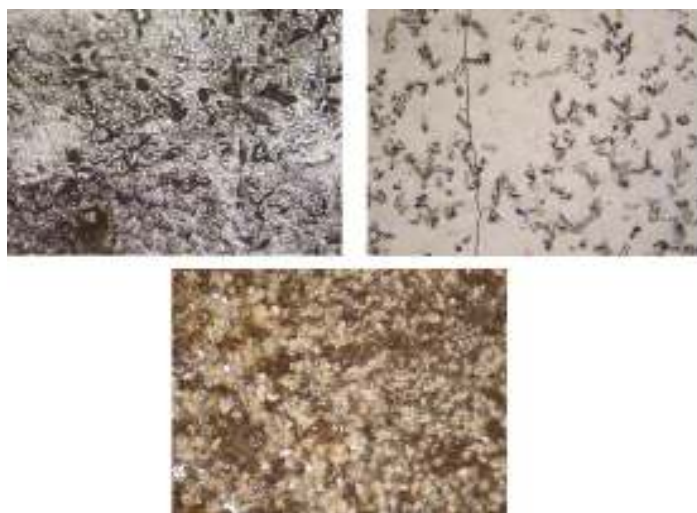
Deja, glazūrų spalva išliko tokia pati. Gautų 1000 °C temperatūroje glazūrų nuotraukos pateiktos 84 pav.



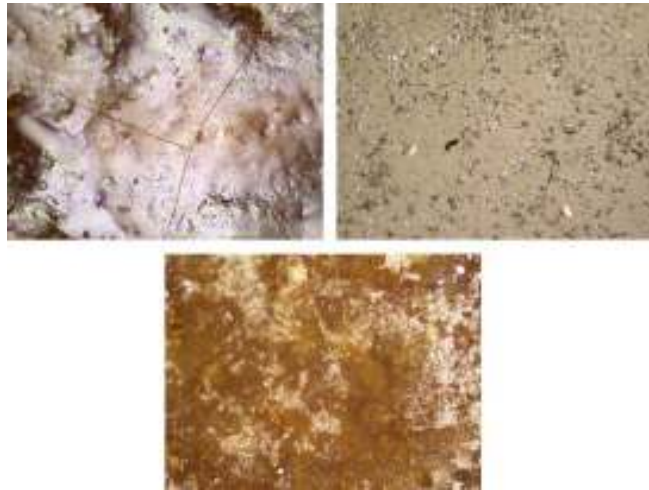
84 pav. Glazūros (YFeO_3 (viršuje kairėje), ZnFe_2O_4 (viršuje dešinėje), NiFe_2O_4 (apačioje kairėje), CoFe_2O_4 (apačioje dešinėje)), gautos 1000 °C temperatūroje.

Kaip matyti iš 84 pav., išdeginus pigmentus 1000 °C temperatūroje, visos glazūros sukepė su keramika. Taigi, 1000 °C temperatūra akivaizdžiai yra per aukšta glazūroms iš siūlomų pigmentų gauti.

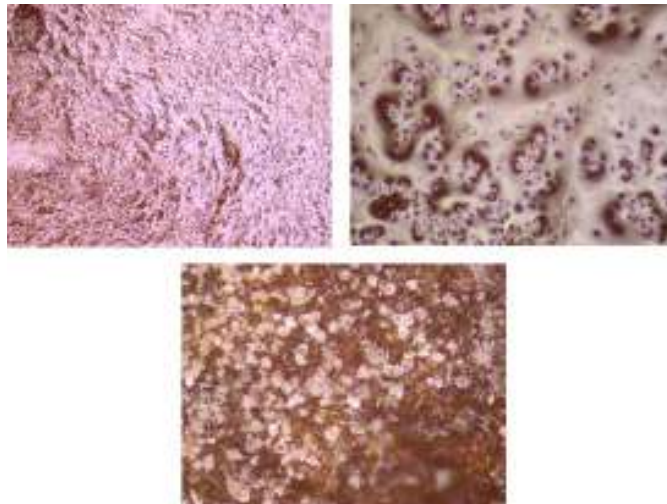
Vadinasi, galima daryti išvadą, kad kokybiškiausios glazūros buvo gautos kaitinant pigmentus 800 °C temperatūroje. Papildomai juodųjų glazūrų paviršius buvo tirtas optiniu mikroskopu. Optinės mikroskopijos nuotraukos pateiktos 85–89 pav.



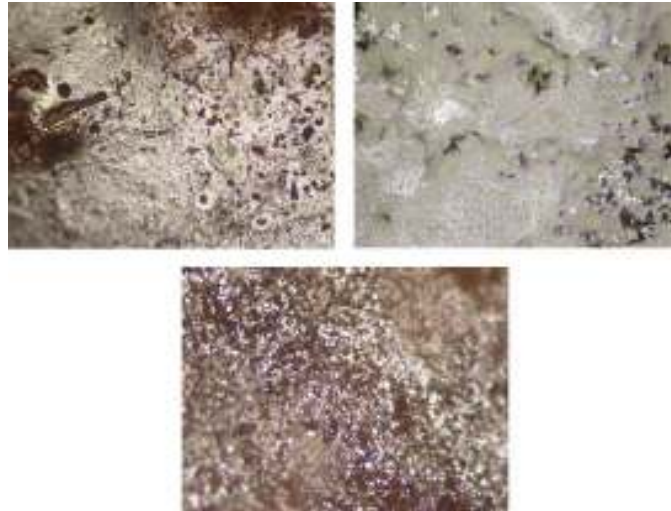
85 pav. CoFe_2O_4 glazūrų, gautų skirtingose temperatūrose, optinio mikroskopo nuotraukos: 800 °C - (viršus, kairė); 900 °C - (viršus, dešinė); 1000 °C - (apačia). Didinimas 100x.



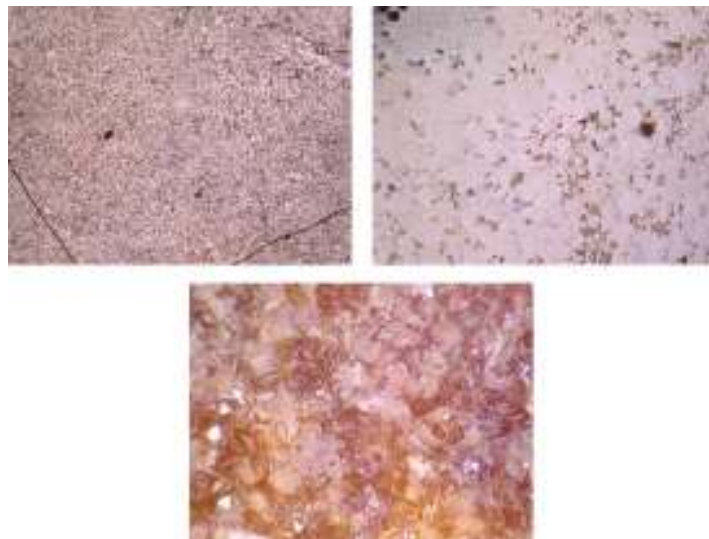
86 pav. $Y_3Fe_5O_{12}$ glazūrų, gautų skirtingose temperatūrose, optinio mikroskopo nuotraukos: 800 °C - (viršus, kairė); 900 °C - (viršus, dešinė); 1000 °C - (apačia). Didinimas 100x.



87 pav. $YFeO_3$ glazūrų, gautų skirtingose temperatūrose, optinio mikroskopo nuotraukos: 800 °C - (viršus, kairė); 900 °C - (viršus, dešinė); 1000 °C - (apačia). Didinimas 100x.



88 pav. NiFe_2O_4 glazūrų, gautų skirtingose temperatūrose, optinio mikroskopo nuotraukos: 800 °C - (viršus, kairė); 900 °C - (viršus, dešinė); 1000 °C - (apačia). Didinimas 100x.



