



**UNIVERSITAT
JAUME·I**

Programa de Doctorado en Ciencias

Escuela de Doctorado de la Universitat Jaume I

**SÍNTESIS DE PIGMENTOS CERÁMICOS ROJOS CON COMPOSICIÓN
YAIO₃ DOPADOS CON CROMO**

**Memoria presentada por Eva Miguel Hervás para optar al grado
de doctora por la Universitat Jaume I**

Eva Miguel Hervás

Juan Bautista Carda Castellò

Isaac Nebot Díaz

Castelló de la Plana, enero de 2024.

LICENCIA CREATIVE COMMONS



Licencia CC Reconocimiento - Compartir igual (BY-SA).

No se ha recibido financiación durante el transcurso de la presente tesis.

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis Juan Bautista Carda Castellò y a Isaac Nebot Díaz, por su gran dedicación y esfuerzo a lo largo de todo el trabajo y por su apoyo incondicional.

Asimismo, al Departamento de Química Inorgánica-Orgánica de la Universidad Jaume I, en especial a Diego, Abde, Samuel, Emerson, Esther, Teodora, por toda la ayuda proporcionada.

A la escuela de cerámica de Alcora ESCAL, en general a todo el personal del centro.

A los Servicios Centrales de Instrumentación Científica de la Universitat Jaume I, por los ensayos instrumentales realizados. A José Javier, por su dedicación durante los ensayos.

A mi familia, por su paciencia durante todos estos años. A mi pareja, por su apoyo y comprensión.

Y a todas aquellas personas que han ayudado al desarrollo de este trabajo y a hacerlo posible.

RESUMEN

En la actualidad existe un gran interés en la obtención de vidriados cerámicos de tonalidad roja estables en los sistemas productivos, dadas las exigencias cada vez mayores en la producción de gres porcelánico y la imposibilidad de estabilidad de la tonalidad en ciclos de altas temperaturas, sumado a la toxicidad ligada a ciertos pigmentos como es el caso del sulfoseleniuro de cadmio. Una alternativa consiste en pigmentos con fórmula general $YAlO_3$ de estructura perovskita que presentan elevada resistencia química y térmica. Se ha estudiado la obtención de disoluciones sólidas de pigmentos cerámicos de coloración roja con estructura perovskita $YAlO_3$ dopados con cromo sintetizados mediante vía tradicional y métodos alternativos por vía coprecipitación, tratados térmicamente en horno eléctrico y mediante radiación por microondas. Se ha profundizado en el estudio de la estequiometría, condiciones de calcinado e incorporación de agentes mineralizadores para favorecer la reacción de síntesis mediante el empleo de CaF_2 , una mezcla de NaF , MgF_2 y Li_2CO_3 y diferentes mineralizadores como NH_4NO_3 y NH_4Cl . Se han sintetizado pigmentos dentro de los sistemas $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$, $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ y $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ dopados con cromo en relaciones entre 0,01 y 0,10. Los pigmentos sintetizados se han caracterizado por difracción de Rayos X predominando una fase mayoritaria de estructura perovskita responsable de la coloración roja, junto a una fase minoritaria de granate, corroborando los resultados mediante Espectroscopía Raman, y por Espectroscopía de Ultravioleta-visible, dando lugar a una serie de bandas de absorción que señalan la presencia de Cr(III) en posición octaédrica y Cr(IV) en posición tanto octaédrica como tetraédrica. Micrografías del MEB ofrecen información obtenida a partir de los electrones secundarios de fases cristalinas predominantes en hábito cúbico con tamaños inferiores a $1\mu m$ hasta $10\mu m$ de pigmentos sintetizados vía tradicional y tamaños inferiores a $1\mu m$ junto a fase vítrea en pigmentos sintetizados vía coprecipitación. Se ha estudiado la viabilidad de empleo en vidriados cerámicos de monococción porosa, cuyas coordenadas cromáticas han sido determinadas mediante un Espectrofotómetro de Ultravioleta-visible basado en el sistema CIEL*a*b*.

ABSTRACT

There is currently great interest in obtaining ceramic glazes with a stable red shade in production systems, given the increasing demands in the production of porcelain stoneware and the impossibility of shade stability in high temperature cycles, in addition to the toxicity associated with certain pigments such as cadmium sulfoselenide. An alternative consists of pigments with the general formula $YAIO_3$ with perovskite structure, which have high chemical and thermal resistance. It has been studied the obtaining of solid solutions of red shade pigments with perovskite structure $YAIO_3$ doped with chromium, synthesized by traditional and alternative methods by coprecipitation, thermally treated in electric furnace and by microwave radiation. The stoichiometry, calcination conditions and incorporation of flux agents to favor the synthesis reaction have been studied in depth by using CaF_2 , a mixture of NaF , MgF_2 and Li_2CO_3 and different mineralizers such as NH_4NO_3 and NH_4Cl . Pigments have been synthesized within the systems $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$, $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ and $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ doped with chromium in ratios between 0.01 and 0.10. The synthesized pigments have been characterized by X-Ray diffraction with a predominant phase of perovskite structure responsible for the red shade, together with a minority garnet phase and by Ultraviolet-visible Spectroscopy, corroborating the results by Raman Spectroscopy, giving rise to a series of absorption bands that indicate the presence of Cr(III) in octahedral position and Cr(IV) in both octahedral and tetrahedral position. SEM micrographs provide information obtained from the secondary electrons of crystalline phases predominantly in cubic habit with sizes below $1\mu m$ up to $10\mu m$ of pigments synthesized via traditional route and sizes below $1\mu m$ together with glassy phase in pigments synthesized via coprecipitation. The feasibility of use in porous single-fired ceramic glazes has been studied, whose chromatic coordinates have been determined by means of an Ultraviolet-visible Spectrophotometer based on the CIEL*a*b* system.

RESUM

En l'actualitat existeix un gran interès en l'obtenció de vidriats ceràmics de tonalitat roja estables en els sistemes productius, donades les exigències cada vegada majors en la producció de gres porcelànic i la impossibilitat d'estabilitat de la tonalitat en cicles d'altres temperatures, sumat a la toxicitat lligada a uns certs pigments com és el cas del sulfoseleniuro de cadmi. Una alternativa consisteix en pigments amb fórmula general $YAlO_3$ d'estructura perovsqita que presenten elevada resistència química i tèrmica.

S'ha estudiat l'obtenció de dissolucions sòlides de pigments ceràmics de coloració roja amb estructura perovskita $YAlO_3$ dopats amb crom sintetitzats mitjançant via tradicional i mètodes alternatius per via coprecipitació, tractats tèrmicament en forn elèctric i mitjançant radiació per microones. S'ha aprofundit en l'estudi de l'estequiometria, condicions de calcinat i incorporació d'agents mineralizadores per a afavorir la reacció de síntesi mitjançant l'ús de CaF_2 , una mescla de NaF , MgF_2 i Li_2CO_3 i diferents mineralizadores com NH_4NO_3 i NH_4Cl . S'han sintetitzat pigments dins dels sistemes $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$, $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ i $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ dopats amb crom en relacions entre 0,01 i 0,10. Els pigments sintetitzats s'han caracteritzat per difracció de Raigs-X predominant una fase majoritària d'estructura perovsqita responsable de la coloració roja, al costat d'una fase minoritària de granada i per Espectroscòpia d'Ultraviolada-visible, corroborant els resultats mitjançant Espectroscòpia Raman i donant lloc a una sèrie de bandes d'absorció que assenyalen la presència de Cr(III) en posició octaèdrica i Cr(IV) en posició tant octaèdrica com tetraèdrica. Micrografies del MEB ofereixen informació obtinguda a partir dels electrons secundaris de fases cristal·lines predominants en hàbit cúbic amb grandàries inferiors a $1\mu m$ fins a $10\mu m$ de pigments sintetitzats via tradicional i grandàries inferiors a $1\mu m$ al costat de fase vítria en pigments sintetitzats via coprecipitació. S'ha estudiat la viabilitat d'ocupació en vidriats ceràmics de monococció porosa, les coordenades cromàtiques de la qual han sigut determinades mitjançant un Espectrofotòmetre d'Ultraviolat-visible basat en el sistema $*CIEL^*a^*b^*$.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	39
1.1. Pigmento cerámico	39
1.1.1. Definición de pigmento cerámico	39
1.1.2. Clasificación	42
1.2. El color en los pigmentos cerámicos	47
1.2.1. Concepto de color	47
1.2.2. Mecanismos que gobiernan la coloración	50
1.2.2.1. Transiciones electrónicas y color	50
1.2.2.1.1. Transiciones d-d	50
1.2.2.1.2. Transferencia de carga	51
1.2.2.1.3. Transferencia a la banda de conducción	52
1.2.2.2. Teoría del campo cristalino y Teoría del campo ligando	53
1.2.2.2.1. Desdoblamiento de orbitales en campos de diferente simetría	55
1.2.2.2.1.1. Campo octaédrico	55
1.2.2.2.1.2. Campo tetraédrico	56
1.2.3. Medición del color. Espacio CIEL*a*b*	58
1.3. Pigmentos de coloración roja	59
1.3.1. Evolución de los pigmentos rojos a lo largo de la historia	59
1.3.2. Estructuras existentes de pigmentos de coloración roja	64
1.3.3. Alternativas actuales de pigmentos de coloración roja	67
1.3.3.1. Sistema YAlO ₃	68
1.4. Estructuras cristalinas	69
1.4.1. Teorías de enlace en los compuestos de coordinación. Relación de radios	69
1.4.2. Estructura tipo perovskita	73
1.4.3. Estructura tipo granate	82

1.4.4. Estructura monoclinica YAM	85
1.5. Propiedades del ión cromóforo: Cromo	86
1.5.1. El ión cromo en estado de oxidación Cr(III)	87
1.5.2. El ión cromo en estado de oxidación Cr(IV)	92
2. OBJETIVOS	97
3. PROCESO EXPERIMENTAL	103
3.1. Metodología de vía de síntesis empleada	103
3.1.1. Síntesis por vía tradicional cerámica	103
3.1.2. Síntesis alternativas: Coprecipitación	109
3.2. Tratamientos térmicos	115
3.2.1. Síntesis de pigmentos por calcinación en horno convencional	115
3.2.2. Síntesis asistida por microondas	115
3.3. Pruebas de esmaltado	118
3.4. Caracterización de los pigmentos desarrollados	118
3.4.1. Difracción de rayos X	118
3.4.2. Microscopía Raman	119
3.4.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	119
3.4.4. Espectrofotometría Ultravioleta-visible	120
3.4.5. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*)	121
RESULTADOS	
4. VÍA DE SÍNTESIS CONVENCIONAL “RUTA CERÁMICA”	125
4.1. Mineralizador CaF₂	128
4.1.1. Estudio de estequiometría	129
4.1.1.1. Sistema Y _{1-x} Cr _x AlO ₃	131

4.1.1.1.1. Difracción de rayos X	132
4.1.1.1.2. Espectrofotometría Ultravioleta-visible	135
4.1.1.1.3. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*)	138
4.1.1.2. Sistema $YAl_{1-x}Cr_xO_3$	141
4.1.1.2.1. Difracción de rayos X	141
4.1.1.2.2. Espectrofotometría Ultravioleta-visible	143
4.1.1.2.3. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*)	145
4.1.1.3. Sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$	147
4.1.1.3.1. Espectrofotometría Ultravioleta-visible	148
4.1.1.3.2. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*)	152
4.1.1.4. Conclusiones	154
4.1.2. Estudio de condiciones de calcinación	156
4.1.2.1. Difracción de rayos X	157
4.1.2.2. Microscopía Raman	159
4.1.2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	164
4.1.2.4. Espectrofotometría Ultravioleta-visible	171
4.1.2.5. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*)	173
4.2. Mezcla de mineralizadores (NaF, MgF₂, Li₂CO₃)	175
4.2.1. Estudio de condiciones de calcinación	176
4.2.1.1. Difracción de rayos X	177
4.2.1.2. Microscopía Raman	181
4.2.1.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	184
4.2.1.4. Espectrofotometría Ultravioleta-visible	187
4.2.1.5. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*)	191
4.3. Mineralizadores amónicos	196
4.3.1. Estudio de condiciones de calcinación	196
4.3.1.1. Difracción de rayos X	197
4.3.1.2. Espectrofotometría Ultravioleta-visible	198
4.3.1.3. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE	200

L*a*b*)

4.4. Resultados comparativos	203
4.4.1. Comparativa influencia del mineralizador dentro del sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$	203
5. VÍA DE SÍNTESIS POR COPRECIPITACIÓN	211
5.1. Sin mineralizador	212
5.1.1. Estudio de condiciones de calcinación	212
5.1.1.1. Difracción de rayos X	213
5.1.1.2. Microscopía electrónica de barrido	215
5.1.1.3. Espectrofotometría Ultravioleta-visible	219
5.1.1.4. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*)	221
5.2. Mineralizador CaF_2	223
5.2.1. Estudio de condiciones de calcinación	223
5.2.1.1. Difracción de rayos X	224
5.2.1.2. Microscopía Raman	226
5.2.1.3. Microscopía electrónica de barrido	228
5.2.1.4. Espectrofotometría Ultravioleta-visible	232
5.2.1.5. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*)	234
5.3. Mezcla de mineralizadores (NaF, MgF_2, Li_2CO_3)	236
5.3.1. Estudio de condiciones de calcinación	236
5.3.1.1. Difracción de rayos X	237
5.3.1.2. Microscopía Raman	241
5.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido	243
5.3.1.4. Espectrofotometría Ultravioleta-visible	246
5.3.1.5. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*)	250
5.4. Resultados comparativos	253
5.4.1. Comparativa influencia del mineralizador dentro del	252

sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$

6. SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS	261
6.1. Vías de síntesis y tratamientos térmicos	263
6.2. Resultados	264
6.2.1. Difracción de rayos X	264
6.2.2. Microscopía electrónica de barrido	269
6.2.2.1. Coprecipitación 1185°C sin mineralizadores	269
6.2.2.2. Tradicional 1185°C con CaF_2	272
6.2.2.3. Tradicional 1185°C con mezcla de mineralizadores NaF ₂ , Mg ₂ y LiCO ₃	275
6.2.3. Espectrofotometría Ultravioleta-visible	278
6.2.3.1. Temperatura 1017°C	278
6.2.3.2. Temperatura 1185°C	280
6.2.4. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*)	283
7. CONCLUSIONES	289
8. BIBLIOGRAFÍA	301
ANEXO. Publicaciones	315

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Clasificación de pigmentos en función del color según Tchechrili y Weeeyl.	43
Figura 1.2.	Clasificación de pigmentos cerámicos de Evans	44
Figura 1.3.	Cuadro de indicación de tonos	47
Figura 1.4.	Representación figurativa de la dualidad onda-corpúsculo de la radiación electromagnética.	48
Figura 1.5.	Rango visible del espectro electromagnético.	49
Figura 1.6.	Tipos de transiciones electrónicas responsables de la coloración.	53
Figura 1.7.	Orbitales d degenerados y su orientación en el espacio.	54
Figura 1.8.	Catión metálico de transición con orbitales d, situado en un entorno con 6 ligandos dispuestos en geometría octaédrica y desdoblamiento de energía de los orbitales d en un campo octaédrico.	56
Figura 1.9.	Catión metálico de transición con orbitales d, situado en un entorno con 4 ligandos dispuestos en geometría octaédrica, o 8 ligandos en disposición cúbica y desdoblamiento de energía de los orbitales d en un campo tetraédrico.	57
Figura 1.10.	Desdoblamiento de niveles de energía de los orbitales d en entornos de diferente simetría.	58
Figura 1.11.	Representación del espacio de color CIEL*a*b*.	59
Figura 1.12.	Pinturas rupestres de la zona de Lascaux y Altamira.	60
Figura 1.13.	Ejemplo de decoración roja en Egipto sobre papiros y joyería.	61
Figura 1.14.	Ejemplo de tapiz romano y vestimenta teñida.	61
Figura 1.15.	Ejemplo de refinamiento de cochinilla y el producto obtenido.	62
Figura 1.16.	Ejemplo de sellos de Lacre coloreados con bermellón y mineral cinabrio.	62
Figura 1.17.	Ejemplo de cuenco decorado con “rojo sangre de buey” de la Dinastía Ming y piezas de vidrio coloreadas con “púrpura de Cassius”.	63
Figura 1.18.	Representación tridimensional de huecos octaédricos.	70
Figura 1.19.	Representación tridimensional de huecos tetraédricos.	71
Figura 2.20.	Mineral de perovskita natural.	73

Figura 1.21.	Estructura cristalina tipo perovskita.	74
Figura 1.22.	Estructura tipo perovskita cúbica y su representación en el espacio.	74
Figura 1.23.	Parámetros cristalográficos en sistemas ortorrómbico, monoclinico, cúbico y hexagonal.	81
Figura 1.24.	Mineral de granate natural.	82
Figura 1.25.	Estructura cristalina tipo granate.	83
Figura 1.26.	Estructura cristalina tipo monoclinia YAM según Wang, Y. et al.	86
Figura 1.27.	Mineral de rubí natural.	87
Figura 1.28.	Estructura tipo corindón Al_2O_3	87
Figura 1.29.	Diagrama Tanabe-Sugano para el ion d^3 en entorno octaédrico.	90
Figura 1.30.	Diagrama de Tanabe-Sugano para el ión Cr(III) en entorno octaédrico y las bandas de absorción (identificadas por colores) asociadas a las transiciones electrónicas en el rubí con valor $\frac{Dq}{B} = 2,8$	91
Figura 1.31.	Diagrama de los niveles de energía de Cr(III) en un entorno octaédrico distorsionado.	91
Figura 1.32.	Diagrama Tanabe-Sugano para ión d^8 en entorno octaédrico correspondiente a d^2 en entorno tetraédrico.	93
Figura 1.33.	Diagrama Tanabe-Sugano para ión d^2 en entorno octaédrico.	94
Figura 3.1.	Aspecto de mezcla de óxidos homogeneizados en molino planetario de bolas.	105
Figura 3.2.	Aspecto de mezcla de óxidos dispuestos en crisoles de alúmina previos a la calcinación y de un pigmento sintetizado tras la calcinación.	105
Figura 3.3.	Método de preparación para la síntesis de pigmentos mediante la Ruta Cerámica.	106
Figura 3.4.	Esquema: síntesis de pigmentos mediante el empleo de la Vía Coprecipitación.	112
Figura 3.5.	Sistema refrigerado de reflujo.	113
Figura 3.6.	Formación de la coprecipitación homogénea de hidróxidos en forma coloidal.	114
Figura 3.7.	Evolución del coprecipitado seco y refinado.	114
Figura 3.8.	Cápsula para radiación microondas recubierta con SiC.	117
Figura 3.9.	Ejemplo de pigmentos sintetizados por radiación microondas.	117

- Figura 4.1.** Difractograma de los pigmentos calcinados a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Leyenda Sistema: $(x=0,01)_{\text{Y}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{AlO}_3}$, $(x=0,03)_{\text{Y}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{AlO}_3}$, $(x=0,05)_{\text{Y}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{AlO}_3}$, $(x=0,10)_{\text{Y}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{AlO}_3}$. Señales: * YAlO_3 , + $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, x $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$. **134**
- Figura 4.2.** Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde YAlO_3 , rojo $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Sistema $\text{Y}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{AlO}_3$. **135**
- Figura 4.3.** Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Leyenda Sistema: $(x=0,01)_{\text{Y}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{AlO}_3}$, $(x=0,03)_{\text{Y}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{AlO}_3}$, $(x=0,05)_{\text{Y}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{AlO}_3}$, $(x=0,10)_{\text{Y}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{AlO}_3}$. **137**
- Figura 4.4.** Espectrofotometría de UV-vis de plaquetas esmaltadas con pigmentos calcinados a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Leyenda Sistema: $(x=0,01)_{\text{Y}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{AlO}_3}$, $(x=0,03)_{\text{Y}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{AlO}_3}$, $(x=0,05)_{\text{Y}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{AlO}_3}$, $(x=0,10)_{\text{Y}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{AlO}_3}$. **138**
- Figura 4.5.** Aspecto de los pigmentos $\text{Y}_{0,99}\text{AlCr}_{0,01}\text{O}_3$, $\text{Y}_{0,97}\text{AlCr}_{0,03}\text{O}_3$, $\text{Y}_{0,95}\text{AlCr}_{0,05}\text{O}_3$ y $\text{Y}_{0,90}\text{AlCr}_{0,10}\text{O}_3$. **139**
- Figura 4.6.** Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmentos $\text{Y}_{0,99}\text{AlCr}_{0,01}\text{O}_3$, $\text{Y}_{0,97}\text{AlCr}_{0,03}\text{O}_3$, $\text{Y}_{0,95}\text{AlCr}_{0,05}\text{O}_3$ y $\text{Y}_{0,90}\text{AlCr}_{0,10}\text{O}_3$. **140**
- Figura 4.7.** Difractograma de los pigmentos calcinados a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Leyenda Sistema: $(x=0,01)_{\text{YAl}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3}$, $(x=0,03)_{\text{YAl}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_3}$, $(x=0,05)_{\text{YAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3}$, $(x=0,10)_{\text{YAl}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_3}$. Señales: * YAlO_3 , + $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, x $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$. **142**
- Figura 4.8.** Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde YAlO_3 , rojo $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Sistema $\text{YAl}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_3$. **143**
- Figura 4.9.** Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Leyenda Sistema: $(x=0,01)_{\text{YAl}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3}$, $(x=0,03)_{\text{YAl}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_3}$, $(x=0,05)_{\text{YAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3}$, $(x=0,10)_{\text{YAl}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_3}$. **144**
- Figura 4.10.** Espectrofotometría de UV-vis de plaquetas esmaltadas con pigmentos calcinados a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Leyenda Sistema: $(x=0,01)_{\text{YAl}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3}$, $(x=0,03)_{\text{YAl}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_3}$, $(x=0,05)_{\text{YAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3}$, $(x=0,10)_{\text{YAl}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_3}$. **145**
- Figura 4.11.** Aspecto de los pigmentos $\text{YAl}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$, $\text{YAl}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_3$, $\text{YAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$ y $\text{YAl}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_3$. **145**

	$YAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$ y $YAl_{0,90}Cr_{0,10}O_3$.	
Figura 4.12.	Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmentos $YAl_{0,99}Cr_{0,01}O_3$, $YAl_{0,97}Cr_{0,03}O_3$, $YAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$ y $YAl_{0,90}Cr_{0,10}O_3$.	146
Figura 4.13.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$.	149
Figura 4.14.	Espectrofotometría de UV-vis de plaquetas esmaltadas con pigmentos calcinados a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$.	150
Figura 4.15.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$. (X+y=0,02) Pigmento calcinado y plaqueta esmaltada.	150
Figura 4.16.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$. (X+y=0,03) Pigmentos calcinados y plaquetas esmaltadas.	151
Figura 4.17.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$. (X+y=0,04) Pigmentos calcinados y plaquetas esmaltadas.	151
Figura 4.18.	Aspecto de los pigmentos $Y_{0,99}Al_{0,99}Cr_{0,02}O_3$, $Y_{0,99}Al_{0,98}Cr_{0,03}O_3$, $Y_{0,98}Al_{0,99}Cr_{0,03}O_3$, $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$, $Y_{0,99}Al_{0,97}Cr_{0,04}O_3$ y $Y_{0,97}Al_{0,99}Cr_{0,04}O_3$.	152
Figura 4.19.	Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmentos $Y_{0,99}Al_{0,99}Cr_{0,02}O_3$, $Y_{0,99}Al_{0,98}Cr_{0,03}O_3$, $Y_{0,98}Al_{0,99}Cr_{0,03}O_3$, $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$, $Y_{0,99}Al_{0,97}Cr_{0,04}O_3$ y $Y_{0,97}Al_{0,99}Cr_{0,04}O_3$.	154
Figura 4.20.	Difractograma del pigmento calcinado a 1300°C/6h, 1400°C/6h y 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Señales: * $YAlO_3$, + $Y_3Al_5O_{12}$.	158
Figura 4.21.	Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde $YAlO_3$, rojo $Y_3Al_5O_{12}$). Calcinado a 1400°C/6h.	159
Figura 4.22.	Desplazamiento Raman del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.	163
Figura 4.23.	Micrografías del MEB de la muestra (calcinado 1500°C, Vía Tradicional con CaF_2) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. x1700, x5000, x6000 y x7500.	165
Figura 4.24.	Micrografía del MEB de la muestra (calcinado 1500°C, Vía Tradicional con CaF_2), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.	165

Figura 4.25.	Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.	167
Figura 4.26.	Micrografías del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Tradicional con CaF ₂) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. x1700, x5000, x7500, x25000.	169
Figura 4.27.	Micrografía del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Tradicional con CaF ₂), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.	169
Figura 4.28.	Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.	170
Figura 4.29.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1300°C/6h, 1400°C/6h y 1500°C/6h. Mineralizador CaF ₂ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	172
Figura 4.30.	Espectrofotometría de UV-vis de plaquetas esmaltadas con pigmentos calcinados a 1300°C/6h, 1400°C/6h y 1500°C/6h. Mineralizador CaF ₂ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	173
Figura 4.31.	Aspecto de los pigmento Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ calcinado a temperaturas de 1300°C, 1400°C y 1500°C.	174
Figura 4.32.	Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ calcinado a temperaturas de 1300°C, 1400°C y 1500°C.	175
Figura 4.33.	Difractogramas del pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ . Señales: * YAlO ₃ , + Y ₃ Al ₅ O ₁₂ .	178
Figura 4.34.	Difractogramas del pigmento calcinado a 1200°C, 1300°C y 1400°C a tiempos de retención de 2h y 6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	179
Figura 4.35.	Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde_YAlO ₃ , rojo_Y ₃ Al ₅ O ₁₂). Calcinado a 1200°C/2h.	180
Figura 4.36.	Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde_YAlO ₃ , rojo_Y ₃ Al ₅ O ₁₂). Calcinado a 1300°C/2h.	181
Figura 4.37.	Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde_YAlO ₃ , rojo_Y ₃ Al ₅ O ₁₂). Calcinado a 1300°C/6h.	181
Figura 4.38.	Imagen ampliada de los picos de difracción	181

	experimentales y picos de los patrones teóricos (rojo_YAlO ₃ , verde_Y ₃ Al ₅ O ₁₂). Calcinado a 1400°C/6h.	
Figura 4.39.	Desplazamiento Raman del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	184
Figura 4.40.	Micrografías del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Tradicional con mezcla de mineralizadores) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. x1600, x5500, x7500 y x22000.	185
Figura 4.41.	Micrografía del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Tradicional con mezcla de mineralizadores), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.	186
Figura 4.42.	Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.	186
Figura 4.43.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} .	188
Figura 4.44.	Espectrofotometría de UV-vis de los vidriados obtenidos con el pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	189
Figura 4.45.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1200°C/2h y 1200°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ . Pigmentos calcinados y plaquetas esmaltadas.	190
Figura 4.46.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1300°C/2h y 1300°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ . Pigmentos calcinados y plaquetas esmaltadas.	190
Figura 4.47.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1400°C/2h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ . Pigmentos calcinados y plaquetas esmaltadas.	190
Figura 4.48.	Aspecto de los pigmento Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ calcinado a temperaturas de 1200°C/2h y 1200°C/6h.	192
Figura 4.49.	Aspecto de los pigmento Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ calcinado a temperaturas de 1300°C/2h y 1300°C/6h.	192
Figura 4.50.	Aspecto de los pigmento Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ calcinado a temperaturas de 1400°C/2h y 1400°C/6h.	192
Figura 4.51.	Aspecto de los pigmento Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ calcinado a	193

- temperaturas de 1500°C/6h.
- Figura 4.52.** Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1200°C/2h y 1200°C/6h. **194**
- Figura 4.53.** Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1300°C/2h y 1300°C/6h. **194**
- Figura 4.54.** Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1400°C/2h y 1400°C/6h. **195**
- Figura 4.55.** Difractograma del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores amónicos. Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Leyenda: (5% NH_4Cl -5% NH_4NO_3), (10% NH_4NO_3), (10% NH_4Cl), (5% NH_4NO_3). Señales: * $YAlO_3$, + $Y_3Al_5O_{12}$, x $Al_2Y_4O_9$. **198**
- Figura 4.56.** Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores amónicos. Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Leyenda: (5% NH_4Cl -5% NH_4NO_3), (10% NH_4NO_3), (10% NH_4Cl), (5% NH_4NO_3). **199**
- Figura 4.57.** Espectrofotometría de UV-vis de los vidriados obtenidos con el pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores amónicos. Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Leyenda: (5% NH_4Cl -5% NH_4NO_3), (10% NH_4NO_3), (10% NH_4Cl), (5% NH_4NO_3). **200**
- Figura 4.58.** Aspecto de los pigmentos calcinados a 1400°C con un tiempo de permanencia de 6 horas a máxima temperatura, sintetizado Vía Tradicional mediante mineralizadores amónicos. 5% NH_4Cl -5% NH_4NO_3 , 10% NH_4NO_3 , 10% NH_4Cl , 5% NH_4NO_3 . **201**
- Figura 4.59.** Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1400°C con tiempos de permanencia a máxima temperatura de 6h. 5% NH_4Cl -5% NH_4NO_3 , 10% NH_4NO_3 , 10% NH_4Cl , 5% NH_4NO_3 . **202**
- Figura 4.60.** Difractogramas del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores CaF_2 y mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Señales: * $YAlO_3$, + $Y_3Al_5O_{12}$. **205**
- Figura 4.61.** Desplazamiento Raman del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores CaF_2 y mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Señales: * $YAlO_3$, + **206**



- Figura 4.62.** Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores CaF₂ y mezcla de NaF, MgF₂, Li₂CO₃. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃. **207**
- Figura 5.1.** Difractograma del pigmento calcinado a 1300°C/6h y 1400°C/6h. Sin mineralizador. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃. Señales: * YAlO₃, + Y₃Al₅O₁₂, x Al₂Y₄O₉. **214**
- Figura 5.2.** Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (rojo_YAlO₃, verde_Y₃Al₅O₁₂, naranja_Al₂Y₄O₉). **215**
- Figura 5.3.** Micrografías del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Coprecipitación) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. x1700, x2500, x5000 y x25000. **216**
- Figura 5.4.** Micrografía del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Coprecipitación), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados. **216**
- Figura 5.5.** Micrografía del MEB con zonas concretas de detección de los elementos integrantes del pigmento calcinado a 1400°C/6h. **217**
- Figura 5.6.** Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra. **218**
- Figura 5.7.** Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Sin mineralizador. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃. **220**
- Figura 5.8.** Espectrofotometría de UV-vis de los vidriados obtenidos con el pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Sin mineralizador. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃. **221**
- Figura 5.9.** Aspecto de los pigmento Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃ calcinado a temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C y 1500°C sin mineralizador. **223**
- Figura 5.10.** Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃ calcinado a temperaturas de 1300°C, 1400°C y 1500°C. **223**
- Figura 5.11.** Difractograma del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizador CaF₂. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃. Señales: * YAlO₃, + Y₃Al₅O₁₂, x Al₂Y₄O₉, • CaYAl₃O₇. **225**
- Figura 5.12.** Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos **226**

	(verde_YAlO ₃ , rojo_Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , naranja_Al ₂ Y ₄ O ₉ , azul_CaYAl ₃ O ₇ .)	
Figura 5.13.	Desplazamiento Raman del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizador CaF ₂ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	229
Figura 5.14.	Micrografías del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Coprecipitación con CaF ₂) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. x1500, x3500, x7500y x2500.	230
Figura 5.15.	Micrografía del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Coprecipitación con CaF ₂), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.	231
Figura 5.16.	Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.	231
Figura 5.17.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizador CaF ₂ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	233
Figura 5.18.	Espectrofotometría de UV-vis de los vidriados obtenidos con el pigmento calcinado a 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizador CaF ₂ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	234
Figura 5.19.	Aspecto de los pigmento Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ calcinado a temperaturas de 1300°C y 1400°C empleando 5% de CaF ₂ .	235
Figura 5.20.	Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ calcinado a temperaturas de 1300°C y 1400°C empleando 5% de CaF ₂ .	236
Figura 5.21.	Difractograma del pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ . Señales: * YAlO ₃ , + Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , o Y ₂ O ₃ .	238
Figura 5.22.	Difractogramas del pigmento calcinado a 1200°C y 1300°C a tiempos de retención de 2h y 6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	238
Figura 5.23.	Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (rojo_YAlO ₃ , verde_Y ₃ Al ₅ O ₁₂). Calcinado 1200°C/2h.	240
Figura 5.24.	Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (rojo_YAlO ₃ , verde_Y ₃ Al ₅ O ₁₂). Calcinado 1300°C/2h.	240
Figura 5.25.	Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde_YAlO ₃ , rojo_Y ₃ Al ₅ O ₁₂). Calcinado 1300°C/6h.	240

Figura 5.26.	Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde_YAlO ₃ , rojo_Y ₃ Al ₅ O ₁₂). Calcinado 1400°C/6h.	240
Figura 5.27.	Desplazamiento Raman del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	243
Figura 5.28.	Micrografías del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Coprecipitación con la mezcla de mineralizadores) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. x1700, x2500, x3500 y x5000.	244
Figura 5.29.	Micrografía del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Coprecipitación con la mezcla de mineralizadores), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.	245
Figura 5.30.	Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.	245
Figura 5.31.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	247
Figura 5.32.	Espectrofotometría de UV-vis de los vidriados obtenidos con el pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	248
Figura 5.33.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1200°C/2h y 1200°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ . Pigmentos calcinados y plaquetas esmaltadas.	248
Figura 5.34.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1300°C/2h y 1300°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ . Pigmentos calcinados y plaquetas esmaltadas.	249
Figura 5.35.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1400°C/2h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ . Pigmentos calcinados y plaquetas esmaltadas.	249
Figura 5.36.	Aspecto de los pigmentos calcinados a 1200°C/2h y 1200°C/6h.	250
Figura 5.37.	Aspecto de los pigmentos calcinados 1300°C/2h y 1300°C/6h.	251
Figura 5.38.	Aspecto de los pigmentos calcinados 1400°C/2h y	251

	1400°C/6h.	
Figura 5.39.	Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1200°C/2h y 1200°C/6h.	252
Figura 5.40.	Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1300°C/2h y 1300°C/6h.	252
Figura 5.41.	Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinados a temperaturas de 1400°C/2h y 1400°C/6h.	253
Figura 5.42.	Difractograma del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Sin mineralizador, con mineralizador CaF ₂ y con mezcla de mineralizadores de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Señales: * YAlO ₃ , + Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , o Y ₂ O ₃ , x Al ₂ Y ₄ O ₉ , • CaYAl ₃ O ₇ .	255
Figura 5.43.	Desplazamiento Raman del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores CaF ₂ y mezcla de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Señales: * YAlO ₃ , + Y ₃ Al ₅ O ₁₂ .	256
Figura 5.44.	Espectrofotometría de Uv-vis. Pigmento calcinado a 1400°C/6h. Sin mineralizador, con mineralizador CaF ₂ y con mezcla de mineralizadores de NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.	257
Figura 6.1.	Difractogramas de los pigmentos sintetizados en radiación por microondas a 1017°C por ruta cerámica con mineralizador CaF ₂ , con mezcla de mineralizadores NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ y por vía coprecipitación sin mineralizadores. Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Señales: * YAlO ₃ , + Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , x Al ₂ Y ₄ O ₉ , o Y ₂ O ₃ .	267
Figura 6.2.	Difractogramas de los pigmentos sintetizados en radiación por microondas a 1185°C por ruta cerámica con mineralizador CaF ₂ , con mezcla de mineralizadores NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ y por vía coprecipitación sin mineralizadores. Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Señales: * YAlO ₃ , + Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , x Al ₂ Y ₄ O ₉ , o Y ₂ O ₃ .	268
Figura 6.3.	Micrografías del MEB de la muestra (calcinado en microondas 1185°C, Vía coprecipitación) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. x1700, x3500, x7500 y x25000.	270
Figura 6.4.	Micrografía del MEB de la muestra (calcinado en	270

	microondas 1185°C, Vía Coprecipitación), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.	
Figura 6.5.	Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.	271
Figura 6.6.	Micrografías del MEB de la muestra (calcinado en microondas 1185°C, Vía Tradicional con CaF ₂) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. x1700, x5000, x7500 y x27000.	273
Figura 6.7.	Micrografía del MEB de la muestra (calcinado en microondas 1185°C, Vía Tradicional con CaF ₂), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.	273
Figura 6.8.	Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.	274
Figura 6.9.	Micrografías del MEB de la muestra (calcinado en microondas 1185°C, Vía Tradicional con mezcla de mineralizadores) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. x1700, x5000, x7500 y x25000.	274
Figura 6.10.	Micrografía del MEB de la muestra (calcinado en microondas 1185°C, Vía Tradicional con mezcla de mineralizadores), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.	276
Figura 6.11.	Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.	277
Figura 6.12.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmentos sintetizados en radiación por microondas a 1017°C por ruta cerámica con mineralizador CaF ₂ , con mezcla de mineralizadores NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ y por vía coprecipitación sin mineralizadores. Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	279
Figura 6.13.	Espectrofotometría de UV-vis de los vidriados obtenidos con el pigmento sintetizado en radiación por microondas a 1017°C por ruta cerámica con mineralizador CaF ₂ , con mezcla de mineralizadores NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ y por vía coprecipitación sin mineralizadores. Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	280
Figura 6.14.	Espectrofotometría de UV-vis. Pigmentos sintetizados en radiación por microondas a 1017°C por ruta cerámica con mineralizador CaF ₂ , con mezcla de mineralizadores NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃ y por vía coprecipitación sin mineralizadores. Sistema Y _{0,98} Al _{0,98} Cr _{0,04} O ₃ .	281

- Figura 6.15.** Espectrofotometría de UV-vis de los vidriados obtenidos con el pigmento sintetizado en radiación por microondas a 1185°C por ruta cerámica con mineralizador CaF_2 , con mezcla de mineralizadores NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 y por vía coprecipitación sin mineralizadores. Sistema $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$. **282**
- Figura 6.16.** Aspecto de los pigmentos sintetizados en el Sistema $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$ en radiación microondas a 1017°C por la ruta cerámica con un 5% en peso de CaF_2 , con un 6% en peso de una mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 y por la vía coprecipitación sin mineralizadores. **283**
- Figura 6.17.** Aspecto de los pigmentos sintetizados en el Sistema $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$ en radiación microondas a 1185°C por la ruta cerámica con un 5% en peso de CaF_2 , con un 6% en peso de una mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 y por la vía coprecipitación sin mineralizadores. **283**
- Figura 6.18.** Aspecto de los vidriados obtenidos con un 4% en peso de pigmentos sintetizados en el Sistema $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$ en radiación microondas a 1017°C por la ruta cerámica con un 5% en peso de CaF_2 , con un 6% en peso de una mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 y por la vía coprecipitación sin mineralizadores. **284**
- Figura 6.19.** Aspecto de los vidriados obtenidos con un 4% en peso de pigmentos sintetizados en el Sistema $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$ en radiación microondas a 1185°C por la ruta cerámica con un 5% en peso de CaF_2 , con un 6% en peso de una mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 y por la vía coprecipitación sin mineralizadores. **284**

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Clasificación de pigmentos según la DCMA (Dry Color Manufacturers' Association).	45
Tabla 1.2.	Relación entre el color absorbido y el color observado.	49
Tabla 1.3.	Correlación relación de radios con el tipo de hueco y el número de coordinación.	71
Tabla 1.4.	Radios iónicos de Shannon y Prewitt (1970).	72
Tabla 1.5.	Datos cristalográficos del sistema Al_2O_3 - Y_2O_3	81
Tabla 3.1.	Materias primas: óxidos e hidróxidos empleados en la síntesis.	106
Tabla 3.2.	Mineralizadores empleados en la síntesis.	108
Tabla 3.3.	Reactivos empleados en la síntesis por coprecipitación.	112
Tabla 3.4.	pH de precipitación de cationes que intervienen en la reacción.	113
Tabla 3.5.	Mineralizadores empleados en la síntesis.	115
Tabla 3.6.	Análisis químico de esmalte transparente para un ciclo de monococción porosa.	118
Tabla 4.1.	Composiciones estudiadas.	130
Tabla 4.2.	Tratamiento térmico empleado.	131
Tabla 4.3.	Mineralizador empleado en la síntesis.	131
Tabla 4.4.	Composiciones estudiadas para un sistema $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$.	132
Tabla 4.5.	Coordenadas cromáticas de los pigmentos obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$.	139
Tabla 4.6.	Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$.	140
Tabla 4.7.	Composiciones estudiadas para un sistema $YAl_{1-x}Cr_xO_3$.	141
Tabla 4.8.	Coordenadas cromáticas de los pigmentos obtenidos con el sistema $YCr_xAl_{1-x}O_3$.	146
Tabla 4.9.	Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $YCr_xAl_{1-x}O_3$.	147
Tabla 4.10.	Composiciones estudiadas.	148
Tabla 4.11.	Coordenadas cromáticas de los pigmentos obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$.	153
Tabla 4.12.	Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$.	154
Tabla 4.13.	Composiciones estudiadas.	156
Tabla 4.14.	Tratamiento térmico empleado.	157

Tabla 4.15.	Modos activos Raman de $YAlO_3$ y $Y_3Al_5O_{12}$ según tablas bibliográficas y modos detectados.	161
Tabla 4.16.	Porcentaje en peso y atómico teórico según estequiometría sistema perovskita $YAlO_3$ (YAP).	166
Tabla 4.17.	Porcentaje en peso y atómico teórico según estequiometría sistema granate $Al_5Y_3O_{12}$ (YAG).	166
Tabla 4.18.	Porcentaje en peso y atómico teórico según estequiometría sistema monoclinico $Al_2Y_4O_9$ (YAM).	166
Tabla 4.19.	Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.	167
Tabla 4.20.	Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.	170
Tabla 4.21.	Evolución de las coordenadas cromáticas de los pigmentos obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ con la temperatura de calcinado empleando 5% de CaF_2 .	174
Tabla 4.22.	Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ con la temperatura de calcinado empleando 5% de CaF_2 .	175
Tabla 4.23.	Mezcla de mineralizadores empleados.	177
Tabla 4.24.	Tratamiento térmico.	177
Tabla 4.25.	Modos detectados de los desplazamientos Raman.	182
Tabla 4.26.	Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.	186
Tabla 4.27.	Coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados en el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ con mineralizadores NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 a diferentes temperaturas máximas y tiempos de permanencia.	193
Tabla 4.28.	Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ empleando mineralizadores NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 a diferentes temperaturas máximas de calcinado y tiempos de permanencia.	195
Tabla 4.29.	Mineralizadores empleados.	197
Tabla 4.30.	Porcentaje en mineralizadores.	197
Tabla 4.31.	Tratamiento térmico empleado.	197
Tabla 4.32.	Coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados en el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ con mineralizadores Amónicos calcinados a $1400^\circ C$ con tiempos de permanencia de 6 horas.	201
Tabla 4.33.	Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el	202

	sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ empleando mineralizadores amónicos.	
Tabla 4.34.	Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Mineralizadores CaF_2 y mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 a temperaturas de $1400^\circ C$ y $1500^\circ C$ con periodos de retención de 6h.	203
Tabla 5.1.	Tratamiento térmico.	211
Tabla 5.2.	Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.	218
Tabla 5.3.	Evolución de las coordenadas cromáticas de los pigmentos obtenidos con el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ con la temperatura de calcinado sin mineralizador.	222
Tabla 5.4.	Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ con la temperatura de calcinado.	223
Tabla 5.5.	Mineralizador empleado en la síntesis.	224
Tabla 5.6.	Tratamiento térmico.	224
Tabla 5.7.	Modos detectados de los desplazamientos Raman.	227
Tabla 5.8.	Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.	232
Tabla 5.9.	Evolución de las coordenadas cromáticas de los pigmentos obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ con la temperatura de calcinado empleando 5% de CaF_2 .	235
Tabla 5.10.	Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ con la temperatura de calcinado.	236
Tabla 5.11.	Mezcla de mineralizadores empleados.	237
Tabla 5.12.	Tratamiento térmico.	237
Tabla 5.13.	Modos detectados de los desplazamientos Raman.	241
Tabla 5.14.	Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.	245
Tabla 5.15.	Coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados en el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ con mineralizadores NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 a diferentes temperaturas máximas de calcinado y tiempos de permanencia.	251
Tabla 5.16.	Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ empleando mineralizadores NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 a diferentes temperaturas máximas de calcinado y tiempos de	253

	permanencia.	
Tabla 5.17.	Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ en función del tipo de mineralizador a temperaturas hasta 1400°C/6h.	254
Tabla 6.1.	Mineralizadores empleados en la síntesis según el procesado de materiales vía tradicional.	263
Tabla 6.2.	Condiciones del tratamiento térmico mediante radiación por microondas.	264
Tabla 6.3.	Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.	271
Tabla 6.4.	Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.	274
Tabla 6.5.	Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.	277
Tabla 6.6.	Evolución de las coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados en el Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ en radiación microondas por la ruta cerámica con un 5% en peso de CaF_2 , con un 6% en peso de una mezcla de NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 y por la vía coprecipitación sin mineralizadores, con la temperatura.	284
Tabla 6.7.	Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos en el Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ en radiación microondas por la ruta cerámica con un 5% en peso de CaF_2 , con un 6% en peso de una mezcla de NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 y por la vía coprecipitación sin mineralizadores, con la temperatura.	285

LISTA DE ACRÓNIMOS

TSCA	Toxic Substances Control Act.
DCMA	American Dry Color Manufacturers' Association
SDC	Sociedad de Tintoreros y Coloristas
AATCC	Asociación Estadounidense de Químicos y Coloristas Textiles
CPMA	Asociación de fabricantes de pigmentos de color
ETAD	Asociación Ecológica y Toxicológica de Fabricantes de Tintes y Pigmentos Orgánicos
CDIA	Asociación de la Industria de Colorantes de China
CI	Color index
GAP	Brecha de energía o banda prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción
TCC	Teoría del Campo Cristalino
TCL	Teoría del Campo Ligando
CIE	Comisión Internacional de L'Eclairage
IC	Índice de Coordinación
FCC	Red cúbica centrada en las caras
AU	Fases Aurivillius
RP	Fases Ruddlesden-Popper
DJ	Fases Dion-Jacobson
YAP	Perovskita $YAlO_3$
YAG	Granate $Y_3Al_5O_{12}$
YAM	Estructura monoclinica $Y_4Al_2O_9$
YAH	Estructura metaestable hexagonal $YAlO_3$
DRX	Difracción de Rayos X
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
EDX	Energía Dispersiva de Rayos X
Uv-vis	Espectrofotometría Ultravioleta-visible
SCE	Componente Especular Excluida
SCI	Componente Especular Incluida

CAPÍTULO 1

Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1 PIGMENTO CERÁMICO

1.1.1 Definición de pigmento cerámico

El nombre de pigmento proviene de la palabra latina *pigmentum*, cuya definición inicial hacía referencia a cualquier material capaz de dar color. En la edad media se asignaba la palabra pigmento para referirse a los extractos coloreados de plantas y organismos. Con el paso del tiempo la definición ha ido evolucionando para referirse a pequeñas partículas con propiedades cromáticas, que se distinguían en función de su composición química, propiedades ópticas o técnicas. Dentro de los pigmentos, los inorgánicos se caracterizan por su insolubilidad en el medio de aplicación, pudiendo ser blancos o con color y cuyo uso depende de sus propiedades físicas y químicas [1].

Los pigmentos cerámicos son sustancias inorgánicas muy ampliamente utilizadas en el sector cerámico para dar coloración a vidriados y composiciones en masa de gres porcelánico. Presentan una composición compleja, formados por estructuras cristalinas dotadas de iones cromóforos (normalmente un catión de transición), que ofrecen color al reflejar o transmitir en el espectro visible una longitud de onda de forma selectiva de la radiación absorbida [2]. Son sustancias inertes física y químicamente e insolubles en la matriz vítrea. Las estructuras cristalinas

pueden ser: granate, espinela, circón, piroxeno, rutilo, esfena, entre otros. Los cationes de transición responsables de la coloración pertenecen al cuarto período de la tabla periódica con sus orbitales 3d incompletos, como son: el Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni [3].

Tienen que cumplir una diversidad de condiciones [4-6]:

- ❖ **Estabilidad térmica y química.** Es primordial la elección de la matriz huésped, de elevada refractariedad para conferir estabilidad a elevadas temperaturas y estabilidad frente a soluciones acuosas, ácidos débiles y a bases. Dependiendo de su estabilidad térmica se diferencian entre pigmentos de baja y alta temperatura.
- ❖ **Baja solubilidad en vidriados y esmaltes.** Su velocidad de disolución debe ser mínima, a pesar del pequeño tamaño de partícula debe mantener su integridad estructural en el vidriado para no perder poder pigmentante tras la cocción.
- ❖ **Alta estabilidad frente a agentes mecánicos** (resistencia mecánica a la abrasión, agrietamiento y rotura). En el proceso productivo, el pigmento sintetizado sufre una serie de agresiones mecánicas de molturación y refinamiento [2] que consiste principalmente en desaglomerar las partículas de pigmento para poder dispersarlas en la matriz final. Un claro ejemplo de molturaciones excesivas es en el desarrollo de la actual tecnología inkjet, donde los pigmentos se molturan a tamaños nanométricos para poder ser inyectados a través de los cabezales de impresión y deben mantener su integridad estructural para poder desarrollar adecuadamente la coloración.
- ❖ **No debe provocar emanaciones de gases en contacto con los vidriados.**

Para cumplir todos los requisitos mencionados es importante conocer las estructuras cristalinas que forman la red huésped y la elección de las mismas, pero también conocer las propiedades óptimas intrínsecas de los iones cromóforos y su papel en la red cristalina, cuya distribución da

lugar a pigmentos de diferente naturaleza físico-química. A dicha naturaleza se debe su propiedad colorante, pudiéndose diferenciar en [5][7]:

- ❖ **Pigmentos estructurales.** También conocidos como soluciones sólidas, donde el ión cromóforo se encuentra integrado formando parte de la red cristalina huésped, muy estable frente a los vidriados. Tal es el caso del verde victoria, donde ión Cr(III) se dispone ocupando los huecos octaédricos en la estructura granate de uvarovita, $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$.
- ❖ **Pigmentos de disolución sólida de un ión cromóforo en la red cristalina huésped.** El ión cromóforo entra en disolución sólida sustituyendo alguno de los cationes formadores de la red cristalina con radio catiónico similar. Ejemplos son el azul de vanadio-circón donde el ión V(IV) sustituye al Zr(IV) en la red de ortosilicato, $ZrSiO_4$, y el rosa de cromo-alúmina donde el ión Cr(III) sustituye al Al(III) en la red del corindón, Al_2O_3 .
- ❖ **Pigmentos mordientes.** El ión cromóforo se encuentra adherido superficialmente a la partícula cristalina portadora, depositada en forma de capa coloidal. Como ejemplo se puede encontrar el amarillo de circonita, así como el violeta de oro en circón.
- ❖ **Pigmentos encapsulados.** También conocidos como de oclusión, el ión cromóforo se encuentra confinado y encapsulado dentro de una partícula cristalina protectora. El ejemplo más conocido es el rojo de sulfoseleniuro de cadmio encapsulado en circón.

Dentro de estos tipos de pigmentos, los más interesantes actualmente desde el punto de vista productivo, con exigencias cada vez mayores de elevadas temperaturas de cocción en la producción del gres porcelánico o las exigencias de resistencia mecánica frente a agresivas molturaciones para su adecuación en tintas para tecnología inkjet, son los pigmentos del tipo estructural y de disolución sólida los que ofrecen mayores propiedades con óptimos resultados desde el punto de vista colorimétrico. Esto es debido a que en los pigmentos del tipo mordiente

y encapsulado, el ión cromóforo se encuentra en la estructura cristalina débilmente unido a la red, siendo susceptible a la interacción con el vidriado a temperaturas elevadas o a la exposición al mismo vidriado cuando las fricciones mecánicas son excesivas. Es sabido que los pigmentos de oclusión presentan graves problemas de estabilidad del color al variar su poder pigmentante y su baja estabilidad térmica los limita a esmaltes de baja temperatura o bajo cubierta, sumado a problemas de descomposición o volatilización del pigmento provocando defectos de pinchado o pin-hole en el vidriado. Un método para ralentizar este defecto se consigue en el caso de los pigmentos encapsulados, aumentando el grado de encapsulamiento mediante vías de síntesis alternativas como puede ser sol-gel. Mediante esta técnica de síntesis, por ejemplo en el sulfoseleniuro de cadmio-circón se consigue atrapar mayor cantidad de cadmio en la red, mientras que mediante vía tradicional únicamente se encapsula un 1% o 2% provocando deficiencias de tonalidad roja [5], tal es el caso de un estudio realizado por V. Lambies y J.Ma. Rincón donde obtuvieron entre un 10 a 12% de encapsulamiento mediante vía sol-gel [6].

1.1.2. Clasificación

La clasificación de los pigmentos ha llevado a diversas controversias a la hora de catalogar un pigmento cerámico debido a su complejidad. A lo largo del tiempo, diversos expertos han realizado una clasificación en función del rendimiento de color, en función de la estructura cristalina (Evans), en función del colorante (Colour Index) o en función de varios factores subdivididos en grupo estructural, estabilidad y color (DCMA), como se detalla a continuación.

Una primera aproximación, es la mostrada en el siguiente diagrama de flujo (figura 1.1.), realizada por Tchechrili y Weeyl en 1965 [8], considerada desde el punto de vista del rendimiento de color pero que no tenía en cuenta aspectos químicos o estructurales.

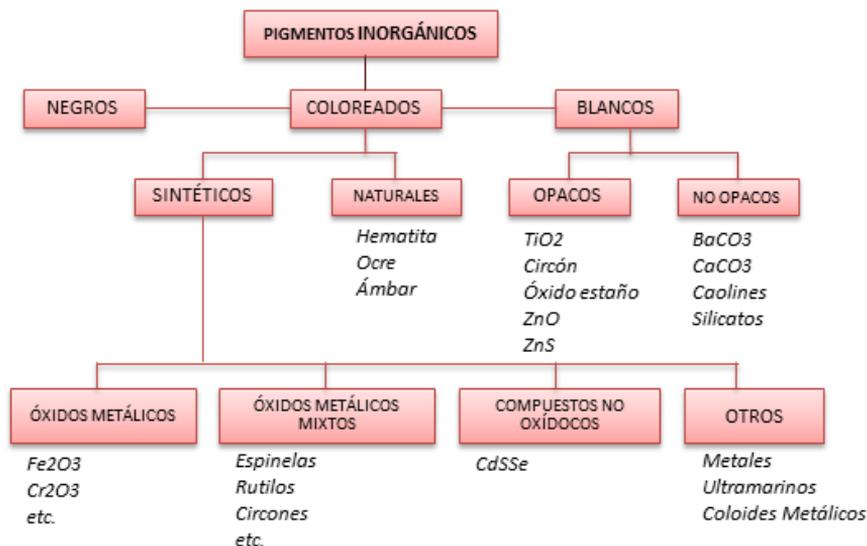


Figura 1.1. Clasificación de pigmentos en función del color según Tchechrlil y Weeyl. [6]

En 1968 W.D.J. Evans, realizó una clasificación más ampliada diferenciándolos según su estructura cristalina. Clasificó los compuestos en solubles e insolubles, considerando compuestos solubles aquellos formados por iones de elementos de transición que ofrecen coloraciones transparentes en el vidriado, e insolubles aquellos que ofrecen coloración tras la dispersión en el vidriado permaneciendo inalterados en el mismo. Definió los pigmentos insolubles en tres categorías como se observa en el diagrama de flujo de la figura 1.2.: [6]

- ❖ En forma de óxidos. Clasificados en subcategorías en función de su naturaleza físico-química, diferenciándolos en pigmentos cuya estructura cristalina ya da coloración (estructurales y de disolución sólida) y estructuras cristalinas coloreadas por óxidos (disolución sólida y mordientes). Están formados por estructuras cristalinas como por ejemplo silicatos, espinelas, granates, rutilos, entre otros.
- ❖ En forma de no óxidos. Presentados en forma de sulfuros de elementos de transición, así como sulfuro de cadmio y la disolución sólida CdS-CdSe.

- ❖ En forma de coloides metálicos. Que provocan coloración al dispersarse en un vidriado y cuyo color depende intrínsecamente del tamaño del coloide, al presentar un tamaño próximo a la longitud de onda de radiación incidente. Ejemplo es el cobre de tamaño coloidal que ofrece coloraciones desde amarillo para tamaños muy pequeños, a rojo con tamaños intermedios y más oscuro a tamaños superiores.

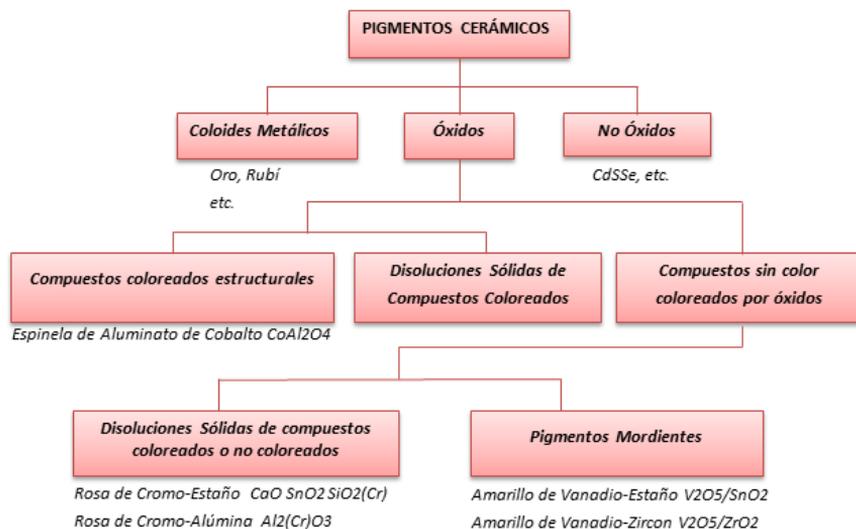


Figura 1.2. Clasificación de pigmentos cerámicos de Evans. [6]

En 1977, a partir de la ley norteamericana 94-469 Toxic Substances Control Act. (TSCA), fue necesaria una clasificación más completa que identificara todos los pigmentos comercializados (fueran tóxicos o no tóxicos), procesados, fabricados o importados a Estados Unidos, para poder cumplir las exigencias medioambientales de la TSCA [6]. En este momento apareció la Dry Color Manufacturers' Association (DCMA), clasificando los pigmentos con una terminología uniforme en función de su estructura química y estructural. Dicha clasificación es la más ampliamente utilizada en la actualidad e identifica los pigmentos en un código llamado número DCMA constituido por tres cifras. La primera cifra hace referencia a la estructura cristalina (entre 1 y 14) considerada como la base de clasificación, la segunda indica los óxidos o grupo de óxidos implicados en la estructura (entre 1 y 44) y la tercera el color

proporcionado por el pigmento (entre 1 y 9). El único inconveniente reside en que no contempla pigmentos no óxidos como son los sulfuros de S, Se, Au y Pt, y tampoco los pigmentos mordientes y encapsulados. La siguiente tabla muestra la clasificación según la DCMA [9] (tabla 1.1.):

Tabla 1.1. Clasificación de pigmentos según la DCMA (Dry Color Manufacturers' Association).

Estructura Cristalina		Nombre	Número DCMA
I	Badeleyita	Amarillo de circonio-vanadio $(Zr,V)O_2$	1-01-4
II	Borato	Borato púrpura de cobalto-magnesio $(Co,Mg)_2B_2O_5$	2-02-1
III	Corindón	Rosa de cormo-alúmina $(Cr,Al)_2O_3$ Rosa de manganeso-alúmina $(Mn,Al)_2O_3$	3-03-5 3-04-5
	Hematita	Verde oscura de cromo Marrón de hierro	3-05-3 3-06-7
IV	Granate	Verde victoria $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	4-07-3
V	Olivino	Azul de silicato de cobalto Co_2SiO_4	5-08-2
		Verde de silicato de níquel Ni_2SiO_4	5-45-3
VI	Periclasa	Gris de cobalto-níquel $(Co,Ni)O$	6-09-8
VII	Fenacita	Azul de silicato de cobalto-cinc $(Co,Zn)_2SiO_4$	7-10-2
VIII	Fosfato	Violeta de cobalto $Co_3(PO_4)_2$	8-11-1
		Violeta de cobalto-litio $LiCoPO_4$	8-12-1
IX	Priderita	Amarillo-verdosa $Ba_3Ni_2Ti_{17}O_{39}$	9-13-4
X	Pirocloro	Amarillo de antimonio de plomo $Pb_2Sb_2O_7$	10-14-4
XI	Rutilo	Amarillo de níquel, titanio y antimonio $(Ni,Ti,Sb)O_2$	11-15-4
		Amarillo de níquel, titanio y niobio $(Ni,Ti,Nb)O_2$	11-16-4
		Ante de titanio, cromo y antimonio $(Ti,Cr,Sb)O_2$	11-17-6
		Ante de titanio, cromo y niobio $(Ti,Cr,Nb)O_2$	11-18-6
		Ante de titanio, cromo y wolframio $(Ti,Cr,W)O_2$	11-19-6
		Ante de titanio, manganeso y antimonio $(Ti,Mn,Sb)O_2$	11-20-6
	Gris de titanio, vanadio y manganeso $(Ti,V,Sb)O_2$	11-21-8	
	Casiterita	Amarilla de estaño-vanadio $(Sn,V)O_2$	11-22-4
Roja de cromo-estaño $(Cr,Sn)O_2$		11-23-4	
Gris de estaño-antimonio $(Sn,Sb)O_2$		11-24-8	
XII	Esfena	Carmín de estaño-cromo $CaSnSiO_5 \cdot Cr_2O_3$	12-25-5

Estructura Cristalina	Nombre	Número DCMA
XIII Espinela	Azul de aluminato de cobalto CoAl_2O_4	13-26-2
	Gris-azul de estannato de cobalto CoSn_2O_4	13-27-2
	Azul de aluminato de cobalto y cinc $(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$	13-28-2
	Verde-azul de cromo aluminato de cobalto $\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$	13-29-2
	Verde de cromato de cobalto CoCr_2O_4	13-30-3
	Verde de titanato de cobalto Co_2TiO_4	13-31-3
	Rosa de cromo-aluminato de cinc $\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$	13-32-5
	Marrón de hierro-cromo $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	13-33-7
	Marrón de titanato de hierro Fe_2TiO_4	13-34-7
	Marrón de ferrita de níquel NiFe_2O_4	13-35-7
	Marrón de ferrita de cinc $(\text{Zn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$	13-36-7
	Marrón de cromita de cinc-hierro $(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	13-37-7
	Negra de cromita de cobre CuCr_2O_4	13-38-9
	Negra de hierro-cobalto $(\text{Fe,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$	13-39-9
	Negra de cromita de cobalto-hierro $(\text{Fe,Co})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	13-40-9
	Negra de ferrita de manganeso $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_4$	13-41-9
	Marrón de manganeso, hierro y cromo $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn,Cr})_2\text{O}_4$	13-48-7
	Azul de aluminio, estaño y cobalto $(\text{Sn,Co})(\text{Al,Co})_2\text{O}_4$	13-49-2
Negra de hierro, níquel y cromo $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	13-50-9	
Marrón de cinc, cromo y manganeso $(\text{Zn,Mn})(\text{Mn,Cr})_2\text{O}_4$	13-51-7	
XIV Círcón	Azul de circonio-vanadio $(\text{Zr,V})\text{SiO}_4$	14-42-2
	Amarillo de praseodimio-circonio $(\text{Zr,Pr})\text{SiO}_4$	14-43-4
	Rosa de hierro-circonio $(\text{Zr,Fe})\text{SiO}_4$	14-44-5

La Sociedad de Tintoreros y Coloristas (SDC) y la Asociación Estadounidense de Químicos y Coloristas Textiles (AATCC) [10], a su vez, crearon una clasificación mediante la definición de un nombre genérico de Color Index™ y números de constitución de Color Index™. Permite clasificar un producto comercial junto con otros productos cuyo colorante esencial presenta misma constitución química y resulta de una sola reacción química o de una serie de reacciones. Ejemplos son: CI Acid Blue 52, CI Direct Red. 122, CI Pigmento Amarillo 176 y CI Solvente Negro 34. Para garantizar el contenido preciso trabaja continuamente con varias organizaciones como la Asociación de fabricantes de pigmentos de color (CPMA), La Asociación Ecológica y Toxicológica de Fabricantes de Tintes y Pigmentos Orgánicos (ETAD) y La Asociación de la Industria de Colorantes de China (CDIA). La clasificación del color index (CI) sigue actualmente actualizándose, sirviéndose de datos proporcionados por los

fabricantes, aplicación principal, forma física y estado de los productos. La siguiente imagen (figura 1.3.), muestra un cuadro hexagonal de tonos que indica de forma aproximada los tonos de un color, empleado como medida de estandarización para suplir las inconsistencias al hacer uso de un nombre comercial de un colorante que no proporciona necesariamente una indicación precisa del tono.

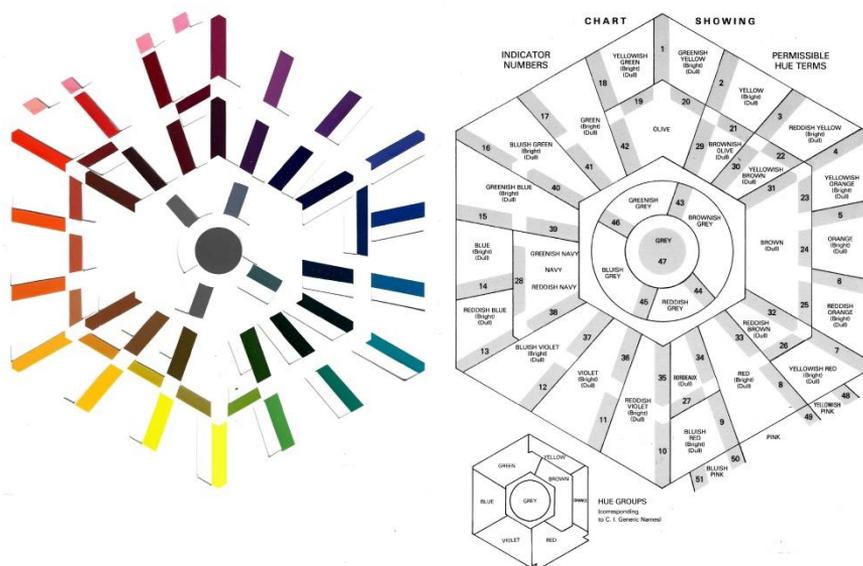


Figura 1.3. Cuadro de indicación de tonos. [10]

1.2. EL COLOR EN LOS PIGMENTOS CERÁMICOS

1.2.1. Concepto de color

El color se define como una sensación provocada a través del ojo humano e interpretada por el cerebro, del conjunto de radiaciones emitidas por un objeto en el rango visible del espectro electromagnético (aproximadamente entre 400nm y 700nm) cuando es expuesto a la radiación electromagnética.

El rango visible del espectro electromagnético comprende una pequeña parte del espectro, formado por radiación electromagnética, cuyo rango de longitudes de onda se conoce como luz visible o simplemente luz. Para entender mejor la radiación electromagnética, puede decirse que presenta una naturaleza dual onda-corpúsculo, considerada por Einstein como pequeños paquetes de partículas de energía llamados fotones [11] y a su vez considerada como una onda electromagnética compuesta de un campo eléctrico vibrando perpendicularmente a un campo magnético como se muestra en la siguiente imagen (figura 1.4.).

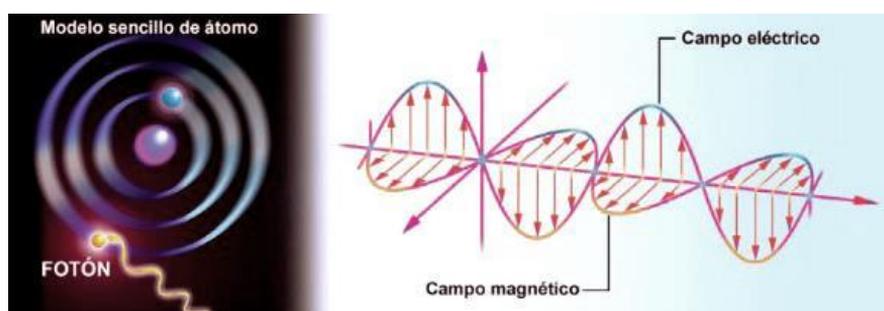


Figura 1.4. Representación figurativa de la dualidad onda-corpúsculo de la radiación electromagnética. [11]

La luz blanca a su vez, se descompone en un espectro continuo que contiene el conjunto de colores correspondiente a la gama de longitudes de onda que la integran [11], como puede verse en la figura 1.5.

Cuando la luz interacciona con un objeto, el color percibido se experimenta a consecuencia de diferentes fenómenos como son la reflexión, dispersión, transmisión o emisión [12], y el tono de color depende del reparto espectral de la intensidad de longitudes de onda que llegan al observador. Por regla general, la radiación emitida es casi siempre de menor energía (mayor longitud de onda) que la radiación excitante [12], dando lugar a emisiones de longitud de onda cuyo color es el complementario del color característico de la longitud de onda de la radiación absorbida. En la siguiente tabla (tabla 1.2.) puede verse la relación entre el color de la longitud de onda absorbida y el color visible observado.

Tabla 1.2. Relación entre el color absorbido y el color observado.

Longitud de onda(nm)	Color absorbido	Color observado
380-420	Violeta	Amarillo-verdoso
420-440	Azul-violáceo	Amarillo
440-470	Azul	Naranja
470-500	Verde-azulado	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-550	Verde-amarillento	Violeta
550-580	Amarillo	Azul-violáceo
580-620	Naranja	Azul
620-680	Rojo	Verde-azul
680-780	Púrpura	Verde

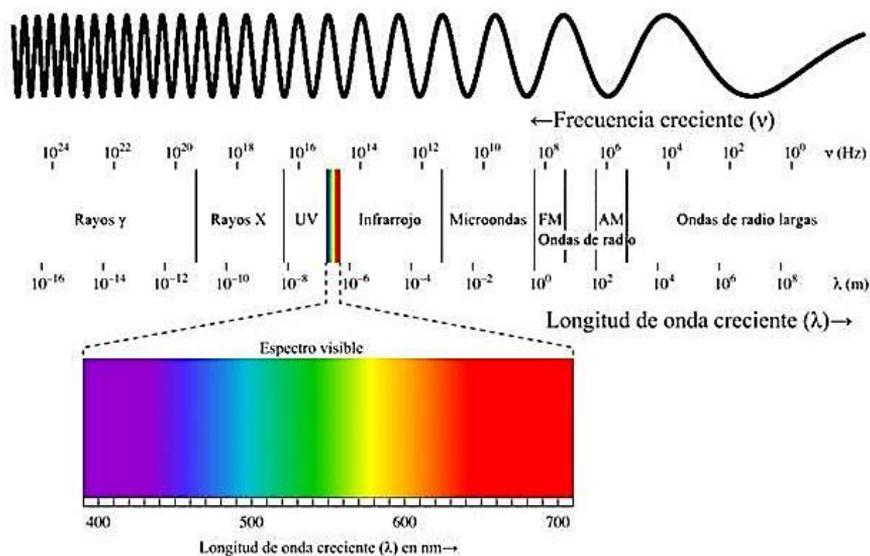


Figura 1.5. Rango visible del espectro electromagnético. [13]

En los pigmentos cerámicos el color es proporcionado por la reflexión de la luz procedente de otras fuentes luminosas. Interesa por tanto, un rendimiento elevado de los fenómenos de reflexión y difusión de las longitudes de onda que no sean absorbidas, siendo deseable por tanto fases con elevados índices de refracción.

1.2.2. Mecanismos que gobiernan la coloración

1.2.2.1. Transiciones electrónicas y color

La absorción de determinadas longitudes de onda de la radiación electromagnética por cationes metálicos se origina cuando su energía coincide con la necesaria para llevar a cabo tránsitos electrónicos entre dos estados, llevando el electrón a un estado excitado y cuya diferencia de energía corresponda al intervalo de frecuencias del espectro visible. El color se produce en cationes cuyos tránsitos electrónicos presenten bajas variaciones de energía. Esto ocurre en los cationes de elementos de transición que presentan capas electrónicas de las series d y f incompletas, originando coloración mediante tránsitos electrónicos denominados transiciones d-d o transiciones f-f. Sin embargo, en cationes con capas electrónicas completas como es el caso de los alcalinos y alcalinotérreos, no se produce color debido a que los tránsitos electrónicos representan grandes cambios de energía quedando fuera de las correspondientes a las radiaciones visibles [14].

A su vez, existen otro tipo de radiaciones más numerosas que no son capaces de originar absorciones en el espectro visible cuya energía correspondiente a fotones del infrarrojo, coincidiendo con los estados de vibración y rotación de los átomos, pero que provocan una mayor amplitud en las bandas de absorción debidas a transferencias entre niveles de energía electrónicos [5].

Existen tres tipos de transiciones entre niveles de energía electrónicos:

1.2.2.1.1. Transiciones d-d y f-f

Son transiciones entre orbitales d de un mismo átomo producidas en los metales de transición que presentan orbitales parcialmente vacíos y provocan bandas de absorción en el rango de longitudes de onda desde el UV cercano hasta el IR [5]. Comparativamente a las transiciones f-f, en las transiciones d-d la energía de los orbitales es modificada por el campo eléctrico de los aniones o ligandos que rodean al catión, no siendo posible en los orbitales 4f de los lantánidos dado que se encuentran aislados por la capa $5s^2 5p^6$ [14]. El color es originado por las transiciones

electrónicas permitidas en los cationes metálicos y deben cumplir unas reglas procedentes de la mecánica cuántica. Así pues, se establecen transiciones electrónicas prohibidas en los siguientes casos [14]: Transiciones entre estados de diferente multiplicidad S que presenten cambios de espín electrónico, puesto que deben mantenerse en el estado excitado; y transiciones según la regla de Laporte, que presenten cambio de electrones en orbitales con los mismos valores de n y l en el caso de poseer centro de simetría. Así pues, en un catión con entorno octaédrico según la regla de Laporte no serían posibles transiciones electrónicas, sin embargo pueden suceder debido a perturbaciones de simetría originadas por vibración de los átomos por agitación térmica, originando coloraciones de baja intensidad. En cambio, en cationes con entorno tetraédrico las transiciones electrónicas son favorecidas, originando coloración de mayor intensidad.

1.2.2.1.2. Transferencias de carga

Son transiciones electrónicas entre orbitales de diferentes átomos, donde el electrón se mueve desde el orbital del catión metálico a los aniones del entorno (ligantes) o viceversa. El primero de los casos se denomina transferencia de carga metal a ligante ($M \rightarrow L$) y el segundo ligante a metal ($L \rightarrow M$) [14]. Las transferencias electrónicas no son exclusivas de los metales de transición sino también pueden producirse por cationes metálicos sin orbitales d vacíos [5]. La distribución de carga es considerablemente diferente en los estados fundamental y excitado [16] originando bandas provenientes de transiciones permitidas por las reglas de espín y Laporte cuya energía depende de la mayor o menor diferencia de energía entre los orbitales d del metal y los orbitales (σ o π) del ligando y del solapamiento de ambos orbitales. A mayor solapamiento se originan bandas de transferencia de mayor energía, siendo mayores que las originadas en transiciones $d-d$ y situándose generalmente en el UV cercano, pudiendo invadir en mayor o menor medida la región de longitud de onda más corta del espectro visible (zona del violeta y azul). Dependiendo de la intensidad de energía, normalmente se originan transiciones electrónicas fuera del intervalo del espectro visible aunque también bandas localizadas en la región visible originando coloración, como es el caso del ión cromato (amarillo),

dicromato (anaranjado) o permanganato (violeta) [16]. Se caracterizan también por presentar un gran coeficiente de absorción, es decir, se trata de bandas de gran intensidad comparadas con las debidas a las transiciones d-d [5].

1.2.2.1.3. Transferencias a la banda de conducción

Son transiciones electrónicas desde la banda de valencia a la banda de conducción, típicas de los metales. Esto ocurre cuando el espaciamiento entre las bandas de valencia y de conducción a la distancia interatómica de equilibrio es tan estrecho y la diferencia de energía tan pequeña (GAP bajo), que permite la excitación de los electrones de valencia a la banda de conducción [17], originando una absorción más amplia en todo el rango de longitudes de onda del visible en el caso de los metales y provocando la opacidad del material. Es importante, pues que un pigmento no tenga un GAP entre bandas demasiado bajo. Por este motivo, las redes metálicas no serán adecuadas para la función de red huésped en la que la absorción debida a la banda de conducción del metal impedirá apreciar las bandas de absorción (y su correspondiente transmisión) del cromóforo. Los materiales semiconductores en cambio, poseen un GAP más alto separando más la banda de valencia de la de conducción. Es posible obtener coloración siempre y cuando el valor del GAP se encuentre comprendido entre las energías de los fotones del espectro visible, así pues, la mayoría de colorantes cerámicos con transferencias a la banda de conducción poseen un hueco de banda intrínseca bastante grande. Por ejemplo, el Si que presenta un GAP de 1eV produce absorción a través del visible desarrollando un aspecto opaco, mientras que el CdS con GAP de 2,5eV absorbe en el azul desarrollando coloración y por ejemplo GAP cercanos a 4eV ofrece a las redes huésped un aspecto incoloro, dejando la posibilidad de coloración con la incorporación de cromóforos [18], como puede ser la obtención de color rojo en la solución sólida $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x=0,05$) con saltos electrónicos con GAP de 1,94eV desde la banda de valencia con carácter ligando al nivel 4f de la banda de conducción [19].

A continuación se muestra de forma esquemática los tipos de transiciones electrónicas posibles comentadas anteriormente responsables de la coloración (figura 1.6.).

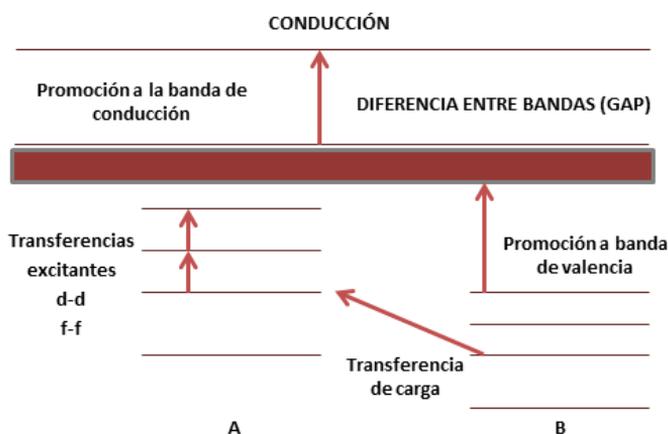


Figura 1.6. Tipos de transiciones electrónicas responsables de la coloración. [18]

1.2.2.2. Teoría del campo cristalino y Teoría del campo ligando

Resulta interesante conocer los niveles de energía de los cationes de los metales de transición que actúan como cromóforos en la red y el efecto que ejercen los ligandos sobre dichos cationes, cuya interacción dará lugar a un tipo de coloración íntimamente relacionada con sus espectros de absorción. Una descripción cuantitativa puede obtenerse con la teoría del campo cristalino y la teoría del campo ligando. La teoría del campo cristalino (TCC), estudiada en 1929 por H. Bethe [15], considera un complejo o medio cristalino como una entidad formada por un catión metálico central rodeado de ligandos aniónicos que se mantienen atraídos por enlaces puramente electrostáticos (iónicos). Considera a los átomos como cargas puntuales unidas por fuerzas de atracción entre el núcleo positivo y la carga negativa de los electrones de los ligandos, pero a su vez, tiene en cuenta la interacción de repulsión que los átomos del catión central ejercen con los de los ligandos [16]. La teoría del campo ligando (TCL), a su vez, introduce algunas variaciones para compensar la naturaleza física idealizada de la teoría del campo cristalino [15]. En 1930 H. Bethe y Van Vleck [16], a partir de las teorías TCC y TCL dedujeron un

desdoblamiento de los niveles de energía a partir de la simetría del campo y de los orbitales que actúan sobre el catión central. Es decir, los niveles de un átomo aislado, antes de someterlo al efecto del campo cristalino tienen la misma energía, encontrándose degenerados. Sin embargo, el campo electrostático producido por los ligandos desdobra energéticamente los orbitales d degenerados del átomo central [5]. La siguiente imagen muestra de forma esquemática los orbitales de configuración d típicas de los metales de transición degenerados (figura 1.7). Los orbitales d con niveles energéticos degenerados son de dos tipos que responden a su orientación en el espacio: el $d_{x^2-y^2}$ y el d_{z^2} , cuyos lóbulos (densidad de carga) están dirigidos en la dirección de los ejes y son mutuamente perpendiculares, y el grupo formado por d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , que se encuentran orientados a 45° entre los ejes de coordenadas.

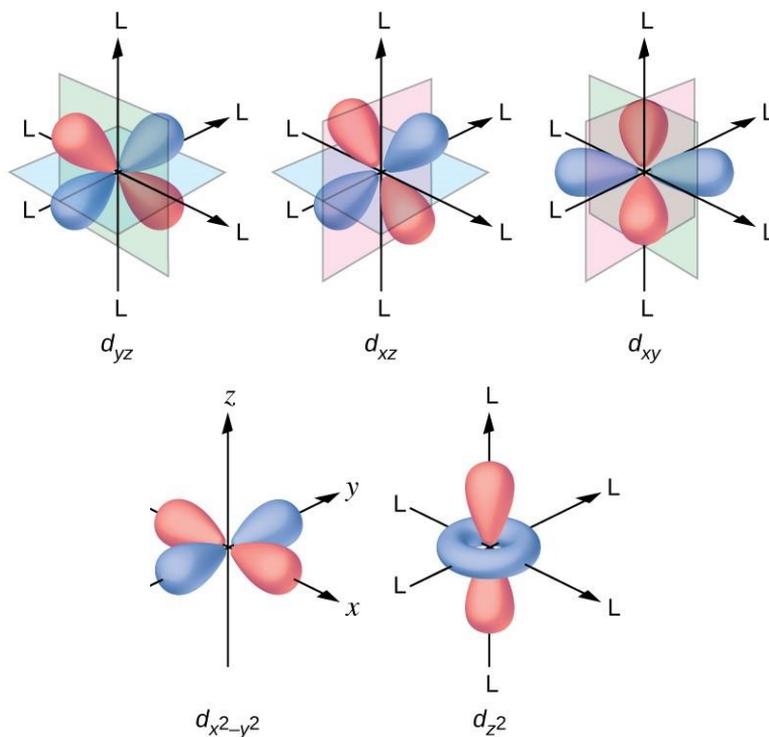


Figura 1.7. Orbitales d degenerados y su orientación en el espacio. [20]

1.2.2.2.1. Desdoblamiento de orbitales en campos de diferente simetría

1.2.2.2.1.1. Campo octaédrico

Para un catión con orbitales d situado en un entorno octaédrico rodeado de 6 aniones (ligandos) dispuestos según los seis vértices de un octaedro, sus cinco orbitales $3d$ (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ y d_z^2), dejan de estar degenerados. Al acercarse los ligandos en las direcciones x , y y z al átomo central, la energía de los orbitales d aumenta debido a que se produce una interacción de repulsión entre los electrones del átomo del metal y los electrones de los ligandos en los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_z^2 debido a que se encuentran más cerca de los orbitales de los ligandos. Sin embargo, en los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , el electrón puede mantenerse más alejado de los ligandos puesto que la densidad electrónica se coloca entre los ejes metal-ligando, disminuyendo su energía [5][15-16][21].

Como consecuencia, los orbitales d se desdoblan energéticamente en dos conjuntos: el conjunto axial de orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_z^2 (llamado e_g) aumenta su energía, encontrándose $3/5\Delta$ por encima del nivel original no desdoblado ya que los electrones situados en estos orbitales tienen la interacción de repulsión más directa con los electrones de los ligandos, mientras que el otro conjunto d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} (llamado t_{2g}) la disminuye hallándose en el nivel energético $2/5\Delta$ por debajo del nivel original. Es decir, se produce un desdoblamiento triplemente degenerado muy estable y de mayor energía (e_g) y otro doblemente degenerado más inestable y de menor energía (t_{2g}) como puede verse representado en la siguiente imagen (figura 1.8.). La diferencia de energía entre los orbitales e_g y t_{2g} se representa por el símbolo Δ_o , y se denomina “energía de desdoblamiento del campo cristalino octaédrico”. Dicha diferencia de energía depende de la intensidad de la interacción con el campo ligando y toma valores de $10Dq = \Delta_o$ siendo la energía de los orbitales e_g $6Dq$ y la energía de los orbitales t_{2g} $-4Dq$ [5][15-16][21].