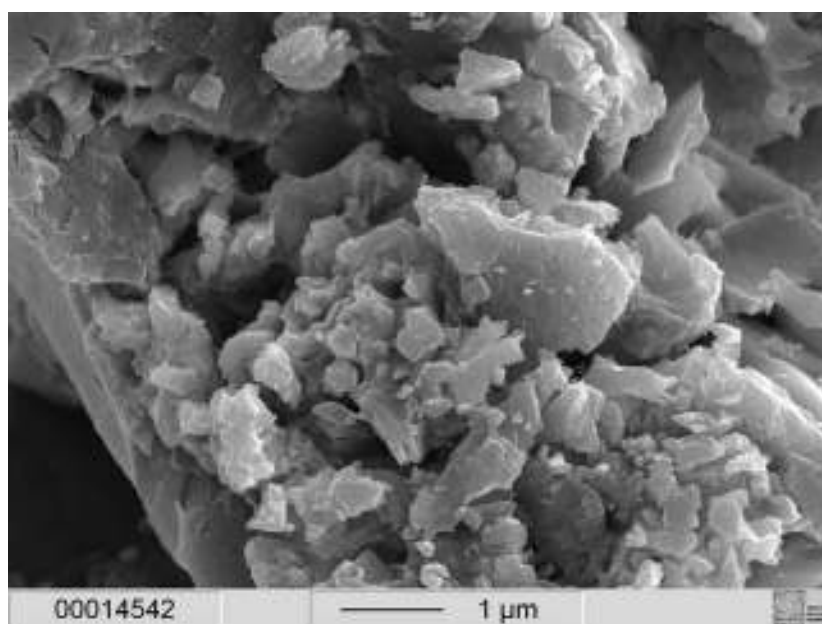
89 pav. ZnFe_2O_4 glazūrų, gautų skirtingose temperatūrose, optinio mikroskopo nuotraukos: 800 °C – (viršus, kairė); 900 °C – (viršus, dešinė); 1000 °C – (apačia). Didinimas 100x.

Optinės mikroskopijos nuotraukos liudija, jog 800 °C temperatūroje gautų glazūrų paviršius yra pakankamai tolygus ir blizgus, t. y. kad glazūros yra pakankamai kokybiškos. 900 °C temperatūroje gautų glazūrų paviršiuje jau

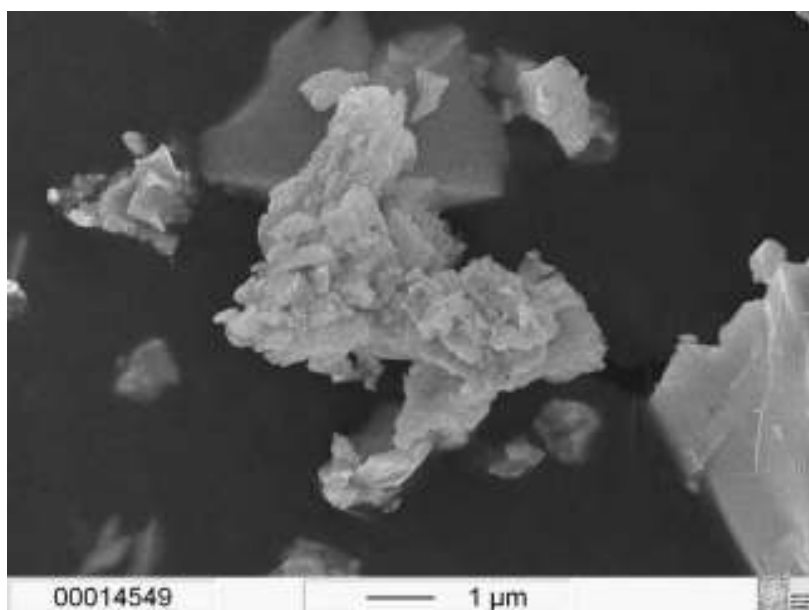
pastebimos atsirandančių kristalinių fazės (CoFe_2O_4 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4). 1000 °C temperatūroje išdegtų glazūrų paviršiai yra stikliškosios būsenos. Tai dar kartą įrodo, kad pigmentai yra sukepe su keramika.

Kadangi iš susintetintų nanoferatų nebuvo gauta visiškai juodų glazūrų, todėl į susintetintų pigmentų sudėtį buvo dedamas įvairus kiekis (nuo 0,000064 iki 0,000384 molių) papildomo komponento – vario oksido (CuO). Vizualiai įvertinus gautų pigmentų atspalvius, buvo nustatyta, kad optimalus vario oksido kiekis pigmentuose yra 0,000128 mol, kai kitų sudedamųjų komponentų kiekiai yra tokie, kokie nurodyti 2 lentelėje. Juodųjų pigmentų, kurių sudėtyje yra nanoferatas bei švino, silicio ir vario oksidai, paviršiaus morfologija tirta SEM metodu. Šių naujų pigmentų SEM nuotraukos yra pateiktos 90–94 pav.

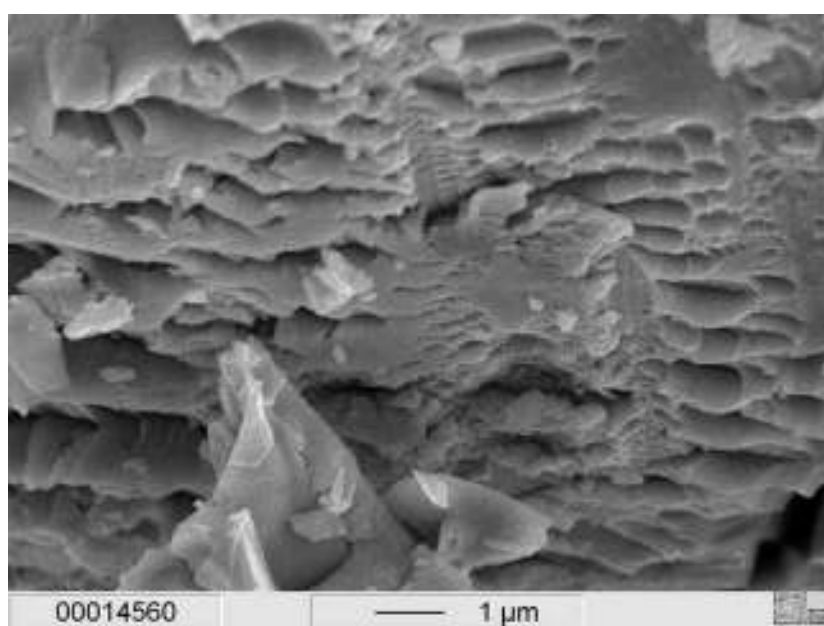
Kaip matoma iš nuotraukų, visų pigmentų bandinių paviršiaus morfologija yra labai panaši, t. y. beveik nepriklauso nuo pereinamųjų metalų feratų cheminės prigimties. Visi juodieji pigmentai yra sudaryti iš plokštuminių įvairaus dydžio kristalinių. Šie plokštuminiai kristaliniai yra padengti mažesnėmis įvairių formų (sferinėms, adatėlių bei lazdelių pavidalo) dalelėmis.



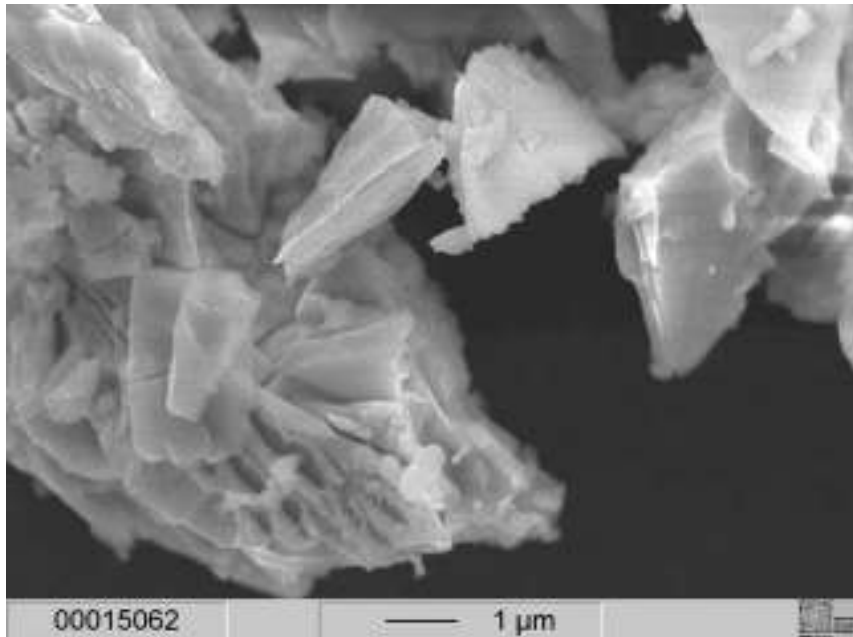
90 pav. Juodojo pigmento, kurio sudėtyje yra YFeO_3 , SEM nuotrauka.