A su vez, las transiciones electrónicas pueden llevarse a cabo en función del campo cristalino, dadas en campo fuerte (espín bajo) o campo débil (espín alto). Cuando la energía de apareamiento P es menor a la energía $10Dq$, los electrones tienden a aparearse con otro electrón existente en los orbitales t_{2g} conllevando una desestabilización energética y

denominándose campo fuerte. En cambio, cuando la energía de apareamiento P es mayor a $10Dq$, los electrones pueden saltar a los orbitales e_g debiendo superar la energía $10Dq$, denominándose campo débil.

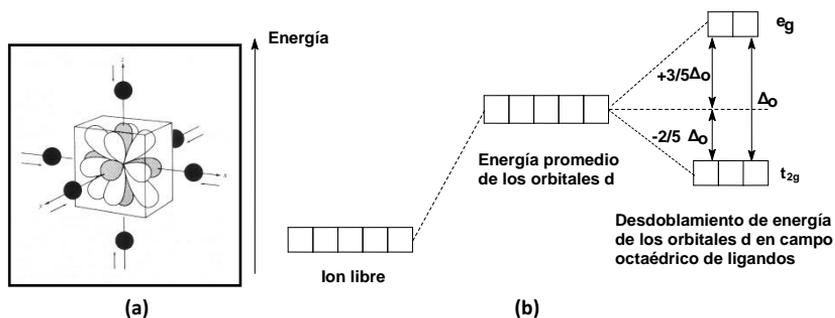


Figura 1.8. Cation metálico de transición con orbitales d , situado en un entorno con 6 ligandos dispuestos en geometría octaédrica **(a)**. Desdoblamiento de niveles de de energía de los orbitales d en un campo octaédrico **(b)**. [21]

1.2.2.2.1.2. Campo tetraédrico

Para un catión con orbitales d situado en un entorno tetraédrico rodeado de 4 aniones (ligandos) o 8 aniones en disposición cúbica, los orbitales se distribuyen de forma opuesta a como lo hacen en entorno octaédrico. Una consideración para hacer más fácil la visualización es definir el tetraedro con referencia a un cubo. En este caso, los orbitales axiales apuntan hacia los centros de las 6 caras del cubo, mientras que los no axiales se dirigen hacia los centros de las aristas. Los ligandos se aproximan hacia cuatro de las esquinas del cubo y aunque esta aproximación no se produce en la dirección de la máxima densidad electrónica de ningún orbital (pues no se produce en ángulo de 45°), los orbitales que se encuentran entre los ejes repelen más fuertemente la acción de los ligandos, ya que son más cercanos a estos. Dichos orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} (llamados t_2) presentan mayor energía al encontrarse dirigidos hacia la mitad de las aristas, mientras que el segundo conjunto de orbitales desdoblados $d_{x^2-y^2}$ y d_z^2 (llamado e) poseen menor energía al encontrarse dirigidos hacia el centro de las caras. El desdoblamiento de

orbitales del átomo central queda por tanto invertido con relación al del campo octaédrico, pero además, en este caso, la energía de desdoblamiento del campo tetraédrico, Δ_t , es menor que la que crearía un campo octaédrico de los mismos ligandos, tomando valores de $Dq_{tet} = -(4/9)Dq_{oct}$. Dado al hecho que los valores de Δ_t son aproximadamente la mitad que Δ_o en las configuraciones electrónicas d^3 , d^4 , d^5 y d^6 no se suelen dar complejos tetraédricos de campo fuerte (bajo espín) puesto que la energía requerida debería ser mayor a la energía de apareamiento P [5][15-16][21].

La relación para la intensidad del campo es la siguiente:

$$\Delta_{cúbico} = 2\Delta_{tetraédrico} = 8/9\Delta_{octaédrico} \quad (\text{ec. 1.1.})$$

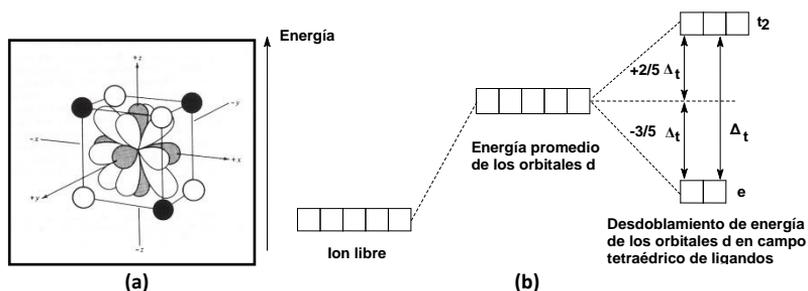


Figura 1.9. Cation metálico de transición con orbitales d, situado en un entorno con 4 ligandos dispuestos en geometría octaédrica, o 8 ligandos en disposición cúbica (a). Desdoblamiento de niveles de energía de los orbitales d en un campo tetraédrico de ligandos (b). [21]

En la siguiente imagen, se muestra de forma esquemática el desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales d que pueden originarse en función del entorno con los ligandos, en disposición cúbica, tetraédrica y octaédrica (figura 1.10).

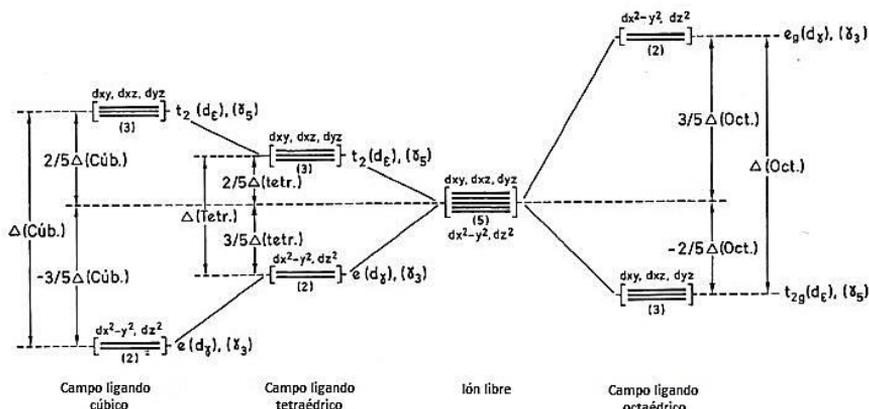


Figura 1.10. Desdoblamiento de niveles de energía de los orbitales d en entornos de diferente simetría. [22]

1.2.3. Medición del color. Espacio CIEL*a*b*

El control del color y tono en el sector cerámico es importante para establecer unos parámetros de calidad y estabilidad cromática cuando los pigmentos son empleados en vidriados y pastas cerámicas [23]. Para ello, en la industria cerámica son comúnmente empleados espectrofotómetros, aparatos que permiten determinar la distribución espectral de la luz reflejada desde una superficie y transformarla en datos como matiz, saturación y luminosidad [24] basados en el sistema CIEL*a*b*.

Con la finalidad de crear una nomenclatura referente a la medida del color, una organización europea llamada comisión internacional de L'Eclairage (CIE), creó estándares de iluminación, luz, color y espacios de color [25]. La CIE planteó la construcción de un espacio de color llamado CIEL*a*b* en 1976 [26] cuyas siglas representan: L^* la luminosidad (donde $L^*=100$) a la oscuridad ($L^*=0$), a^* la tonalidad positiva ($+a^*$) de rojo a negativa ($-a^*$) verde y b^* la tonalidad positiva ($+b^*$) amarilla a negativa ($-b^*$) azul. A su vez, a fin de interpretar la magnitud de diferencias de color entre dos especímenes, se estableció una ecuación matemática de cálculo de ΔE que implica las variables ΔL^* , Δa^* y Δb^* como se muestra a continuación (ecuación 1.2.) [27]. Así pues, de forma

general puede decirse que $\Delta E < 1$ originan diferencias de color imperceptibles en el ojo humano, mientras que a medida que aumenta el ΔE las diferencias son cada vez mayores hasta alcanzar un valor de $\Delta E = 100$ donde los colores percibidos son totalmente opuestos. En el sector cerámico el control de tolerancia de colores suele bajar en algunas situaciones todavía más con $\Delta E < 0,5$ para considerar que dos muestras coloreadas presentan de forma inequívoca el mismo color.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{ec. 1.2})$$

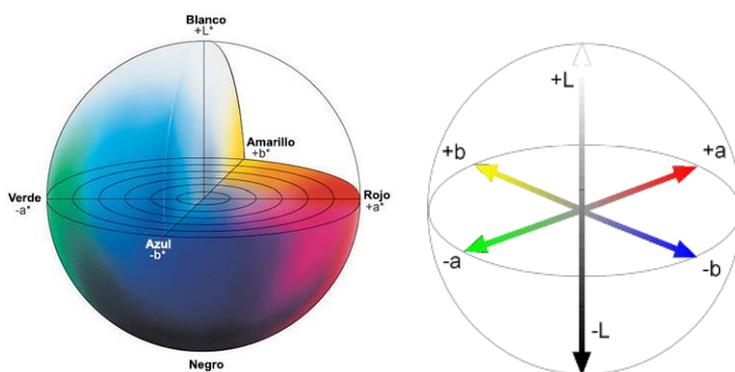


Figura 1.11. Representación del espacio de color CIE $L^*a^*b^*$. [28-29]

1.3 PIGMENTOS DE COLORACIÓN ROJA

1.3.1 Evolución de los pigmentos rojos a lo largo de la historia

El uso de materiales pigmentantes se conoce desde la prehistoria. En el paleolítico se utilizaban materiales naturales con la capacidad de transmitir color a diferentes superficies como paredes y muros, observadas hoy en día en forma de pinturas rupestres. Los materiales empleados consistían en arenas y rocas obtenidas de la naturaleza (ocres) y humo negro comúnmente. [30] Los colores predominantes eran

los rojos, amarillos y pardos, obtenidos a partir ocres rojos y amarillos, formados por rocas o arenas en cuya composición también se encontraba cuarzo y mezcla de arcillas, y cuya coloración viene dada en función de cómo está presente el óxido de hierro. Así pues podían encontrarse ocres rojos (compuestos por hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ocres amarillos (compuestos por limonita $\text{FeO}\cdot\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) y ocres pardos (compuestos por goetita $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ o siderita FeCO_3) [31]. El rojo abunda en la naturaleza en forma de hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, siendo un mineral inestable a la temperatura, pues entorno a los 1200°C la hematita se reduce a magnetita de color negro. Al estudiar la hematita utilizada en las pinturas rupestres del sur francés se ha observado que alrededor del 25% de los casos, los pintores paleolíticos empleaban ocres rojos de Fe_2O_3 obtenidos tras el calentamiento de ocres de goetita. Tal es el caso de los yacimientos de Troubat (Altos Pirineos de Francia), Gruta del Reno de Arcy-sur-Cure (Ivonne) o Ferrasie (Dordoña). En otros yacimientos como puede ser el de Lascaux (Dordoña) se ha encontrado hematita natural [5] y en Altamira (España) los rojos consistían en hematites de cristales gruesos (hierro oligisto) [30].



Figura 1.12. Pinturas rupestres de la zona de Lascaux **(a)** [32] y Altamira **(b)** [33].

Posteriormente, en la época del neolítico, los egipcios hacían uso del rojo bien conocido desde la prehistoria a partir del hierro oxidado (hematita) tras la cocción de goetita y con ocres rojos. Controlaron el color rojo basado en precipitación de cobre coloidal aplicado sobre vidriados, tras la reducción de sales cúpricas de carbonatos de azurita y malaquita en horno con atmósfera reductora. [5] Asimismo es la base de los metalizados de cobre realizados también con técnica reductora. En esta época también se utilizó el bermellón, producido en el mineral de

cinabrio (HgS) para dar colores rojos y un mineral de sulfuro de arsénico (As_4S_4) conocido como “rejalgar”.



Figura 1.13. Ejemplo de decoración roja en Egipto sobre papiros y joyería. [34-36]

En la edad romana predominaba el uso del ocre rojo y la hematita oxidada, así como el rejalgar arraigado desde sus antecesores. Dominan el teñido de tejidos de color a partir de la maceración, ebullición, fermentación con temperatura y acidez controlada de la planta rubia roja (*rubia tinctorum*). La fijación del color se realizaba tras un baño de sales metálicas que reaccionan con el colorante [37].



Figura 1.14. Ejemplo de tapiz romano (a) [37] y vestimenta teñida (b) [38].

En la edad media, tras la apertura del comercio naval, se importa cochinilla como colorante rojo para textiles. [30] Comienza a aparecer la mayólica, producción de cerámica basada en un soporte poroso de pasta roja sobre el cual se deposita un esmalte opaco estannífero. Las grandes fábricas solían tener un maestro de colores que producía los pigmentos para la propia fábrica, mezclando las sales y minerales disponibles. [5] Tal es el ejemplo de una fórmula-receta de un colorante rojo de hematita utilizado en la Real Fábrica de Loza y Porcelana de Alcora. Se sintetiza un

pigmento llamado bermellón muy ampliamente utilizado en esta época a partir de la mezcla y cocción de azufre y mercurio (HgS) con composición y propiedades similares al cinabrio, también minio de coloración rojo-anaranjado (Pb_3O_4) por tostación del blanco de plomo [47], así como un rojo de cromo[45]. Durante este periodo aparece también el llamado púrpura de Cassius Von Leyden y que está basado en la precipitación de oro coloidal (nanopartículas de oro) sobre partículas de hidróxido estánnico, presentando un fenómeno llamado resonancia de superficie plasmónica (RSP) con la capacidad de intensas absorciones en determinadas frecuencias del espectro electromagnético [39]. Destaca también el rojo “sangre de buey” [30], obtenido al hacer reaccionar en el horno una dispersión coloidal de cobre metálico con los vidriados por reducción de sales de cobre. Esta reducción iba precedida de una etapa oxidante, cuya finalidad era la de controlar el tamaño de las partículas coloidales, ya que si éstas eran muy pequeñas se obtenían coloraciones amarillas en lugar de rojas.



Figura 1.15. Ejemplo de refinamiento de cochinilla (a) y el producto obtenido (b). [40]



Figura 1.16. Ejemplo de sellos de Lacre coloreados con bermellón (a) [41] y mineral cinabrio (b) [42].



Figura 1.17. Ejemplo de cuenco decorado con “rojo sangre de buey” de la Dinastía Ming **(a)** [43] y piezas de vidrio coloreadas con “púrpura de Cassius” **(b)** [44].

Tras el desarrollo de la Porcelana y la posterior variación conocida como porcelana de huesos, la investigación de colores se centra en Inglaterra, con importantes innovaciones en el siglo XIX. En 1820 Booth descubre el carmín de cromo-estaño, que permite obtener coloraciones rosa-rojo alternativos a los de reducción del cobre. La esfena de estaño o malayaita dopada con cromo se considera la responsable del color: la estructura es una sucesión de grupos tetraédricos SiO_4 unidos por grupos octaédricos SnO_6 por compartición de oxígenos, el calcio se intercala en la estructura con coordinación siete CaO_7 [5].

A principios del siglo XX el desarrollo de pigmentos cerámicos se realiza a través de metodologías más científicas. En la naturaleza, el corindón presenta una variedad rojo intenso cuando está dopado en cantidades adecuadas de Cr(III) que se ha utilizado como piedra preciosa, el rubí. Al intentar emular al rubí, se propone el dopado de la alúmina con cromo obteniéndose el rosa de cromo-alúmina, disolución sólida de cromo en red de corindón $(Cr,Al)_2O_3$. El color se obtiene por reacción en estado sólido de oxohidróxido de aluminio $AlO(OH)$ con óxido de cromo, el ZnO aparece asiduamente como modificador y se utilizan como mineralizadores el óxido de boro y el de plomo. También aparece el rosa de manganeso-alúmina de similares características al de cromo-alúmina. [6] En torno a 1911 aparece el sulfoseleniuro de cadmio, disolución sólida de selenio en sulfuro de cadmio $(S,Se)Cd$ que desarrolla una amplia gama de tonalidades desde el naranja al rojo. Es gran problema de este color es la toxicidad ligada a Cd(II) (considerado carcinógeno) así como la limitación del selenio. Para darle mayor estabilidad a la estructura,

finalmente dichos pigmentos se encapsularon en estructura de circón. En los años 70 aparece el coral de hierro circón, siendo un pigmento de inclusión de hematita en cristales de circón protectores. Cabe mencionar el cromato de plomo crocoita, $PbCrO_4$, cuyo análogo sintético dopado con molibdeno o grupos OH^- aún tiene importancia como pigmento cerámico. Sin embargo, se debe abandonar su uso, debido a la elevada toxicidad del $Pb(II)$.

1.3.2. Pigmentos actuales de tonalidad roja

Dentro de los pigmentos de tonalidad roja, el pigmento rosa coral de hierro-circón, $(Zr,Fe)SiO_4$ (DCMA 14-44-5) es el más ampliamente utilizado en el sector cerámico a altas temperaturas con buenas propiedades cromáticas [45]. Los pigmentos de tonalidad roja, dentro de la gama de pigmentos inorgánicos cerámicos, son los que más problemas presentan de intensidad de color y estabilidad a altas temperaturas, diferenciándose en pigmentos de intensa coloración a temperaturas bajas y pigmentos con coloraciones más tenues para altas temperaturas. Entre los de baja temperatura destacan los rojos de Cd/Se que se detallarán a continuación. Existen otros pigmentos como el cromo básico de plomo $PbO.PbCrO_4$ y el rojo de hierro y aluminio encapsulado en sílice $FeAlO_3$ que tienen limitado su uso para esmaltes plúmbicos o de baja temperatura (bicocción) y que actualmente no se emplean tanto debido a la toxicidad de los vidriados de plomo y al auge creciente de las producciones cada vez mayores de alta temperatura. A continuación, se ha realizado una breve descripción los pigmentos cerámicos de tonalidades rojizas actualmente empleados a altas temperaturas y de mayor interés en el sector cerámico:

❖ Rojo de cadmio-selenio $Cd-Se-S$ y cadmio-selenio encapsulado en circón $Cd-Se-S-Zr-Si$.

Se trata de disoluciones sólidas de cristales hexagonales de CdS y $CdSe$, $Cd(S_{1-x},Se_x)$ que ofrece una amplia gama de colores desde el amarillo al rojo oscuro dependiendo de la cantidad de Se presente en la disolución sólida [46]. Su empleo se limita a baja temperatura ya que por encima de $1000^\circ C$ [47] se descomponen

apareciendo puntos negros y halos oscuros. Requieren esmaltes con bajos contenidos en plomo debido a que forman seleniuro de plomo negro (aunque en la actualidad no es un problema debido al hecho de que por las reglas medioambientales está prohibida la fabricación de fritas con plomo). A su vez, presentan elevada toxicidad [48] que imposibilita su fabricación dentro de la Unión Europea. Con la finalidad de mejorar su estabilidad térmica y química, así como estabilidad cromática y disminuir su toxicidad, se desarrollan pigmentos de sulfoseleniuro de cadmio encapsulados en cristales de circón, $ZrSiO_4-CdS_xSe_{1-x}$ [49], pudiendo aumentar su aplicación a mayores temperaturas.

❖ **El rosa de cromo-alúmina $(Al,Cr)_2O_3$ y el rosa de manganeso-alúmina $(Al,Mn)_2O_3$ con estructura corindón.**

El rosa de cromo-alúmina $(Al,Cr)_2O_3$ (DCMA 3-03-5) y el rosa de manganeso-alúmina $(Al,Mn)_2O_3$ (DCMA 3-04-5) son pigmentos de disolución sólida donde los cationes cromóforos Cr(III) y Mn(II) ocupan las posiciones octaédricas del Al(III), siendo su fórmula general $Al_{1-x}Cr_xO_3$ y $Al_{1-x}Mn_xO_3$ respectivamente. El rosa de cromo-alúmina admite dopajes de Cr(III) desde $0 < x < 2$ [50], desarrollando coloraciones desde el rosa al verde en función del contenido en cromo y son más empleados en vidriados cerámicos. Sin embargo el rosa de manganeso-alúmina se destina básicamente a la coloración de gres porcelánico puesto que suele disolverse en fundentes enérgicos desarrollando coloraciones marrones relacionadas al manganeso.

❖ **Rosa o pink-coral de hierro y circonio $(Zr,Fe)SiO_4$ en estructura circón.**

El rosa de hierro-circonio $(Zr,Fe)SiO_4$ (DCMA 14-44-5), se trata de un pigmento encapsulado por lo que su fórmula debería expresarse como $ZrSiO_4:Fe_2O_3$. La estructura del circón es una de las más empleadas en pigmentos cerámicos debido, en gran medida, a su gran estabilidad térmica y que confiere una amplia aplicación en diferentes esmaltes, ofreciendo variedad de paleta cromática en función de su estructura [51].

❖ **Carmín de estaño-cromo $\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$ con estructura de esfena.**

El carmín de estaño-cromo $\text{CaSnSiO}_5:\text{Cr}_2\text{O}_3$ (DCMA 12-25-5) es considerado un pigmento en el que el ión cromóforo Cr(III) (al que se debe su color rosa) entra en disolución sólida en la estructura de la esfena CaSnSiO_5 (más conocida como malayaita) [47] sustituyendo al estaño en coordinación octaédrica [52]. Se considera actualmente, junto al rosa de hierro-circonio $(\text{Zr},\text{Fe})\text{SiO}_4$, uno de los pigmentos de tonalidad roja-rosada más empleados en altas temperaturas, y a su vez ambos, debido a su estabilidad térmica, mayormente utilizados en la fabricación de tintas inkjet [53], debido a su tonalidad rosa-magenta [54].

❖ **Rosa de cromo-estaño $(\text{Cr},\text{Sn})\text{O}_2$ con estructura casiterita.**

El pigmento rosa de cromo-estaño $(\text{Cr},\text{Sn})\text{O}_2$ con estructura casiterita (DCMA 11-23-4) también llamado orquídea casiterita, es uno de los pigmentos de coloración roja-rosada para altas temperaturas junto al Carmín de estaño-cromo $\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$ y al rosa de cromo-alúmina $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$, actualmente más empleados presentando Cr(III) como ión cromóforo. El estudio del pigmento rosa de cromo-estaño ha llevado a diversas controversias sobre su calificación como un pigmento estructural o un pigmento mordiente ($\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$). Diversos autores han estudiado la posibilidad de la obtención de un color violáceo por la deposición superficial de Cr_3O_2 sobre granos de la red huésped y sustitución parcial de Cr(III) en la posición de Sn(IV) en disolución sólida en la red, provocada por la compensación de cargas en la formación de vacantes. Otros autores consideran al pigmento integrado por Cr(IV) en disolución sólida junto a Cr_3O_2 adherido superficialmente [50].

❖ **Rosa de Cr-Aluminato de cinc $\text{Zn}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ con estructura espinela**

El rosa de cromo-aluminato de cinc $\text{Zn}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ (DCMA 13-32-5) es un pigmento de disolución sólida donde el Cr(III) se integra en la red en sustitución del Al(III). Se trata de un pigmento de alta

resistencia mecánica y estabilidad térmica debido a la fortaleza de la red espinela. Este tipo de estructuras, es muy comúnmente empleado en cerámica dada su gran posibilidad de obtención de diversidad de coloración al poder incorporar diferentes tipos de iones cromóforos en la red [37].

- ❖ **El pigmento rojo de hierro-sílice**, patentado por la compañía Itaca en 2000 [55], es ampliamente utilizado en la coloración en masa del gres porcelánico [56].

1.3.3. Alternativas actuales de pigmentos de coloración roja

La investigación de pigmentos de color rojo estables frente a altas temperaturas, de alto poder pigmentante sin perder sus propiedades, así como con elevada resistencia frente a agresiones mecánicas como la molturación, ha dado lugar a la búsqueda de nuevos sistemas pigmentantes de disolución sólida. Se han realizado diversas investigaciones a fin de obtener tonalidades estables térmica y químicamente, de baja toxicidad exentos de metales tóxicos (como los presentes en pigmentos de Pb_3O_4 o $CdSe_xS_{1-x}$) y que no presenten pérdida de color o destonificaciones con la temperatura. Diversos autores han centrado su trabajo en el estudio en las estructuras cristalinas estables y el mecanismo de coloración mediante los cromóforos. Ejemplos son los mencionados a continuación.

Olazcuaga, R., sintetizó pigmentos rojos al aumentar el campo cristalino en aluminatos con estructura tipo perovskita $NdAlO_3$ y $CaNdAlO_4$ (con estructura K_2NiF_4) dopados con cromo, así como pigmentos con fórmula $Ce_{1-x}Pr_xO_3$ ($x=0,05$) donde el color es debido a transferencias desde la banda de valencia al nivel 4f en el salto GAP de energía prohibida [19]. En ambos casos, dentro de los sistemas $NdAlO_3$ y $CaNdAlO_4$, el aumento del campo cristalino se consiguió con la sustitución de Al(III) por Cr(III). Con la introducción de Ca en la red estructural el aumento del campo cristalino fue mayor debido a la disminución de las distancias medias Al-O, provocando a su vez el catión Ca(II) una covalencia del enlace Al(Cr)-O. Una última optimización en cuanto al aumento del campo cristalino se

consiguió modificando la estructura CaNdAlO_4 por CaYAlO_4 debido al mayor radio catiónico del Y(III) comparado con el del Nd(III).

Stoyanova, T., junto a Carda, J.B. y Ocaña, M. [57], sintetizaron pigmentos de coloración rojiza mediante pirolisis de aerosoles dentro del sistema CaYAlO_4 dopados con cromo, estudiando la posibilidad de incorporación del ión cromóforo en forma de Cr(III) en los huecos octaédricos y en forma de Cr(IV) intersticialmente en posición tetraédrica.

López-Navarrete, E. junto a Orera, V.M., Lázaro, F., Carda, J.B. y Ocaña, M. [58], sintetizaron un pigmento de color rojo con estructura pirocloro, $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ dopado con cromo, debido la disolución sólida de Cr(IV) en la posición del Sn(IV) en entorno octaédrico.

1.3.3.1. Sistema YAlO_3

En la presente tesis, el estudio se basa en el sistema YAlO_3 , como se detalla en los capítulos 4, 5 y 6.

Los pigmentos de coloración roja dentro del sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ son investigados desde 1999 [59].

En 2004, Baldi, G. junto a Dolen, N. y Faso, V. [60], sintetizaron pigmentos rojos estables a altas temperaturas y durante la fase vítrea basados en el sistema YAlO_3 dopadas con cromo, comprobando su estabilidad cromática en esmaltes de gres porcelánico.

En 2005, Lepri Neto C, junto a Baldi G.B, Boschi A.O., Dondi M. y Matteucci F [61], estudiaron el comportamiento de un pigmento dentro del sistema $\text{YAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0,03 < x < 0,12$), incorporándolo para coloración en masa de gres porcelánico y en fritas y esmaltes de alta y baja temperatura. Dedujeron que debido a la naturaleza de la fase vítrea originada con óxidos como CaO y/o ZnO, y secundariamente MgO y/o B_2O_3 promovían la disolución de fase perovskita, mientras que óxidos

alcalinos como Na_2O y K_2O favorecerían la coloración en masa de gres porcelánico hasta $1250^\circ C$ y en esmaltes hasta $1200^\circ C$.

Stoyanova, T. [62], en 2008 estudió la síntesis de pigmentos con estructura perovskita $YAl_xCr_{1-x}O_3$ ($x=0,02; 0,05; 0,10$) mediante pirolisis de aerosoles, obteniendo fases de granate $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) y $Y_4Al_2O_9$ (YAM) a temperaturas de calcinación entre $800^\circ C$ y $1200^\circ C$, y fases de perovskita $YAlO_3$ junto a señales de granate a temperaturas de $1400^\circ C$, mientras que por vía tradicional la fase mayoritaria fue el granate.

Más tarde, en 2009, Ahmadi, S. junto a Aghaei, A. y Eftekhari Yekta, B. [63], sintetizaron un pigmento dentro del sistema $YAl_{1-y}Cr_yO_3$ ($y = 0,01-0,1$) mediante vía coprecipitación, observando que vidriados enriquecidos en Al_2O_3 y pobres en ZnO eran más adecuados para conseguir un tono rojizo.

En 2015, Ardit, M. junto a Cruciani, G. y Dondi, M. [64], realizaron un estudio de dopajes de Cr(III) en sustituciones isovalentes en función del radio catiónico sustituido, como la sustitución por Al(III) (de radio catiónico menor) en ortoaluminatos de itrio, y la sustitución Ga(III) (de radios catiónicos similares) en ortogalatos de La – Nd. Observaron que en las perovskitas de $Y(Al,Cr)O_3$, al añadir el catión Cr(III) en pequeñas cantidades se producía una relajación estructural más débil, comprimiendo al cromóforo e induciendo a una covalencia y aumento de polarizabilidad del enlace Cr-O y desarrollando mayor coloración roja.

1.4. ESTRUCTURAS CRISTALINAS

1.4.1. Teorías de enlace en los compuestos de coordinación. Relación de radios

En el siguiente apartado se mencionan teorías de enlace relevantes en compuestos de coordinación, que dan lugar a las estructuras cristalinas de enlace iónico características de los pigmentos cerámicos.

Los sólidos se definen como compuestos de átomos, moléculas o iones en un modelo rígido y geoméricamente repetido de partículas conocido como red cristalina. Los cristales se clasifican en función de la interacción de enlace iónico, covalente o metálico y fuerzas como los enlaces de hidrógeno, dipolo-dipolo o van der Waals. Los pigmentos se definen como sólidos cristalinos de enlace iónico, originados por un metal de baja energía de ionización y un no-metal con una afinidad electrónica muy exotérmica, en cuya unión los electrones se transfieren para formar cationes y aniones. Los iones se unen por fuerzas electrostáticas no-direccionales puesto que el anión puede dirigirse hacia el catión desde cualquier dirección o punto del espacio experimentando la misma fuerza electrostática, de modo que la distribución de aniones alrededor del catión para que la fuerza iónica sea máxima viene definida por las cargas y tamaños relativos de los cationes y los iones. Este hecho es importante a la hora de determinar la relación de radios catión/anión (r^+/r^-) que permite establecer la distribución iónica en la red cristalina y su ocupación en el espacio, el empaquetamiento y el número de coordinación del catión, pudiendo predecir el tipo de estructura cristalina. Los cationes se acomodan en huecos cúbicos, octaédricos y tetraédricos en función de la relación de radios r^+/r^- , de modo que los huecos de la red aniónica debe tener un tamaño apropiado para rodear al catión y es directamente proporcional al tamaño del hueco. Un catión en coordinación cúbica se rodea de 8 aniones, en coordinación octaédrica de 6 aniones y en coordinación tetraédrica de 4 aniones, siendo sus relaciones de radio las mostradas en la tabla 1.3. [65].

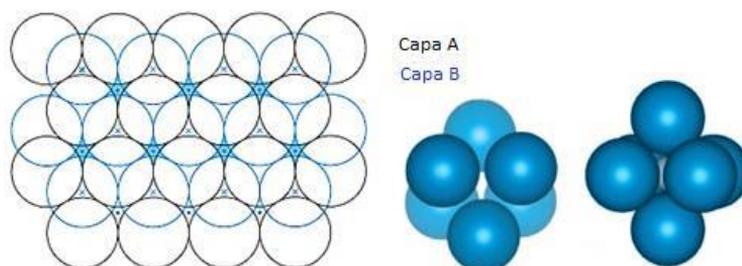


Figura 1.18. Representación tridimensional de huecos octaédricos. [66]

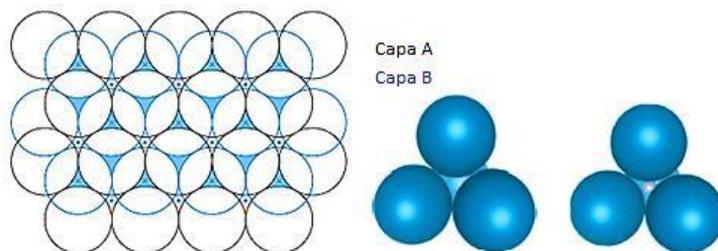


Figura 1.19. Representación tridimensional de huecos tetraédricos. [66]

Tabla 1.3. Correlación relación de radios con el tipo de hueco y el número de coordinación.

Tipo de hueco	r^+/r^-	IC
Trigonal	0,155	3
Tetraédrico	0,225	4
Octaédrico	0,414	6
Cúbico	0,732	8

La relación de radios indica el límite inferior del intervalo, de modo que dicha relación puede ser superior pero no inferior al valor ideal. Aumentando el tamaño del catión se logran estructuras energéticamente más favorables debido al aumento de la energía de atracción de los aniones, obligando a alejarse los aniones pero estabilizando la red. Sin embargo, al disminuir el tamaño del catión, la energía de atracción de los aniones provoca un acercamiento de tal magnitud que puede originar una repulsión entre sus propias nubes electrónicas, originando una situación energéticamente desfavorable y obligando al catión a alojarse en un hueco más pequeño [65].

Sin embargo, la correlación entre el valor real de coordinación y el predicho por la relación de radios varía de un 33% a un 100% dependiendo de la estructura. Se ha demostrado asimismo tras estudios de rayos x de alta resolución, que el radio de un catión varía de tamaño en función del entorno de coordinación, tras localizar la densidad mínima del electrón a lo largo de la distancia interaniónica, obteniendo un mapeo de los valores exactos del radio de los iones [65].

La relación de radios es útil para prever intercambios catiónicos de radio similar, denominado sustitución isomórfica, pero su interpretación no

siempre corresponde a la teórica en cuanto a previsión de estructuras cristalinas, siendo los resultados aproximados y preliminares [67].

A continuación se detallan los radios iónicos de Shannon y Prewitt [14] de los cationes de aluminio, cromo, ytrio y oxígeno presentes en el sistema $YAlO_3$ dopado con cromo en sus diferentes estados de oxidación y el número de coordinación que pueden presentar. Asimismo, se detallan los radios iónicos del catión calcio por su posible introducción dentro de las estructuras desarrolladas tras las síntesis desarrolladas.

Tabla 1.4. Radios iónicos de Shannon y Prewitt (1970). [14]

Ión	Nº coord.	r(Å)
Al (III)	4	0,39
	5	0,48
	6	0,53
Cr(II)	6	0,73 ^b
		0,82 ^c
Cr(III)	6	0,62
Cr(IV)	4	0,44
	6	0,55
Cr(V)	4	0,35
	8	0,57
Cr(VI)	4	0,30
Y(III)	6	0,89
	8	1,02
	9	1,10
Ca(II)	6	1,00
	7	1,07
	8	1,12
	9	1,18
	10	1,28
	12	1,35
O	2	1,35
	3	1,36
	4	1,38
	6	1,40
	8	1,42

^bcoordinación cuadrada (alto espín), ^ccoordinación piramidal (bajo espín).

1.4.2. Estructura tipo Perovskita

La estructura perovskita $YAIO_3$, comúnmente conocida como YAP, es la principal estructura de estudio en la presente tesis, dado al hecho de que es la estructura cristalina predominante en difracción de rayos-X y la responsable de la coloración roja al doparla con cromo. A continuación se detallará su estructura cristalina, influencia de la incorporación del ión cromóforo (cromo), así como se hará mención a citas referentes a la investigación realizada por ciertos autores.

El mineral de perovskita fue descubierto por el mineralogista y químico alemán Gustav Rose en 1839 en los montes Urales de Rusia, dándole el nombre en honor al oficial militar ruso Lev Alexeievich Perovski [68]. Cristalográficamente pertenece a la familia ternaria y su fórmula general es ABX_3 . A continuación se muestra una imagen de mineral de perovskita natural (figura 1.20).



Figura 1.20. Mineral de perovskita natural. [69]

La estructura perovskita con fórmula general ABX_3 (figura 1.21), está formada por un denso empaquetamiento de aniones X (principalmente oxígeno) con dos tipos de huecos, el hueco A con coordinación 8 o 12 y el hueco B con coordinación 6. Las posiciones hexagonales pueden alojar pequeños cationes con estados de oxidación 2, 3, 4, 5 o 6 y las posiciones con coordinación 6 o 12 cationes de mayor tamaño con estados de oxidación 2 o 3 [68].

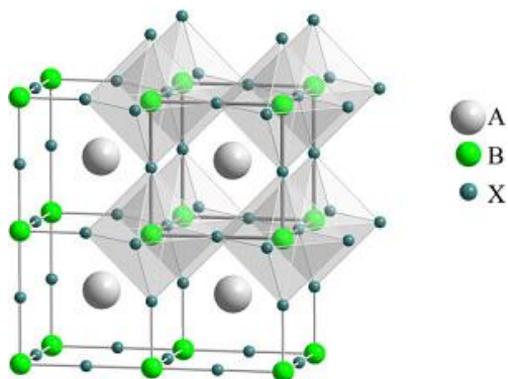


Figura 1.21. Estructura cristalina tipo perovskita. [70]

La estructura perovskita “ideal” con fórmula general ABO_3 , de simetría cúbica (figura 1.22), está constituida por octaedros BO_6 unidos entre sí por compartición de vértices a lo largo de las tres direcciones del espacio [71]. Los cationes A de mayor tamaño se sitúan en los huecos cuboctaédricos delimitados por los citados octaedros, rodeándose en coordinación dodecaédrica de 12 aniones oxígeno y formando una red cúbica centrada en las caras (FCC). Los cationes B se disponen rodeados de 6 aniones oxígeno en coordinación octaédrica, ocupando los huecos octaédricos en las esquinas de la red FCC y compartiendo las caras de los dodecaedros que rodean los cationes A. Los aniones oxígeno se rodean a su vez de 2 cationes B y 4 cationes A [68].

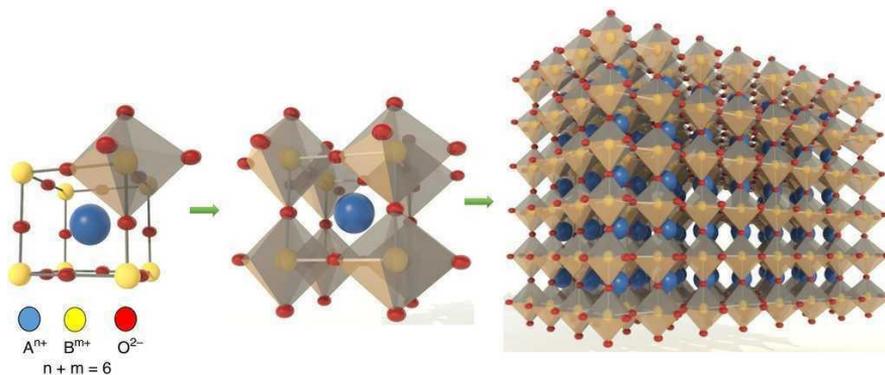


Figura 1.22. Estructura tipo perovskita cúbica y su representación en el espacio. [68]

Dentro de las estructuras perovskitas se pueden encontrar diversidad de variedades, como por ejemplo las *perovskitas en capas*. Se caracterizan por estar constituidas por capas de perovskita con fórmula

$A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ alternadas con capas Bi_2O_2 en las conocidas fases Aurivillius (AU), alternadas por cationes alcalinos o alcalinotérreos en posición A en las llamadas fases Ruddlesden-Popper (RP), o alternadas por la combinación de ambas en las fases Dion-Jacobson (DJ) [71].

Los pigmentos de estudio en la presente tesis están basados en el sistema YAIO₃ dopados con cromo, con estructura cristalina de perovskita con simetría distorsionada a la ortorrómbica. Diversos autores han centrado su investigación en el estudio de la estructura perovskita, de fórmula general $Ln_x(Al_{2-x}Cr_y)O_3$ [5], proporcionando coloraciones rojas estables a elevada temperatura y que a su vez presentan la ventaja de baja toxicidad comparada con pigmentos de coloración roja como el sulfoseleniuro de cadmio. La estructura es A(III)B(III)O₃ donde A y B son cationes. La estructura perovskita “ideal” presenta una simetría cúbica, aunque pocos compuestos la presentan, como es el ejemplo de la perovskita de ytrio (YAIO₃), en la cual la estructura está distorsionada a la simetría ortorrómbica [14]. En la celda unidad de la estructura perovskita ortorrómbica ABO₃, el átomo A (Y(III)) se encuentra rodeado por 12 iones oxígeno y el B (Al(III),Cr(III)) por 6 iones oxígenos.

El color se debe a la introducción de iones Cr(III) dentro de los octaedros AlO₆, en sustitución de algunos cationes Al(III) a provocando un incremento en el campo cristalino sobre el catión Cr(III) en coordinación octaédrica. Esto provoca un desplazamiento de sus bandas de absorción en el azul y el amarillo anaranjado hacia mayores longitudes de onda, con lo cual esta última se desplaza al verde y proporciona la coloración roja. La intensidad del campo cristalino sobre el Cr(III) puede controlarse con el radio iónico del catión Ln(III), de modo que al aumentar su tamaño (La, Sm, Gd, Y), disminuye la distancia Cr-O, aumentando la distorsión tetragonal de los orbitales *d* del ión Cr(III) e intensificando el campo cristalino sobre el cromo, siendo a su vez el ión Cr(III) mayor que el del Al(III) [5]. Dentro de los lantánidos, el radio del catión Y(III) es lo suficientemente grande como para provocar esta distorsión favoreciendo la intensificación del campo cristalino sobre el cromo, considerándose uno de los más efectivos en la obtención de coloraciones rojas. La

estructura cristalina formada pertenece al grupo de las perovskitas no ideales y simetría ortorrómbica $Pn\bar{m}$.

Dada la versatilidad que puede presentar la estructura perovskita en cuanto a variación de tamaños iónicos, combinaciones en las posiciones A y B, estado de valencia y posibilidad de vacantes tanto aniónicas como catiónicas, al dopar dicha estructura con metales de transición pueden desarrollarse diversidad de pigmentos coloreados [3]. Tal es el ejemplo de pigmentos de coloración negra con estructura perovskita $(\text{Sr,Ca})\text{MnO}_3$ desarrollados por Eppler, R.A. [72], así como ejemplos de neodimatos y titanatos.

La estructura de perovskita, tiene la propiedad de gran estabilidad térmica y resistencia química [73]. Presentan gran versatilidad de elementos de diferentes radios iónicos, destacando propiedades magnéticas y electrocatalíticas [74] que les permite su contribución a diferentes aplicaciones desde superconductores a alta temperatura, sensores, aplicación en catálisis, entre otros, dependiendo de los elementos constituyentes [75]. Presentan poder pigmentante en función de los cationes integrantes de la red, así como luminiscencia cuando poseen ciertos cationes metálicos de tierras raras [76].

Estructuras tipo perovskita (ABX_3) son uno de los mejores materiales empleados para la fabricación de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Tal es el caso del $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ (LSCM), estructura eficiente, estable en ambientes redox y de bajo costo de fabricación [64], y que resultan ser sistemas muy relevantes permitiendo modificar la actividad y la selectividad hacia la producción de atmósferas de hidrógeno [77]. Se han investigado cromitas de lantano por su gran aplicación a altas temperaturas en celdas SOFC. Ejemplos son estequiometrías como $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{CrO}_3$ o la sustitución de Sr(II) por Ca(II) dando lugar a $\text{La}_{0,79}\text{Ca}_{0,21}\text{CrO}_3$ [78], o estequiometrías como $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{CrO}_3$ [79].

Soluciones sólidas de $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ con estructura perovskita y simetría ortorrómbica se emplean como materiales semiconductores debido a su comportamiento eléctrico y magnético [80], estudiadas desde hace años como pilas de combustible de óxido sólido (SOFC).

Otra versatilidad que ofrecen las estructuras de perovskita son sus aplicaciones con propiedades piezoeléctricas (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ (BNT) estudiadas por Yasnó, J.; Tirado-Mejía, L.; Kiminami, H.G.A.; Gaona, J.S. y Raigoza, C.F.V. [81].

Un factor a tener en cuenta es la estabilidad de la estructura cristalina formada. Para que la estructura perovskita sea estable, es necesaria una cierta relación de radios de modo que el radio del catión A sea aproximadamente del mismo orden que el del anión oxígeno y el radio del catión B sea lo suficiente pequeño para alojarse en coordinación octaédrica, siendo la relación de radios la siguiente [14]:

$$r_A + r_O = \sqrt{2(r_B + r_O)} \quad (\text{ec. 1.3.})$$

Para ello, se establece un factor de tolerancia de Goldschmidt t expresado por la siguiente ecuación (1.4.), (donde r_A , r_B y r_O son los radios respectivamente de los cationes en posición A, B y Oxígeno) que define la estabilidad de la estructura dentro de unos intervalos comprendidos entre 1,0 y 0,8 [14][75][82]. Variaciones del factor de tolerancia t aporta información sobre dicha estructura de modo que valores de t próximos a 1 (de 1 a 0,9) origina estructuras cúbicas, valores inferiores hasta 0,8 origina deformaciones del cubo a la ortorrómbica y valores menores de 0,8 conllevan a la adopción de otra estructura diferente como la tetragonal hasta la hexagonal. Las variaciones de red vienen dadas por la fortaleza de los enlaces B-O-B, cuya modificación de las posiciones oxígeno y cationes originan la deformación de la estructura cúbica, pudiendo incrementar el campo cristalino e incluso desarrollar covalencia en el enlace [14]. A su vez, la estructura debe ser electrostáticamente neutra [75][83] de modo que la suma de las cargas catiónicas implicadas (A+B) debe ser 6, adoptando valores de (A:B)=(1:5; 2:4; 3:3) [14].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2(r_B + r_O)}} \quad (\text{ec. 1.4.})$$

En el caso de que el ión cromóforo sustituya las posiciones tanto de los cationes en posición A y posición B, la ecuación anterior se transforma en la siguiente (1.5.)[82].

$$t = \frac{(1-x)r_A + xr_{A'} + r_O}{\sqrt{2}[(1-x)r_B + yr_{B'} + r_O]} \quad (\text{ec. 1.5.})$$

Estas fórmulas se aplican conociendo los radios catiónicos/iónico en función de su índice de coordinación (IC). Las tablas de Shannon en algunas ocasiones, no representan IC superiores a 8 como es el caso del Y(III) en coordinación 12 dentro de la estructura de perovskita. Para su cálculo se define según la ecuación 1.6., siendo el radio catiónico con el IC a estudiar r_N y el valor del mismo catión con el máximo IC conocido r_{N-1} según los radios de Shannon [82].

$$r_N = r_{N-1} + \left(\frac{0,00135}{N-1}\right)^{1/3} \quad (\text{ec. 1.6.})$$

A su vez, a partir de la ecuación anterior se puede calcular el radio catiónico del Y(III) en IC=12 a partir de los radios de Shannon para el Y(III) en IC=8 según la ecuación 1.7. [82].

$$r_{12} = r_8 + \sum_{i=8}^{11} \left(\frac{0,00135}{i}\right)^{1/3} \quad (\text{ec. 1.7.})$$

De forma general, las estructuras tipo perovskita suelen presentar simetría cúbica o pseudocúbica, pudiendo desarrollar variaciones a la simetría tetragonal, ortorrómbica, monoclinica y, en el menor de los casos, romboédrica o hexagonal [3]. Un ejemplo son las manganitas de tierras raras cristalizadas en estructura perovskita, de modo que cuando la posición A está ocupado por ejemplo por La(III) (1,18Å) la estructura es cúbica, por Y(III) (1,02Å) ortorrómbica y por Er(III) (1,00Å) hexagonal. El cambio de estructura a simetrías hexagonales, a su vez puede ser promovido por presencia de cationes pequeños en coordinación octaédrica como puede ser el Mn(III) (0,65Å) que inducen una fuerte deformación [80].

A su vez, varios estudios muestran la diversidad de fases formadas en función de la reactividad y tipo de síntesis empleada en el desarrollo de la estructura perovskita. Así pues, por ejemplo, Lazo, A., Paucarchuco, C., y Loro, H., realizaron un estudio de síntesis de YAl_xCr_{1-x} ($x=0,001;001$) por combustión con urea partiendo de precursores en forma de nitratos, observando la aparición de varias fases de fase monoclinica $Y_4Al_2O_9$

(YAM) y fase granate $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) junto a la fase de perovskita $YAlO_3$ (YAP) [84].

Bucko, M.M., Stobierska, E., Lis J. y Molasy B.[85], estudiaron los diversos tipos de fases cristalinas que pueden formarse dentro de un Sistema $Y_2O_3-Al_2O_3-Cr_2O_3$, observando la coexistencia de fases YAM, YAG o YAP durante los tratamientos térmicos, en función de la estequiometría estudiada y dando origen a posibles sustituciones composicionales. Comprobaron que la síntesis de perovskita YAP con mineralizadores presenta una mayor pureza y desarrollo de color, sin embargo, dicha coloración depende también de las fases secundarias originadas como puede ser la fase granate YAG. La fase YAM resultó ser la más complicada de sintetizar, coexistiendo con varias fases cristalinas. La posibilidad de sustitución composicional depende directamente de los radios catiónicos implicados, como son Cr(III) (75,5pm), Al(III) (67,5pm), Y(III) (104,0pm), indicando una mayor facilidad de intercambio del ión cromo por aluminio.

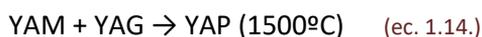
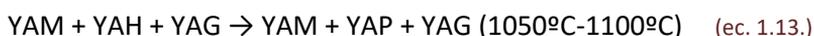
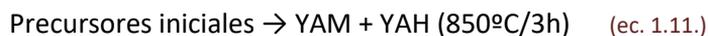
Stoyanova, T. [62] tras estudiar el sistema $YAlO_3$ dopado con cromo sintetizado mediante pirolisis de aerosoles, observó que la fase perovskita se veía favorecida a altas temperaturas, mientras que a temperaturas inferiores se formaba elevada cantidad de fases laterales de granate $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) y la fase monoclinica $Y_4Al_2O_9$ (YAM).

Diversos autores corroboran que las fases YAM y YAG son las más estables, siendo la fase YAP meta-estable. Otras investigaciones se han focalizado en las reacciones que tienen lugar entre Y_2O_3 y Al_2O_3 con la temperatura, estableciendo las siguientes reacciones con la temperatura [86]:



Hess, N.J. y Maupin, G.D [87], corroboraron la complejidad de obtención de fases perovskita YAP cristalizada. Estudiaron el proceso de cristalización de las fases formadas en sistemas $Y_2O_3-Al_2O_3$ concluyendo que durante el tratamiento térmico tienen lugar una serie de formación y descomposición de varias fases hasta obtener estructuras cristalizadas, siendo este un proceso complejo y lento. Observaron que a bajas temperaturas de síntesis la fase perovskita amorfa evolucionaba a YAM y a YAG con el aumento de temperatura pero formándose una fase intermedia YAH (hexagonal) y únicamente a temperaturas comprendidas entre 1500°C/24h obtenían la fase cristalizada YAP ortorrómbica junto a fases laterales de YAG y YAM [86].

Estudios realizados por Carvalho, J.F. junto a De Vicente, F.S., Marcellin, N., Odier, Pl., Hernandez, A.C. y Ibanez, A. [88], demostraron las transformaciones que tienen lugar con la temperatura dentro del sistema $Al_2O_3-Y_2O_3$ sintetizado mediante el método del precursor polimérico. Concluyeron que era debido a la diferencias de tamaños de los cationes Y(III) y Al(III), cuyos movimientos pueden dar lugar a diversidad de fases. Observaron que a bajas temperaturas (850°C) se forman fases de YAM y YAH, aumentando de forma exponencial la fase YAH con la temperatura y apareciendo una nueva fase YAG. La fase metaestable YAH evoluciona a YAM entorno a 1100°C transformándose en YAP, sin embargo, el resto de fases YAM y YAG presentan gran estabilidad y siguen presentes. Concluyeron que únicamente las fases YAM y YAG pueden evolucionar a YAP a temperaturas relativamente altas de 1500°C, siendo las reacciones, las descritas a continuación.



A continuación (tabla 1.5.) se detallan los datos cristalográficos referentes a las posibles fases que pueden formarse en el sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 . En la figura 1.23., puede verse representada de una forma figurativa cada una de las estructuras formadas.

Tabla 1.5. Datos cristalográficos del sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 . [85][88]

Fase cristalina	Estructura	Grupo espacial	Parámetros de red (nm)
YAP ($YAlO_3$)	Ortorrónica	pnma	a=0,5179; b=0,5329; c=0,7370
YAM ($Y_4Al_2O_9$)	Monoclónica	$P2_1/c$	a=0,737; b=1,047; c=1,112; $\beta=108,5^\circ$
YAG ($Y_3Al_5O_{12}$)	Cúbica	La3d	a=1,201
YAH ($YAlO_3$)	Hexagonal	$P6_3=mmc$	a=0,3678; b=1,052

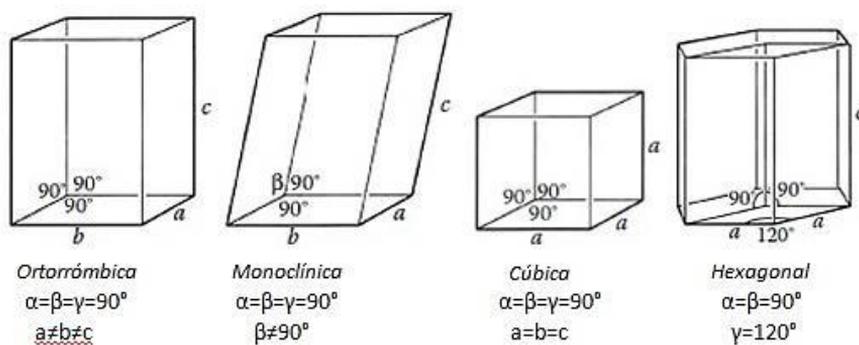


Figura 1.23. Parámetros cristalográficos en sistemas ortorrónico, monoclónico, cúbico y hexagonal. [66]

1.4.3. Estructura tipo Granate

Tras el desarrollo experimental de la tesis, se ha observado la aparición de una fase secundaria de granate en mayor o menor medida acompañada junto a la fase perovskita. Por este motivo, en este apartado, se detalla detenidamente la estructura granate $Y_3Al_5O_{12}$ comúnmente llamada YAG, las propiedades tras el dopaje con cromo y citas referentes al campo de estudio de diferentes investigadores.

Los granates YAG prestan gran interés dadas sus propiedades de alta resistencia mecánica, térmica y química, con gran flexibilidad en su estructura permitiendo modificar sus propiedades en un amplio rango, como en el campo de la óptica, desarrollo de láseres y fósforos [89]. Ejemplos son los fósforos dopados con tierras raras tales como Cr(III), Tb(III) y Eu(III), que por su mayor estabilidad se emplean en sustitución de los fósforos a base de sulfuro o láseres cerámicos policristalinos de Nd:YAG [90]. Para su síntesis son necesarias elevadas temperaturas, superiores a 1500°C y largos tiempos de retención, sin embargo suelen producirse dos fases intermedias (YAP y YAM) [91], presentando complejidad en el control de la microestructura, tamaño de grano o forma de los polvos finales [90].

La siguiente imagen muestra un ejemplo de mineral de granate natural (figura 1.24).



Figura 1.24. Mineral de granate natural. [92]

Sólo existe un color catalogado por la DCMA basado en la estructura del granate, y es el verde victoria basado en la modificación estructural del ión Cr(III) en el granate uvarovita $Ca_3Cr_3Si_2O_{12}$.

En el granate incoloro de ytrio-aluminio YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), el Al(III) ocupa tanto los huecos octaédricos como los tetraédricos en la estructura del granate y, el Y(III) ocupa las posiciones dodecaédricas. Estos poliedros están ligeramente distorsionados y conectados por compartición de vértices, de forma que cada octaedro está conectado con 6 tetraedros y cada tetraedro con 4 octaedros. Los iones ytrio se colocan en los huecos dodecaédricos que deja vacantes el esqueleto anterior, cristalizando con hábito cúbico (figura 1.25). El cromo es capaz de introducirse en las posiciones octaédricas y tetraédricas dependiendo de su estado de oxidación: el Cr(III) se incorpora en posiciones octaédricas y el Cr(IV) de configuración electrónica d^2 , en tetraédricas. El dopado Cr-YAG alcanza una extensión del 2% molar y produce coloraciones rojo-marrón. Para desarrollarlos, es necesario utilizar temperaturas relativamente altas (1300-1600) $^{\circ}$ C y dilatados periodos de retención. El Cr(III) por su tamaño puede sustituir únicamente al aluminio en las posiciones octaédricas, pero existe la posibilidad de una sustitución isomórfica de aluminio tetraédrico por cromo, oxidándose el Cr(III) a Cr(IV) cuyo radio iónico es muy parecido al del aluminio tetraédrico. El mecanismo de coloración se asocia en este caso a la disolución sólida de Cr(IV) en la posición tetraédrica cuando se codota con iones divalentes Ca(II) o Mg(II), es decir, se estabiliza el Cr(IV) con compensadores de carga [5][91].

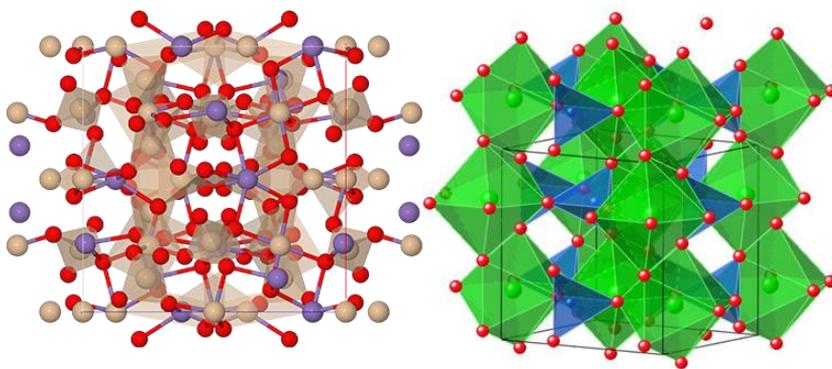


Figura 1.25. Estructura cristalina tipo granate. [92-93]

El mecanismo de estabilización del ión Cr(IV) es similar al observado en otros sistemas pigmentantes clásicos tales como el Cr-casiterita SnO₂ con la diferencia que en estos sistemas la capacidad de estabilización es inferior y se obtienen coloraciones poco intensas.

El incremento del campo cristalino sobre el cromo por medio del dopaje con iones de menor tamaño conlleva una serie de dificultades, asociadas a la complicación de controlar los estados de oxidación del cromo en la estructura. Diversos estudios han realizado esfuerzos por incrementar el campo cristalino y no siempre con mucho éxito, desarrollando disoluciones sólidas de color verde. Así pues, en las disoluciones sólidas Y₃Al₅O₁₂ dopadas con cromo, sintetizadas incluso a 1400°C en una atmósfera normal (de aire), se evidencia la presencia de cromo en estado de oxidación (IV).

Como se ha mencionado, diversos estudios han intentado aumentar el campo cristalino sobre el Cr(III) en entorno octaédrico en las estructuras de granate para evolucionar la tonalidad verde a rojo, mostrando la gran complejidad y dificultad en este tipo de estructura. Así pues, Pavlov, R., Blasco, V., Cordoncillo, E., Escribano, P. y Carda, J.B., [89] estudiaron la modificación de intensificación del campo cristalino en el granate Y₃Al₅O₁₂ dopado con cromo al disminuir la concentración de cromo o incorporando cationes divalentes (Mn(II), Mg(II)) de menor tamaño, observando que su incorporación desestabiliza el Cr(IV) provocando distorsiones estructurales y originando tonalidades verdes. Sin embargo con la adición de cationes tetravalentes (Ce(IV), Zr(IV), Sn(IV)) originó tonalidades rojas al aumentar el campo cristalino. A su vez observaron la aparición de fases granate junto a otras secundarias de pirocloro Y₂Sn₂O₇ al introducir estaño que ofrecían coloración roja en presencia de Cr(III), Y₂Sn_{1,95}CrO₅O₇. También demostraron que el cromo entra en la estructura del granate YAG en forma de Cr(III), Cr(IV) y Cr(VI) (este último se oxida a temperaturas de 1400°C) sin necesidad de compensadores de carga [89].

Chaika, M.A., junto a Dulina, N.A., Doroshenko, A.G., Parkhomenko, S.V., Gayduk, O.V., Tomala, R., Strek, W., Hreniak, D., Mancardi, G. y Vovk, O.M. [94], estudiaron el comportamiento de granates Y₃Al₅O₁₂ dopados

con cromo tetravalente (Cr(IV):YAG) como láseres de estado sólido, mediante la introducción de cromo en estado de oxidación Cr(IV) en los huecos tetraédricos con la adición de compensadores de carga como Ca(II) o Mg(II). Tras sus estudios observaron la aparición de Cr(IV) a cantidades ajustadas de Ca(II) con las cantidades precisas para conseguir la compensación total de carga.

En los sistemas Cr:YAG aparecen dos bandas anchas de absorción responsables del característico color verde brillante correspondientes a las transiciones $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ y $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ a 590 nm y 430 nm respectivamente [94].

1.4.4. Estructura monoclinia YAM

La estructura monoclinica $Y_4O_9O_{12}$ (YAM) es una de las fases cristalinas menos conocidas y estudiadas dentro del sistema $Y_2O_3-Al_2O_3$. A lo largo de la tesis, se han obtenido fases de $Y_4O_9O_{12}$ en algunas síntesis apareciendo como fase lateral de baja intensidad, por lo que se detalla a continuación de forma breve las principales características.

La estructura monoclinica presenta baja conductividad térmica y estabilidad frente a la temperatura, pudiéndose emplear como materiales aislantes. A su vez, dopado con tierras raras, ofrece interesantes aplicaciones optoelectrónicas, nanotermometría, así como concentradores de energía solar y dispositivos láser [95].

Presenta una estructura espacial con cuatro posiciones diferentes del Y(III) en la que el catión se encuentra rodeado de 6 oxígenos (IC=6) y de 7 oxígenos (IC=7), como muestra la figura 1.26. El catión Al(III) se encuentra dispuesto en coordinación tetraédrica (IC=4). Los tetraedros forman una red tridimensional por compartición de vértices, en cuyos huecos se aloja el catión Y(III) rodeado de 6 o 7 oxígenos en función de su localización en el espacio [95].

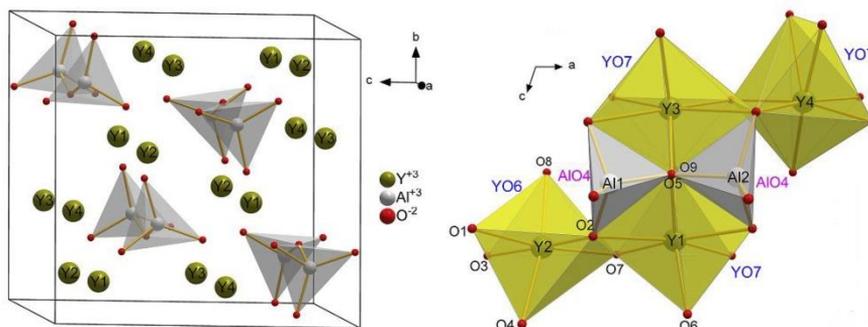


Figura 1.26. Estructura cristalina tipo monoclinia YAM según Wang, Y. et al. [95].

1.5. PROPIEDADES DEL IÓN CROMÓFORO: CROMO

El átomo elemental de cromo está clasificado dentro de los metales de transición, con configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^54s$. En solución acuosa, únicamente presenta estados estables Cr^{3+} y Cr^{6+} , sin embargo, en estado sólido puede encontrarse en forma de Cr(III) , Cr(IV) , Cr(V) y Cr(VI) [18].

El cromóforo responsable de la coloración en el sistema YAlO_3 en estructura de perovskita desarrollado a lo largo de la tesis, es el cromo, entrando a formar parte de la estructura en disolución sólida como Cr(III) . Sin embargo, en sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ pueden desarrollarse fases secundarias de granate $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ donde el cromo puede entrar en disolución sólida en forma de Cr(III) o en forma de Cr(IV) .

Por ello, en los siguientes apartados (1.5.1. y 1.5.2) se detallan las propiedades que presenta el ión cromóforo en función del estado de oxidación.

1.5.1. El ión cromo en estado de oxidación Cr(III)

El ión Cr(III) puede dar distintas coloraciones en función del ambiente electrónico de alrededor desde rojo, marrón-rojizo, marrón o verde. Un claro ejemplo es el mineral rubí, cuyo color rojo es debido a transiciones electrónicas d-d entre los diferentes orbitales del cromo, presente como impureza entorno al 1% en la red cristalina del corindón. Diversos intentos se han realizado para sintetizar un pigmento con las mismas propiedades que el mineral, tal es el caso de M.Gaudin en 1837 sin mucho éxito y posteriormente perfeccionado por M. Paquier y A. Verneuil [3]. A continuación se muestra una imagen de mineral rubí (figura 1.27).



Figura 1.27. Mineral de rubí natural. [96]

Desde el punto de vista químico, el mineral de rubí es óxido de aluminio (Al_2O_3) con una pequeña concentración de impurezas de cromo, cristalizando en estructura tipo corindón. Su estructura está compuesta por un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones con 2/3 partes de los huecos octaédricos ocupados por Al(III).

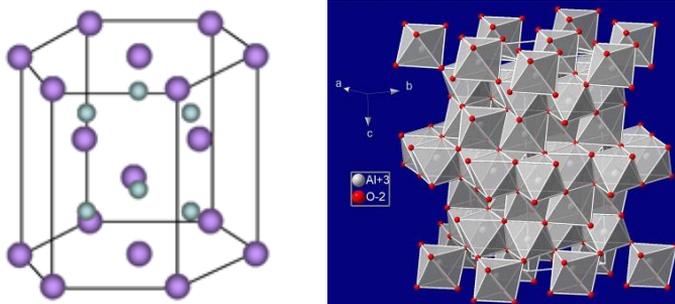


Figura 1.28. Estructura tipo corindón Al_2O_3 . [97-98]

El ión Cr(III) posee una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^3$ (con 3 electrones en los cinco orbitales 3d), siendo su estado fundamental $^4A_{2g}$ y sus estados excitados 4P y 2G [99]. En el ión libre, estos cinco orbitales se encuentran degenerados, presentando el mismo nivel de energía. Sin embargo, en el entorno cristalino de la red del corindón el Cr(III) se encuentra integrado en disolución sólida en sustitución de algunos cationes Al(III), rodeado en coordinación octaédrica de 6 iones oxígeno. Este hecho provoca un desdoblamiento de orbitales (ya visto en el capítulo 1, apartado 1.2.2.2.1.) en niveles de diferente energía creándose la posibilidad de que los electrones puedan promocionar desde los niveles más bajos a los más altos, absorbiendo fotones de energía adecuada y recuperando el ión excitado su estado fundamental mediante disipación de calor o emisiones fluorescentes de menor energía [19].

La absorción de radiación electromagnética hace que los electrones se desplacen desde los orbitales t_{2g} a los e_g (transiciones d-d), absorbiendo este ión la luz en parte del espectro amarilla-verde del espectro y transmitiendo en la rojiza (el color complementario del amarillo-verde) [98].

La primera transición permitida es $^4A_{2g}(^4F) \rightarrow ^4T_{2g}(^4F)$ cuya diferencia de energías, determina el valor del parámetro del campo cristalino. Junto a la segunda transición permitida $^4A_{2g}(^4F) \rightarrow ^4T_{1g}(^4F)$ se originan dos amplias bandas en los espectros de absorción en el visible, cuyas posiciones y forma determinan el color. El mínimo entre las dos bandas corresponde a la reflexión en azul, verde o amarillo, según la fuerza del campo [88]. En el rubí las bandas aparecen a aproximadamente 400nm con transición $^4A_{2g}(^4F) \rightarrow ^4T_{1g}(^4F)$ y a 550nm con transición $^4A_{2g}(^4F) \rightarrow ^4T_{2g}(^4F)$ [19]. Dado que la energía de los fotones absorbidos pertenece al rango visible del espectro electromagnético, concretamente a las frecuencias correspondientes al verde y al violeta, la radiación transmitida se apreciará del color rojo característico del rubí.

Las transiciones $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2E_g(^2G)$, $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2T_{1g}(^2G)$ y $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2T_{2g}(^2G)$ son prohibidas por spin. Las emisiones fluorescentes correspondientes a la transición $^2E_g(^2G) \rightarrow ^4A_{2g}(^4F)$ poseen una energía que corresponde a

frecuencias del extremo rojo del espectro visible entorno a 700nm [99] no apreciándose con la iluminación pero sí con radiación ultravioleta. La transición ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2E_g({}^2G)$ y ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G)$ suelen identificarse a señales próximas a 700nm, cuyo mínimo entre bandas está comprendido entre 692-694nm [100].

En un campo cristalino débil, la absorción se realiza en umbrales de baja energía debida a la transición ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ que puede caer fuera del espectro visible, en las longitudes de onda del amarillo y del azul, reflejando en el verde y en el rojo (700nm), gama de poca sensibilidad visual originando coloración verde [19], siendo determinada sólo por la región comprendida entre los máximos de las dos bandas. En cambio, en un campo cristalino fuerte, se origina un desplazamiento de las bandas de absorción con mínimo entre las dos bandas poco profundo a mayores energías (menores longitudes de onda), reflejando en el azul, la tonalidad correspondiente es roja o roja violácea [19][89].

El desdoblamiento de los niveles energéticos del Cr(III) en coordinación octaédrica por acción del campo cristalino puede ser calculado mediante diagramas Tanabe Sugano (figura 1.28.). Estos diagramas muestran el desdoblamiento del nivel del ión libre en su estado fundamental ${}^4A_{2g}$ y las posibles transiciones electrónicas permitidas y prohibidas [62]. Los niveles de energía vienen dados en función de la intensidad del campo Δ_o y del parámetro de Racah B [19].

El parámetro del campo cristalino Δ_o está íntimamente relacionado con la fortaleza del campo cristalino octaédrico en la primera transición permitida ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ cuya diferencia de energías es Dq y está definida por la intensidad de la longitud de onda observada ν_1 . El parámetro de Racah B es calculado a partir de los valores ν_1 junto a los valores de intensidad de longitud de onda ν_2 observada en la segunda transición permitida ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ [19][99].

Las ecuaciones se representan a continuación, siendo el parámetro del campo cristalino expresados por $\Delta_o = 10Dq$.

$$Dq = \frac{\nu_1}{10} \quad (\text{ec. 1.15.})$$

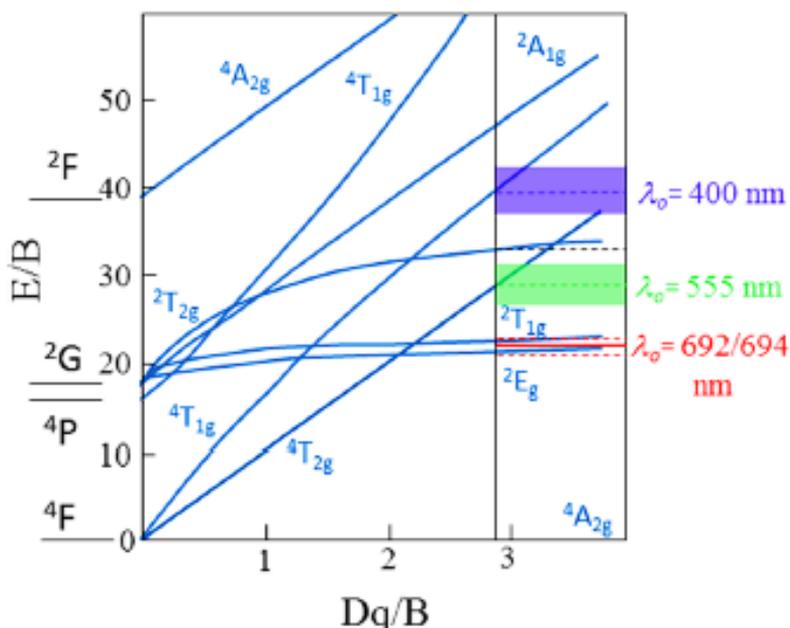


Figura 1.30. Diagrama de Tanabe-Sugano para el ión Cr(III) en entorno octaédrico y las bandas de absorción (identificadas por colores) asociadas a las transiciones electrónicas en el rubí con valor $Dq/B = 2,8$. [100]

En la figura 1.31, se observa el efecto de la intensidad del campo de los ligandos sobre los niveles de energía obtenidos señalados con los términos 4A_2 , 4T_1 , 4T_2 y 2E .

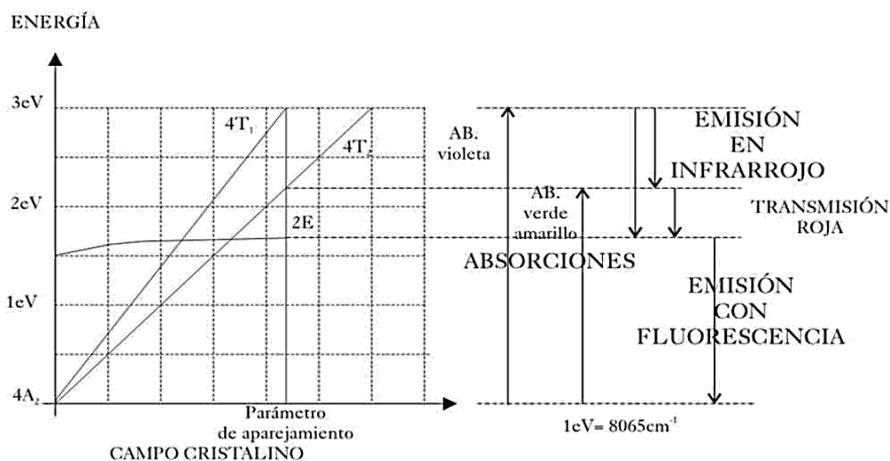


Figura 1.31. Diagrama de los niveles de energía de Cr(III) en un entorno octaédrico distorsionado. [5]

El valor del campo cristalino está íntimamente relacionada con la distancia metal-oxígeno en el complejo octaédrico, según la ecuación [62][89]:

$$\Delta_o = \frac{cte}{d(Me-O)^5} \quad (\text{ec. 1.17.})$$

Donde:

- ❖ Δ_o es el parámetro del campo cristalino, correspondiente a la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$.
- ❖ $d(Me-O)$ es el valor de la distancia metal-oxígeno en coordinación octaédrica y a medida que esta distancia disminuye se incrementa el campo cristalino sobre el cromo originándose una transición de verde a rojo.

El catión Cr(III) en coordinación octaédrica en la estructura del rubí presenta una energía de estabilización del campo cristalino: EECC = $-1.2\Delta_o$

Según cálculos de H. Hartmann [3] el catión Cr(III) debe tener dos bandas principales de absorción en la región visible del espectro cuando se encuentra en coordinación octaédrica. A. Neuhaus predijo máximos de bandas de absorción con un desplazamiento de dichas bandas cambiando el color de verde a rojo. Consideró así los máximos para los rojos los correspondientes a $\lambda=540\text{m}\mu$ - $570\text{m}\mu$ y $\lambda=390\text{m}\mu$ - $415\text{m}\mu$ y para los verdes $\lambda=580\text{m}\mu$ - $650\text{m}\mu$ y $\lambda=420\text{m}\mu$ - $460\text{m}\mu$ [3]. También dedujo que el color rojo no depende de la cantidad de Cr(III) sino de la intensidad del campo cristalino. Es por ello, que al aumentar la cantidad de Cr(III) en la estructura cristalina el color pasa de rojo a verde, transformándose los parámetros de red y desplazándose los máximos de absorción desde $405\text{m}\mu$ y $555\text{m}\mu$ hasta $462\text{m}\mu$ y $680\text{m}\mu$ respectivamente.

1.5.2. El ión cromo en estado de oxidación Cr(IV)

A su vez, el cromo puede presentarse en estado de oxidación Cr(IV) con configuración electrónica d^2 en coordinación tetraédrica cuyo estado fundamental es 3A_2 . En el diagrama Tanabe-Sugano (figura 1.40.) el ión d^2 en entorno tetraédrico corresponde al del Ni(II) (d^8) en entorno

octaédrico. Únicamente el Cr(IV) actúa como cromóforo mediante el mecanismo de transferencia de carga, ya que no tiene electrones d en los orbitales [19]. La presencia de Cr(IV) puede afectar las propiedades cromáticas aun en bajas concentraciones debido a absorciones específicas muy elevadas. Las transiciones ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1({}^3\text{F})$ y ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2({}^3\text{F})$ son permitidas por spin originando dos intensas bandas de absorción y la transición ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1({}^3\text{P})$ está prohibida por espín. La primera transición ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1({}^3\text{F})$ se observa en el granate YAG como una banda próxima a 1000nm en la zona infrarrojo cercano y es decisiva para la detección del ión, mientras que la otras se solapan con las bandas asociadas al Cr(III) en estado octaédrico [62]. La transición ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2({}^3\text{F})$ aparece como una banda en el visible entre 600 y 700 nm. A esta última se debe la tonalidad marrón de sistemas con altas concentraciones de Cr(IV) en la estructura de granate [19][53][62][102-103].

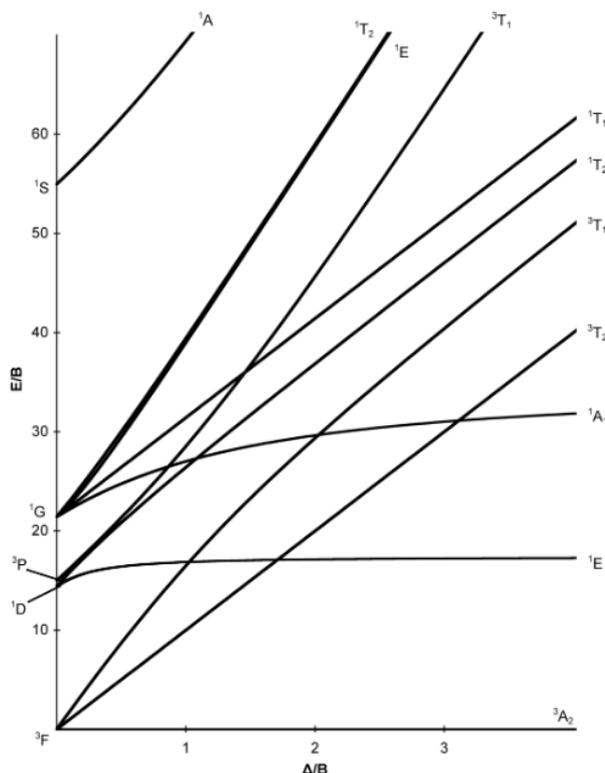


Figura 1.32. Diagrama Tanabe-Sugano para ión d^8 en entorno octaédrico correspondiente a d^2 en entorno tetraédrico. [101]

Sin embargo, cuando el Cr(IV) se encuentra situado en coordinación octaédrica, las bandas de absorción originadas presentan transiciones permitidas ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ a 520 nm, y transiciones prohibidas por espín como ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ a 370 nm, ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^1D)$ a 1100 nm y ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3E_g({}^1D)$ 1200 nm [104].

El diagrama Tanabe-Sugano para un ión d^2 en entorno octaédrico corresponde al representado a continuación (figura 1.33).

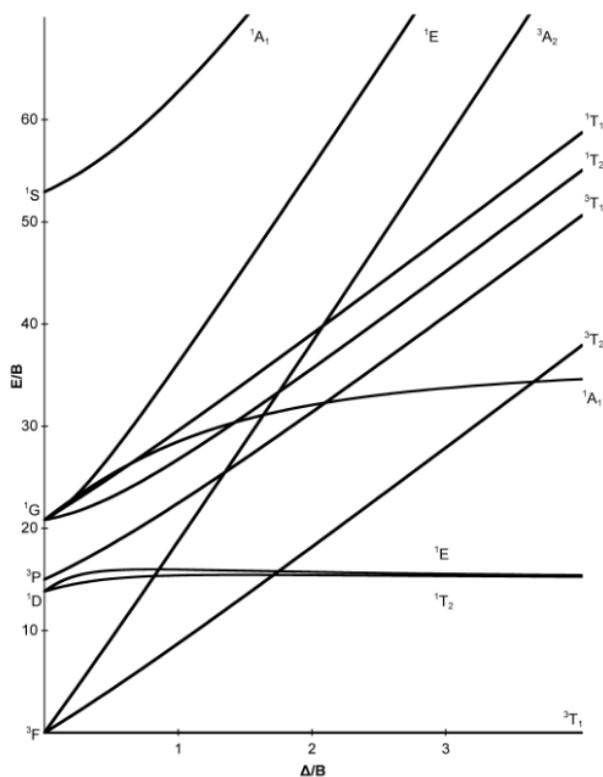


Figura 1.33. Diagrama Tanabe-Sugano para ión d^2 en entorno octaédrico. [101]

CAPÍTULO 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente tesis consisten en el estudio de estructuras pigmentantes de coloración roja con sistema YAIO_3 dopado con cromo, que desarrollan estructura cristalina de perovskita responsable de la coloración roja.

Para ello se concretarán una serie de objetivos secundarios que se enumeran a continuación.

Se pretende analizar la estequiometría, cantidad y posición del ión cromóforo de cromo dentro de las estructuras que dan origen a bandas de absorción asociadas a la coloración roja, así como las temperaturas de síntesis y tiempos de retención a máxima temperatura mediante el empleo de diferentes tipos de mineralizadores y sintetizados mediante dos vías de síntesis: vía tradicional y vía coprecipitación. Se estudiarán tratamientos térmicos asistidos por radiación microondas que serán comparados con los tratamientos térmicos convencionales.

La información del estado de oxidación y entorno cristalino del ión cromóforo se analizará a partir de las bandas de absorción proporcionadas por espectrofotometría de ultravioleta-visible. Dicha información será contrastada con las medidas colorimétricas $L^*a^*b^*$ de los polvos de pigmento sintetizado y tras su aplicación en un vidriado transparente. Las fases cristalinas serán identificadas mediante difracción de rayos X y la microestructura mediante microscopía electrónica de

barrido (MEB) a partir de los electrones secundarios y retrodispersados. Análisis de EDX acoplados al MEB proporcionarán información elemental de las micrografías obtenidas.

Estos objetivos secundarios propuestos, se desglosan en los capítulos 4, 5 y 6 del siguiente modo:

Capítulo 4. Vía de síntesis tradicional

En este capítulo se pretende analizar la síntesis mediante la vía tradicional. Los objetivos propuestos en este capítulo, son los siguientes:

- ❖ Estudio de la estequiometría: Incorporación del ión cromóforo, posición y cantidad dopada dentro de los sistemas $Y_{1-x}Cr_{1-x}AlO_3$, $YAl_{1-x}Cr_{1-x}O_3$ y $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ en condiciones de calcinado a temperatura máxima de 1500°C con tiempos de retención de 6h empleando como mineralizador CaF_2 .

A partir de una estequiometría optimizada $Y_{0,98}Cr_{0,98}Cr_{0,04}O_3$, se plantea lo siguiente:

- ❖ Estudio del tipo de mineralizador empleado: Mediante el empleo de CaF_2 , mezcla de mineralizadores NaF , Mg_2F y Li_2CO_3 y mezcla de sales amónicas NH_4NO_3 y NH_4Cl .
- ❖ Estudio de las condiciones de calcinación mediante horno convencional: temperatura máxima y tiempos de retención.

Capítulo 5. Vía de síntesis coprecipitación

En este capítulo se pretende analizar la síntesis mediante la vía coprecipitación, a partir de la estequiometría optimizada $Y_{0,98}Cr_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Los objetivos propuestos en este capítulo, son los siguientes:

- ❖ Estudio del tipo de mineralizador empleado: En ausencia de mineralizador y mediante el empleo de CaF_2 y mediante mezcla de mineralizadores NaF , Mg_2F y Li_2CO_3 .

- ❖ Estudio de las condiciones de calcinación mediante horno convencional: temperatura máxima y tiempos de retención.

Capítulo 6. Vía de síntesis asistida por microondas

En este capítulo se pretende analizar la síntesis mediante tratamientos térmicos asistidos por microondas, a partir de la estequiometría optimizada $Y_{0,98}Cr_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Los objetivos propuestos en este capítulo, son los siguientes:

- ❖ Estudio de la vía de síntesis coprecipitación en ausencia de mineralizadores.
- ❖ Estudio de la vía de síntesis tradicional: Mediante el empleo de CaF_2 y mediante mezcla de mineralizadores NaF, Mg_2F y Li_2CO_3 .