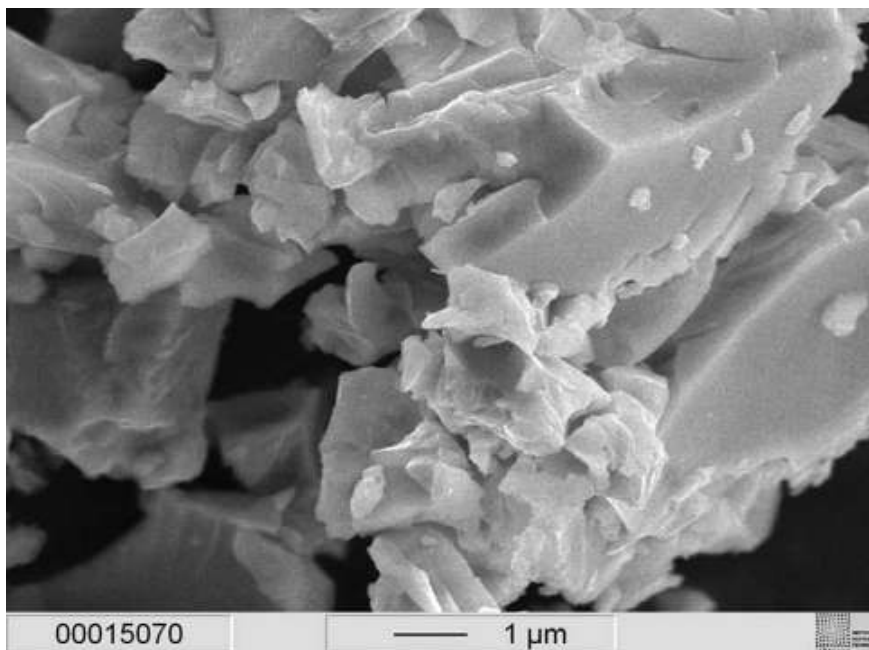
91 pav. Juodojo pigmento, kurio sudėtyje yra $Y_3Fe_5O_{12}$, SEM nuotrauka.



92 pav. Juodojo pigmento, kurio sudėtyje yra $CoFe_2O_4$, SEM nuotrauka.



93 pav. Juodojo pigmento, kurio sudėtyje yra NiFe₂O₄, SEM nuotrauka.



94 pav. Juodojo pigmento, kurio sudėtyje yra ZnFe₂O₄, SEM nuotrauka.

Dalelių dydis svyruoja nuo 100 nm iki 3 μm, kas patvirtina platų kristalinių dydžio pasiskirstymą pigmentuose. Šį faktą galima paaiškinti tuo, kad pigmentų sudėtyje be metalų nanoferatų yra santykinai dideli kiekiai kitų

oksidų. Be jokios abejonės, visi pigmentų komponentai apsprendžia galutinio produkto paviršiaus morfologiją. Apibendrinant galima teigti, kad skirtingų juodųjų pigmentų paviršiaus morfologija labiau priklauso ne nuo zolių–gelių metodu susintetintų $YFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, o nuo kitų sudedamųjų dalių (Pb_3O_4 , SiO_2 , CuO).

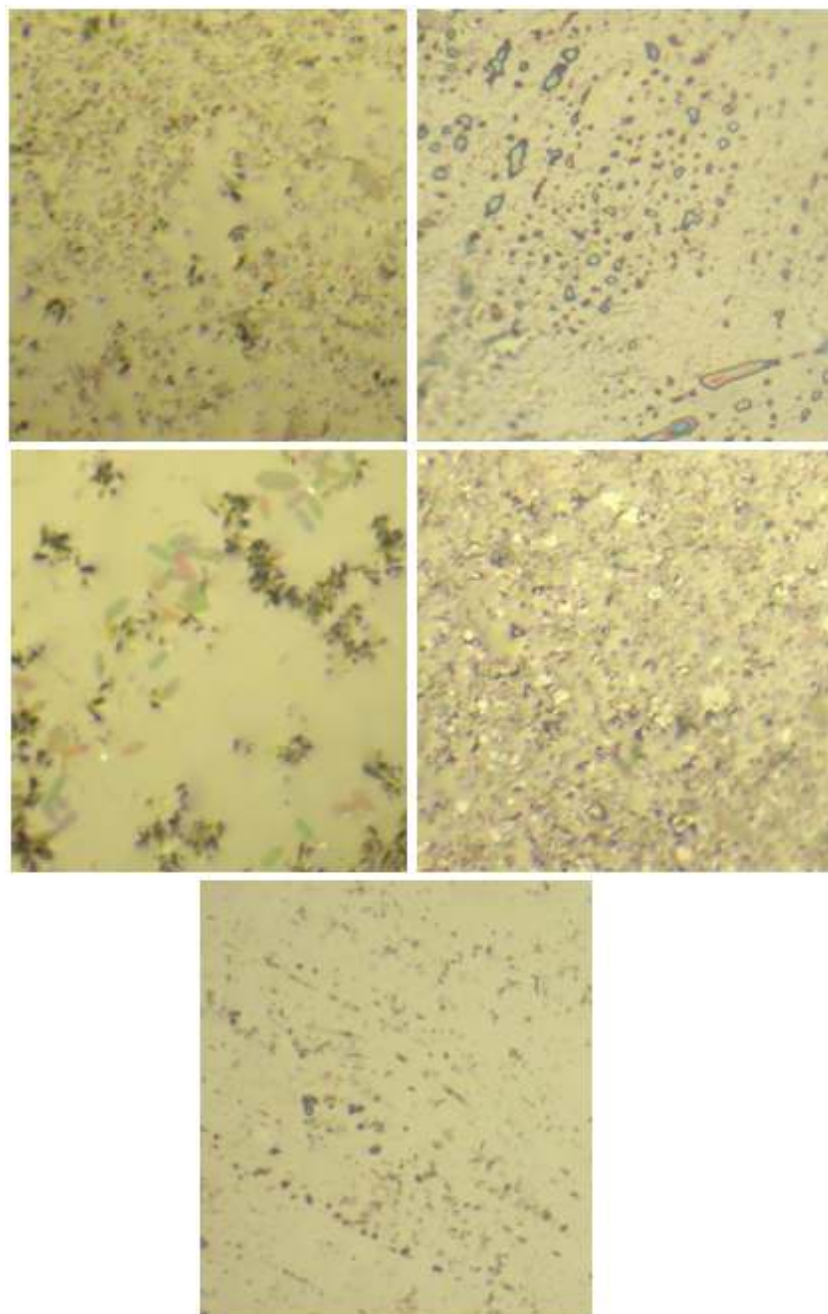
3.3.3 Naujų juodųjų glazūrų tyrimas ir apibūdinimas

Juodieji pigmentai, kurių sudėtyje be feratų buvo ir CuO , taip pat buvo užtepti ant terakotos paviršiaus ir kaitinti jau tik $800^\circ C$ temperatūroje. Gautų glazūrų nuotraukos pateiktos 95 pav.



95 pav. Juodosios glazūros ($YFeO_3$ (viršuje kairėje), $Y_3Fe_5O_{12}$ (viršuje viduryje), $ZnFe_2O_4$ (viršuje dešinėje), $NiFe_2O_4$ (apačioje kairėje) ir $CoFe_2O_4$ (apačioje dešinėje)), gautos su CuO .

Iš nuotraukos aiškiai matyti, kad visos keraminės glazūros yra intensyvios ir sodrios juodos spalvos. Todėl galima daryti išvadą, kad CuO priedas labai pagerino nanoferitų pigmentų juodąjį atspalvį.