CAPÍTULO 3

Proceso experimental

3. PROCESO EXPERIMENTAL

3.1. METODOLOGÍA DE VÍA DE SÍNTESIS EMPLEADA

3.1.1. Síntesis por vía tradicional cerámica “ruta cerámica”

La vía de síntesis de Ruta Cerámica es la más clásica, también llamada tradicional, y es la más ampliamente utilizada en la industria cerámica. Es un método que necesita elevadas temperaturas de síntesis para promover la interdifusión de las partículas y promover las reacciones sólido-sólido, así como largos tiempos de retención a estas temperaturas, pudiendo disminuir esta energía con la introducción de mineralizadores. El mecanismo de síntesis se lleva a cabo en un proceso llamado calcinación dentro del cual la mezcla de precursores en forma de óxidos adecuadamente homogeneizados e introducidos en la relación estequiométrica deseada, es calentada para provocar un cambio constitucional físico-químico mediante reacciones sólido-sólido. A la temperatura máxima de calcinación, se produce la sinterización. Dicha temperatura debe ser inferior al punto de fusión del material y depende de la reactividad de los precursores, el tamaño de partícula íntimamente ligado a la superficie específica y los agentes mineralizadores introducidos. En la sinterización se establece un contacto estrecho entre las partículas del material, que permite la interdifusión de las especies, [105] cuya difusión atómica se establece a partir de un cuello formado

entre las superficies de contacto de las partículas [106]. Es en esta etapa de sinterización cuando comienza a desarrollarse la cristalización de las partículas [107] que va creciendo progresivamente a lo largo del material sinterizado con el tiempo de retención a la temperatura de síntesis.

Las reacciones químicas sólido-sólido están gobernadas por la velocidad de difusión, íntimamente ligada a la velocidad de reacción y que aumentan con el aumento de temperatura según la ecuación de S. Arrhenius [30]. Donde k representa la cinética de la reacción, T la temperatura, A es el factor de frecuencia de colisiones, E_a la energía de activación y R la constante universal de los gases.

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{ec. 3.1.})$$

Trabajos realizados por Goldschmidt mostraron que la reactividad viene dada por la fuerza de campo de los cationes para favorecer la unión en sólidos y el calor de formación, de modo que la reactividad y recristalización comienza al alcanzar la energía térmica suficiente para que las partículas puedan difundirse. Un factor decisivo en los fenómenos de difusión en las reacciones sólido-sólido es la formación de vacantes en la red. Esto se observa cuando un cristal se calienta, disminuyendo su energía libre y aumentando su entropía por migración de aniones y cationes dentro de la red cristalina. La difusión se logra al alcanzar la “temperatura de Tammann”, temperatura en la que aumenta la velocidad de formación de defectos en la red, dejando el cristal más reactivo para el comienzo de la sinterización [30].

La síntesis vía tradicional se ha llevado a cabo mezclando adecuadamente una cantidad estequiométrica de materias primas, cuyos precursores están formados por óxidos detallados en la tabla 3.1. La homogeneización se ha llevado a cabo en molino planetario de bolas con medio dispersante de acetona. Una vez seca, la mezcla de materias primas ha sido sometida a tratamientos térmicos en horno de calcinado con velocidades de calentamiento de 10°C/min hasta diferentes temperaturas máximas desde 1200°C hasta 1500°C y tiempos de retención entre 2 horas y 6 horas. La calcinación se ha llevado a cabo en crisoles de alúmina como muestra la figura 3.2. El pigmento calcinado

obtenido se ha acondicionado en mortero de ágata, lavado y filtrado para la eliminación de impurezas. El desarrollo y rendimiento de color se ha estudiado incorporando el pigmento en un 4% en peso en un vidriado transparente cuyo análisis químico aproximado se detalla en la tabla 3.6 (apartado 3.3).



Figura 3.1. Aspecto de mezcla de óxidos homogeneizados en molino planetario de bolas.

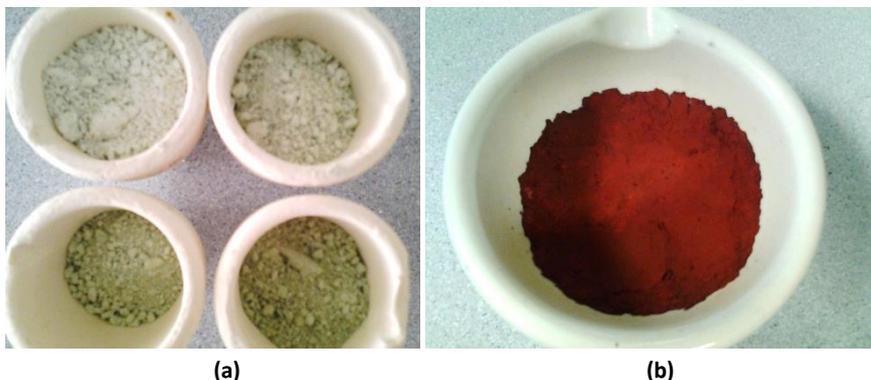


Figura 3. Aspecto de mezcla de óxidos dispuestos en crisoles de alúmina previos a la calcinación **(a)** y de un pigmento sintetizado tras la calcinación **(b)**.

El siguiente diagrama de flujo (figura 3.3.) detalla de forma esquemática el proceso de síntesis realizado por ruta tradicional.

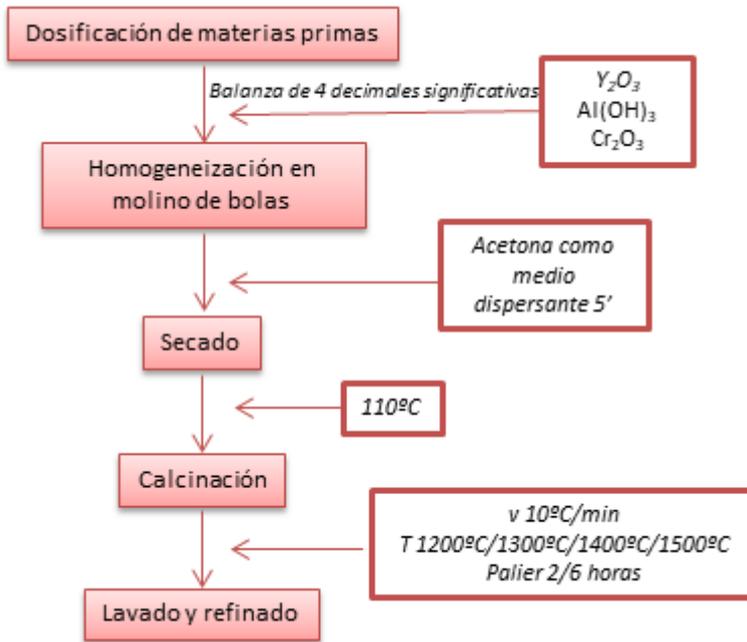


Figura 3.3. Método de preparación para la síntesis de pigmentos mediante la Ruta Cerámica.

Las materias primas empleadas en la síntesis están formadas por hidróxido de aluminio, óxido de ytrio y óxido de cromo cuya pureza detalla en la tabla 3.1. Dentro de las materias primas que aportan aluminio en la composición, se ha seleccionado el hidróxido de aluminio debido a su alta reactividad comparada con la alúmina (Al_2O_3), aun siendo esta última más económica en el sector pero que ofrece ciertas desventajas como es la necesidad de mayores temperaturas de síntesis. Dicho factor está asociado a su elevada viscosidad en fundido que implica una disminución de la velocidad de interdifusión en las reacciones sólido-sólido y a su alto grado de refractariedad.

Tabla 3.1. Materias primas: óxidos e hidróxidos empleados en la síntesis.

Óxidos	PM(g/mol)	Pureza (%)	Suministrador
$\text{Al}(\text{OH})_3$	77,98	99,0	Merck
Cr_2O_3	152,01	99,0	Panreac
Y_2O_3	225,81	99,5	Sigma Aldrich

En el presente estudio se han empleado diferentes tipos de agentes mineralizadores para facilitar la reactividad química y aumentar la velocidad de las reacciones sólido-sólido en síntesis a altas temperaturas. A su vez, la incorporación de mineralizadores favorece un ahorro energético desde el punto de vista productivo, tan importante en los últimos años dado el alto coste experimentado con el aumento de precio de los combustibles y materias primas [108]. Existen dos grupos de mineralizadores en función del tipo de interacción con los sólidos, que pueden clasificarse como [109-110]:

* **Mineralizadores estructurales y/o cromomodificadores:** Provocan cambio de coloración en el pigmento por integración estructural de algún anión o catión en la red cristalina, facilitando así la incorporación del ión cromóforo en la red o bien provocando modificaciones en la intensidad del campo cristalino. Ejemplos son la sustitución de anión F^- por O^{2-} en la red cristalina del azul de vanadio-circón permitiendo una mayor incorporación de V(IV) para obtener coloraciones más intensas o las sales de cerio añadidas en la perovskita $NdAlO_3$ para favorecer las sustituciones de Al(III) por Cr(III) [54].

* **Mineralizadores promotores de la reactividad o coadyuvantes:** Promueven la reactividad por generación de fases fundentes en las reacciones sólido-sólido (tal es el caso de molibdatos, boratos, haluros alcalinos y/o alcalinotérreos), por generación “in situ” de especies volátiles (ejemplo es el SiF_4 como portador de Si(IV) en los pigmentos con estructura circón), por “activación” de la superficie como consecuencia de los gases de descomposición (ejemplo de los nitratos), o por estabilización del estado de oxidación del ión cromóforo (ejemplo del Fe(II) estabilizado con ioduros en el pigmento coral) [45].

Los mineralizadores seleccionados consisten en sales comúnmente utilizadas en la industria cerámica para la fabricación de pigmentos y fritas. Se han empleado en mayor parte sales en forma de fluoruros dada su alta reactividad y bajo punto de fusión. Algunos autores consideran los fluoruros como catalizadores que disminuyen la energía de activación en las reacciones sólido-sólido al actuar como protectores temporales en forma de ión F^- sobre los cationes parcial y temporalmente

desprotegidos, y es por ello que son ampliamente utilizados [52]. Otros autores consideran que se funden en el medio de reacción actuando como disolventes iónicos líquidos, favoreciendo la disolución y recristalización de fases al mejorar las etapas de difusión iónica, disminuyendo la temperatura de síntesis y facilitando la reacción [111]. A su vez se han empleado junto a mezclas con carbonatos basados en estudios bibliográficos para la obtención de pigmentos con estructura perovskita y granate. Para las síntesis se han empleado los siguientes:

- ❖ CaF_2 [85].
- ❖ Mezcla de mineralizadores NaF , Mg_2F y Li_2CO_3 [63].
- ❖ Mineralizadores sales amónicas [53].

Estudios desarrollados por Ahmadi, S., Aghaei, A. y Eftekhari Yekta, B., mostraron la influencia que ejerce una mezcla de mineralizadores en las proporciones 3% NaF + 2% MgF_2 + 1% Li_2CO_3 [63] en la síntesis de perovskita dentro del sistema $\text{YAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, motivo por el cual se ha tomado en cuenta en el desarrollo de estudio de la tesis.

Tabla 3.2. Mineralizadores empleados en la síntesis.

Mineralizador	Pureza (%)	Suministrador	%en peso individual (%)	%en peso total (%)
CaF_2	99,5	Carl Roth	5	5
NaF	99,5	Merck	3	6
MgF_2	99,9	Merck	2	
Li_2CO_3	99,0	Carl Roth	1	
NH_4NO_3	98,0	Carl Roth	5	5
			10	10
			5	10
NH_4Cl	99,7	Carl Roth	5	
			10	10

3.1.2. Síntesis alternativas: Coprecipitación

En la síntesis de materiales, parámetros tales como tamaño y morfología de partícula, son decisivos para su aplicación tecnológica posterior y sus propiedades finales dependen de la naturaleza y características del material de partida. Así pues, las propiedades de absorción y reflexión de la luz en un pigmento dependen íntimamente de estos parámetros, pudiéndose controlar con el método de síntesis empleado [112]. A su vez, la vía de síntesis influye directamente en las reacciones transcurridas durante el proceso de calcinado, originando pigmentos con propiedades diferentes en función de la vía de síntesis empleada [113]. En la bibliografía podemos encontrar diferentes métodos de síntesis alternativos que permiten obtener formas nanoparticuladas de pigmentos cerámicos y que permiten a su vez disminuir temperaturas de síntesis como son ejemplo: Polioles, Pechini, combustión, mecanoquímica, sol-gel, hidrotermal, coprecipitación controlada [52][114].

Dado el auge de la tecnología inkjet, estos métodos de síntesis podrían favorecer interesantes desarrollos cromáticos sin perder de una forma tan acusada la estabilidad del pigmento. En la industria cerámica se realizan agresivas micronizaciones mediante molienda por atrición [115] molturando el pigmento a escalas submicrométricas ($<1\mu\text{m}$) y provocando distorsiones en los parámetros cristalinos y defectos en la red con dislocaciones de los centros de color, junto a un aumento de la superficie específica y exponiendo las partículas al medio provocando a su vez un mayor grado de aglomeración [53]. Mediante métodos de síntesis alternativos, pueden obtenerse nanopigmentos, o en su caso, al micronizarlos, presentarán mayor estabilidad cristalina debido al hecho de que durante la síntesis, la totalidad del pigmento está formado composicionalmente de forma homogénea con estequiometrías controladas.

Actualmente en la industria cerámica, no se conoce el empleo de vías de síntesis alternativas [38], siendo la más ampliamente utilizada la vía cerámica.

Se utiliza como ruta alternativa de síntesis en la presente tesis, la ruta denominada coprecipitación, con el fin de comprobar cómo afecta el proceso de síntesis en el desarrollo del pigmento. La vía de síntesis por coprecipitación se basa en la precipitación homogénea de los precursores iniciales, obteniendo un gel en el que se encuentran los hidróxidos precipitados en forma coloidal existiendo todos a la vez de forma controlada. El mecanismo de coprecipitación comprende una etapa inicial de nucleación de pequeñas partículas coprecipitadas que van uniéndose secuencialmente en forma de aglomerados hasta formar el gel [53].

Ventajas a considerar respecto al método tradicional:

- ❖ Es un método simple y de fácil preparación, que permite un alto grado de control del tamaño y forma de las partículas y una gran homogeneidad [53]. Al partir de disoluciones, las especies iónicas se integran químicamente en el compuesto de forma controlada.
- ❖ Son necesarias menores temperaturas de síntesis, pudiendo minimizar el empleo de mineralizadores, puesto que los compuestos precipitados son homogéneos composicional y estructuralmente, disminuyendo la energía necesaria para la interdifusión de los precursores en la etapa de síntesis.
- ❖ Se logra una mayor nucleación durante el tratamiento térmico al disminuir el tamaño de partícula, aumentando la superficie específica del borde de grano y el grado de interdifusión iónico en el crecimiento cristalino [116].

Desventajas:

- ❖ Elevado coste de preparación, puesto que se parten de reactivos con un coste superior en comparación de los óxidos empleados por vía tradicional. Sin embargo, dentro de los métodos de síntesis alternativos, la vía coprecipitación es una vía relativamente económica desde el punto de vista productivo comparado con otras vías alternativas que necesitan equipos más sofisticados [117].

- ❖ El proceso de síntesis requiere de conocimientos y un control más exhaustivo para poder llevarlo a cabo sin problemas.

Factores a considerar:

- ❖ El agente precipitante: Se suelen emplear bases fuertes, generalmente hidróxidos sódicos o potásicos, o incluso una disolución de amoníaco, cuando no existan problemas de formación de complejos. Cuando la coprecipitación de hidróxidos no es compatible (no precipitan los iones en el mismo intervalo de pH), se pueden utilizar oxalatos o sulfuros.
- ❖ Las condiciones de sobresaturación, temperatura y agitación de la disolución precipitada: En general, conviene operar con baja sobresaturación, temperatura y agitación intensa si se quieren obtener tamaños de partícula pequeños y con distribución uniforme.
- ❖ Tipo de contraiones: Los cloruros y sulfatos tienden a precipitar sales básicas en muchos casos, en otras ocasiones, la formación de complejos dificulta la precipitación. En general el lavado de los coprecipitados es una buena fórmula para estabilizar el precipitado en su forma hidróxido, oxalato... aunque pueden surgir problemas de pérdida de estequiometría por redisolución selectiva. En el caso de pigmentos cerámicos, utilizando cloruros como precursores no se suele lavar dado que coadyuvan con su acción mineralizadora a la síntesis del compuesto [5].

El siguiente diagrama de flujo (figura 3.4.) detalla de forma esquemática el proceso de síntesis realizado por vía coprecipitación.

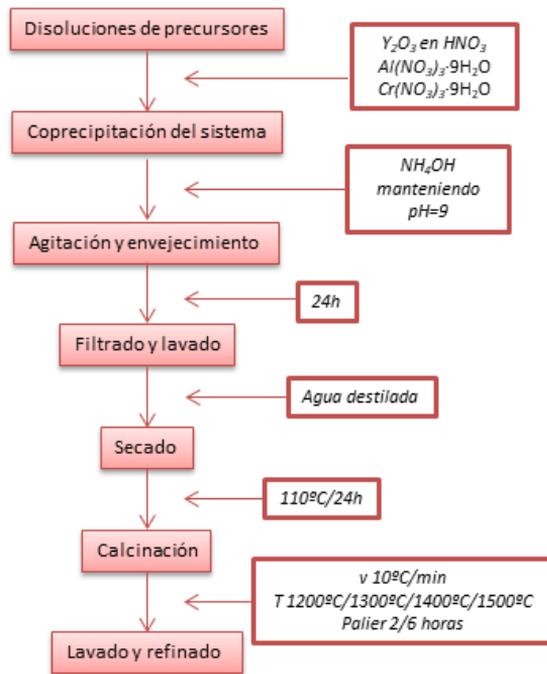


Figura 3.4. Esquema: síntesis de pigmentos mediante el empleo de la Vía Coprecipitación.

Los precursores empleados en la síntesis están formados por óxido de ytrio y sales de nitrato de aluminio hidratado y nitrato de cromo hidratado [68] cuya pureza se detalla en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Reactivos empleados en la síntesis por coprecipitación.

Reactivos	PM (g/mol)	Pureza (%)	M (mol/L)	d (g/mL)	Suministrador
Y ₂ O ₃	225,83	99,99	-	-	Sigma Aldrich
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	374,98	99,99	-	-	Sigma Aldrich
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	400,15	99,99	-	-	Sigma Aldrich
HNO ₃	63,01	65,00	2	1,41	Panreac

Para la síntesis, los precursores se han preparado en forma de disoluciones 0,5M de sales de Cr(III), Al(III) y Y(III) en forma de nitratos, mezcladas y dosificadas en cantidades estequiométricas. La disolución del Y₂O₃ insoluble se ha realizado en medio HNO₃ 2M debido a su gran poder oxidante (evitando posibles reducciones indeseadas del Y³⁺), su baja corrosión y su gran poder de solubilización, que favorecen la

obtención del ión Y^{3+} en estado iónico. Se han realizado pruebas de disolución calculando el máximo de solubilidad del Y_2O_3 hasta una concentración 0,5M a fin de aumentar la concentración y disminuir el volumen de disolución evitando volúmenes excesivos. La disolución se ha llevado a cabo en un sistema refrigerado de reflujo a 80°C (figura 3.5) para evitar pérdidas por evaporación y obtener disoluciones de concentración controlada.



Figura 3.5. Sistema refrigerado de reflujo.

Un factor a tener en cuenta es el pH de precipitación de los cationes que intervienen en la reacción en forma de hidróxidos (tabla 3.4) para de este modo evitar una precipitación fraccionada. Es importante conocer estos valores para actuar sobre el pH del medio, dado al hecho de que los cationes presentan pH de precipitación a diferentes intervalos y pueden precipitar secuencialmente si el medio no es controlado [117].

Tabla 3.4. pH de precipitación de cationes que intervienen en la reacción.

Catión	Hidróxido	pH precipitación
Cr^{3+}	$Cr(OH)_3$	3 - 13
Al^{3+}	$Al(OH)_3$	3 - 13
Y^{3+}	$Y(OH)_3$	~ 6

La coprecipitación se ha llevado a cabo en medio básico altamente básico de NH_4 a $\text{pH}=9$ para evitar una precipitación fraccionada, originándose un hidróxido mixto de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Y}(\text{OH})_3$ precipitados conjuntamente a partir de los precursores en disolución. La adición de la disolución en la relación estequiométrica deseada se ha adicionado sobre el NH_4 y no a la inversa para favorecer la precipitación conjunta, controlando el pH durante todo el proceso. La adición se ha realizado con aplicación de calor y en constante agitación, hasta obtener un gel coloidal en forma de hidróxidos (figura 3.6). El gel obtenido ha sido filtrado, lavado, secado y refinado (figura 3.7.) para su posterior tratamiento térmico.



Figura 3.6. Formación de la coprecipitación homogénea de hidróxidos en forma coloidal.



Figura 3.7. Evolución del coprecipitado seco y refinado.

El polvo coprecipitado se ha calcinado con velocidades de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta diferentes temperaturas máximas desde 1200°C hasta 1500°C y tiempos de retención entre 2 horas y 6 horas. La calcinación se ha llevado a cabo en crisoles de alúmina en igualdad de condiciones que en la vía tradicional. El pigmento calcinado obtenido se ha acondicionado en mortero de ágata, lavado y filtrado para la eliminación de impurezas. El desarrollo y rendimiento de color se ha

estudiado incorporando el pigmento en un 4% en peso en un vidrio transparente.

Mediante esta vía de síntesis se han empleado los agentes mineralizadores recogidos en la siguiente tabla (tabla 3.5) y en ausencia de mineralizador como se detalla en el capítulo 5.

Tabla 3.5. Mineralizadores empleados en la síntesis.

Mineralizador	Pureza (%)	Suministrador	%en peso individual (%)	%en peso total (%)
CaF ₂	99,5	Carl Roth	5	5
NaF	99,5	Merck	3	6
MgF ₂	99,9	Merck	2	
Li ₂ CO ₃	99,0	Carl Roth	1	

3.2. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

3.2.1. Síntesis de pigmentos por calcinación en horno convencional

Los polvos obtenidos por ambas rutas de síntesis (vía tradicional y vía coprecipitación) han sido dosificados en crisoles de alúmina y sometidos a ciclos de calcinación en un horno Nanetti Mod. FCN a temperaturas comprendidas entre 1200°C y 1500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y periodos de retención a temperatura máximas entre 2h y 6h. El material calcinado posteriormente ha sido lavado y refinado en un mortero de ágata.

3.2.2. Síntesis asistida por microondas

Mecanismos de síntesis denominados “química rápida” pueden ser obtenidos por tratamiento térmico asistido por microondas. Mediante este mecanismo se consiguen disminuir los tiempos de reacción a altas

temperaturas aumentando la velocidad de síntesis, provocado por una conversión de la energía al interactuar el campo electromagnético de las microondas con la materia. En síntesis en estado sólido como es el caso de los pigmentos cerámicos, es crucial la capacidad dieléctrica del material o su capacidad absorbente para transformar la interacción electromagnética en forma de calor. Así pues, óxidos como Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 o AlN no se acoplan adecuadamente con las microondas convencionales (2,45 GHz), siendo necesaria la adición de un susceptor de radiación que permita el auto-calentamiento y provoque un aumento considerable de la temperatura, como es el caso del SiC, grafito o carbón activo [118].

El tratamiento térmico asistido por microondas se llevó a cabo mezclando estequiométricamente las cantidades adecuadas de los precursores de partida utilizados en la vía de síntesis tradicional con dos tipos de mineralizadores por separado (CaF_2 y una mezcla de NaF, MgF y Li_2CO_3) para compararlo con el tratamiento térmico ofrecido por la vía de síntesis tradicional. A su vez, el polvo obtenido por coprecipitación se homogeneizó para su estudio en ausencia de mineralizador. Asimismo, se empleó un horno microondas doméstico (800 W) para calentar una cápsula de Al_2O_3 pintada en su interior con SiC (Figura 3.8). En esta cápsula se ubicaron diferentes muestras introducidas individualmente en crisoles de alúmina y se aplicaron microondas con una potencia de 800 W durante tiempos de 15 y 30 min, alcanzando una temperatura máxima de 1017°C y 1185°C. La temperatura alcanzada se determinó utilizando anillos de control de temperatura de proceso (PTCR) tipo LTH (rango de temperatura 970°C-1250°C) de FERRO. El material resultante posteriormente ha sido lavado y refinado en un mortero de ágata.

El tratamiento térmico asistido por microondas difiere del calentamiento convencional en horno eléctrico en que la radiación induce una mayor temperatura en las partes centrales de carga provocando zonas de diferente temperatura, mientras que en el segundo, en primer lugar se calientan las paredes provocando una conducción de calor desde fuera hacia el interior [119]. Por ello, los pigmentos fueron dispuestos en pequeños crisoles de alúmina en la zona central de la cápsula comprobando la temperatura con el anillo de control, aplicando periodos

de calentamiento de 15 minutos y 30 minutos para alcanzar temperaturas elevadas y promover el intercambio de calor entre las partículas de sólido.

La homogeneidad de temperatura en el interior de los polvos radiados depende de la síntesis empleada. Así pues, en síntesis por coprecipitación, el tamaño nanométrico del compuesto favorece la formación de puntos calientes y su distribución a lo largo del mismo produciendo una mayor homogeneidad. A su vez, otro factor a tener en cuenta es la temperatura de nucleación y crecimiento cristalino de las fases presentes en el pigmento [119].

La figura 3.9., muestra ejemplos de pigmentos sintetizados por radiación microondas a temperaturas de 1017°C , a partir de polvos obtenidos vía coprecipitación y vía tradicional como se detalla en el capítulo 6.



Figura 3.8. Cápsula para radiación microondas recubierta con SiC.



Figura 3.9. Ejemplo de pigmentos sintetizados por radiación microondas.

3.3. PRUEBAS DE ESMALTADO

Los pigmentos sintetizados tanto vía tradicional como coprecipitación y tratados térmicamente en hornos de calcinado y en radiación microondas, se han introducido en un 4% en peso en un esmalte industrial transparente de monococción porosa cuyo análisis químico aproximado se detalla en la tabla 3.6. Para el esmaltado, se han empleado piezas engobadas crudas, aplicándolos a patín con un grosor de capa de 0,4mm.

Las plaquetas esmaltadas han sido sometidas a un ciclo industrial de monococción porosa hasta temperatura de 1100°C con periodos de retención de 5 min a máxima temperatura y 50 min de tiempo total de cocción.

Tabla 3.6. Análisis químico de esmalte transparente para un ciclo de monococción porosa.

Óxido	% (en peso)
SiO ₂	58-62
Al ₂ O ₃	4-8
Na ₂ O	3-7
CaO	15-19
ZnO	8-12
B ₂ O ₃	1-2,5

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS DESARROLLADOS

3.4.1. Difracción de rayos x

Mediante técnicas de difracción de rayos X se consigue distinguir las diferentes fases cristalinas presentes. Dependiendo del ángulo de difracción de la muestra, la señal recoge información sobre la estructura cristalina que presenta, originando información sobre los retículos cristalinos.

Las fases cristalinas presentes en los polvos de pigmento sintetizados, se han obtenido por difracción de rayos X mediante un difractómetro BRUKER AXS, EndeavorD4, provisto de cátodo de cobre ($\lambda=1.54180 \text{ \AA}$), monocromador de grafito y filtro de níquel, de geometría Bragg-brentano theta/2theta. Los ángulos de determinación se han llevado a cabo en el intervalo de $10^\circ/2\theta$ a $70^\circ/2\theta$, con un paso de $0,05^\circ/2\theta$ y con tiempo de adquisición de impulsos de 2 segundos, con un voltaje de 40kV y 20mA de intensidad de corriente.

La identificación de las señales de los picos de difracción ha sido analizada mediante el programa Match a través de patrones de difracción JCPDS. Los difractogramas han sido tratados mediante el programa OriginLab.

3.4.2. Espectrofotometría Raman

Se trata de una técnica empleada para la identificación de fases cristalinas de forma complementaria a la difracción de rayos X, permitiendo comparar el efecto de sustituciones catiónicas, grado de distorsión y dilatación en la red cristalina.

Los modos Raman se han determinado mediante un espectrómetro WITec GmbH, dotado de un microscopio confocal alpha300 apyron y un detector EMCCD refrigerado a -60°C , trabajando con un láser de 532 nm dentro del rango espectral hasta los 900 cm^{-1} .

3.4.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Empleada para la observación y análisis de superficies suministrando información de relieve, textura, tamaño y forma de grano y composición química de las muestras. Para ello, se emplea la información obtenida a partir de los electrones secundarios y los electrones retrodispersados.

- ❖ **Información obtenida a partir de los electrones secundarios.** La señal de los electrones originada en el detector es traducida a una imagen en escala de grises, de modo que se obtiene punto a punto la imagen, con unos contrastes determinados, así las zonas más brillantes claras de la imagen corresponden a las zonas de la

muestra con mayor emisión de electrones secundarios, poniendo en manifiesto la morfología de la muestra.

- ❖ **Información obtenida a partir de los electrones retrodispersados.** Los electrones retrodispersados provienen de una zona más profunda. Aquí, la información obtenida es una imagen con diferentes contrastes y brillos. Las zonas más brillantes y claras corresponden a aquellas zonas de las que se recibe mayor cantidad de electrones en el detector y consecuentemente corresponde mayoritariamente a contrastes composicionales, es decir, a mayor número atómico, mayor número de electrones retrodispersados y, por tanto, zona más brillante en la muestra.
- ❖ **Microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX).** El microanálisis por energía dispersiva de rayos x acoplado al MEB origina información sobre la proporción elemental presente en zonas concretas de la muestra analizada.

Las micrografías de los pigmentos sintetizados se han llevado a cabo mediante un microscopio JEOL 7001F de emisión de campo, equipado con espectrómetro EDX, empleando para el tratamiento de datos el software INCA 350 Oxford.

Para el análisis, los polvos a ensayar han sido colocados sobre un adhesivo de grafito y recubiertos con platino por medio de un equipo de Sputtering Pt (BALTEC SCD500).

3.4.4. Espectrofotometría de ultravioleta-visible

Define espectros de absorción a longitudes de onda definidos, útiles para determinar las transiciones electrónicas responsables del color.

Los espectros de absorción a longitudes de onda definidas han sido determinados mediante Espectrofotometría Ultravioleta-visible utilizando el espectrofotómetro Cary 500 UV-VIS-NIR y midiendo en el rango de 200nm y 800nm.

3.4.5. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*)

Las coordenadas cromáticas se han determinado mediante un espectrofotómetro de Ultravioleta-visible comúnmente llamado colorímetro. El colorímetro nos da coordenadas exactas de color tales como: luminosidad, saturación, intensidad, basándose en el sistema CIE L*a*b*. Se han medido las coordenadas cromáticas de los polvos de pigmento sintetizados y de su adición en un esmalte vidriado.

Las coordenadas cromáticas de todos los pigmentos sintetizados y de las superficies esmaltadas han sido determinadas mediante el empleo de un espectrofotómetro ultravioleta-visible basado en el sistema CIE L*a*b* (KONICA MINOLTA, CM-3600A, iluminación SpectraMagicNX D65 y observador 2º). La medida de los polvos de pigmento se ha realizado con la Componente Especular Excluida (SCE) y los vidriados con la Componente Especular Incluida (SCI).

CAPÍTULO 4_ Resultados

Vía de síntesis convencional “Ruta Cerámica”

4. VÍA DE SÍNTESIS CONVENCIONAL “RUTA CERÁMICA”

Se han sintetizado pigmentos con estructura $YAlO_3$ dopados con cromo mediante la vía de síntesis tradicional comúnmente llamada ruta cerámica, cuyo procesado de materiales y síntesis han sido detallados en el capítulo 3. Diversos investigadores han estudiado la estructura perovskita con amplias posibilidades cromáticas como es el caso de los mencionados a continuación. Los siguientes autores han sido asimismo citados en el capítulo 1, apartado 1.3.3.1.

Stoyanova, T. [62] estudió la síntesis de pigmentos con estructura perovskita $YAl_xCr_{1-x}O_3$ ($x=0,02; 0,05; 0,10$) mediante pirolisis de aerosoles, obteniendo fases de granate $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) y $Y_4Al_2O_9$ (YAM) a temperaturas de calcinación entre 800°C y 1200°C , y fases de perovskita $YAlO_3$ junto a señales de granate a temperaturas de 1400°C , mientras que por vía tradicional la fase mayoritaria fue el granate.

Baldi, G. junto a Dolen, N. y Faso, V. [60], sintetizaron pigmentos rojos dentro del sistema $YAlO_3$ dopados con cromo, comprobando su estabilidad cromática en esmaltes de gres porcelánico.

Lepri Neto C, junto a Baldi G.B, Boschi A.O., Dondi M. y Matteucci F. [61], estudiaron el comportamiento de un pigmento dentro del sistema $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ ($0,03 < x < 0,12$), incorporándolo en vidriados formados por óxidos alcalinos como Na_2O y K_2O a temperaturas de 1200°C y coloración en

masa del gres porcelánico hasta 1250°C, con buenos resultados cromáticos.

Otros autores como Ahmadi, S. junto a Aghaei, A. y Eftekhari Yekta, B. [63], estudiaron pigmento dentro del sistema $YAl_{1-y}Cr_yO_3$ ($y = 0,01-0,1$) mediante vía coprecipitación, obteniendo tonos rojizos con vidriados enriquecidos en Al_2O_3 y pobres en ZnO.

Ardit, M. junto a Cruciani, G. y Dondi, M. [64], realizaron un estudio de dopajes de Cr(III) en sustituciones isovalentes en función del radio catiónico sustituido, como la sustitución por Al(III) (de radio catiónico menor) en ortoaluminatos de itrio, y la sustitución Ga(III) (de radios catiónicos similares) en ortogalatos de La – Nd. Observaron que en las perovskitas de $Y(Al,Cr)O_3$, al añadir el catión Cr(III) en pequeñas cantidades se producía una relajación estructural más débil, comprimiendo al cromóforo e induciendo a una covalencia y aumento de polarizabilidad del enlace Cr-O y desarrollando mayor coloración roja.

En el presente capítulo se ha realizado un estudio de la posibilidad de sustitución del ión cromo como disolución sólida en la estructura de perovskita en sustitución de los cationes de ytrio y aluminio, integrantes de la red cristalina. En el siguiente apartado (dentro del punto 4.1.) se ha realizado un estudio estequiométrico de dicha sustitución y proporción de adición del ión cromóforo. Dicho estudio estequiométrico se ha realizado manteniendo variables fijas como es el caso del mineralizador introducido en la síntesis y ciclo de cocción empleado en el tratamiento térmico, a fin de optimizar la estequiometría tras obtener resultados colorimétricos de tonalidad rojiza y fases de estructura perovskita identificadas por difracción de rayos X. El mineralizador empleado ha sido el CaF_2 (más detallado en el siguiente apartado), que según bibliografía presenta buenos resultados [85] y el ciclo de cocción se ha realizado con velocidades de calentamiento de 10°/min hasta una temperatura máxima de 1500°C con periodos de retención de 6h. Optimizada la estequiometría, se ha estudiado la influencia de la temperatura de calcinación en el desarrollo del pigmento, calcinándolo a temperaturas máximas de 1300°C, 1400°C y 1500°C, con periodos de retención de 6h.

Dentro de este capítulo (en los apartados 4.2. y 4.3.) se ha modificado el tipo de mineralizador introducido para ver la influencia que la elección del mineralizador ejerce en la síntesis de estructura perovskita y las temperaturas y tiempos de retención en la calcinación necesarios para que las reacciones sólido-sólido producidas en el tratamiento térmico se realicen adecuadamente. A fin de profundizar en el estudio, se ha considerado una estequiometría optimizada desde el punto de vista colorimétrico y que se mantendrá fija hasta el final de la tesis. En el apartado 4.2., el mineralizador introducido consiste en una mezcla de 3% NaF + 2% MgF₂ + 1% Li₂CO₃, que según bibliografía [63][86] promueve el desarrollo de formación de fase perovskita con la temperatura. Los pigmentos se han calcinado con ciclos de cocción de velocidad de calentamiento de 10°C/min a temperaturas máximas de 1200°C, 1300°C, 1400°C y 1500°C con periodos de retención de 2h y 6h. En el apartado 4.3., se ha estudiado la introducción de mineralizadores “amónicos” (que según bibliografía son menos empleados en la síntesis de pigmentos, sin embargo en perovskitas Ca(Cr_xTi_{1-x})O₃ dopadas con cromo se obtienen coloraciones rosadas con NH₄Cl), [53] obteniendo pigmentos calcinados a ciclos de cocción de velocidad de calentamiento de 1°C/min hasta temperatura máxima de 1500°C con periodo de retención de 6h. Mediante el empleo de este tipo de mineralizador no se han estudiado temperaturas y tiempos de permanencia inferiores (como se explica en el subsiguiente apartado) dada la menor efectividad comparada con el resto de mineralizadores.

4.1. MINERALIZADOR CaF_2

El mineralizador empleado para el estudio estequiométrico mediante vía de síntesis tradicional ha sido CaF_2 , introducido en un 5% en peso.

Estudios realizados por Ardit, M., Cruciani, G. y Dondi, M.[64], revelan la importancia de la adición de mineralizadores en síntesis dentro del sistema $\text{Y}(\text{Al,Cr})\text{O}_3$. Tras la adición de distintos mineralizadores formados por cloruros, fluoruros y carbonatos de Ca, Mg, Na, K, Ba y La, concluyeron que mineralizadores con aporte de Ca eran más efectivos para la obtención de tonalidades rojizas. Sugerían la posibilidad de que pequeñas cantidades de $\text{Ca}(\text{II})$ podrían introducirse en el hueco cúbico alojado por el $\text{Y}(\text{III})$, produciendo una desestabilidad de carga compensada por vacantes de oxígeno y que este hecho se reflejaba en las intensas bandas de absorción responsables del color rojo originadas por los cationes $\text{Y}(\text{III})$ y $\text{Ca}(\text{II})$ con una posible participación de la transferencia de carga de intervalo $\text{Cr}(\text{III})$ - $\text{Cr}(\text{IV})$.

Chen, Y. y Zou, J. [120], estudiaron pigmentos rojos con estructura perovskita YAlO_3 co-dopados con Cr y Ca, evidenciando un alto rendimiento del color por generación de $\text{Cr}(\text{IV})$ y $\text{Cr}(\text{VI})$ en la estructura, debido a la descompensación de cargas promovida por el ión $\text{Ca}(\text{II})$, pero hasta un porcentaje límite de $\text{Ca}(\text{II})$ puesto que altas adiciones formaban un exceso de vacantes de oxígeno. Estudiaron asimismo la introducción de $\text{Mg}(\text{II})$ en el mismo sistema YAlO_3 dopado con Cr mediante vía coprecipitación, desarrollando coloraciones intensas. Observaron la formación de $\text{Cr}(\text{IV})$ cuya descompensación de carga originada por vacantes de oxígeno, era equilibrada con la introducción de $\text{Mg}(\text{II})$. La intensificación del color era sugerida por la ocupación del $\text{Mg}(\text{II})$ en los huecos tanto del $\text{Y}(\text{III})$ como del $\text{Al}(\text{III})$ puesto que el radio del catión $\text{Mg}(\text{II})$ presenta un radio aproximado en relación a los otros dos cationes.

4.1.1. Estudio de estequiometría

Se han sintetizado pigmentos con estructura $YAlO_3$ dopados con cromo con fórmula general $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$, $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ y $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$. Se ha estudiado la incorporación de cromo en disolución sólida en sustitución de ytrio (sistema $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$) y en sustitución de aluminio (sistema $YAl_{1-x}Cr_xO_3$) en relaciones de cromo desde $x=0,01$ hasta $x=0,10$. A fin de estudiar la posibilidad de disolución sólida del cromo en sustitución tanto de ytrio como de aluminio se ha estudiado la incorporación de cromo en el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ adoptando relaciones de $x+y=0,02$ a $x+y=0,04$ (relaciones de cromo optimizadas en el apartado 4.1.1.3. del siguiente capítulo) en diferentes relaciones como se detallan en la tabla 4.10.

Diversos estudios muestran la importancia de la introducción de Cr(III) en sustitución del Al(III), como ya se observa en el mineral rubí con estructura corindón. Es conocido que el aumento del campo cristalino se consigue al sustituir al Al(III) en coordinación octaédrica por Cr(III), pero hasta unas concentraciones adecuadas, puesto que a medida que se introduce mayor cantidad de Cr(III), la distancia de los enlaces Cr-O o Al(Cr)-O aumentan considerablemente provocando la disminución del campo cristalino en la estructura perovskita según una ley empírica $r^5x\Delta = cte$. Olazcuaga, R. [19], estudió los parámetros de red y distancias Al(Cr)-O en estructuras $NdAl_{1-x}Cr_xO_3$, observando que incorporaciones de Cr(III) superiores a $x=0,05$ la coloración roja era menos intensa.

Si se tiene en cuenta que el radio iónico del Y(III) es de $1,23\text{Å}$ en IC=12 cuando se aloja en la posición A de la estructura perovskita $YAlO_3$, la relación de radios $r+/r-$ es del orden de 0,878 pudiendo alojarse en hábito cúbico. Dentro de la estructura, el ión Y(III) se aloja en el centro de un cubo que delimita 8 ocaedros, siendo su radio lo suficientemente voluminoso como para no poder alojarse en huecos más pequeños como los octaédricos.

El radio iónico del Al(III) en la estructura es de $0,53\text{Å}$ con relación $r+/r-$ de 0,379 pudiendo alojarse en los huecos octaédricos de la estructura cristalina. Al dopar la estructura con el ión cromóforo, el cromo adopta estados de oxidación Cr(III) de tamaños $0,62\text{Å}$ cuya relación de radios 0,392 indica que se alojarán en sustitución de Al(III) en posición

octaédrica. A pesar de que el radio iónico del Cr(III) es algo mayor que el del Al(III), es lo suficientemente parecido como para poder sustituir al Al(III) en la red cristalina. Es comúnmente sabido que la incorporación de Cr(III) en esta ocupación espacial consigue aumentar la intensificación del campo cristalino como sucede en el rubí, desplazando las bandas de absorción hacia mayores energías desarrollando coloraciones rojas. La incorporación de Cr(IV) con radio iónico 0,44Å presenta una relación de radios de 0,314 delimitándolo a posiciones tetraédricas, siendo pues más complicada su incorporación dentro de la estructura en la posición del Y(III) [58].

Se ha estudiado la posibilidad de incorporación del ión cromo en estado de oxidación Cr(III) en sustitución de Al(III) en posiciones octaédricas dada la amplia bibliografía que corrobora la intensificación del campo cristalino. A su vez, se ha estudiado la posibilidad de incorporación del Cr(III) en las posiciones del Y(III), aun siendo su radio más pequeño. Finalmente se ha estudiado la incorporación de Cr(III) en ambos cationes integrantes de la red cristalina, siendo los sistemas estudiados los mostrados en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composiciones estudiadas.

Fórmula general (sistema)	Composiciones nominales de las muestras preparadas
$Y_{1-x}Cr_xAlO_3$	x=0,01 x=0,03 x=0,05 x=0,10
$YAl_{1-x}Cr_xO_3$	x=0,01 x=0,03 x=0,05 x=0,10
$Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$	x=0,01 y=0,01 x=0,01 y=0,02 x=0,02 y=0,01 x=0,02 y=0,02 x=0,01 y=0,03 x=0,03 y=0,01

El tratamiento térmico llevado a cabo para la síntesis y obtención del pigmento calcinado en los sistemas estudiados, es el mostrado en la siguiente a continuación (tabla 4.2).

Tabla 4.2. Tratamiento térmico empleado.

T (°C)	v calentamiento (°C/min)	t permanencia (h)
1500	10	6

El mineralizador empleado en la síntesis con la finalidad del estudio estequiométrico es CaF_2 incorporado en un 5% en peso, cuyas especificaciones se detallan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Mineralizador empleado en la síntesis.

Mineralizador	% en peso introducido	Pureza (%)	Suministrador
CaF_2	5	97,0	Carl Roth

A continuación, en los apartados 4.1.1.1., 4.1.1.2. y 4.1.1.3., se detallan cada uno de los sistemas estudiados.

4.1.1.1. Sistema $Y_{1-x}AlCr_xO_3$

En el sistema $Y_{1-x}AlCr_xO_3$, la estructura $YAlO_3$ se dopa con Cr(III) formando disolución sólida en sustitución del ytrio en una relación (Cr:Y) = (x:1-x), de modo que el ión Cr(III) adopte valores de x de: (x = 0,01), (x = 0,03), (x = 0,05), (x = 0,1) como se detallan en la tabla 4.4.

Teniendo en cuenta el radio catiónico del Y(III) calculado a partir de los datos de Shannon en IC=12 (1,23Å), y los radios catiónicos en IC=6 de Al(III) (0,53Å) y Cr(III) (0,62Å), los radios iónicos de los cationes indican que la sustitución de Cr(III) en los huecos octaédricos del Al(III) son más favorables. Sin embargo, se ha estudiado la posibilidad de sustitución en la posición del Y(III) y el análisis de fases formadas.

Un modo de visualizar la estabilidad de una estructura cristalina es por medio del factor de tolerancia t (explicado en el capítulo 1, apartado 1.4.2.), siendo estables valores comprendidos entre 1,0 y 0,8. El factor de tolerancia t calculado para la estructura perovskita $YAlO_3$ es de 0,963 presentando una estructura distorsionada a ortorrómbica. Se ha calculado el factor de tolerancia que pueden presentar las diferentes estequiometrías del sistema $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$ dopado con cromo (tabla 4.4.), presentando ligeras variaciones respecto a la estructura original sin dopar con valores de t cada vez menores a medida que aumenta la cantidad de cromo introducido. Este hecho provoca una distorsión cada vez mayor hacia la estructura distorsionada a la ortorrómbica, pero dentro de los valores de t adecuados para que la estructura cristalina sea estable.

Tabla 4.4. Composiciones estudiadas para un sistema $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$.

Fórmula general (sistema)	Composiciones nominales de las muestras preparadas		Factor de tolerancia t
$Y_{1-x}Cr_xAlO_3$	$x = 0,01$	$Y_{0,99}AlCr_{0,01}O_3$	0,961
	$x = 0,03$	$Y_{0,97}AlCr_{0,03}O_3$	0,957
	$x = 0,05$	$Y_{0,95}AlCr_{0,05}O_3$	0,952
	$x = 0,10$	$Y_{0,90}AlCr_{0,10}O_3$	0,941

4.1.1.1.1. Difracción de Rayos-X

La identificación de las señales se ha llevado a cabo mediante los picos teóricos de los siguientes patrones de difracción: [JCPDS-070-1677] Perovskita $YAlO_3$, [JCPDS-079-1892] Granate $Y_3Al_5O_{12}$, [JCPDS-080-1695] Estructura monoclinica $Al_2Y_4O_9$.

Según las condiciones de difracción, realizadas sobre un solo plano se observa lo siguiente: Difracciones de rayos-X de las muestras calcinadas a 1500°C empleando CaF_2 como mineralizador dentro del sistema $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$ evidencian la formación de estructura perovskita $YAlO_3$ como fase predominante responsable de la coloración roja junto a señales minoritarias de menor intensidad de fase granate $Y_3Al_5O_{12}$. Respecto a los parámetros colorimétricos, es la fase de perovskita $YAlO_3$ la que presenta mayores coloraciones rojas, presentando el resto de fases

$Y_3Al_5O_{12}$ y $Al_2Y_4O_9$ coloraciones hacia el amarillo, amarillo-gris e incluso el marrón. La intensidad de la señal de $YAlO_3$ en los picos de difracción es mayor a bajos contenidos de cromo (para relaciones de cromo $x=0,01$ y $x=0,03$), siendo la relación $x=0,03$ la que presenta menor formación de fase granate. Adiciones superiores de cromo de 0,05 molar evidencian una mayor presencia de fase $Y_3Al_5O_{12}$, aunque de baja intensidad. A partir de $x=0,05$ la intensidad de las señales de estructura perovskita comienza a disminuir hasta llegar a $x=0,10$. Se observa la aparición de $Al_2Y_4O_9$ a bajos contenidos de cromo $x=0,01$.

Este fenómeno puede ser atribuido a las diferentes posibilidades estructurales en la formación de soluciones sólidas con la sustitución de iones de cromo por ytrio o aluminio. Los cambios del volumen de celda en los óxidos de ytrio y aluminio, revela la formación de las respectivas soluciones sólidas con la temperatura. El incremento de los valores y diferencias entre sus respectivos radios iónicos (Cr(III) – 75,5 pm, Al(III)– 67,5 pm, Y(III) – 104,0pm) [85] sugiere que la sustitución de ión cromo por aluminio es más favorable que en la sustitución por ytrio.

De este modo, el color del pigmento formado depende de la composición y proporción de las fases que la integran y su desarrollo depende no sólo de la composición de la fase sino que es un resultado de un complejo estructural y relaciones estructurales.

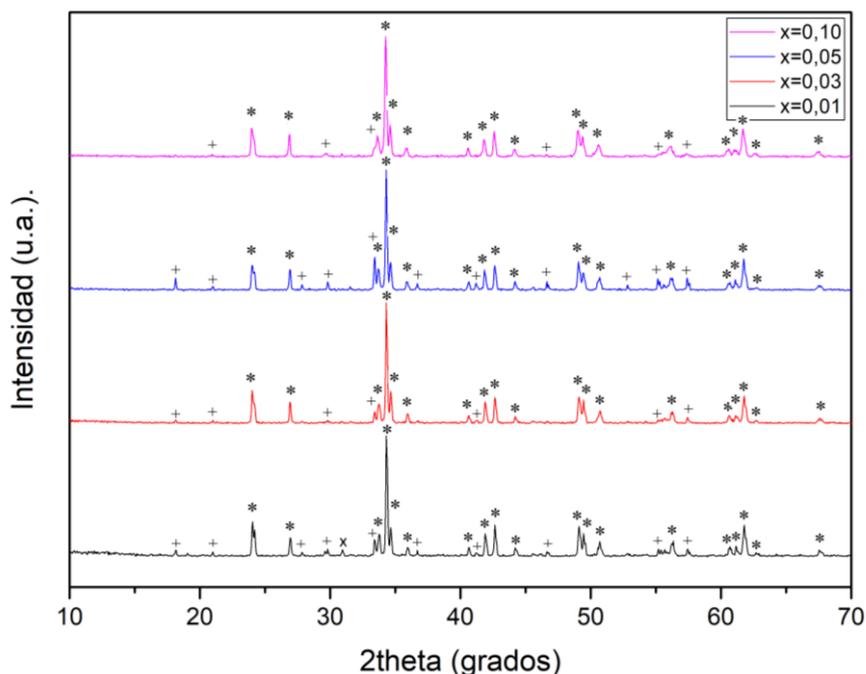


Figura 4.1. Difractograma de los pigmentos calcinados a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 .
 Leyenda Sistema: $(x=0,01)\text{-Y}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{AlO}_3$, $(x=0,003)\text{-Y}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{AlO}_3$,
 $(x=0,05)\text{-Y}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{AlO}_3$, $(x=0,10)\text{-Y}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{AlO}_3$. Señales: * YAlO_3 , + $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, x $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$.

Ampliación de los difractogramas asociados a los patrones de difracción en el sistema $\text{Y}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{AlO}_3$, indican que algunas de las señales de perovskita coinciden con los patrones de difracción, sin embargo, los picos de difracción de granate se desplazan ligeramente a valores de 2° theta mayores, indicando la sustitución de cationes de menor tamaño y provocando una disminución del volumen de celda. Lo mismo ocurre en parte de los picos de la perovskita, dando lugar a la sustitución de cationes de menor tamaño. Considerando todos los radios catiónicos involucrados en la formación de fases perovskita y granate Cr(III) IC=6 (0,62Å), Cr(IV) IC=4 (0,44Å), Cr(IV) IC=6 (0,55Å), Al(III) IC=4 (0,39Å), Al(III) IC=6 (,53Å) y Y(III) IC=12 (1,23Å), una disminución de las distancias de enlace y volumen de red sería posible en sustituciones de Cr(III) en posiciones de Y(III) tanto en la estructura perovskita como la granate, evidenciando un cambio en los parámetros de red debido a la reorganización de la estructura cristalina (debida a la diferencia que

existe entre los radios iónicos del Y(III) y Al(III)). Sustituciones de cromo por aluminio no provocan disminución del volumen de red dado al hecho de que los radios catiónicos del Cr(III) y Cr(IV) son superiores al del Al(III) en los dos índices de coordinación 4 y 6.

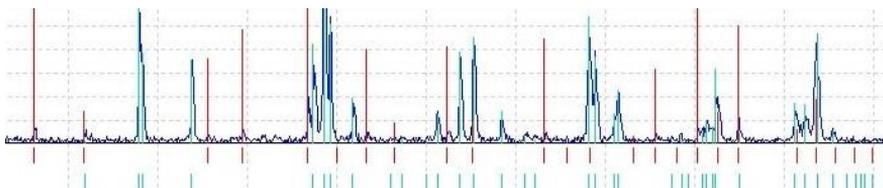


Figura 4.2. Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde_ $YAlO_3$, rojo_ $Y_3Al_5O_{12}$). Sistema $Y_{0,97}Cr_{0,03}AlO_3$.

4.1.1.1.2. Espectrofotometría Ultravioleta-visible

Mediante espectroscopía de Ultravioleta-visible (Uv-vis), se pretende analizar la presencia de distintas especies del cromóforo y su distribución en la red huésped.

A partir de las gráficas, se intentará asignar las transiciones electrónicas correspondientes al ión cromo dentro de las estructuras presentes en cada caso, y así determinar el estado de oxidación del cromo y su coordinación octaédrica/tetraédrica.

* **Polvos calcinados**

Tras analizar la espectroscopía de Ultravioleta-visible de los polvos calcinados (figura 4.3.), aparece simultaneidad de señales con presencia de cromo en diferente estado de oxidación, lo que evidencia la existencia de varias fases cristalinas que coexisten conjuntamente. Señales alrededor de 400nm y 550nm son indicativas de la presencia de Cr(III) en entorno octaédrico con transiciones electrónicas permitidas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ respectivamente dentro de la estructura perovskita $YAlO_3$ reflejando en el rojo, así como señales cercanas a 700nm presentando transiciones electrónicas prohibidas por espín relacionadas al mínimo entre dos bandas como son la transición

${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G)$ cercano a 640-690nm y la transición ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E_g({}^2G)$ cercano a 700-760nm aproximadamente. Difracción de rayos X (figura 4.1.), señala mayor intensidad de señal perovskita a menores contenidos en cromo hasta un valor máximo de $x=0,05$ viéndose reflejado en Ultravioleta-visible como una banda ancha de mayor intensidad entre 400nm y 550nm a dopajes de $x=0,03$ y $x=0,05$. La banda de absorción para $x=0,01$ es idéntica a las anteriores con una diferencia de menor intensidad, sin embargo, se observa un desplazamiento a mayores energías (menor longitud de onda) la señal ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ asociada al Cr(III) provocado posiblemente por un aumento del campo cristalino con bajas adiciones de cromo. A su vez, para los tres dopajes de cromo mencionados, la banda correspondiente al mismo catión Cr(III) cercana a 700nm son muy similares, mayores para $x=0,01$ y $x=0,03$ que presentan mayor intensidad de señal perovskita identificadas por rayos X. Destaca en esta región una banda de muy baja señal a dopajes de cromo de $x=0,10$ pero se observa sin embargo la presencia de dos pequeños picos a señales de aproximadamente 690nm y 730nm asociados al Cr(III), con menor presencia de perovskita, pudiendo explicarse la baja intensidad de señales por una oxidación de Cr(III) a Cr(IV) dentro del granate. Por otro lado, una banda ancha comprendida entre 400nm y 550nm es indicativa también de la presencia de Cr(IV) en la estructura de granate, superpuesta a señales de Cr(III), lo que indica la simultaneidad de señales y coexistencia de fases cristalinas de perovskita y granate. Así pues, la presencia de Cr(IV) en entorno tetraédrico característico del granate puede aparecer a señales próximas a 480nm con transiciones electrónicas prohibidas por espín ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$, solapadas a las del Cr(III). Dicha señal, aparece mejor identificada a dopajes de cromo de $x=0,10$ corroborando la fase granate de mayor intensidad identificada por rayos X. La presencia de Cr(IV) en entorno octaédrico podría ser indicativa a señales de 380nm y a 530nm con transiciones permitidas ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ y ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ respectivamente. La transición a 530nm se solapa con la del Cr(III), de difícil interpretación, sin embargo, en todas las estequiometrías se observa una intensidad de banda cercana a 380nm corroborando la formación lateral de granate. Bandas de transferencia de carga a longitudes de onda energéticas entre 200nm y 270-300nm se asocian al

Cr(IV), presentando señales de elevada intensidad típicas de este tipo de transiciones. Estas señales son observadas en todos los pigmentos sintetizados a lo largo de la tesis.

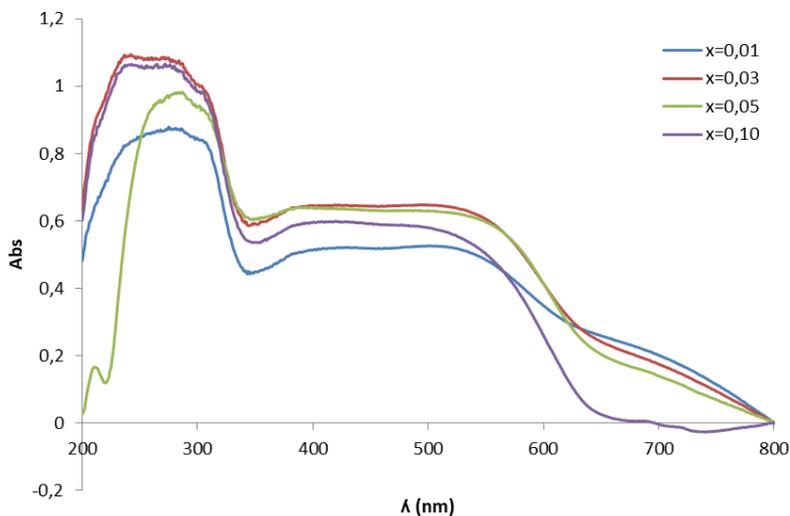


Figura 4. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Leyenda Sistema: ($x=0,01$) $Y_{0,99}Cr_{0,01}AlO_3$, ($x=0,003$) $Y_{0,97}Cr_{0,03}AlO_3$, ($x=0,05$) $Y_{0,95}Cr_{0,05}AlO_3$, ($x=0,10$) $Y_{0,90}Cr_{0,10}AlO_3$.

* **Plaquetas esmaltadas**

Una vez analizadas las bandas de absorción detectadas en los polvos calcinados, se ha evaluado la interacción del ión cromóforo en una matriz vítrea para evaluar su comportamiento.

Espectrofotometría de Ultravioleta-visible de las plaquetas esmaltadas (figura 4.4.), muestran bandas de absorción similares a las obtenidas con los polvos, aunque de mayor intensidad debido a la intensificación del desarrollo de color de los pigmentos dentro del vidriado, con absorciones más intensas para valores de $x=0,03$ y $x=0,05$. Destaca la alta intensidad del sistema con valores de $x=0,03$ respecto al resto, con bandas anchas entre 400nm y 550nm, desarrollando un máximo de absorción entorno a 550nm asociado a Cr(III) en entorno octaédrico de la perovskita. En cambio, a dopajes de $x=0,10$ la intensidad de la banda a esta señal es

mucho menor comparada con el resto, destacando una señal entre 600-700nm asociada a Cr(IV) en entorno tetraédrico de la perovskita responsable de las coloraciones marrones en granates dopados con exceso con cromo. Presenta a su vez, un pico diferenciado de mayor intensidad entorno a 380nm evidenciando la formación de Cr(IV) en entorno octaédrico. Sin embargo, dicha señal asociada al Cr(IV) es menos visible en dopajes $x=0,01$. Ligeras variaciones de la forma de las bandas de absorción respecto a las de los polvos de pigmento, son debidas a la interacción con parte de los óxidos integrantes del esmalte vitrificado.

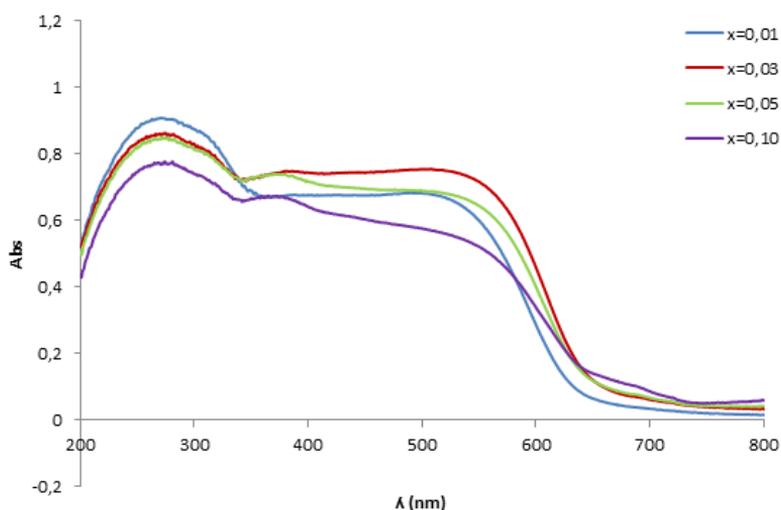


Figura 4.4. Espectrofotometría de UV-vis de plaquetas esmaltadas con pigmentos calcinados a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Leyenda Sistema: ($x=0,01$) $\text{Y}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{AlO}_3$, ($x=0,003$) $\text{Y}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{AlO}_3$, ($x=0,05$) $\text{Y}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{AlO}_3$, ($x=0,10$) $\text{Y}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{AlO}_3$.

4.1.1.1.3. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE $L^*a^*b^*$)

* Polvos calcinados

Los polvos calcinados muestran una tonalidad marrón-rojiza, variando en intensidad según la cantidad de cromo dopada como muestra la siguiente imagen (figura 4.5). Tras el análisis de las coordenadas cromáticas se aprecia una mayor intensidad de color (con menores

valores de L^*) y mayores coordenadas rojizas (a^*) a dopajes de cromo entre $x=0,03$ y $x=0,05$ (tabla 4.5.), correspondiendo a los pigmentos con bandas de absorción más intensas.



Figura 4.5. Aspecto de los pigmentos $Y_{0,99}AlCr_{0,01}O_3$ (a), $Y_{0,97}AlCr_{0,03}O_3$ (b), $Y_{0,95}AlCr_{0,05}O_3$ (c) y $Y_{0,90}AlCr_{0,10}O_3$ (d).

Tabla 4.5. Coordenadas cromáticas de los pigmentos obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$.

Composición nominal	Color	$L^*(D_{65})$	$a^*(D_{65})$	$b^*(D_{65})$
$Y_{0,99}AlCr_{0,01}O_3$	Tonales del marrón-rojizo	75,17	16,65	9,94
$Y_{0,97}AlCr_{0,03}O_3$		45,73	32,18	14,39
$Y_{0,95}AlCr_{0,05}O_3$		51,42	34,26	21,51
$Y_{0,90}AlCr_{0,10}O_3$		63,81	28,18	18,46

* Plaquetas esmaltadas

Tras el aspecto visual de los vidriados (figura 4.6.) y a partir de los datos obtenidos a partir de las coordenadas cromáticas (tabla 4.6.) se observa lo siguiente:

- ❖ A medida que aumenta la cantidad de cromo introducida, el color desarrolla tonos desde el rosa claro (para $x=0,01$) hasta el marrón rojizo ($x=0,10$) pasando por rojo y marrón rojizo, siendo el color más interesante el ofrecido a una concentración de $x = 0,03$ con valores de coordenada roja a^* alta y valores más bajos de luminosidad L^* desarrollando una coloración más intensa, cuyas bandas de absorción por espectrofotometría de ultravioleta visible desarrollan señales de mayor intensidad.

- ❖ A valores de $x=0,01$ la coordenada a^* es la más alta, sin embargo resulta más claro con valores altos de L^* desarrollando un color rosa.

Las muestras que presentar mejor desarrollo de color desde el punto de vista colorimétrico (mayor intensidad y tonalidad roja) son las pruebas a bajos contenidos de cromo hasta $x=0,05$. Difracción de rayos X evidencian una mayor presencia de fase $Y_3Al_5O_{12}$ a partir de $x=0,05$ apareciendo mayor intensidad de fase perovskita $YAlO_3$ a valores de cromo inferiores de $x=0,01$ y $x=0,03$ (esta última es la que presenta menor intensidad de señal granate). La prueba con valores $x=0,10$ desarrolla un tono rojo-marrón, indicativo de la mayor presencia de fase granate identificada por radiación de rayos X. Diversos estudios afirman que el dopaje progresivo de catión Cr(III) en la estructura de perovskita provoca distorsiones de la red desplazando las bandas de absorción a mayores energías derivando en tonalidades más verdesas. En espectrofotometría de ultravioleta visible se observa una disminución de intensidad de las bandas de absorción asociadas al Cr(III).

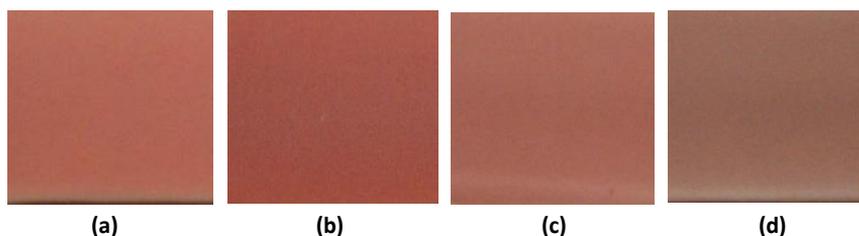


Figura 4.6. Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmentos $Y_{0,99}AlCr_{0,01}O_3$ (a), $Y_{0,97}AlCr_{0,03}O_3$ (b), $Y_{0,95}AlCr_{0,05}O_3$ (c) y $Y_{0,90}AlCr_{0,10}O_3$ (d).

Tabla 4.6. Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$.

Composición nominal	Color	$L^*(D_{65})$	$a^*(D_{65})$	$b^*(D_{65})$
$Y_{0,99}AlCr_{0,01}O_3$	Rosa	60,44	30,31	23,48
$Y_{0,97}AlCr_{0,03}O_3$	Rojo	47,06	28,01	15,39
$Y_{0,95}AlCr_{0,05}O_3$	Rojo	49,92	26,01	16,92
$Y_{0,90}AlCr_{0,10}O_3$	Rojo-Marrón	47,64	18,33	14,53

4.1.1.2. Sistema $YAl_{1-x}Cr_xO_3$

En el sistema $YAl_{1-x}Cr_xO_3$, la estructura $YAlO_3$ se dopa con Cr(III) introduciéndose en disolución sólida en sustitución del aluminio en una relación (Cr:Al) = (x:1-x), de modo que el ión Cr(III) adopte valores de x de: (x = 0,01), (x = 0,03), (x = 0,05), (x = 0,1) como se detallan en la tabla 4.7.

Se ha mencionado en apartados anteriores que los radios iónicos del Al(III) y Cr(III) sugieren que la sustitución de Cr(III) por Al(III) es más favorable que la sustitución por Y(III). Al igual que en el sistema anterior, se ha calculado el factor de tolerancia t, originando estructuras cristalinas estables con simetría distorsionada a la ortorrómbica y cuya distorsión aumenta al aumentar la cantidad de cromo introducida. Cabe destacar que la sustitución de Cr(III) por Y(III) en el sistema $Y_{1-x}AlCr_xO_3$, provoca un mayor grado de distorsión a una cantidad de cromo dada comparado con el sistema $YAl_{1-x}Cr_xO_3$.

Tabla 4.7. Composiciones estudiadas para un sistema $YAl_{1-x}Cr_xO_3$.

Fórmula general (sistema)	Composiciones nominales de las muestras preparadas		Factor de tolerancia t
$YAl_{1-x}Cr_xO_3$	x = 0,01	$YAl_{0,99}Cr_{0,01}O_3$	0,963
	x = 0,03	$YAl_{0,97}Cr_{0,03}O_3$	0,962
	x = 0,05	$YAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$	0,961
	x = 0,10	$YAl_{0,90}Cr_{0,10}O_3$	0,959

4.1.1.2.1. Difracción de Rayos-X

La identificación de las señales se ha llevado a cabo mediante los picos teóricos de los siguientes patrones de difracción: [JCPDS-070-1677] Perovskita $YAlO_3$, [JCPDS-079-1892] Granate $Y_3Al_5O_{12}$. [JCPDS-080-1695] Estructura monoclínica $Al_2Y_4O_9$.

Aquí se observa una fase predominante de perovskita y destaca la baja cantidad de señales de granate comparado en el anterior sistema, aunque siguen saliendo señales de baja intensidad. Las difracciones son muy similares al sistema anterior con señales de perovskita idénticas aunque ligeramente de menor intensidad. Se observa mayor intensidad

de señales perovskita a $x=0,01$ y $x=0,03$ mientras que a mayores cantidades de cromo, superiores a $x=0,05$ la intensidad de las señales disminuye. Destaca la aparición aunque en baja proporción de señales, de la fase monoclinica $Al_2Y_4O_9$ a todos los contenidos de cromo.

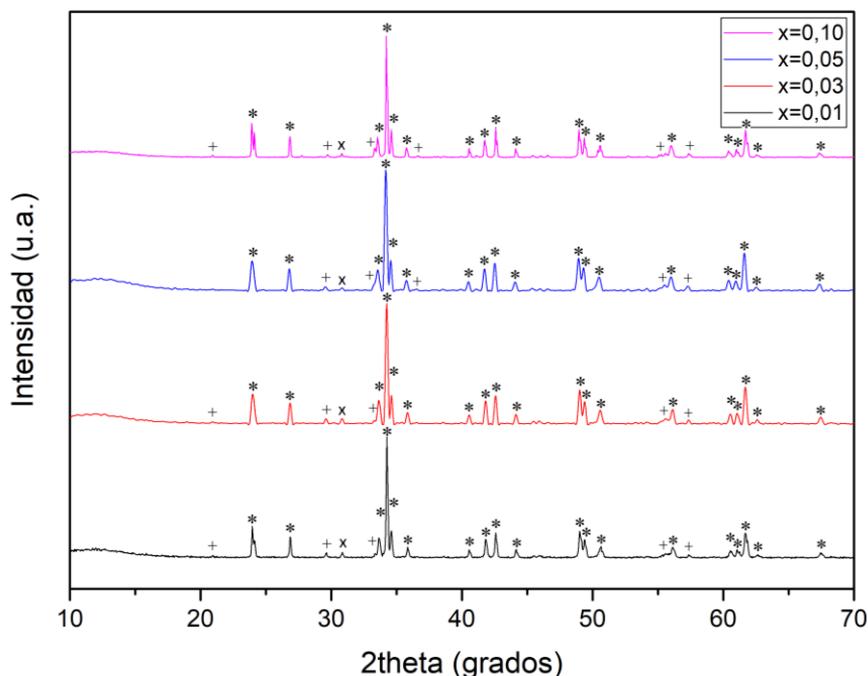


Figura 4.7. Difractograma de los pigmentos calcinados a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 .
 Leyenda Sistema: ($x=0,01$) $YAl_{0,99}Cr_{0,01}O_3$, ($x=0,03$) $YAl_{0,97}Cr_{0,03}O_3$, ($x=0,05$) $YAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$,
 ($x=0,10$) $YAl_{0,90}Cr_{0,10}O_3$. Señales: * $YAlO_3$, + $Y_3Al_5O_{12}$, x $Al_2Y_4O_9$.

Ampliación de los difractogramas asociados a los patrones de difracción en el sistema $YAl_{0,97}Cr_{0,03}O_3$, indican que las señales de perovskita coinciden con los patrones de difracción, sin embargo, los picos de difracción de granate se desplazan ligeramente a valores de 2° theta menores, indicando la sustitución de cationes de mayor tamaño y originando un aumento del volumen de celda (efecto contrario al anterior sistema). Lo mismo ocurre en algunos de los picos de la perovskita, dando lugar a la sustitución de cationes de mayor tamaño. Teniendo en cuenta que el radio iónico del Al(III) en entorno octaédrico es $0,53\text{Å}$ y el del Cr(III) es de $0,62\text{Å}$, sustituciones de Cr(III) por Al(III)

provocan un aumento de la distancia interplanar desplazando los picos de difracción a menores ángulos.

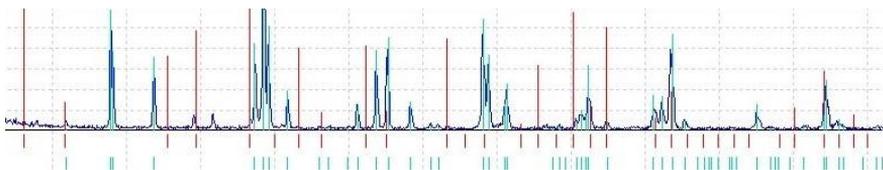


Figura 4.8. Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde_ $YAlO_3$, rojo_ $Y_3Al_5O_{12}$). Sistema $YAl_{0,97}Cr_{0,03}O_3$.

4.1.1.2.2. Espectrofotometría Ultravioleta-visible

* *Polvos calcinados*

Tras analizar la espectroscopía de ultravioleta-visible de los polvos calcinados (figura 4.9), aparece simultaneidad de señales con presencia de cromo en diferente estado de oxidación, lo que evidencia la existencia de varias fases cristalinas que coexisten conjuntamente como ocurría en el anterior sistema. Las bandas de absorción son muy similares entre sí, variando la intensidad. Señales alrededor de 400nm y 550nm son indicativas de la presencia de Cr(III) en entorno octaédrico con transiciones electrónicas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ respectivamente dentro de la estructura perovskita reflejando en el rojo, a su vez como señales cercanas a 700nm presentando transiciones electrónicas prohibidas por espín ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E_g({}^2G)$. La mayor diferencia radica en el rango aproximado de 700nm apareciendo bandas de absorción que disminuyen en intensidad a medida que aumenta la cantidad de cromo. Difracción de rayos x evidencian mayor intensidad de señales perovskita a $x=0,01$ y $x=0,03$ asociados a las bandas de absorción de fase perovskita a esta señal cercana a 700nm, disminuyendo en intensidad con el aumento de cromo como sucedía en el sistema $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$. Destaca la baja intensidad en esta zona del sistema con valores $x=0,10$ mostrando dos ligeras señales entorno a 690nm y 730nm como las identificadas en la estequiometría $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$ ($x=0,10$). Las señales asociadas al Cr(IV) en entorno octaédrico y tetraédrico en la estructura de granate se solapan con las del Cr(III) en la perovskita

como sucedía en el sistema anterior, indicando la simultaneidad de señales y coexistencia de varias fases, sin embargo, difracción de rayos x evidencia una mayor formación de fases perovskita en disminución de granate.

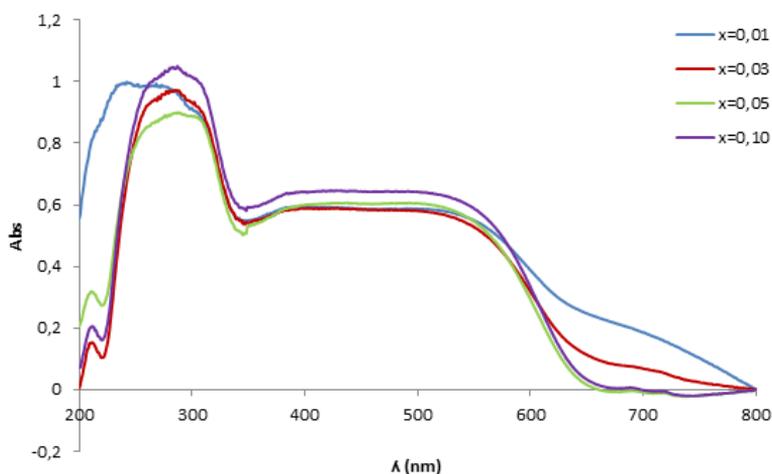


Figura 4.9. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Leyenda Sistema: ($x=0,01$) $\text{YAl}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$, ($x=0,03$) $\text{YAl}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_3$, ($x=0,05$) $\text{YAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$, ($x=0,10$) $\text{YAl}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_3$.

* *Plaquetas esmaltadas*

Espectrofotometría de ultravioleta-visible de las plaquetas esmaltadas (figura 4.10), muestran bandas de absorción con diferentes intensidades de señal, con absorciones más intensas para valores de $x=0,05$ y $x=0,10$ y de menor intensidad en valores de $x=0,03$ y $x=0,01$ como se observa tras la medida de las coordenadas cromáticas de los vidriados (tabla 4.9.). A mayores valores de cromo $x=0,05$ y $x=0,10$ las bandas asociadas al Cr(III) a señales próximas a 400nm y 550nm se ven intensificadas, sin embargo se observa también la mayor presencia de Cr(IV) en coordinación octaédrica a señales cercanas a 380nm, siendo menor a $x=0,03$ y no apreciables a $x=0,01$.

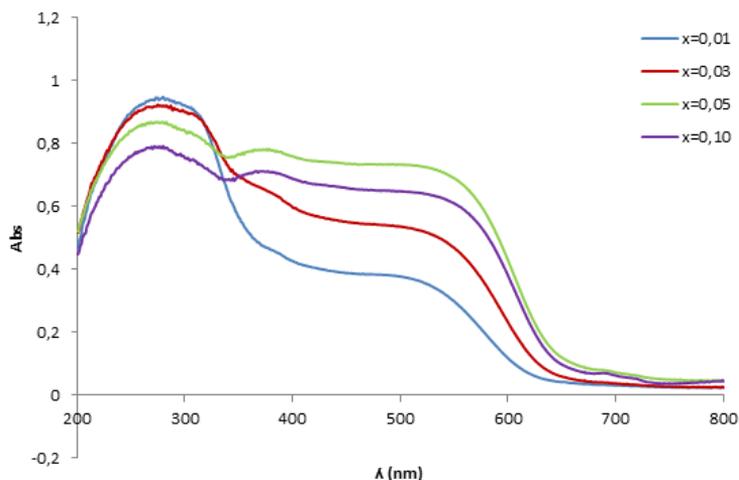


Figura 4.10. Espectrofotometría de UV-vis de plaquetas esmaltadas con pigmentos calcinados a $1500^{\circ}C/6h$. Mineralizador CaF_2 . Leyenda Sistema: ($x=0,01$) $YAl_{0,99}Cr_{0,01}O_3$, ($x=0,03$) $YAl_{0,97}Cr_{0,03}O_3$, ($x=0,05$) $YAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$, ($x=0,10$) $YAl_{0,90}Cr_{0,10}O_3$.

4.1.1.2.3. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE $L^*a^*b^*$)

* Polvos calcinados

Los polvos calcinados muestran una tonalidad marrón-rojiza, variando en intensidad según la cantidad de cromo dopada como muestra la siguiente imagen (figura 4.11). Tras el análisis de las coordenadas cromáticas se aprecia una mayor intensidad de color (con menores valores de L^*) y mayores coordenadas rojizas (a^*) a dopajes de cromo entre $x=0,03$ y $x=0,05$ (tabla 4.8).



Figura 4.11. Aspecto de los pigmentos $YAl_{0,99}Cr_{0,01}O_3$ (a), $YAl_{0,97}Cr_{0,03}O_3$ (b), $YAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$ (c) y $YAl_{0,90}Cr_{0,10}O_3$ (d).

Tabla 4.8. Coordenadas cromáticas de los pigmentos obtenidos con el sistema $YCr_xAl_{1-x}O_3$.

Composición nominal	Color	$L^*(D_{65})$	$a^*(D_{65})$	$b^*(D_{65})$
$YAl_{0,99}Cr_{0,01}O_3$	Tonalidades del marrón- rojizo	73,19	16,15	9,63
$YAl_{0,97}Cr_{0,03}O_3$		49,40	33,37	18,07
$YAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$		53,52	32,91	20,24
$YAl_{0,90}Cr_{0,10}O_3$		63,09	30,75	19,96

*** Plaquetas esmaltadas**

Tras el aspecto visual de los vidriados (figura 4.12.) y a partir de los datos obtenidos a partir de las coordenadas cromáticas (tabla 4.9.) se observa lo siguiente.

- ❖ A medida que aumenta la cantidad de cromo introducida, el color desarrolla tonos desde el rosa claro (para $x = 0,01$) hasta el marrón rojizo ($x = 0,10$) pasando por rojo y marrón rojizo, siendo el color más interesante el ofrecido a una concentración de $x=0,03$ y $x=0,05$ con valores de coordenadas rojas a^* elevadas y de mayor intensidad de color con coordenadas L^* bajas.
- ❖ La diferencia radica en que en el sistema $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$ los rojos viran hacia tonos amarronados posiblemente por la mayor presencia de fase secundaria de granate, mientras que en caso de la sustitución de cromo por aluminio $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ los tonos presentan menor componente marrón.

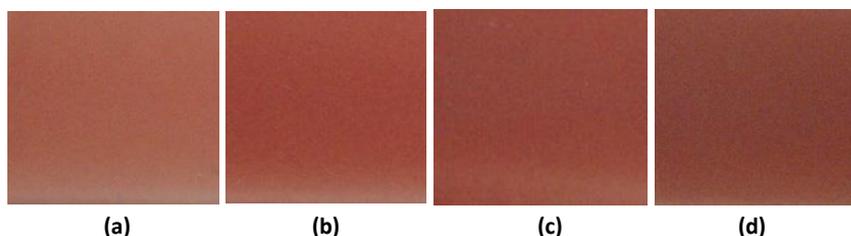


Figura 4.12. Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmentos $YAl_{0,99}Cr_{0,01}O_3$ (a), $YAl_{0,97}Cr_{0,03}O_3$ (b), $YAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$ (c) y $YAl_{0,90}Cr_{0,10}O_3$ (d).

Tabla 4.9. Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $YCr_xAl_{1-x}O_3$.

Composición nominal	Color	L*(D ₆₅)	a*(D ₆₅)	b*(D ₆₅)
$YAl_{0,99}Cr_{0,01}O_3$	Rosa	65,69	26,68	23,34
$YAl_{0,97}Cr_{0,03}O_3$	Rojo	50,96	31,11	20,20
$YAl_{0,95}Cr_{0,05}O_3$	Rojo	48,43	28,05	17,58
$YAl_{0,90}Cr_{0,10}O_3$	Rojo-Marrón	47,34	24,19	15,53

4.1.1.3. Sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$

En el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$, la estructura $YAlO_3$ se han realizado diferentes dopajes con Cr(III) de modo que parte del ytrio sea sustituido por cromo en una relación (Cr:Y) = (x:1-x) y parte del aluminio en una relación (Cr:Al) = (y:1-y), es decir, (Y:Al:Cr) = (1-x, 1-y, x+y) entrando el ión Cr(III) en disolución sólida con valores de x de: (x = 0,01), (x = 0,02), (x = 0,03) y vales de y de: (y= 0,01), (y = 0,02), (y = 0,03) con diferentes variaciones x+y, sustituyendo a cada uno de los cationes que conforman la red, como se detallan en la tabla 4.10.

En los sistemas anteriores se ha demostrado la influencia sobre la cantidad de cromo dopada en la estructura para la obtención de coloraciones rojizas intensas, con valores de x comprendidos entre $x > 0,01$ y $x < 0,05$. Los valores estudiados en este sistema se muestran a continuación. Se ha calculado el factor de tolerancia t con valores similares e intermedios a los calculados para los sistemas $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$ y $YAl_{1-x}Cr_xO_3$, apreciando una ligera disminución de los valores de t con la introducción de cromo y cuando se sustituye en mayor medida en la posición de Y(III), originando estequiometrías con estructura distorsionada a la ortorrómbica como los vistos anteriormente.

Tabla 4.10. Composiciones estudiadas.