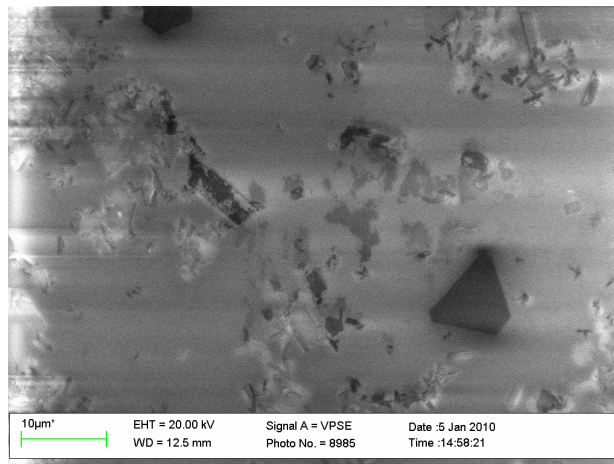


96 pav. Juodųjų glazūrų su CoFe_2O_4 (viršuje kairėje), su $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (viršuje dešinėje), su NiFe_2O_4 (viduryje kairėje), su ZnFe_2O_4 (viduryje dešinėje) ir su YFeO_3 (apačioje) paviršiaus optinio mikroskopo nuotraukos.

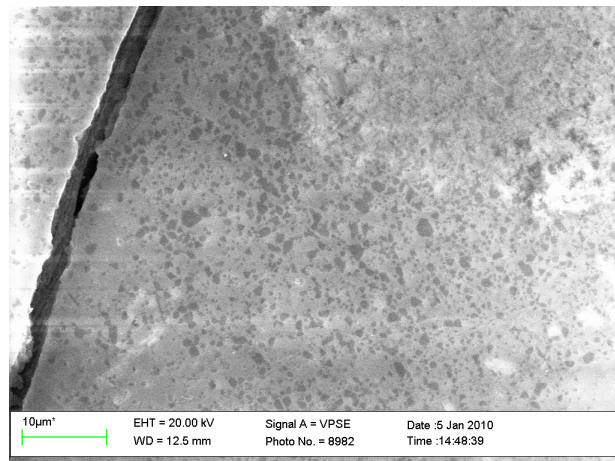
Susintetintų naujų juodųjų glazūrų paviršius buvo fotografuojamas optiniu mikroskopu. Nuotraukos yra pateiktos 96 pav.

Šios optinio mikroskopo nuotraukos leidžia teigti, kad skirtingi feratai tik labai nežymiai įtakoja glazūrų paviršių. Nors glazūrose, gautose iš NiFe_2O_4 ir CoFe_2O_4 pigmentų, matomos tam tikros kristalų sankaupos, tačiau paviršius, kaip ir kitų glazūrų, yra pakankamai lygus.

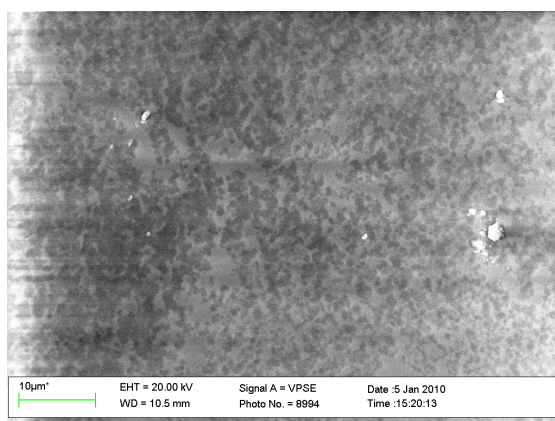
Naujų juodųjų glazūrų SEM nuotraukos (97-101 pav.) patvirtino šias išvadas.



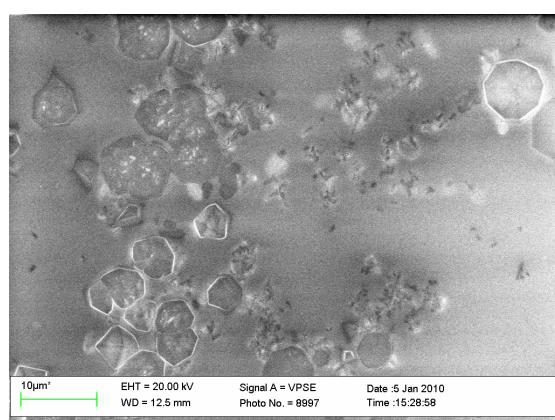
97 pav. Glazūros su CoFe_2O_4 ir CuO paviršiaus SEM nuotrauka.



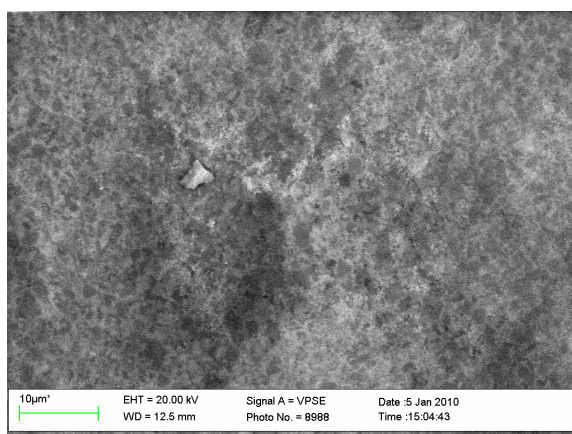
98 pav. Glazūros su NiFe_2O_4 ir CuO paviršiaus SEM nuotrauka.



99 pav. Glazūros su $Y_3Fe_5O_{12}$ ir CuO paviršiaus SEM nuotrauka.

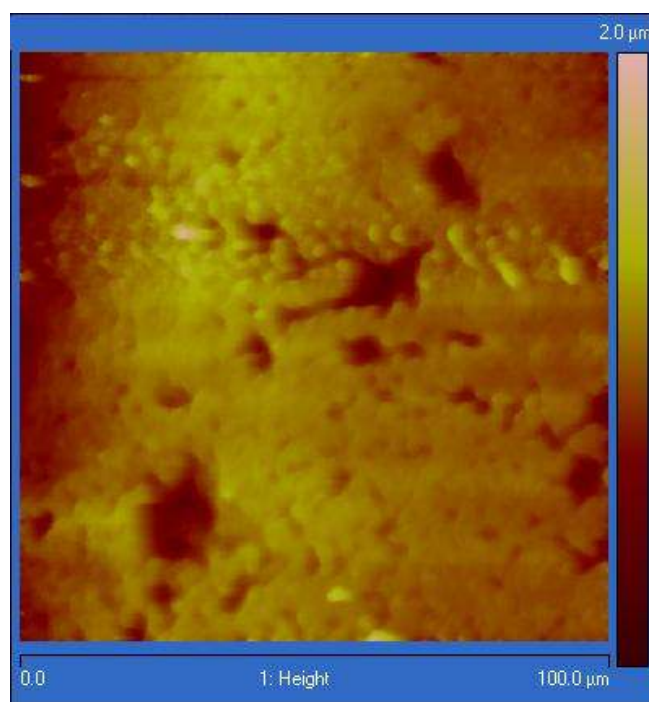


100 pav. Glazūros su $YFeO_3$ ir CuO paviršiaus SEM nuotrauka.

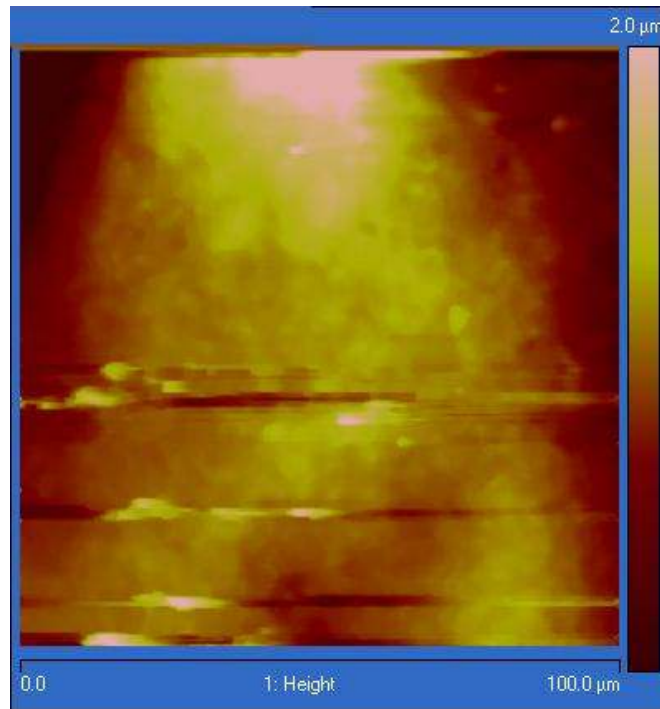


101 pav. Glazūros su $ZnFe_2O_4$ ir CuO paviršiaus SEM nuotrauka.