Fórmula general (sistema)	Composiciones nominales de las muestras preparadas		Factor de tolerancia t
$Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$	x=0,01 y=0,01	$Y_{0,99}Al_{0,99}Cr_{0,02}O_3$	0,9633
	x=0,01 y=0,02	$Y_{0,99}Al_{0,98}Cr_{0,03}O_3$	0,9602
	x=0,02 y=0,01	$Y_{0,98}Al_{0,99}Cr_{0,03}O_3$	0,9584
	x=0,02 y=0,02	$Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$	0,9579
	x=0,01 y=0,03	$Y_{0,99}Al_{0,97}Cr_{0,04}O_3$	0,9598
	x=0,03 y=0,01	$Y_{0,97}Al_{0,99}Cr_{0,04}O_3$	0,9562

4.1.1.3.1. Espectrofotometría Ultravioleta-visible

* *Polvos calcinados*

Espectroscopía de ultravioleta-visible de los polvos calcinados (figura 4.13), muestran bandas de absorción de diferente intensidad en función de la cantidad y disposición del cromóforo introducido, apareciendo simultaneidad de señales con presencia de cromo en diferente estado de oxidación como las vistas en los sistemas anteriores, evidenciando la coexistencia de varias fases cristalinas. En una primera aproximación, destaca la baja intensidad de bandas de absorción con el dopaje de cromo de 0,02 comparado con adiciones de 0,03 y 0,04 en todas estequiometrías. Se observan en todos los casos, bandas anchas con máximos de absorción en 400nm y 550nm características de Cr(III) en entorno octaédrico con transiciones electrónicas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ respectivamente, con máximas intensidades en dopajes de cromo de 0,04. La mayor diferencia radica en el rango aproximado de 700nm apareciendo bandas de absorción que disminuyen en intensidad a medida que aumenta la cantidad de cromo, exceptuando la estequiometría con valores (x=0,02; y=0,02) cuya señal es intermedia, pudiéndose asignar a las transiciones electrónicas prohibidas por espín ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E_g({}^2G)$ del Cr(III). Al igual que en los sistemas anteriores, la identificación bandas de Cr(IV) en entorno octaédrico y tetraédrico se solapan con las del Cr(III) indicando una simultaneidad de señales.

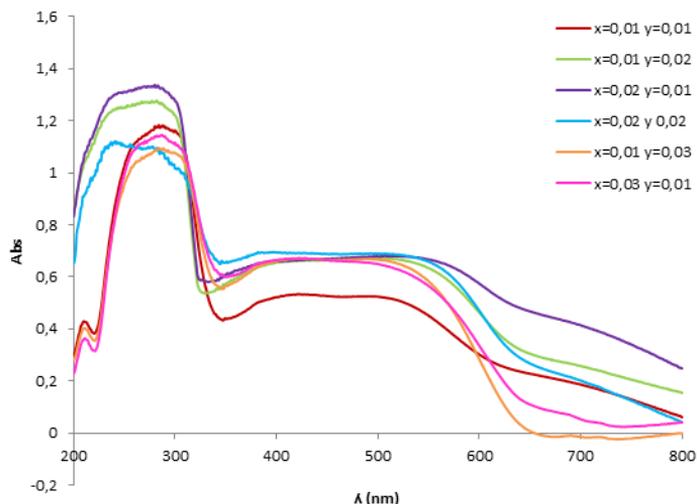


Figura 4.13. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$.

* **Plaquetas esmaltadas**

Espectrofotometría de ultravioleta-visible de las plaquetas esmaltadas (figura 4.14.), muestran bandas de absorción similares con diferentes intensidades de señal, con máximos de absorción con bandas anchas entre 400nm y 550nm en las estequiometrías donde el cromo es dopado a partes iguales en sustitución del ytrio y del aluminio con adiciones totales de cromo de 0,02 y 0,04. La señal asociada al Cr(III) a señales próximas a 550nm aparece más intensificada con este tipo de sustitución, disminuyendo su intensidad a medida que el cromo sustituye en mayor medida al aluminio. Sustituciones en las que el cromo es dopado en mayor medida al ytrio provoca intensidades intermedias en esta región. A longitudes de onda próximas a 700nm no aparecen señales en ningún caso asociadas al Cr(III), evidenciando una oxidación parcial de Cr(III) a Cr(IV) por parte del vidriado. Las bandas correspondientes al Cr(IV) en entorno octaédrico sobre 380nm aparece en todos los casos.

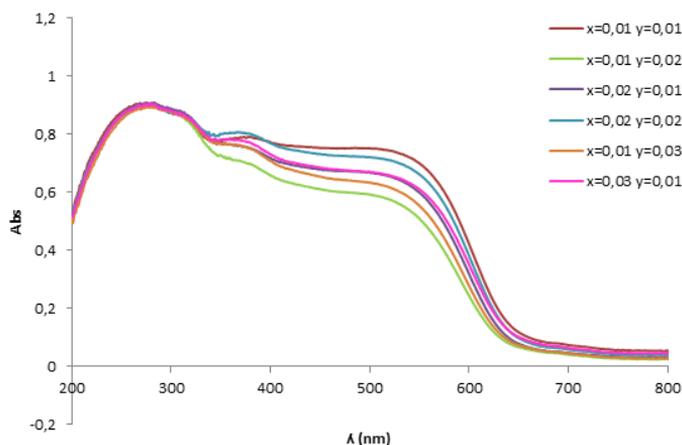


Figura 4.14. Espectrofotometría de UV-vis de plaquetas esmaltadas con pigmentos calcinados a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Al}_{1-y}\text{Cr}_{x+y}\text{O}_3$

A continuación se muestra de forma más detallada la evolución de las bandas de absorción en el sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Al}_{1-y}\text{Cr}_{x+y}\text{O}_3$ en función de la incorporación de cromo y su evolución en el vidriado.

* Relación de cromo 0,02

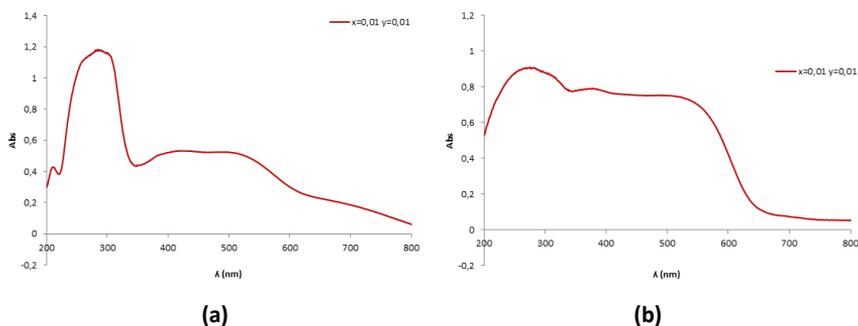


Figura 4.15. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Al}_{1-y}\text{Cr}_{x+y}\text{O}_3$. ($x+y=0,02$) Pigmento calcinado (a) y plaqueta esmaltada (b).

*** Relación de cromo 0,03**

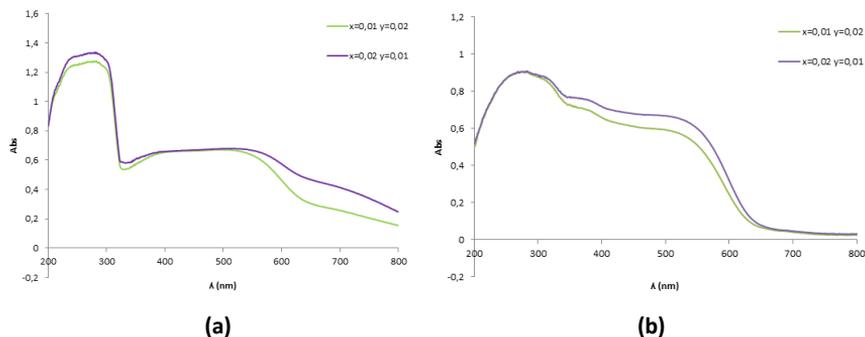


Figura 4.16. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$. ($x+y=0,03$) Pigmentos calcinados (a) y plaquetas esmaltadas (b).

*** Relación de cromo 0,04**

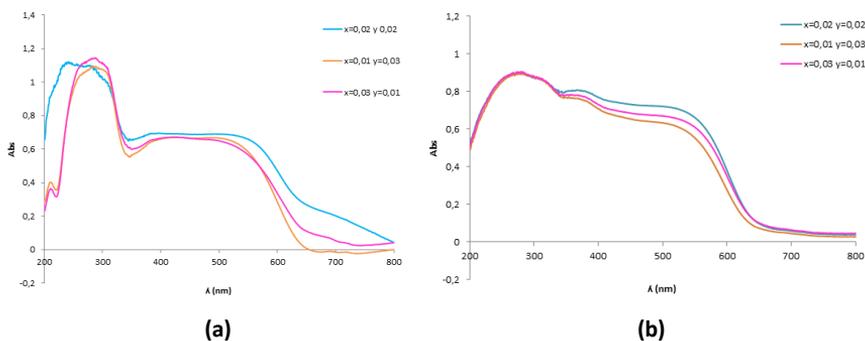


Figura 4.17. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$. ($x+y=0,04$) Pigmentos calcinados (a) y plaquetas esmaltadas (b).

Tras el análisis detallado se observa lo siguiente:

- ❖ **Relación de cromo 0,02.** Las señales asociadas al Cr(III) con una banda ancha entre 400-500nm, son observadas en el pigmento, incrementándose tras su aplicación en el vidriado. La señal a 700nm es observada en el pigmento, mientras que en el vidriado se intensifica la señal a 380nm referente a Cr(IV).
- ❖ **Relación de cromo 0,03.** En el pigmento calcinado las bandas son muy similares a la anterior, destacando una mayor intensidad de la banda ancha asociada al Cr(III) y una mayor presencia a

señales de 700nm en la relación $x=0,02$ $y=0,01$. Este hecho se hace visible en el vidriado, con intensidades más altas que para la relación 0,02. Destaca un descenso de señal próximo a 550nm más apreciable en la relación $x=0,01$ $y=0,02$.

- ❖ **Relación de cromo 0,04.** Las bandas en el pigmento son muy similares, con una disminución de Cr(III) a 700 a medida que se sustituye más al aluminio. En el vidriado, sucede lo mismo a señales de 550nm y las bandas son parecidas a la relación 0,03. La relación $x=0,02$ $y=0,02$ es similar a la $x=0,01$ $y=0,02$ variando su intensidad.

4.1.1.3.2. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*)

* Polvos calcinados

Los polvos calcinados muestran una tonalidad marrón-rojiza, variando en intensidad según la cantidad de cromo dopada como muestra la siguiente imagen (figura 4.18). Tras el análisis de las coordenadas cromáticas se aprecia una mayor intensidad de color (con menores valores de L*) y mayores coordenadas rojizas (a*) a dopajes de cromo $x+y=0,04$ para las estequiometrías $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ y $Y_{0,99}Al_{0,97}Cr_{0,04}O_3$ (tabla 4.11.). Se observa que a valores de $x+y=0,02$ la tonalidad es más clara, con valores L* y a* más bajos comparados con dopajes de cromo más altos.



Figura 4.18. Aspecto de los pigmentos $Y_{0,99}Al_{0,99}Cr_{0,02}O_3$ (a), $Y_{0,99}Al_{0,98}Cr_{0,03}O_3$ (b), $Y_{0,98}Al_{0,99}Cr_{0,03}O_3$ (c), $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ (d), $Y_{0,99}Al_{0,97}Cr_{0,04}O_3$ (e) y $Y_{0,97}Al_{0,99}Cr_{0,04}O_3$ (f).

Tabla 4.11. Coordenadas cromáticas de los pigmentos obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Al_xCr_{x+y}O_3$.

Composición nominal	Color	L*(D ₆₅)	a*(D ₆₅)	b*(D ₆₅)
$Y_{0,99}Al_{0,99}Cr_{0,02}O_3$	Tonalidades del Rojo	67,16	24,27	14,26
$Y_{0,99}Al_{0,98}Cr_{0,03}O_3$		55,81	35,86	20,19
$Y_{0,98}Al_{0,99}Cr_{0,03}O_3$		56,44	33,28	19,64
$Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$		57,88	37,12	24,00
$Y_{0,99}Al_{0,97}Cr_{0,04}O_3$		57,93	37,41	24,33
$Y_{0,97}Al_{0,99}Cr_{0,04}O_3$		56,72	35,68	22,27

* *Plaquetas esmaltadas*

Tras el aspecto visual de los vidriados (figura 4.19.) y a partir de los datos obtenidos a partir de las coordenadas cromáticas (tabla 4.12.) se observa lo siguiente.

- ❖ A bajas adiciones de cromo de $x+y=0,02$ los vidriados presentan un color rojo claro con valores de luminosidad L* mayores y valores de coordenadas rojo a* menores que los observados con adiciones de cromo entre 0,03 y 0,04.
- ❖ Con los sistemas cuya cantidad de cromo se sustituye en mayor medida en posición del aluminio (estequiometrías $Y_{0,99}Al_{0,98}Cr_{0,03}O_3$ y $Y_{0,99}Al_{0,97}Cr_{0,04}O_3$), los tonos viran más a rojizos, sin embargo la coordenada L* es ligeramente mayor a una concentración de cromo dada, mientras que cuando sustituye en mayor medida en posición del ytrio (estequiometrías $Y_{0,98}Al_{0,99}Cr_{0,03}O_3$ y $Y_{0,97}Al_{0,99}Cr_{0,04}O_3$), los tonos se tornan amarronados, aumentando a su vez la intensidad de coloración con coordenadas L* más bajos. En lo que respecta a la coordenada roja a* en todas las estequiometrías en las que el cromo es introducido con valores de 0,03 a 0,04, los valores oscilan en valores muy próximos comprendidos entre 28,48 y 31,5 variando ligeramente la componente L*.
- ❖ Tras el análisis visual y desde el punto de vista cromático, la estequiometría $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ es la que ha ofrecido unas

coordenadas rojas a^* de las más altas teniendo en cuenta una mayor intensificación de color con valores L^* relativamente más bajos, dando lugar a una percepción visual más intensa.

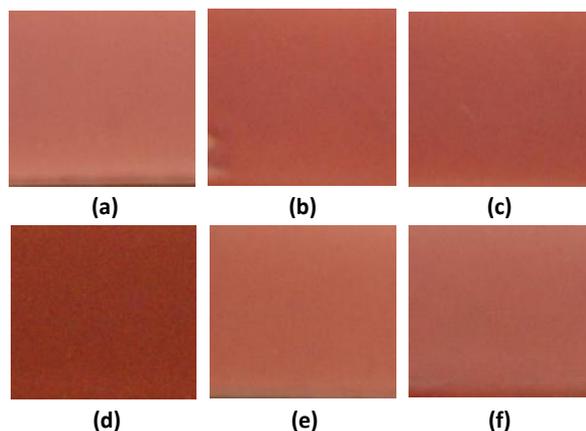


Figura 4.19. Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmentos $Y_{0,99}Al_{0,99}Cr_{0,02}O_3$ (a), $Y_{0,99}Al_{0,98}Cr_{0,03}O_3$ (b), $Y_{0,98}Al_{0,99}Cr_{0,03}O_3$ (c), $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ (d), $Y_{0,99}Al_{0,97}Cr_{0,04}O_3$ (e) y $Y_{0,97}Al_{0,99}Cr_{0,04}O_3$ (f).

Tabla 4.12. Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_xO_3$.

Composición nominal	Color	$L^*(D_{65})$	$a^*(D_{65})$	$b^*(D_{65})$
$Y_{0,99}Al_{0,99}Cr_{0,02}O_3$	Tonales del Rojo	45,64	26,11	14,17
$Y_{0,99}Al_{0,98}Cr_{0,03}O_3$		51,91	28,79	19,35
$Y_{0,98}Al_{0,99}Cr_{0,03}O_3$		47,69	31,05	18,96
$Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$		45,53	29,48	17,37
$Y_{0,99}Al_{0,97}Cr_{0,04}O_3$		53,63	29,99	22,66
$Y_{0,97}Al_{0,99}Cr_{0,04}O_3$		48,44	28,48	18,14

4.1.1.4. Conclusiones

Difractogramas de rayos X en los sistemas $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$ y $YAl_{1-x}Cr_xO_3$, muestran una mayor intensidad de señal de fase perovskita (YAP) $YAlO_3$, hasta un máximo de $x=0,03$ disminuyendo en intensidad con mayores adiciones de cromo. Las difracciones son muy similares diferenciándose en que la intensidad de señales perovskita en el sistema $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ son ligeramente inferiores, sin embargo presentan

una baja aparición de fases de granate (YAG) $Y_3Al_5O_{12}$ (casi despreciables) que sí se observan en el sistema $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$. Dentro del sistema $YAl_{1-x}Cr_xO_3$, aparece la formación de la fase monoclinica (YAM) $Al_2Y_4O_9$ en todos los difractogramas, mientras que en el sistema $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$, aparece a bajos contenidos de cromo $x=0,01$ y con un mínimo de intensidad de señal de granate a $x=0,03$. La coloración rojiza más interesante en ambos sistemas corresponde a bajas concentraciones de cromo, corroborando los resultados de difracción de rayos x con valores de a^* más elevados y más intensos con L^* más bajos con relaciones de cromo de $x=0,03$ en el sistema $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$ y entre $x=0,03$ y $x=0,05$ en el sistema $YAl_{1-x}Cr_xO_3$. Espectrofotometría de Ultravioleta visible muestra bandas de absorción asociadas a Cr(III) en entorno octaédrico aproximadamente a 400nm y 550nm correspondientes a las transiciones electrónicas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ respectivamente, de mayor intensidad a menores adiciones de cromo en ambos sistemas corroborando los resultados colorimétricos. La señal cercana a 700nm del mismo catión con transiciones prohibidas por espín ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E_g({}^2G)$ presenta a su vez mayor señal con la disminución de la cantidad de cromo dopada, evidenciando mayor fase perovskita. Señales asociadas al Cr(IV) en la estructura de granate se superponen a las señales del Cr(III), sin embargo se observa la aparición de Cr(IV) en coordinación tetraédrica asociada al granate a transiciones electrónicas ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$.

Dentro del sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$, se han realizado diferentes sustituciones de Cr(III) con valores entre $x+y=0,02$ a $x+y=0,04$ desarrollando una mejor coloración roja con estequiometría $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$, donde $x+y=0,04$ sustituyendo el ión Cr(III) en disolución sólida a partes iguales en sustitución del Y(III) y al Al(III). Dentro de este sistema se han desarrollado diferentes tonalidades de coloración roja de elevada intensidad variando desde rojo-marrón para sistemas donde la cantidad de cromo dopada sustituye en mayor medida al ytrio pero originando tonalidades más intensas, y rojo para sistemas donde la cantidad de cromo dopada sustituye en mayor medida al aluminio, aunque de menor intensidad. Las tonalidades obtenidas son rojizas para valores de $x+y$ entre 0,03 y 0,04 con ligeras variaciones, sin embargo se ha seleccionado la estequiometría $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$, debido al hecho de

que presenta una coloración roja con valores de a^* de 29,48 (dentro del intervalo medio de las muestras ensayadas) con valores de L^* relativamente bajos de 45,53.

A partir de los resultados tras el estudio estequiométrico, desarrollados a partir del desarrollo experimental, se ha considerado la cantidad óptima de cromo a dopar en la estructura con valores de 0,04 en la que el ión cromo entra a formar parte de la estructura en disolución sólida a partes iguales tanto al aluminio como al ytrio y se tomará como referencia para ensayos posteriores, en los cuales se estudiará la influencia de la temperatura máxima de calcinación así como la influencia de la vía de síntesis a emplear y la introducción del tipo de mineralizador empleado. Así pues, se ha considerado la estequiometría $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$, la estequiometría seleccionada y optimizada desde el punto de vista estequiométrico, siendo la base de estudio de la presente tesis, como se detalla a continuación y en los sucesivos capítulos.

4.1.2. Estudio de condiciones de calcinación

Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$

A partir de la estequiometría $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ (tabla 4.13.) se ha llevado a cabo un estudio sobre las condiciones de calcinación que favorezcan la cristalización de fase perovskita y a su vez ofrezcan unas coordenadas cromáticas de coloración roja.

Las muestras preparadas han sido procesadas (como se detalla en el capítulo 3), introduciendo un 5% en peso de mineralizador CaF_2 y se han calcinado con un ciclo de cocción con velocidad de $10^\circ C/min$ hasta unas temperaturas máximas $1300^\circ C$, $1400^\circ C$ y $1500^\circ C$, y con tiempos de retención a máxima temperatura de 6 horas.

Tabla 4.13. Composiciones estudiadas.

Fórmula general (sistema)	Composiciones nominales de las muestras preparadas	
$Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$	$x=0,02$ $y=0,02$	$Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$

El tratamiento térmico llevado a cabo para la síntesis y obtención del pigmento calcinado en el sistema estudiado, es el mostrado en la tabla 4.14.

Tabla 4.14. Tratamiento térmico empleado.

T (°C)	v calentamiento (°C/min)	t permanencia (h)
1300	10	6
1400		
1500		

4.1.2.1. Difracción de Rayos-X

La identificación de las señales se ha llevado a cabo mediante los picos teóricos de los siguientes patrones de difracción: [JCPDS-070-1677] Perovskita YAIO₃, [JCPDS-079-1892] Granate Y₃Al₅O₁₂.

A medida que se incrementa la temperatura de calcinación, aumenta la reacción de síntesis, favoreciendo la aparición de la estructura perovskita YAIO₃ (YAP), acompañada a su vez de otras fases, como la granate Y₃Al₅O₁₂ (YAG) que es muy estable con la temperatura de calcinación. Diversos estudios mencionan la posibilidad de formación de fase monoclinica Al₂Y₄O₉ (YAM) siendo esta la más complicada de sintetizar, puesto que a elevadas temperaturas es muy inestable, observándose la aparición de perovskita YAIO₃ [121]. Dicha estructura YAM se ha visto formada en los apartados 4.1.1.1. y 4.1.1.2 en sistemas Y_{1-x}Cr_xAlO₃ (x=0,01) y YAl_{1-x}Cr_xO₃ (x=0,01; 0,02; 0,03; 0,04) calcinados a 1500°C/6h, no viendo su aparición en difracción de rayos x en la estequiometría Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃, en ninguna de las temperaturas estudiadas.

Difractogramas de rayos X evidencian una mayor reacción de síntesis con la temperatura, favoreciendo la mayor aparición de estructura perovskita YAIO₃, acompañada a su vez de otras fases, como la granate

$Y_3Al_5O_{12}$ mencionada anteriormente en los sistemas $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$ y $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ de menor intensidad.

Los difractogramas a las tres temperaturas de calcinado son muy similares, casi idénticos, variando ligeramente la intensidad de las señales, aumentando la fase perovskita y disminuyendo gradualmente la fase granate con la temperatura.

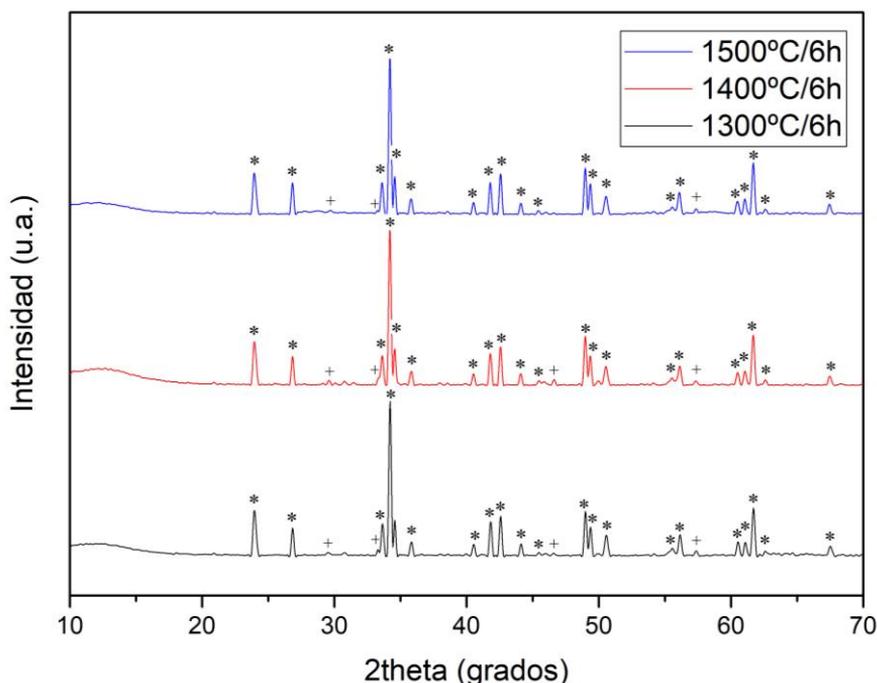


Figura 4.20. Difractograma del pigmento calcinado a 1300°C/6h, 1400°C/6h y 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Señales: * $YAlO_3$, + $Y_3Al_5O_{12}$.

Ampliación de los difractogramas asociados a los patrones de difracción del calcinado a 1400°C, evidencian que algunos de los picos de las señales de perovskita se desplazan ligeramente a mayores ángulos $2^\circ\theta$ indicando una disminución del volumen de celda por la incorporación de cationes de menor tamaño como podría ser sustituciones de Cr(III) en posición de Y(III).

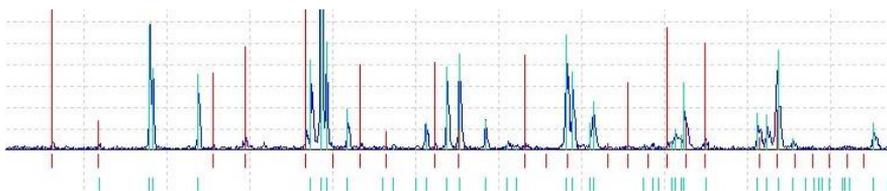


Figura 4.21. Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde_ $YAIO_3$, rojo_ $Y_3Al_5O_{12}$). Calcinado a $1400^\circ C/6h$.

4.1.2.2. Espectroscopía Raman

Como método complementario a difracción de rayos X, se detalla el análisis de espectrofotometría Raman de la muestra calcinada a $1400^\circ C$, a modo de profundizar en la visualización de las fases cristalinas formadas y la incorporación del ión cromóforo.

La elección de la muestra calcinada se debe al hecho de que a lo largo de la tesis, estudiando otros mineralizadores no se alcanzan temperaturas de síntesis de $1500^\circ C$. Por este motivo, caracterizaciones por espectroscopía Raman se realizarán a los pigmentos sintetizados a $1400^\circ C/6h$ de forma comparativa en función de la vía de síntesis y la elección del mineralizador.

*** Pigmento calcinado a $1400^\circ C/6h$**

Las estructuras cristalinas identificadas en difracción de rayos X corresponden a la perovskita $YAIO_3$ como fase predominante junto a fases de granate $Y_3Al_5O_{12}$ de menor intensidad.

La perovskita $YAIO_3$ presenta una estructura ortorrómbica (Pnma), compuesta por un catión A en disposición dodecaédrica rodeado de cationes B en disposición octaédrica, mientras que el granate $Y_3Al_5O_{12}$ presenta una estructura cúbica compuesta por un catión A en coordinación dodecaédrica rodeado de cationes B dispuestos tanto en coordinación octaédrica como tetraédrica, cuyos radios iónicos para ambas especies son Y(III) ($1,23\text{Å}$), Al(III) ($0,53\text{Å}$) y anión O ($1,40\text{Å}$).

Los modos ópticos Raman de la perovskita YAlO_3 se distribuyen en las siguientes especies de simetría [122-124].

$$T = 7 A_g + 7 B_{1g} + 5 B_{2g} + 5 B_{3g} + 8 A_u + 7 B_{1u} + 9 B_{2u} + 9 B_{3u}$$

De los cuales, 24 son modos vibracionales activos, representados por $T = 7 A_g + 7 B_{1g} + 5 B_{2g} + 5 B_{3g}$, y únicamente 17 de ellos son modos activos. Existen tres modos acústicos: $T_{ac} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$, además de los 24 modos Raman y 25 modos infrarrojos B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} . El modo A_u es inactivo.

Los modos ópticos Raman del granate $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ se distribuyen en las siguientes especies de simetría [125].

$$T = 3A_{1g} + 5A_{2g} + 8E_g + 14 T_{1g} + 14 T_{2g} + 5A_{1u} + 5A_{2u} + 10E_u + 18 T_{1u} + 16 T_{2u}$$

De los cuales, 25 son modos vibracionales activos, representados por $T = 3A_{1g} + 8E_g + 14 T_{2g}$ junto a 18 modos del Infrarrojo $18 T_{1u}$, siendo únicamente 16 de ellos modos activos.

Los modos vibracionales activos se localizan en función de las señales detectadas como las mencionadas a continuación.

- ❖ **A) Tensión A-O.** Los modos por debajo de 200 cm^{-1} se caracterizan por vibraciones traslacionales del catión central A como consecuencia de la interacción A–O.
- ❖ **B) Flexión O-A-O.** Entre 200 y 350 cm^{-1} se caracterizan por la rotación-inclinación del octaedro BO_6 (en la perovskita) y/o del tetraedro BO_4 (en el granate) cuyos ángulos dependen del tamaño del catión A, que influye directamente en la distorsión de la estructura.
- ❖ **C) Flexión O-B-O.** Entre 350 y 500 cm^{-1} se caracterizan por vibraciones de flexión de los oxígenos en el octaedro BO_6 (en la perovskita y granate) y/o tetraedro BO_4 (en el granate), debidas a la inclinación y estiramiento de los mismos.

- ❖ **D) Tensión B-O.** Por encima de 500 cm^{-1} se corresponden a vibraciones de tensión B–O debido al estiramiento de O.

En la tabla 4.15., se detallan las señales típicas asociadas a las estructuras de perovskita y granate de los modos Raman según datos bibliográficos. Se ha recopilado el rango de señal asociado a los 24 modos [123] a las 4 simetrías A_g , B_{1g} , B_{2g} y B_{3g} , así como señales recopiladas por diversos autores [123-124][126-127] de los modos activos en la estructura $YAIO_3$ [126], y de los modos activos en la estructura $Y_3Al_5O_{12}$ [125].

Tabla 4.15. Modos activos Raman de $YAIO_3$ y $Y_3Al_5O_{12}$ según tablas bibliográficas y modos detectados.

YAIO ₃ Simetrías y señales				Y ₃ Al ₅ O ₁₂ Simetrías y señales					
Sim	24 modos (cm ⁻¹) [123]	Activas (cm ⁻¹) [123] [124] [126] [127]		Modos detectados (cm ⁻¹)	Activas (cm ⁻¹) [125]	Sim			
A _g	110-156	149	148	152	150	107		373	A _{1g}
	185-200							556	
	275-289							784	
	339-350	344	343	350	345	336	161	164	E _g
	409-429	412	411	415	412			340	
	438-540	466	466	-	-	460		720	
	550-554	553	552	550	553				
138-195	156	157	160	157	161				
209-223	215	216	218	219					
274-318	284	284	287	283					
287-418									
B _{1g}	416-536						209	219	T _{2g}
	468-581					580	260	263	
	635-698							294	
	152-203	196	195	197	197	178	400	403	
176-394							544		
336-471					360	680	690		
487-531						738	720		
500-732	537	537	545	540	531	800	857		
B _{3g}	147-234					141			
	215-377					228			
	265-410	264	265	267	-				
	403-572	402	43	407	403				
	555-676					620			

A partir del difractograma (figura 4.22.) las señales asociadas a todos los modos activos no presentan un pico estrecho diferenciado, mostrándose como bandas anchas debidas a superposición de señales y corroborando la simultaneidad de fases cristalinas detectadas identificadas en difracción de rayos X.

Se identifican señales de fase perovskita a bajos desplazamientos Raman, con modos activos A_g a 107cm^{-1} , B_{1g} a 161cm^{-1} , B_{2g} a 178cm^{-1} y B_{3g} a 228cm^{-1} , asociados a las tensiones A-O. Modos A_g a 336cm^{-1} y B_{2g} a 360cm^{-1} se asocian a la distorsión de los octaedros por flexiones O-A-O. Un modo débil A_g a 460cm^{-1} está asociado a flexiones O-B-O del octaedro, y señales de baja intensidad con modos B_{2g} a 531cm^{-1} , B_{1g} a 580cm^{-1} y B_{3g} a 620cm^{-1} son debidas a tensiones B-O. Se superponen señales de granate a bajos desplazamientos Raman y en el resto de frecuencias asociadas al oxígeno.

El modo activo más destacable de la estructura granate se encuentra a 738cm^{-1} con simetría T_{2g} , intensificándose entorno a una banda comprendida entre dos modos activos 680 y 800cm^{-1} asociados a tensiones B-O, así como dos modos característicos con simetría T_{2g} a 400cm^{-1} asociado a flexiones O-B-O y a 260cm^{-1} característicos de flexiones O-A-O y dos modos asociados a tensiones A-O a 161cm^{-1} con simetría E_g , superpuesta a señales de perovskita y un modo muy débil a 209cm^{-1} con simetría T_{2g} .

El alto grado de tensión originado en el catión B del granate sugiere que el catión Cr(III) podría estar alojado en sustitución del Al(III) en posición octaédrica. Respecto a la fase perovskita, las señales de baja energía aparecen a desplazamientos más bajos de lo esperado (se encuentran señales a 91 , 107 , 141 , 161 , 178 y 336cm^{-1}), inferiores a los modos típicos del catión Y(III) en la estructura, sugiriendo la incorporación de un catión en coordinación dodecaédrica voluminoso [128]. Podría darse la posibilidad de la introducción de Ca(II) procedente del mineralizador, siendo el catión presente en la síntesis de mayor radio iónico ($1,35\text{Å}$ en $IC=12$). La deficiencia de carga provoca vacantes de oxígeno en los parámetros de red O-A-O con bandas anchas de baja intensidad como las observadas en el intervalo entre 200 y 350cm^{-1} (solapadas a las señales

mencionadas del granate a 260cm^{-1}), dándose la posibilidad de oxidación a Cr(IV) en la ocupación octaédrica. La distorsión y compresión por parte del Cr(IV) provoca grandes variaciones en los ángulos oxígeno de los octaedros al redistribuirse alrededor del catión central, detectándose un modo asociado a estas vibraciones a la mencionada 336cm^{-1} , una ligera señal a 360cm^{-1} y a otra señal dentro de una banda ancha con superposición de señales de granate a 260cm^{-1} . Ampliación de los picos de difracción en los difractogramas (figura 4.21.), evidencian una disminución del volumen de red en la perovskita, dando la posibilidad de incorporación parcial de Cr(III) en sustitución del Y(III), sin embargo, la disminución de intensidad asociado a este intercambio puede verse aumentado con la sustitución parcial de Ca(II) por Y(III) como se ha comentado.

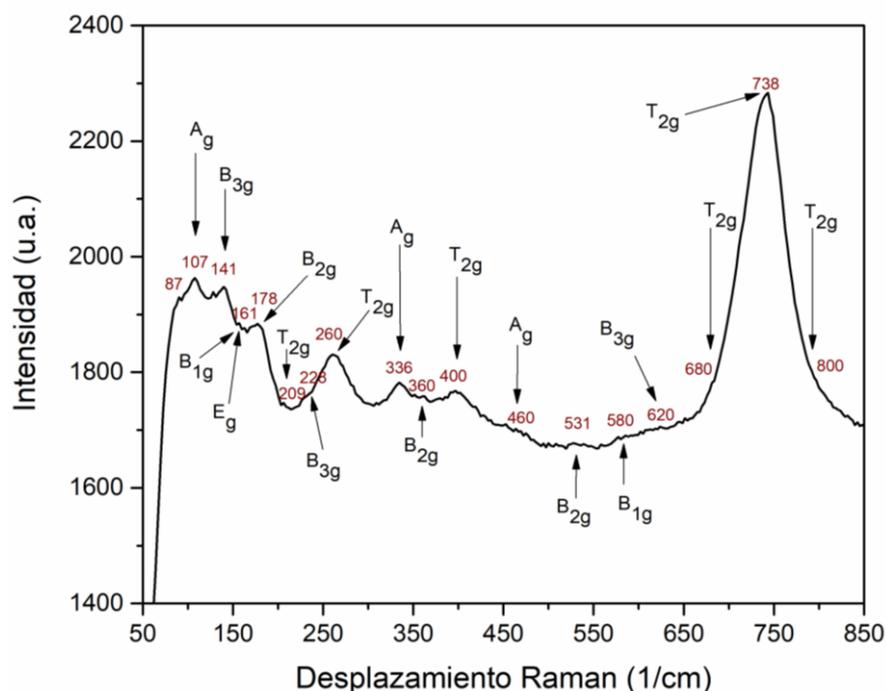


Figura 4.22. Desplazamiento Raman del pigmento calcinado a $1400^\circ\text{C}/6\text{h}$. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$.

4.1.2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se han analizado por microscopía electrónica de barrido las muestras sintetizadas a temperaturas de 1500°/6h y 1400°C dentro del sistema con estequiometría $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ como se detalla a continuación. El motivo de selección de las muestras es el alto rendimiento colorimétrico obtenido a 1500°C asociado a la alta presencia de fase cristalina perovskita $YAlO_3$ por difracción de rayos X, sin embargo, como se detalla en los siguientes apartados de este capítulo y capítulos sucesivos, en la mayor parte de los casos (vía de síntesis, cambio de mineralizadores) las temperaturas óptimas de síntesis son menores de 1500°C, exactamente 1400°C. Debido a este motivo, se realiza un microanálisis por microscopía electrónica de barrido a ambas temperaturas para poder hacer un análisis comparativo a lo largo de la tesis.

*** Pigmento calcinado a 1500°C/6h**

La morfología y microestructura de las muestras ha sido estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La proporción en la que se encuentran los elementos ha sido analizada mediante el microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplada al MEB. La figura 4.23., muestra las micrografías del pigmento sintetizado a 1500°C/6h a diferentes aumentos a partir del detector de electrones secundarios. Las micrografías muestran la coexistencia de dos tipos de cristalizaciones cuyo tamaño oscila entre valores ligeramente inferiores a 1µm hasta 3µm, junto a agregados de cristales, evidenciando la formación de fases laterales ya observadas en difracción de rayos-x. Análisis de los difractogramas (figura 4.20.) revelan la formación de una fase mayoritaria de perovskita, junto a señales laterales de granate de menor intensidad.

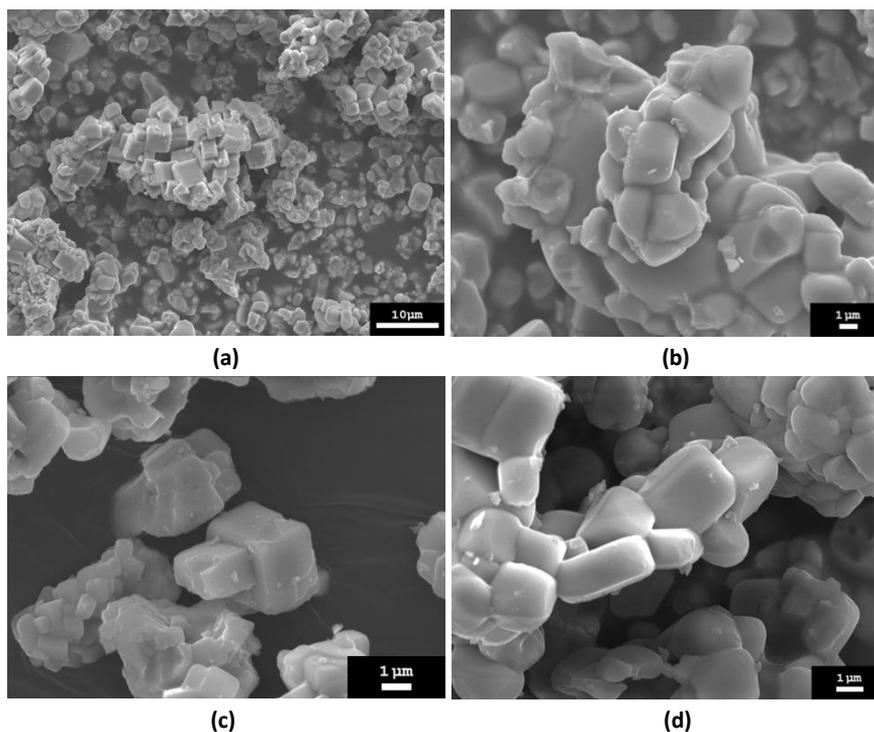


Figura 4.23. Micrografías del MEB de la muestra (calcinado 1500°C , Vía Tradicional con CaF_2) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. $\times 1700$ (a), $\times 5000$ (b), $\times 6000$ (c) y $\times 7500$ (d).

En la Figura 4.24., se muestra una micrografía de MEB de dos zonas de la muestra obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados. En la micrografía no se aprecian diferencias de contraste y luminosidad, evidenciando la obtención de cristales composicionalmente homogéneos.

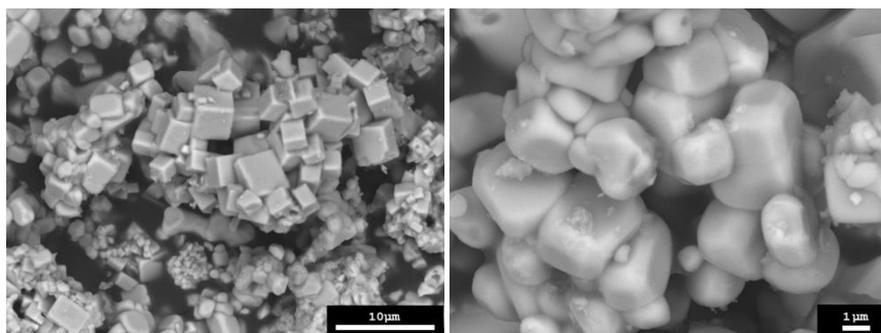


Figura 4.24. Micrografía del MEB de la muestra (calcinado 1500°C , Vía Tradicional con CaF_2), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.

Para realizar un examen más detallado de las sustituciones de cromo y su incorporación en las estructuras formadas, se ha llevado a cabo un cálculo teórico y de este modo realizar su identificación a través de los datos obtenidos en EDX.

A continuación se detalla el porcentaje en peso y porcentaje atómico teórico, calculado para los posibles sistemas que podrían desarrollarse en la síntesis de $YAlO_3$ dopadas con cromo en una relación de 0,04 y de este modo poder realizar una estimación más aproximada de los análisis caracterizados mediante EDX de las muestras ensayadas.

Tabla 4.16. Porcentaje en peso y atómico teórico según estequiometría sistema perovskita $YAlO_3$ (YAP).

Elemento	$Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$		$YAl_{0,96}Cr_{0,04}O_3$		$Y_{0,96}AlCr_{0,04}O_3$	
	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)
Al	16,16	19,60	15,71	19,19	16,61	19,99
Cr	1,27	0,80	1,26	0,83	1,28	0,83
Y	53,24	19,60	53,92	19,99	52,55	19,19
O	29,33	60,00	29,11	59,98	29,55	59,98

Tabla 4.17. Porcentaje en peso y atómico teórico según estequiometría sistema granate $Al_5Y_3O_{12}$ (YAG).