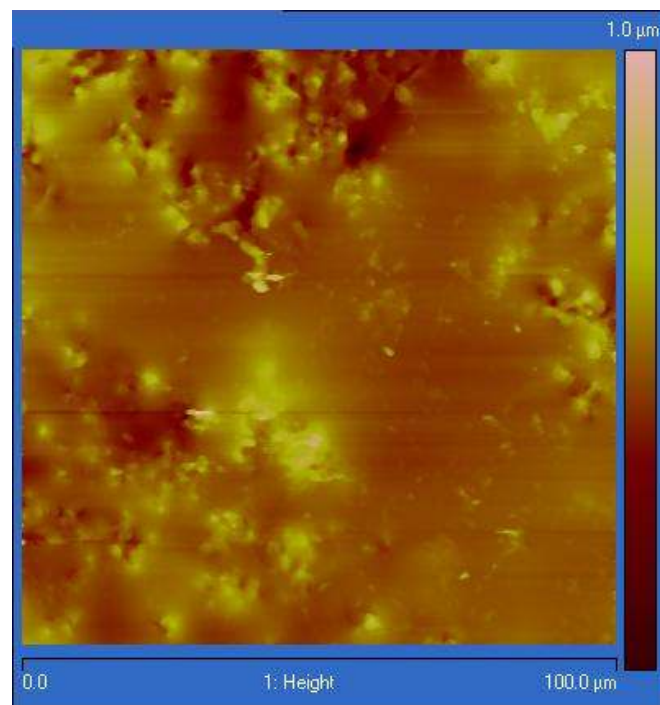
Naujų juodųjų glazūrų paviršiai buvo ištirti AJM metodu. Kai kurių glazūrų (su pigmentais $Y_3Fe_5O_{12}$, $NiFe_2O_4$ ir $ZnFe_2O_4$) AJM nuotraukos pateiktos 102-104 pav. 102 pav. yra pavaizduota glazūros, kurios sudėtyje yra itrio geležies granatas, AJM nuotrauka. Pateiktoje nuotraukoje yra matoma, kad glazūroje nėra išsikristalizavusių didelių kristalų, paviršius yra homogeniškas ir pakankamai lygus. Tiesa, šios glazūros paviršiuje degimo metu yra susiformavęs nedidelis kiekis porų (akučių). Kaitinant pigmentą, kurio sudėtyje buvo nikelio geležies špinelis, susidarė analogiškas, tik be akučių, juodosios glazūros paviršius (103 pav.). Paviršiuje nėra nei įtrūkimų, nei paviršiaus iškilimų. Glazūros su cinko geležies špineliu AJM nuotrauka pavaizduota 104 pav. Matome, kad susidarė labai kokybiškas, stikliškas glazūros paviršius. Analogiški AJM rezultatai gauti tiriant glazūras, kurių sudėtyje buvo perovskitinis itrio geležies feratas ar kobalto geležies špinelis.



102 pav. Glazūros su $Y_3Fe_5O_{12}$ ir CuO paviršiaus AJM nuotrauka.



103 pav. Glazūros su NiFe₂O₄ ir CuO paviršiaus AJM nuotrauka.



104 pav. Glazūros su ZnFe₂O₄ ir CuO paviršiaus AJM nuotrauka.

Apibendrinant šios dalies rezultatus galima teigti, kad zolių-gelių metodu susintetinti mišrūs metalų nanoferatai YFeO_3 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 ir ZnFe_2O_4 , kartu su CuO , pirmą kartą sėkmingai panaudoti juodaisiais keraminiais pigmentais naujoms, kokybiškoms juodosioms glazūroms gauti.

IŠVADOS

1. IR spektroskopiniai tyrimai parodė, kad medžio anglyje yra karbonato ir fosfato jonų. Todėl buvo sudaryti modeliniai juodieji pigmentai iš C suodžių ir K_2CO_3 , $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$ bei $Mg_3(PO_4)_2$. Nustatyta, kad C suodžių su K_2CO_3 , $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$ ir $Mg_3(PO_4)_2$ įvairios sudėties mišinių IR spektruose OH^- , PO_4^{3-} ir CO_3^{2-} grupėms charakteringųjų smailių intensyvumas mažėja didėjant juose anglies suodžių kiekiui.
2. Parodyta, kad juodųjų aliejinių dažų spalvinis juodasis tonas yra kokybiškiausias, kai su linų aliejumi buvo maišomi anglies suodžiai, pagaminti tokiu moliniu santykiu C : neorganinė druska = 1: 0,01. Juodųjų aliejinių dažų kokybė priklauso ir nuo naudojamų karbonatų bei fosfatų mišinio sudėties.
3. Pirmą kartą juodiesiems pigmentams gaminti panaudoti sintetiniai valyti ir nevalyti grafitizuoti suodžiai, kuriems SEM metodu buvo nustatyta viendimensinė nanostruktūrinta paviršiaus morfologija. Nustatyta, kad valyti grafitizuoti suodžiai yra tinkamiausi kokybiškiems juodiesiems aliejiniams dažams gaminti.
4. Susintetintų naujų juodųjų aliejinių dažų hidrofobiškumas labai priklauso nuo nanostruktūrintos anglies buvimo dažuose. Taigi, nanostruktūrinta anglis nulemia aliejinių dažų hidrofobines savybes. Juodųjų aliejinių dažų, gautų iš grafitizuotų suodžių ir $CaCO_3$, paviršių kontaktinis kampas kinta lėčiausiai. Fosfatiniai juodųjų aliejinių dažų paviršiai išlieka hidrofiliškesni.
5. Vandeningu zolių-gelių metodu susintetinti įvairūs metalų vienfaziai nanoferatai $YFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, kurie pirmą kartą panaudoti juodaisiais keraminiais pigmentais. SEM tyrimai parodė, kad itrio perovskitinio ferato paviršius yra sudarytas iš 200-1000 nm dydžio kristalitų. Pastebėta itrio geležies granato kristalitų intensyvesnė aglomeracija. Špinelių

atveju dalelių dydis nežymiai priklauso nuo pereinamojo metalo prigimties ($\text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4$).

6. Nauji juodieji keraminiai pigmentai buvo gauti zolių-gelių metodu susintetintus metalų nanoferatus YFeO_3 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 ir ZnFe_2O_4 maišant su Pb_3O_4 , SiO_2 ir CuO . Įrodyta, kad skirtingų juodųjų pigmentų paviršiaus morfologija labiau priklauso ne nuo zolių-gelių metodu susintetintų YFeO_3 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 ir ZnFe_2O_4 , o nuo kitų sudedamųjų dalių, t.y. Pb_3O_4 , SiO_2 ir CuO .

7. Gauti juodieji keraminiai pigmentai buvo panaudoti naujoms juodosioms glazūroms sintetinti. Nustatyta, jog $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje gautų glazūrų paviršius yra pakankamai tolygus ir blizgus. $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje gautų glazūrų paviršiuje jau pastebimos atsirandančių kristalinių fazės, o $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje pigmentai jau sukepa su keramika. Taigi galima teigti, kad zolių-gelių metodu susintetinti metalų nanoferatai YFeO_3 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 ir ZnFe_2O_4 pirmą kartą sėkmingai panaudoti juodaisiais keraminiais pigmentais naujoms, kokybiškoms juodosioms glazūroms gauti.

**AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO
DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS**

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose

1. A. Gatelytė, D. Jasaitis, A. Beganskienė, A. Kareiva. Sol-gel synthesis and characterization of selected transition metal nano-ferrites. *Medžiagotyra*, 17 (2011) 302-307.
2. A. Gatelytė, J. Senvaitienė, D. Jasaitis, A. Beganskienė, A. Kareiva. SEM characterization of sol-gel derived precursors, novel black pigments and glazes. *Chemija*, 22 (2011) 19-24.
3. A. Gatelyte, D. Jasaitis, A. Beganskiene, A. Kareiva. Sol-gel derived ferrites: synthesis and characterization. *Advanced Materials Research*, 222 (2011) 235-238.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės

1. A. Gatelyte, D. Jasaitis, A. Beganskiene, A. Kareiva. Sol-gel preparation and characterization of nanosized iron-containing oxide ceramic. 11th International Conference-School, Palanga, Lithuania, August 27-31, (2009) 71.
2. A. Gatelyte, D. Jasaitis, A. Beganskiene, A. Kareiva. Sol-gel preparation and characterization of nanosized iron-containing oxide ceramic pigments. 9th National Lithuanian Conference „Chemistry 2009“, Vilnius, Lithuania, October 16, (2009) 20.
3. A. Gatelyte, D. Jasaitis, A. Beganskiene, A. Kareiva. Sol-gel preparation of nanosized iron-containing oxides as potential candidates for ceramic pigments. Conference ”Chemistry and Technology of Inorganic Compounds”. Kaunas, Lithuania, April, (2010) 20-22.

4. A. Gatelyte, D. Jasaitis, A. Beganskiene, A. Kareiva. Sol-gel derived ferrites: synthesis, characterization and application. 9th International Conference on Global Research and Education “Inter-Academia 2010”, Riga, Latvia, August 9-12, (2010) 148-149.

5. A. Gatelyte, D. Jasaitis, A. Beganskiene, A. Kareiva. Nanosized iron-containing oxide ceramics prepared by sol-gel method. 9th International Conference “Solid State Chemistry”, Prague, Czech Republic, September 10-15, (2010) 110.

PADĖKOS

Labai norėčiau padėkoti savo disertacinio darbo vadovams prof. habil. dr. Aivarui Kareivai ir prof. dr. Aldonai Beganskienei už suteiktas žinias, visokeriopą pagalbą ir didelę kantrybę.

Dėkoju P. Gudyno restauravimo centro darbuotojams už suteiktą literatūrą, konsultacijas, mėginius bei keramikos plokšteles.

Nuoširdžiai dėkoju prof. habil. dr. Jurgiui Barkauskui už suteiktas pradines medžiagas bei dr. Editai Garškaitei, kad padėjo ištirti mano pavyzdžius.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. J. R. Barnetta, S. Millerb, E. Pearceb. *Optics & Laser Techn.*, 38, 445–453, (2006)
1. http://www.ldm.lt/Dailininko_dirbtuve/html/juopig.html (2011.01.17).
2. J. Calbo, S. Sorli, M. Llusar, M.A. Tena, G. Monro's. *J. British Ceram. Trans.*, 103, 3-9, (2004)
3. DCMA. Classification and chemical description of the mixed metal oxide inorganic coloured pigments, metal oxides and ceramics colors subcommittee. 2nd ed. Washington, DC: Dry Color Manufacturer's Assn, (1982)
4. Y. Marinova, J. M. Hohemberger, E. Cordoncillo, P. Escribano, J. B. Carda. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 213-220, (2003)
5. G. Costa, V.P. Della, M.J. Ribeiro, A.P.N. Oliveira, G. Monro's, J.A. Labrincha. *Dyes and Pigm.*, 77, 137-144, (2008)
6. R. A. Eppler, D. R. Eppler. *J. Am. Ceram. Soc.*, Hong Kong, 23, 2097-2104, (2003)
7. F. Bondiolini, A. M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini. *J. Ceram. Eng. Sci. and Proc.*, 18, 45–59, (1997)
8. E. Azevedo, M. Cortes, S. Cava, C. Paskocimas, E. Longo. *Qualicer, Spain*, 73-75, (2002)
9. H. Weber. Black Fe–Cr Oxide Pigment Composition. US Patent 3561989, (1971)
10. R. Eppler. CoO Free Black Spinel Ceramic Pigments Containing NiO, Fe₂O₃ and Cr₂O₃. US Patent 4205996, (1980)
11. A. Escardino, S. Mestre, A. Barba, V. Beltran, A. Blasco. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 29–32, (2000)
12. E. Ozel, S. Turan. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 2097–2104, (2003)
13. H. Marsh, E. A. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso. Introduction to carbon technologies. Alicante: Universidad de Alicante, (1997).
14. I. L. Spain In: P.L. Walker, P.A. Thrower, editors. Chemistry and physics of carbon, New York: Marcel Dekker, vol. 16, (1994).

15. Technical bulletin pigments, pigment blacks for plastics. Technical Report, No. 69, Degussa, Frankfurt, Germany, (1990).
16. M. Uchida, Y. Aoyama, M. Tanabe, N. Yanagihara, N. Eda, A. Ohta. *J. Electrochem. Soc.*, 142, 2572–2576, (1995)
17. C. A. Frysz, X. Shui, D. D. L. Chung. *J. Power Source*, 58, 41–54, (1996)
18. C. A. Frysz, X. Shui, D. D. L. Chung. *J. Power Source*, 58, 55–56, (1996)
19. W. Lu, D. D. L. Chung. *Carbon*, 40, 447–449, (2002)
20. D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Summchen, C. Roy. *Carbon* 39, 1147–1158, (2001)
21. Q. G. Fan, S. C. Ugbohue, A. R. Wilson, Y. S. Dar, Y. Q. Yang. *AATCC Review*, 3, 25, (2003)
22. L. Dapeng, S. Gang. *Dyes and Pigm.*, 72, 144-149, (2007)
23. B. Burzaccini. *Ceram. Bull.*, 70, 394, (1991)
24. L. M. Sheppard. *Ceram. Bull.*, 68, 68, (1989)
25. J. Henderson. *The Science and Archaeology of Materials*. London, N.Y., Routledge, (2000).
26. A. L. Fernandes, L. de Pablo. *J. Pigm. Res. Techn.*, 31, 6, (2002)
27. A. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, M. L. Simpson. *J. Appl. Phys.* 97, 041301, (2005)
28. S. S. Shinde, S. P. Patil, R. S. Gaikwad, R. S. Mane, B. N. Pawar, K. Y. Rajpure. *J. All. Compd.* 503, 416, (2010)
29. T. T. Tan, H. S. Sim, S. P. Lau, H. Y. Yang, M. Tanemura, J. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.* 88, 103105, (2006)
30. U. B. Suryavanshi, C. H. Bhosale. *J. All. Compd.* 476, 697, (2009)
31. M. Tanemura, J. Tanaka, K. Itoh, Y. Fujimoto, Y. Agawa, L. Miao, S. Tanemura. *Appl. Phys. Lett.* 86, 113107, (2005)
32. M. Tanemura, M. Kitazawa, J. Tanaka, T. Okita, R. Ohta, L. Miao, S. Tanemura. *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, 2004, (2006)
33. J. Song, M. Sun, Q. Chen, J. Wang, G. Zhang, Z. Xue. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 5, (2004)
34. N. S. Xu, Y. Chen, S. Z. Deng. J. Chen, X. C. Ma, E. G. Wang. *J. Phys.*

- D: Appl. Phys. 31, 1597, (2001)
35. G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin. *Nature*, 393, 347, (1998)
36. S. Wong, J. D. Harper, P. T. Lansbury, C. M. Lieber. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 603, (1998)
37. J. Kong, R. N. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. *Science*, 287, 6226, (2000)
38. D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, F. Zerbetto, M. Prato. *Acc. Chem. Res.* 38, 871, (2005)
39. D. B. Mahadik, S. S. Shinde, C. H. Bhosale, K. Y. Rajpure. *J. All. Compo.*, 509, 1418-1423, (2011)
40. C. L. Bianchi, S. Biella, A. Gervasini, M. Rossi. *Catal Lett.* 85, 91–6, (2003)
41. E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke. *J. Appl Catal A.* 173, 259–71, (1998)
42. H. Yu, E. M. Kennedy, U. M. Azhar, B. Z. Dlugogorski. *J. Appl Catal B: Environ.* 44, 253–61, (2003)
43. Cook, C. Komodromos, D. F. Quinn, S. Ragan. In: Burchell TD, editor. *Carbon materials for advanced technologies*. UK: Pergamon, (1999)
44. Jr. V. Strelko, D. J. Malik, M. Streat. *Carbon*, 40, 95–104, (2002)
45. D. J. Malik, M. Venturi, K. Hellgardt, M. Streat, G. Warwick, N. Hoenich. *J. Artif. Org.* 25, 704, (2002)
46. J. Danish, D. J. Malik, A. W. Trochimczuk, A. Jyo, W. Tylus. *Carbon* 46, 310–319, (2008)
47. <http://www.fmf.lt/ft/studiju-programos/taikomoji-fizika/S-16901/straipsnis?name=S-16901&l=5&p=1> (2011-09-20)
48. <http://www.wisegeek.com/what-are-the-allotropes-of-carbon.htm> (2011-06-13)
49. http://en.wikipedia.org/wiki/Amorphous_carbon (2011-06-14)
50. J. Bagdziavičienė, L. Kruopaitė. *Pigmentai ir dažikliai restauruojant kultūros vertybes. „Savastis“*, Vilnius, (2005)
51. C. S. G. Cousins. *Phys. Rev. B* 67, (2) 024107, (2003)

52. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*. New York, London: John Wiley & Sons (1963)
53. [IUPAC](#), *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997)
54. L. Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas, T. Anthony, W. Banholzer. *Phys. Rev. Lett.*, 70, 3764, (1993)
55. J. Walker. *Progress Phys.* 42, 1605–1659, (1979)
56. P. John. *Diamond Related Mater.*, 11, 861, (2002)
57. T. Gray. *J. Popular Science*, 70, (2009)
58. A. J. Neves, M. H. Nazaré. *Properties, Growth and Application of Diamond*, London, United Kingdom 142–147, (2001)
59. A. T. Collins. *J. Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 342, 233–244, (1993)
60. A. T. Collins. *Diamond Related Mater.*, 7, 333–338, (1998)
61. A. M. Zaitsev. *Phys Rev.*, B. 61, 12909, (2000)
62. J. E. Shigley. *J. Gems & Gemology.*, 38 (4), 301–309, (2002)
63. Sir H. W. Kroto, D. R. M. Walton. *Encyclopedia Britannica on-line*. Fullerene, (2011-06-18)
64. R. Saito, M. Fujita, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.* 60, 2204, (1992)
65. S. Cosnier, M. Holzinger. *J. Electrochim. Acta.* 53, 3948–3954, (2008)
66. P. Holister, T. E. Harper, C. R. Vas. *Nanotubes White Paper CMP Científica*, (2003)
67. http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube (2011-06-18)
68. R. Turcu, A. Darabont, A. Nan, N. Aldea, D. Macovei, D. Bica, L. Vekas, O. Pana, M. L. Soran, A. A. Koos, L.P. Biro. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 8, 643, (2006)
69. X. Cui, C. M. Li, J. Zang, Q. Zhou, Y. Gan, H. Bao, J. Guo, V. S. Lee, S. M. Moochhala. *J. Phys. Chem. C* 111, 2025, (2007)
70. Zu-Po Yang, L. Ci, J. A. Bur, Shawn-Yu Lin, P. M. Ajayan. *Nano Lett.* 8 (2), 446–451, (2008)
71. [K. Mizuno](#), J. Ishii, H. Kishida, Y. Hayamizu, S. Yasuda, Don N. Futaba,

- M. Yumura, K. Hata. J. PNAS. 106 (15), 6044-6047, (2009)
72. K. Hata, Don N. Futaba, [K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima](#). Science. 306 (5700), 1362–1364, (2004)
73. E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai. Nano Lett. 6 (1), 96–100, (2005)
74. S. Sinha, S. Barjami, G. Iannacchione, A. Schwab, G. Muench. Nanoparticle, Res. 7 (6), 651–657, (2005)
75. E. Thostenson, C. Li, T. Chou. J. Compos. Sci. Technol. 65 (3–4), 491–516, (2005)
76. M. Trojanowicz. J. Trac, Trends Anal. Chem. 25, 480–489, (2006)
77. S.H. Kwon, J.H. Park. J. Sep. Sci. 29, 945–952, (2006)
78. A. Fonverne, F. Ricoul, C. Demesmay, C. Delattre, A. Fournier, J. Dijon, F. Vinet. Sensors and Actuators B. 129, 510–517, (2008)
79. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology (3rd Edition), V.13 (374-397) & V. 19 (110-175), Wiley & Sons, New York, (1981)
80. Color Index (3rd Edition), American Association of Textile Chemists and Colorists, London, (1971)
81. <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/polymers/10E.pdf> (2011-06-28)
82. J. B. Donnet, R. P. Bansal, M. J. Wang. Carbon Black, Marcel Dekker, Inc., New York, (1993)
83. K. B. Lee, A. A. Simpkin. Production of Carbon Black, U.S. Patent No: 4645657, (1987)
84. R. Sant. Carbon Blacks and Compositions Incorporating the Carbon Blacks, U.S. Patent No: 5877251, (1999)
85. B.E. Mackay, B.J. Yates, M.A. Wilkinson, Carbon Blacks, U.S. Patent No. 5456750, (1995)
86. M. Mito, K. Nakai, Carbon Black for Blending in Rubber, U.S. Patent No: 4784695, (1988)
87. M. Soeda, K. Watanabe, Carbon Black Having a High Specific Surface Area, U.S. Patent No: 5212226, (1993)
88. I. Williams, Process and Apparatus for Making Carbon Black, U.S.

- Patent No: 2625466, (1953)
89. N. K. V. Nadimpalli, V. S. Buddhiraju, V. Runkana. *J. Adv. Powder Techn.* 22, 141–149, (2011)
 90. C. A. Frysz, D. D. L Chung. *Carbon*;35:1111 (1997)
 91. L. R. Radovic, F. Rodriguez-Reinoso. In: Thrower P, editor, *Chemistry and physics of carbon*, Vol. 25, New York: Marcel Dekker, 243, (1997)
 92. P. Albers, K. Deller, B. M. Despeyroux, G. Prescher, A. Schäfer, K. Seibold. *J Catal*;150:368, (1994)
 93. J. B. Donnet, A. Voet. In: *Carbon black*, New York: Marcel Dekker, 152–3, (1976)
 94. A. Karl. In: *Technical bulletin: pigments, properties of pigment blacks and methods of their characterisation*, Vol 14, Frankfurt: Degussa-Hüls AG, 19, (2000)
 95. E. Papirer, J. Dentzer, S. Li, J. B. Donnet. *Carbon*;29:69, (1991)
 96. K. Kamegawa, K. Nishikubo, H. Yoshida. *Carbon*;36:433, (1998)
 97. J. B. Donnet, A. Voet. *Carbon black*, New York: Marcel Dekker, (1976)
 98. J. B. Donnet, R. C. Bansal, M-J. Wang. *Carbon black*, New York: Marcel Dekker, (1993)
 99. L. E. C. De Torre, E. J. Bottani, A. Martinez-Alonso, A. Cuesta, A. B. Garcia, J. M. D. Tascon. *Carbon*, 36, 277, (1998)
 100. O. Vohler, F. von Sturm, E. Wege, H. von Kienle, M. Voll, P. Kleinschmit. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Vol. A5, Weinheim: VCH, 152, (1986)
 101. I. Sutherland, E. Sheng, R. H. Bradley, P. K. Freakley. *J Mater Sci*, 31, 5651, (1996)
 102. K. Horita, Y. Nishibori, T. Ohshima. *Carbon*, 34, 217, (1996)
 103. H. P. Boehm, M. Voll. *Carbon*, 8, 227, (1970)
 104. R. C. Bansal, J. B. Donnet. *Carbon black science and technology*, 2 edition New York: Marcel Dekker, 175, (1993)
 105. P. E. Fanning, M. A. Vannice. *J. Carbon*, 31, 721, (1993)
 106. A. Proctor, P. M. A. Sherwood. *J. Carbon*, 21, 53, (1983)

107. C. Kozlowsky, P. M. A. Sherwood. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 80, 2099, (1984)
108. A. Proctor, P. M. A. Sherwood. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 27, 39, (1982)
109. R. C. Sosa, R. F. Parton, P. E. Neys, O. Lardinois, P. A. Jacobs, P. G. Rouxhet. *J Mol Catal. A: Chem.*, 110, 141, (1996)
110. T. Takada, M. Nakahara, H. Kumagai, Y. Sanada. *Carbon*, 34, 1087, (1996)
111. S. D. Gardner, G. He, Jr. CU. Pittman. *Carbon*, 34, 1221, (1996)
112. P. Albers, A. Karl, J. Mathias, D.K. Ross, S. F. Parker. *Carbon*, 39, 1663–1676, (2001)
113. H. Endo. Toshiba, EP 0 039 773, (1980)
114. N. Nagai. Toda, EP-A 150 580, (1983)
115. K. Aoki. Dowa Mining, DE 35 27 478, (1984)
116. G. Buxbaum, G. Pfaff. *Industrial Inorganic Pigments*, 3 edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, (2005)
117. M. Uda, K. Akiyoshi, M. Nakamura, *J. Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, 150, 601-604, (1999)
118. S. Markoulaki, V. Niniou-Kindeli, *AD (Archaeological Bulletin) 37* (1982), Ministry of Culture, Athens, 7–118, (1990)
119. P. Maravelaki-Kalaitzaki, N. Kallithrakas-Kontos, *Analytica Chimica Acta*, 497, 209-225, (2003)
120. R. Piovesan, R. Siddall, C. Mazzoli, L. Nodari, *J. Archaeological Science*, 38, 2633-2643, (2011)
121. M.A.S. Cameron, R.E. Jones, S.E. Philippakis, *Annual of the British School of Archaeology* 72, 121–184, (1977)
122. A. Brysbaert, *Technology and social agency in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster*, PhD thesis, Department of Archaeology, University of Glasgow, Scotland, (2004)
123. A. Brysbaert, K. Melessanaki, D. Anglos, *J. Archaeol. Sci.*, 33, 1095-1104, (2006)

124. H.-G. Wiedemann, E. Arpagaus, D. Müller, C. Marcolli, S. Weigel, A. Reller, *Thermochimica Acta*, 382, 239-247, (2002)
125. D. A. Proulx, *Nasca ceramic iconography*, University of Iowa Press, Iowa City, (2006)
126. H. Silverman, D. A. Proulx, *The Nasca*, Blackwell Publishing, (2002)
127. F. P. Romano, L. Pappalardo, N. Masini, G. Pappalardo, F. Rizzo, *J. Microchem.*, (2011)
128. R. D. Harley, *Pigments: c. 1600–1835, a Study in English Documentary Sources*, Archetype Publications Ltd, London, (1982)
129. N. Civici, *J. Cultural Heritage*, 7, 339-343, (2006)
130. D. Bomford, J. Kirby, J. Leighton, A. Roy, *Art in the Making: Impressionism*, National Gallery London Publications, Yale university Press, London, (1991)
131. A. Callen, *The Art of Impressionism: painting technique & the making of Modernity*, Yale University Press, London, (2000)
132. M. Favaro, S. Bianchin, P. A. Vigato, M. Vervat, *J. Cultural Heritage*, 11, 265-278, (2010)
133. R. Munoz, R. Fornos, Y. Bellmunt, H. Beltran, A. Barrio, E. Cordoncillo, *Environmental Problem of Chromium-Containing Ceramic Pigments: Optimisation of their Synthesis*. Qualicer, Spain, 159–174, (2002)
134. J. F. Papp, *Chromite*. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68, 1037–1040 (1989)
135. A. B. Corradi, C. Leonelli, T. Manfredini, P. Pozzi, M. Romagnoli, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 72, 63–69 (1993)
136. D. Levy, G. Artioli, *Mat. Sci. For.*, 278-281, 390–395 (1998)
137. A. Spinelli, A. P. Novaes de Oliveira, *Synthesis of Heteromorphic Iron Oxide Red Pigment for Ceramic Application*. Qualicer, Spain, 245-248 (2002)
138. A. Mottana, R. Crespi, G. Liborio, *Simon & Schuster's Guide to Rock and Minerals*. Simon & Schuster, (1977)
139. X.Y. Wang, G. Yang, Z. Zhang, L. Yan, J. Meng, *J. Dyes and Pigments*, 74, 269-272, (2007)
140. T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, M. R.

- Nunes, F. M. Costa, *J. Solid State Sciences*, 5, 383–92 (2003)
141. M. A. Gabal, S. S. Ata-Allah, *J. Materials Chemistry and Physics*, 85, 104–12 (2004)
142. S. Marfunin, *Physics of minerals and inorganic materials*, Berlin, Heidelberg, New York: Springer; (1979)
143. A. B. P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Amsterdam: Elsevier; (1984)
144. P. M. T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, G. Baldi, *Dyes and Pigments*, 80, 226–232, (2009)
145. S. Salem, S. H. Jazayeri, F. Bondioli, A. Allahverdi, M. Shirvani, *Thermochim. Acta*, 521, 191–196, (2011)
146. J. J. Reinoso, F. Rubio-Marcos, E. Solera, M. A. Bengochea, J. F. Fernandez, *Ceram. Int.*, 36, 1845–1850, (2010)
147. J. S. Reed, *Introduction to Principles of Ceramic Processing*, 2 ed., John Wiley & Sons, New York, USA, (1995)
148. M. Ahmed, D. A. Earl, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 81,(3), 47–51, (2002)
149. L. Froberg, T. Kronberg, L. Hupa, M. Hupa, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 1671–1675, (2007)
150. C. Siligardi, M. C. D'Arrigo, C. Leonelli, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 79, (8), 89–93, (2000)
151. T. Lakatos, L. G. Johansson, B. Simmingskold, *J. Glass Technol.*, 13, (3), 88–95, (1972)
152. J. E. Funk, *Ceram. Bull.*, 62, (6), 632–635, (1982)
153. A. Salem, S. H. Jazayeri, E. Rastelli, G. Timellini, *J. Mater. Process. Technol.*, 209, 1240–1246, (2009)
154. A. R. Boccaccini, B. Hamann, *J. Mater. Sci.*, 34, 5419–5436, (1999)
155. M. Paganelli, D. Sighinolfi, *Understanding the behavior of glazes with the automatic heating microscope*, *cfi/Ber. DKG*, 85, (5), E63–E67, (2008)
156. A. R. Boccaccini, P. A. Trusty, *Mater. Characterization*, 41, 109–121, (1998)
157. P. M. T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, G. Baldi,

- Dyes Pigm. 80, 226–232, (2009)
158. J. K. Burdett, G. L. Price, S. L. Price, J. Am. Chem. Soc., 104, 92–95, (1982)
159. W. Li, J. Li, J. Guo, J. Eur. Ceram. Soc., 23, 2289–2295, (2003)
160. H. Scholze, Der Einfluss von Viskosität und Oberflächenspannung auf erhitzungsmikroskopische Messungen an Gläsern, Ber. DKG 39, 63–68, (1962)
161. M. Engels, S. Link, J. InterCeram., 55, (3), 152–156, (2006)
162. H. B. Poyraz, N. Erginel, N. Ay, J. Eur. Ceram. Soc., 26, 741–746, (2006)
163. P. Riello, P. Canton, N. Comelato, S. Polizzi, M. Verità, G. Fagherazzi, J. Non-Cryst. Solids, 288, 127–139, (2001)
164. R. A. Eppler, J. Am. Ceram. Soc., 54, (2), 116–120, (1971)
165. B. E. Yekta, P. Alizadeh, L. Rezazadeh, J. Eur. Ceram. Soc., 26, 3809–3812, (2006)
166. C. Zanelli, G. Baldi, M. Dondi, G. Ercolani, G. Guarini, M. Raimondo, Ceram. Int., 34, 455–465, (2008)
167. F. G. Melchiades, B. T. Rego, S. M. Higa, H. J. Alves, A. O. Boschi, J. Eur. Ceram. Soc., 30, 2443–2449, (2010)
168. P. Panya, O. Arquero, G. V. Franks, E. J. Wanless, J. Colloid Interf. Sci., 279, 23–35, (2004)
169. F. G. Melchiades, B. T. Rego, S. M. Higa, H. J. Alves, A. O. Boschi, J. Eur. Ceram. Soc., 30, 2443–2449, (2010)
170. M. Llusar, C. Rodrigues, J. Labrincha, M. Flores, G. Monro's, J. Eur. Ceram. Soc., 22, 639–652, (2002)
171. M. Llusar, G. Monro's, C. M. Rodrigues, J. A. Labrincha, Ceram. Int., 31, 181–188, (2005)
172. L. Barbieri, C. Leonelli, T. Manfredini, Ceram. Eng. Sci. Proc., 17, (1), 11–22, (1996)
173. B. E. Yekta, P. Alizadeh, L. Rezazadeh, J. Eur. Ceram. Soc., 27, 2311–2315, (2007)

174. J. Barkauskas, V. Samanaviciute, D. Uzdaviniene, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 66, 371–378, (2001).
175. M. R. Derrick, D. Stulik, J. M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute, 236, (1999).
176. P. Vaqueiro, M. A. Lopez-Quintela, *Chem. Mater.*, 9, 2836 – 2841, (1997)
177. P. Vaqueiro, M. A. Lopez-Quintela, *J. Mater. Chem.*, 8, 161 – 163, (1998)