Elemento	$Al_{4,96}Y_3Cr_{0,04}O_{12}$		$Al_5Y_{2,96}Cr_{0,04}O_{12}$	
	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)
Al	22,51	24,81	22,78	25,01
Cr	0,35	0,21	0,35	0,21
Y	44,86	15,00	44,44	14,80
O	32,29	60,02	32,42	60,02

Tabla 4.18. Porcentaje en peso y atómico teórico según estequiometría sistema monoclínico $Al_2Y_4O_9$ (YAM).

Elemento	$Al_{1,96}Y_4Cr_{0,04}O_9$		$Al_5Y_{2,96}Cr_{0,04}O_3$	
	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)
Al	9,90	13,07	9,77	13,33
Cr	0,40	0,27	0,38	0,27
Y	66,59	26,67	63,77	26,40
O	26,97	60,00	26,08	60,00

El microanálisis se ha llevado a cabo a través del sistema de análisis de dispersión de energías de rayos X (EDX) acoplado al MEB para conseguir más información sobre los constituyentes en la muestra, tras el muestreo de dos zonas diferentes de diferente morfología, mostrados en la figura 4.25.

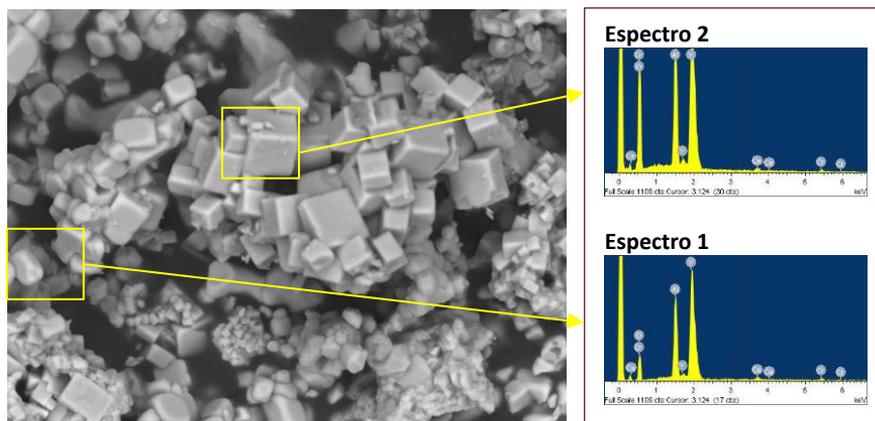


Figura 4.25. Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.

Tabla 4.19. Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.

Elemento	Espectro 1		Espectro 2	
	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)
Al	12,89	16,41	14,23	17,79
Ca	0,88	0,76	0,69	0,58
Cr	1,64	1,08	0,95	0,62
Y	56,71	21,90	55,72	21,13
O	27,88	59,85	28,41	59,88

El análisis elemental mediante EDX revela dos zonas con variaciones composicionales. Se identifican fases de perovskita ajustándose ligeramente a las relaciones estequiométricas, revelando composiciones ricas en ytrio con respecto a la composición nominal de partida y variaciones de cromo, detalladas a continuación:

Espectro 1_ Comparativamente con el espectro 2, en esta zona se identifica mayor cantidad de Y y Cr en disminución del Al. Comparando los datos teóricos podría identificarse como la fase monoclinica YAM, sin

embargo el porcentaje en Cr es excesivo y el porcentaje en peso está más ajustado a la estructura de la perovskita $YAlO_3$ (YAP).

Espectro 2_ El porcentaje atómico del Al y del Y es más próximo a la estructura de perovskita $YAlO_3$ (YAP), con mayor porcentaje en Y y ligera disminución de Cr.

*** Pigmento calcinado a 1400°C/6h**

Como se ha mencionado a lo largo del capítulo 4 y sucesivo capítulo 5, se ha estudiado la influencia de la naturaleza del mineralizador en la síntesis del pigmento dentro del sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ en las dos vías de síntesis tradicional y coprecipitación, pudiendo establecer datos comparativos a temperaturas de síntesis de 1400°C/6h. Como se detalla a lo largo de la tesis, a temperaturas de 1500°C de todos los pigmentos sintetizados vía coprecipitación (capítulo 5) y de los pigmentos sintetizados mediante el empleo de una mezcla de mineralizadores (apartado 4.2.1.) compuesta por NaF, MgF_2 y Li_2CO_3 vía tradicional, se obtiene un fundido dada la alta reactividad en las reacciones sólido-sólido. Este hecho deriva a un análisis comparativo manteniendo la variable temperatura/tiempo de permanencia constante de 1400°C/6h.

En la figura 4.26., se detallan las micrografías del pigmento sintetizado a 1400°C/6h a diferentes aumentos a partir del detector de electrones secundarios. Las micrografías muestran la coexistencia de dos tipos de cristalizaciones ya observadas a 1500°C/6h con tamaños entre valores ligeramente inferiores a $1\mu m$ hasta $2\mu m$, junto a agregados de cristales, evidenciando la formación de fases laterales observadas en difracción de rayos-x. Análisis de los difractogramas (figura 4.1.2.1.) revelan la formación de una fase mayoritaria de perovskita de menor intensidad que en la síntesis a 1500°C, junto a señales laterales de granate de menor intensidad. Comparando la morfología de los cristales a ambas temperaturas de síntesis, se observa un mayor grado de cristalinidad a 1500°C con cristales de ángulos y aristas mejor definidos.

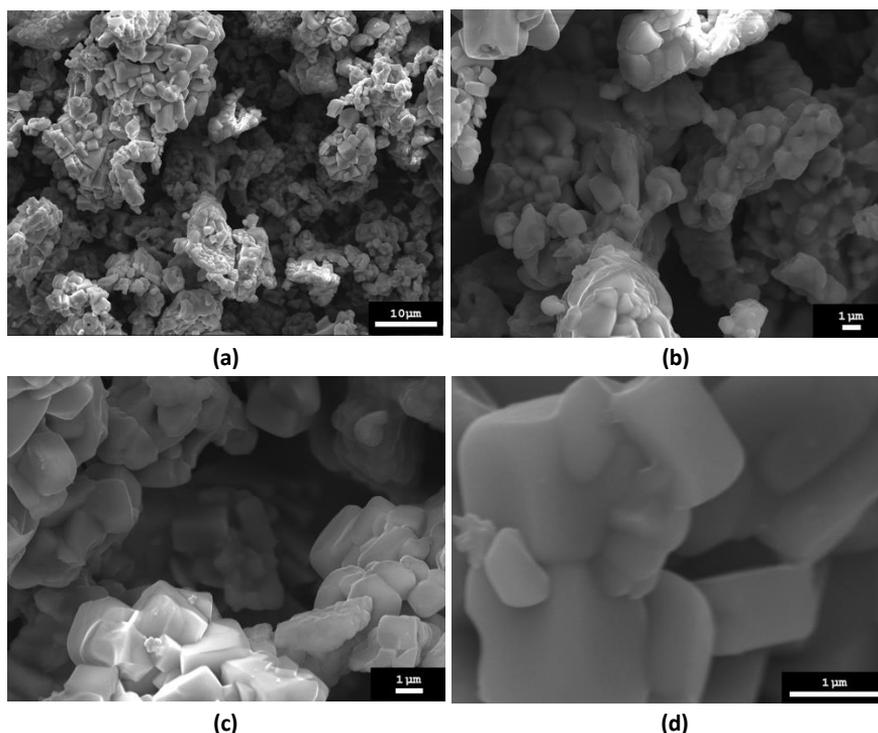


Figura 4.26. Micrografías del MEB de la muestra (calcinado 1400°C , Vía Tradicional con CaF_2) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. $\times 1700$ (a), $\times 5000$ (b), $\times 7500$ (c), $\times 25000$ (d).

En la Figura 4.27., se muestra una micrografía de MEB de dos zonas de la muestra obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados. En la micrografía no se aprecian diferencias de contraste y luminosidad, evidenciando la obtención de cristales composicionalmente homogéneos.

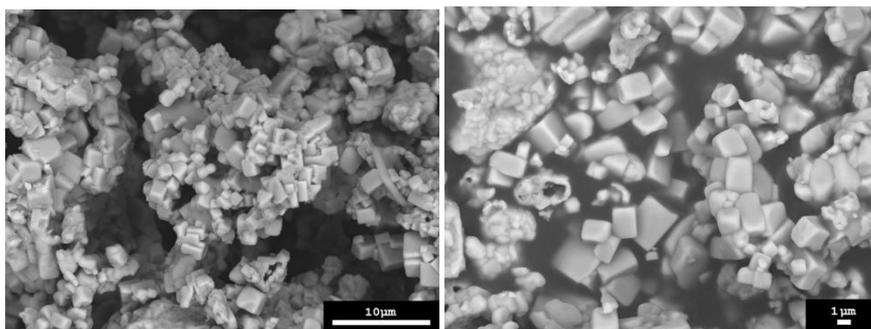


Figura 4.27. Micrografía del MEB de la muestra (calcinado 1400°C , Vía Tradicional con CaF_2), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.

La siguiente imagen (figura 4.28.) detalla el muestreo de dos zonas de diferente morfología microanalizadas por EDX.

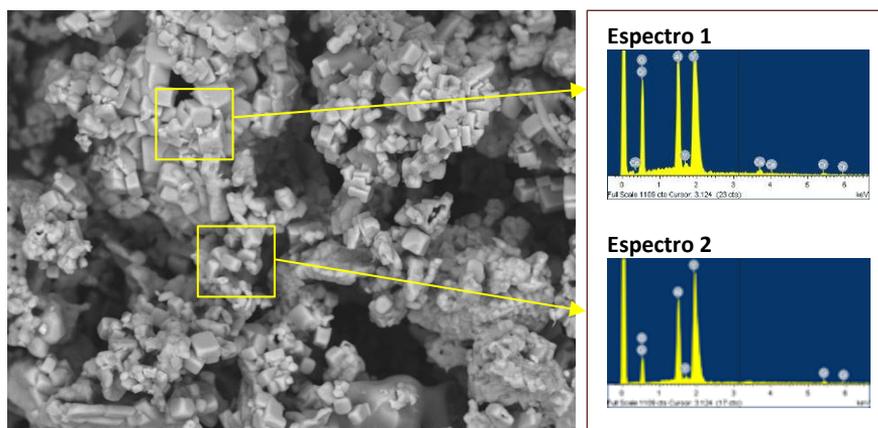


Figura 4.28. Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.

Tabla 4.20. Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.

Elemento	Espectro 1		Espectro 2	
	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)
Al	14,70	18,18	12,38	15,96
Ca	1,01	0,84	-	-
Cr	1,07	0,69	2,04	1,37
Y	54,53	20,46	57,97	22,68
O	28,69	59,83	27,60	60,00

El análisis elemental mediante EDX revela dos zonas con variaciones composicionales similares al mismo pigmento sintetizado a 1500°C/6h (tabla 4.19.). Se identifican fases de perovskita ajustándose ligeramente a las relaciones estequiométricas, revelando composiciones ricas en ytrio con respecto a la composición nominal de partida y variaciones de cromo, detalladas a continuación:

Espectro 1_ El porcentaje atómico del Al y del Y es más próximo a la estructura de perovskita, con mayor porcentaje en Y y ligera disminución de Cr.

Espectro 2_ Comparativamente con el espectro 2, en esta zona se identifica mayor cantidad de Y y Cr en disminución del Al. Comparando los datos teóricos podría identificarse como la fase monoclinica YAM, sin embargo el porcentaje en Cr es excesivo y el porcentaje en peso se ajusta más a la estructura de la perovskita $YAIO_3$ (YAP).

4.1.2.4. Espectrofotometría Ultravioleta-visible

* *Polvos calcinados*

Espectrofotometría Ultravioleta visible para el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$, presenta señales con bandas de absorción muy parecidas, variando la intensidad de absorción, como se muestran a continuación.

A medida que aumenta la temperatura de calcinación, aumenta la fase cristalina de perovskita, que en las gráficas de ultravioleta-visible se pueden identificar por una banda de absorción alrededor de 400 nm indicativo de la presencia de Cr(III) en coordinación octaédrica correspondientes a la transición ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$. Dicha banda de absorción aumenta su intensidad desde un valor de absorbancia de 0,55 para 1300°C, a 0,6 para 1400°C hasta 1,3 para 1500°C. Junto a esta señal aparece otra alrededor de 550nm correspondiente a la transición ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ asociada al mismo catión, provocando bandas anchas de absorción en la que pueden intervenir diferentes estados de oxidación del cromo como podría ser Cr(IV) en entorno tetraédrico sobre 380nm y 520nm en entorno octaédrico, indicando la presencia de estructura de granate.

La señal alrededor de los 700nm característica del Cr(III) apenas se aprecia hasta no conseguido los 1400-1500°C presentando bandas de mayor intensidad.

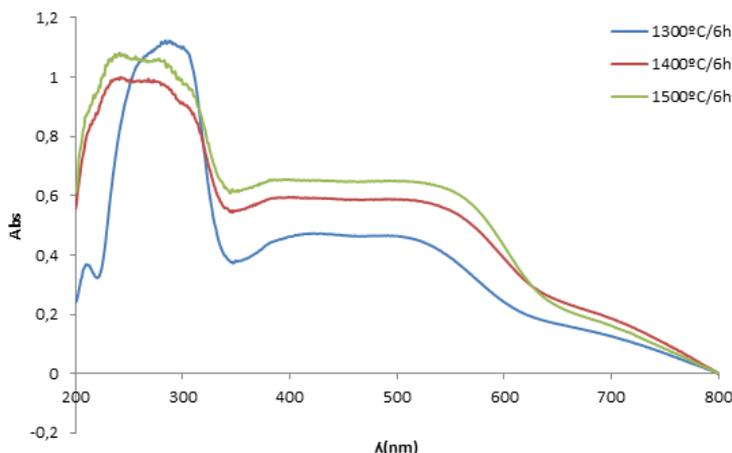


Figura 4.29. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1300°C/6h, 1400°C/6h y 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$.

* *Plaquetas esmaltadas*

Espectrofotometría de ultravioleta visible de los vidriados coloreados con el pigmento calcinado a diferentes temperaturas de calcinación, muestran bandas de absorción de alta intensidad para el calcinado a 1500°C, superiores a las observadas en el pigmento en polvo, y disminuyendo en intensidad para los calcinados a 1400°C y 1300°C, por debajo de las desarrolladas en los pigmentos. Este hecho podría ser debido a la alta cristalinidad alcanzada de fase perovskita a temperaturas de 1500°C, conservando su integridad química al interaccionar con el vidriado y cuya dispersión en el mismo favorezca que el catión cromóforo Cr(III) en disolución sólida con la estructura cristalina, desarrolle bandas intensas a señales entorno a 400nm correspondientes a la transición ${}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$ y señales entorno a 550nm correspondientes a la transición ${}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$. Destaca a esta temperatura una señal cercana a 380nm asociada al Cr(IV) en disposición octaédrica con transiciones electrónicas ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$ dentro de la estructura granate aparecida como fase secundaria en difracción de rayos X.

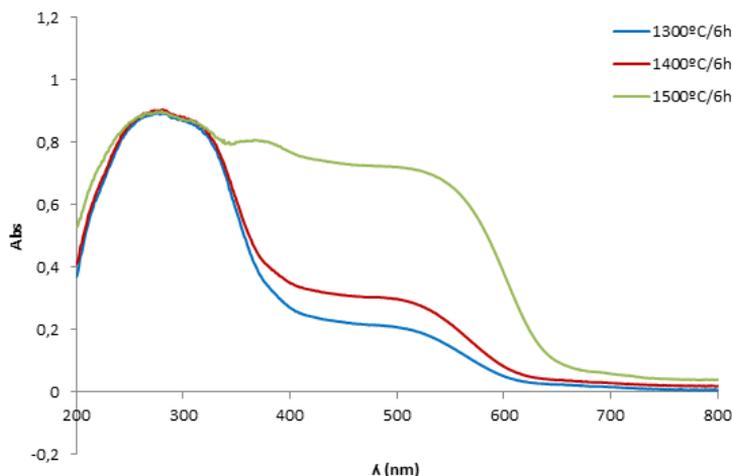


Figura 4.30. Espectrofotometría de UV-vis de plaquetas esmaltadas con pigmentos calcinados a 1300°C/6h, 1400°C/6h y 1500°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.

4.1.2.5. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE $L^*a^*b^*$)

* *Polvos calcinados*

Los polvos calcinados muestran una tonalidad marrón-rojiza, variando en intensidad que aumenta con la temperatura de síntesis (figura 4.31.). Tras el análisis de las coordenadas cromáticas (tabla 4.21.) se aprecia una mayor intensidad de color (con menores valores de L^*) y mayores coordenadas rojizas (a^*) en el pigmento calcinado a 1500°C. A partir de los resultados colorimétricos puede verse en una primera aproximación, la influencia de la temperatura en la síntesis, destacando a 1300°C una tonalidad clara con altos valores de coordenada L^* y bajos valores de a^* (coordenada del rojo), que evoluciona a medida que aumenta la temperatura con el subsiguiente aumento de intensidad y coloración rojiza. Resumiendo se concluye lo siguiente:

- ❖ A medida que aumenta la temperatura de calcinado, los pigmentos aparecen más intensos, con tonalidades marrón-rojizo.

- ❖ Con el aumento de la temperatura de síntesis, aumenta la dureza del polvo calcinado derivado del mayor grado de cristalinidad observado en difracción de rayos x con el aumento de formación de fase cristalina de perovskita $YAlO_3$.



Figura 4.31. Aspecto de los pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1300°C (a), 1400°C (b) y 1500°C (c).

Tabla 4.21. Evolución de las coordenadas cromáticas de los pigmentos obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ con la temperatura de calcinado empleando 5% de CaF_2 .

Composición nominal	T (°C)	Color	L* (D ₆₅)	a* (D ₆₅)	b* (D ₆₅)
$Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$	1300	Tonalidades del marrón	71,36	15,82	13,04
	1400		57,74	21,34	12,69
	1500	rojizo	57,88	37,12	24,00

* *Plaquetas esmaltadas*

Tras el aspecto visual de los vidriados (figura 4.32.) y a partir de los datos obtenidos a partir de las coordenadas cromáticas (tabla 4.22.) se observa lo siguiente:

- ❖ El tono observado en los vidriados vira desde el rosa claro hacia el rojo a medida que aumenta la temperatura de síntesis del polvo calcinado. A temperaturas de calcinación de 1500°C ha desarrollado color rojo intenso, sin embargo por debajo de esta temperatura, a temperaturas de 1300°C y 1400°C las tonalidades son rojo claro o rosa. Esto evidencia la necesidad de emplear elevadas temperaturas de calcinación para la correcta cristalización de la estructura cristalina de perovskita en el pigmento.

- ❖ A medida que aumenta la temperatura de calcinación, aumenta el valor de a^* (color rojo), mientras la luminosidad L^* disminuye, ofreciendo tonos más oscuros. En la calcinación a 1300°C y 1400°C no se observa mucha diferencia en los valores de L^* , a^* , b^* , mientras a 1500°C las diferencias son más acusadas, mejorando el desarrollo de color hacia el rojo.

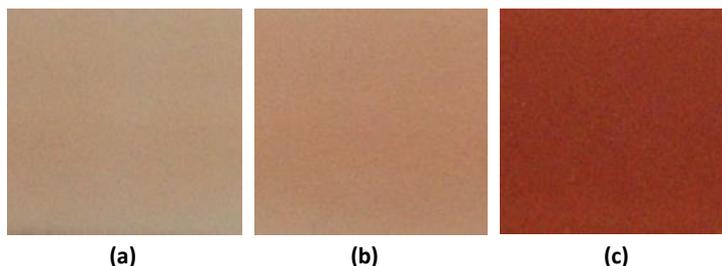


Figura 4.32. Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1300°C (a), 1400°C (b) y 1500°C (c).

Tabla 4.22. Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ con la temperatura de calcinado empleando 5% de CaF_2 .

Composición nominal	T (°C)	Color	L^* (D_{65})	a^* (D_{65})	b^* (D_{65})
$Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$	1300	Rosa	73,03	14,52	16,31
	1400	Rosa	70,01	18,29	18,25
	1500	Rojo	45,64	26,11	14,17

4.2. MINERALIZADORES (MEZCLA NaF , MgF_2 , Li_2CO_3)

Hasta ahora se ha estudiado la influencia de la temperatura de síntesis en el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ con el empleo de mineralizador CaF_2 . En este apartado se estudia la influencia que ejercen los tipos de mineralizadores en función de su naturaleza. Es importante la elección de la naturaleza del mineralizador en las síntesis a fin de conseguir

optimizar la reactividad de las partículas sólido-sólido en la etapa de calcinado.

Estudios realizados por Ahmadi, S. [86], demostraron que mineralizadores en proporción $(\text{NaF}:\text{MgF}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3)=(3:2:1)$, comparados con otros mineralizadores como NaF ; KF ; MgF_2 ; Li_2CO_3 ; $\text{KF}:\text{NaF}$ (1:0,666); $\text{KF}:\text{MgF}_2$ (1:5) y $\text{NaF}:\text{MgF}_2$ (1:5), favorecían la formación de fase perovskita en sistemas YAlO_3 con la temperatura de síntesis, coexistiendo con fases de granate en mayor proporción a bajas temperaturas.

Otros autores como Olazcuaga, R. [19], evidenciaron la necesidad de mineralizadores en síntesis de perovskitas de NdAlO_3 dopadas con cromo, observando que en presencia de mineralizadores en forma de NaF conferían mayor coloración roja tras la obtención de tamaños de grano más grandes (entre $13,5\mu\text{m}$) que sin mineralizador ($3,5\mu\text{m}$), mejorando la absorción de la luz incidente y desarrollando mayor intensidad de color.

4.2.1. Estudio de condiciones de calcinación

Se ha estudiado la síntesis del sistema con estequiometría $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$ mediante el empleo de un 6% en peso de una mezcla de mineralizadores NaF , MgF_2 y Li_2CO_3 en las proporciones detalladas en la tabla 4.23. El procesado y método de síntesis se ha detallado en el capítulo 3.

Las condiciones de calcinado se especifican en la tabla 4.24., con condiciones de calcinación de velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta máxima temperatura, con temperaturas máximas de calcinado de 1200°C , 1300°C , 1400°C y 1500°C y periodos de retención a máxima temperatura de 2h y 6h. En este apartado, se han estudiado temperaturas desde 1200°C puesto que desde el punto de vista experimental se han obtenido resultados satisfactorios a menores temperaturas que mediante el empleo del mineralizador CaF_2 . Es este el motivo por el cual, se estudian también factores como periodos de retención a máxima temperatura a

fin de optimizar las condiciones de calcinación mediante el empleo de este tipo de mineralizadores como se detalla a continuación.

Tabla 4.23. Mezcla de mineralizadores empleados.

Mineralizador	% en peso introducido	Pureza (%)	Suministrador
NaF	3	99,5	Merck
MgF ₂	2	99,9	Merck
Li ₂ CO ₃	1	99,0	Carl Roth
Mezcla	6		

Tabla 4.24. Tratamiento térmico.

T (°C)	t permanencia (h)	
1200	2	6
1300	2	6
1400	2	6
1500	-----	6

4.2.1.1. Difracción de Rayos-X

La identificación de las señales se ha llevado a cabo mediante los picos teóricos de los siguientes patrones de difracción: [JCPDS-070-1677] Perovskita $YAlO_3$, [JCPDS-079-1892] Granate $Y_3Al_5O_{12}$.

Difracción de rayos-x evidencia una mayor formación de señales con estructura perovskita $YAlO_3$ (YAP), ya observadas con el empleo del mineralizador CaF_2 , aunque en este caso de ligeramente menor intensidad, junto a señales de fase granate $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) de baja señal, pero con mayor presencia que con el empleo de CaF_2 . Se observa un ligero aumento de la fase perovskita con el aumento de la temperatura y una disminución progresiva de fase granate. El pigmento calcinado a 1500°C no ha podido caracterizarse puesto que ha fundido excesivamente durante el tratamiento térmico.

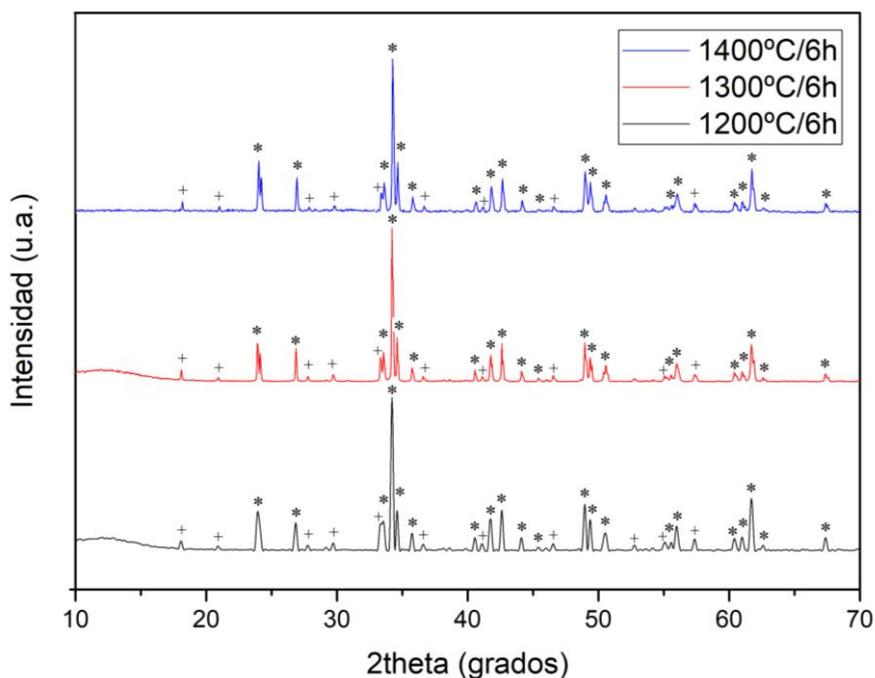
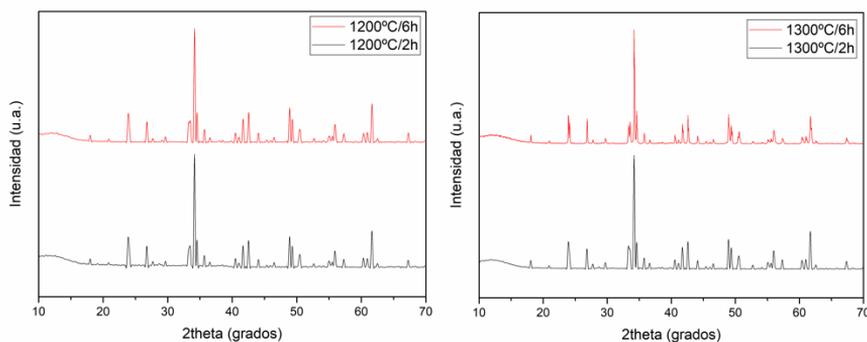


Figura 4.33. Difractogramas del pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF₂, Li₂CO₃. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃. Señales: * YAlO₃, + Y₃Al₅O₁₂.

Los siguientes difractogramas muestran de forma detallada la influencia del tiempo de permanencia a máxima temperatura realizado en el proceso de calcinado sobre las fases formadas, a las temperaturas máximas estudiadas de 1200°C, 1300°C y 1400°C con tiempos de retención de 2h y 6h (figura 4.34).



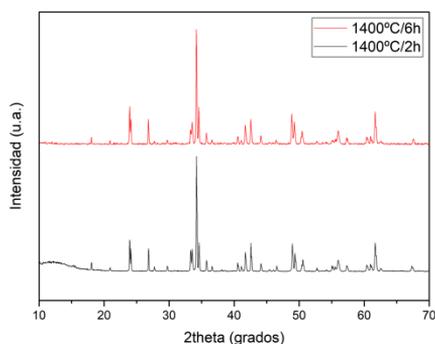


Figura 4.34. Difractogramas del pigmento calcinado a 1200°C, 1300°C y 1400°C a tiempos de retención de 2h y 6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.

Tras el análisis de los difractogramas se observa lo siguiente:

- ❖ **Temperatura de calcinación 1200°C.** La fase granate se mantiene constante con el periodo de retención a esta temperatura, mientras la fase perovskita aumenta en intensidad con el aumento de tiempo de permanencia de 6h.
- ❖ **Temperatura de calcinación 1300°C.** A temperaturas máximas de 1300°C con 2h de permanencia, el difractograma a esta temperatura indica señales de perovskita y granate de intensidad similar a la originada a 1200°C/6h. Al aumentar el periodo de retención temperatura de 1300°C durante 6h, las señales de perovskita aumentan en intensidad comparadas con tiempos menores de retención de 2h y comparadas a las obtenidas a 1200°C/6h.
- ❖ **Temperatura de calcinación 1400°C.** A 1400°C/2h el difractograma es similar a 1300°C/6h con intensidades de perovskita ligeramente inferiores (hecho que indica la importancia del tiempo de permanencia). A 1400°C/6h aumenta en mayor medida la intensidad de señal de perovskita comparado con el resto de temperaturas y periodos de retención y disminuye ligeramente la intensidad de fase granate.

La temperatura de calcinación es decisiva para el correcto desarrollo de la estructura cristalina de perovskita, factor que favorece un aumento

de cristalinidad de la misma. Lo mismo sucede con el tiempo de permanencia máxima, dado al hecho de que en el proceso de calcinado, la síntesis se origina mediante reacciones sólido-sólido favoreciendo un mayor grado de interdifusión y contacto partícula-partícula con el tiempo.

Las siguientes figuras muestran los desplazamientos de las señales de perovskita y granate respecto a los patrones de difracción teóricos en función de la temperatura y tiempos de retención a temperatura máxima (concretamente 1200°C/2h, 1300°C/2h, 1300°C/6h y 1400°C/6h). En ellos se observa un desplazamiento a menores ángulos $2^{\circ}\theta$ de las fases de perovskita y granate con la disminución de la temperatura a 1200°C y 1300°C, indicando la sustitución de cationes de mayor tamaño en la red cristalina de Cr(III) por Al(III), sin embargo con el aumento de temperatura a 1400°C, los picos de difracción de las señales de perovskita y de granate se desplazan a valores $2^{\circ}\theta$ mayores, evidenciando la sustitución por cationes de menor tamaño y provocando una disminución del volumen de celda. En cuanto al tiempo de retención a máxima temperatura estudiado para 1300°C se observa un mayor desplazamiento a menores ángulos $2^{\circ}\theta$ a 2h de permanencia respecto al patrón, desplazándose ligeramente a mayores ángulos con tiempos de permanencia de 6h. Este hecho nos hace pensar en la posibilidad de sustitución del ión cromo por aluminio a bajas temperaturas de síntesis y bajos tiempos de retención a máxima temperatura y su evolución a la sustitución de cromo por ytrio parcialmente con el aumento de temperatura y tiempos de permanencia máximos.

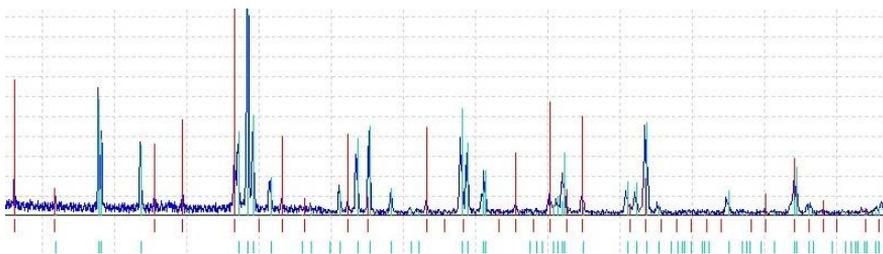


Figura 4.35. Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde_ $YAlO_3$, rojo_ $Y_3Al_5O_{12}$). Calcinado a 1200°C/2h.

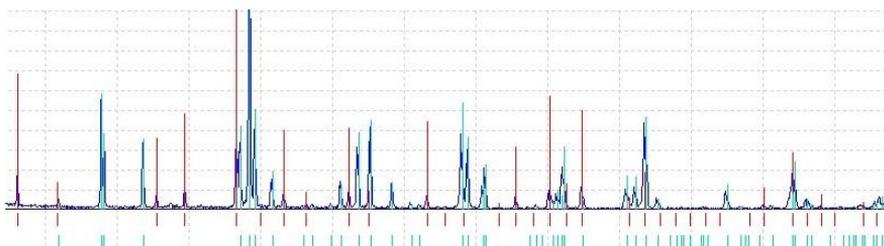


Figura 4.36. Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde_ $YAIO_3$, rojo_ $Y_3Al_5O_{12}$). Calcinado a 1300°C/2h.

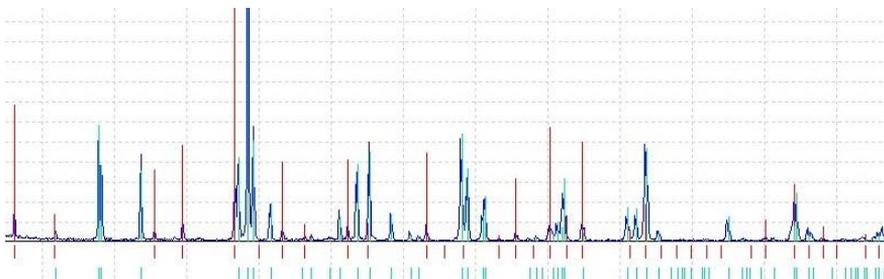


Figura 4.37. Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde_ $YAIO_3$, rojo_ $Y_3Al_5O_{12}$). Calcinado a 1300°C/6h.

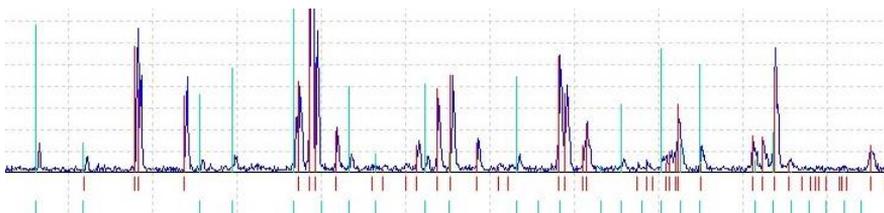


Figura 4.38. Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (rojo_ $YAIO_3$, verde_ $Y_3Al_5O_{12}$). Calcinado a 1400°C/6h.

4.2.1.2. Espectroscopía Raman

* Pigmento calcinado a 1400°C/6h

A continuación se detalla el análisis de espectroscopía Raman de la muestra calcinada a 1400°C.

Como se indicó en el apartado 4.1.2.2, la perovskita ortorrómbica $YAIO_3$ presentan 24 son modos vibracionales, $T = 7 A_g + 7 B_{1g} + 5 B_{2g} + 5 B_{3g}$, de los cuales únicamente 17 de ellos son modos activos.

A su vez, el granate presenta 25 modos vibracionales, $T = 3A_{1g} + 8E_g + 14T_{2g}$ de los cuales 16 de ellos son modos activos.

Los modos Raman se identifican en función del origen y lugar de la vibración. Así pues, por debajo de 200 cm^{-1} se caracterizan por vibraciones traslacionales del catión A (tensión A–O), entre 200 y 350 cm^{-1} son atribuidas a la rotación-inclinación del octaedro BO_6 o del tetraedro BO_4 (flexión O–A–O), entre 350 y 500 cm^{-1} a vibraciones de flexión de los oxígenos de dichos octaedros/tetraedros (flexión O–B–O) y, por encima de 500 cm^{-1} se corresponden a vibraciones relacionadas al estiramiento de oxígeno (tensión B–O).

Las señales detectadas en el espectro Raman (figura 4.39.) se identifican en la siguiente tabla.

Tabla 4.25. Modos detectados de los desplazamientos Raman.

YAlO ₃ Simetrías y señales			Y ₃ Al ₅ O ₁₂ Simetrías y señales		
Sim.	Modos (cm ⁻¹) [123]	Modos detectados (cm ⁻¹)	Modos (cm ⁻¹) [125]	Sim.	
A _g	110-156	105	160	164	E _g T _{2g}
	275-289	272	216	219	
	339-350	336	260	263	
	438-540	455	400	403	
B _{1g}	138-195	160	680	690	
B _{2g}	152-203	180	737	720	
	500-732	530	790	857	
B _{3g}	147-234	148			
	555-676	620			

Al igual que en el caso del empleo CaF₂ como mineralizador, se observa simultaneidad de señales evidenciando la coexistencia de varias fases cristalinas (figura 4.39.). Difracción de rayos X evidencia una formación mayoritaria de perovskita YAlO₃ junto a fases laterales de granate Y₃Al₅O₁₂.

Se identifican señales de fase perovskita a bajos desplazamientos Raman, con modos activos A_g a 110cm^{-1} , B_{1g} a 160cm^{-1} , B_{2g} a 180cm^{-1} y B_{3g}

a 148cm^{-1} , asociados a las tensiones A-O. Un modo a A_g a 336cm^{-1} se asocia a la distorsión de los octaedros por flexiones O-A-O. Un modo débil de baja intensidad con modos a 531cm^{-1} con simetría B_{2g} , a 455cm^{-1} con simetría A_g y a 620cm^{-1} con simetría B_{3g} son debidas a tensiones B-O. Se superponen señales de granate a bajos desplazamientos Raman y en el resto de frecuencias asociadas al oxígeno.

El modo activo más destacable de la estructura granate se encuentra a 738cm^{-1} con simetría T_{2g} , intensificándose entorno a una banda comprendida entre dos modos activos 680 y 800cm^{-1} asociados a tensiones B-O ya observado con el mineralizador CaF_2 , así como dos modos característicos con simetría T_{2g} a 396cm^{-1} asociado a flexiones O-B-O y a 260cm^{-1} solapado a fases de perovskita, característicos de flexiones O-A-O y dos modos asociados a tensiones A-O a 160cm^{-1} con simetría E_g , superpuesta a señales de perovskita y un modo muy débil a 216cm^{-1} con simetría T_{2g} .

Los espectros son muy similares a los originados con el mineralizador CaF_2 , diferenciándose en una menor intensidad de las señales detectadas. Dicha disminución de intensificación de señales se observa en rango comprendido a bajos desplazamientos Raman asociados a tensiones A-O. Ampliación de los patrones de difracción en rayos X (figura 4.38.), evidencia una disminución del volumen de celda tanto en la perovskita como en el granate, dando lugar a la posibilidad de introducción de Cr(III) en sustitución del Y(III) que explicaría el bajo grado de tensión provocado en el catión central. Asimismo, los modos asociados a la perovskita en este intervalo son menores de lo esperado según bibliografía, pero con desplazamientos ligeramente mayores a los originados con CaF_2 , indicando la posibilidad de incorporación de cationes más voluminosos en la posición del Y(III). Esto podría explicarse por la incorporación parcial de Mg(II) procedente del mineralizador, presentando un radio catiónico superior al del Y(III), y ligeramente mayor que el del Ca(II) pero introducido en menor proporción en la síntesis. La descompensación de carga originada por la introducción de Mg(II) obliga al cromo a oxidarse a Cr(IV) para introducirse en la posición octaédrica, provocando una distorsión en los ángulos de enlace de los octaedros detectados por los modos a 272 y 336cm^{-1} . Los modos asociados al

granate en 737cm^{-1} presentan menor intensidad comparada con el CaF_2 donde el Cr(III) parece sustituir al Al(III) , sin embargo, podría ser debido a la mayor formación de fases laterales formadas

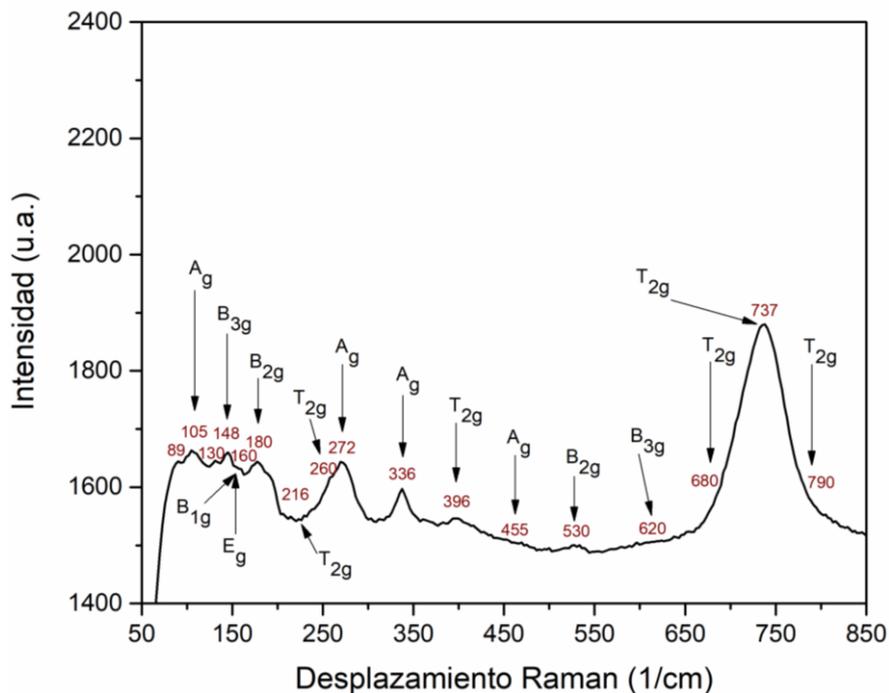


Figura 4.39. Desplazamiento Raman del pigmento calcinado a $1400^\circ\text{C}/6\text{h}$. Mineralizadores mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$.

4.2.1.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

* Pigmento calcinado a $1400^\circ\text{C}/6\text{h}$

La morfología y microestructura de las muestras ha sido estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La proporción en la que se encuentran los elementos ha sido analizada mediante el microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplada al MEB. La figura 4.40., muestra las micrografías del pigmento sintetizado a $1400^\circ\text{C}/6\text{h}$ a diferentes aumentos a partir del detector de electrones secundarios. La morfología de los cristales observados tras las

micrografías (figura 4.4.) muestran cristales con vértices y aristas mayoritariamente redondeados con tamaños que oscilan entre las $10\mu\text{m}$ hasta $1\mu\text{m}$, superiores a los obtenidos con el mineralizador CaF_2 , junto a agregados de cristales. Se observan cristalizaciones con planos definidos por aristas (de menor perpendicularidad que los obtenidos con CaF_2) que podrían evidenciar la formación de fases laterales ya observadas en difracción de rayos X. Análisis de los difractogramas (figura 4.33.) revelan la formación de una fase mayoritaria de perovskita, junto a señales laterales de granate de menor intensidad pero con mayor presencia de señales que en el pigmento sintetizado con el mineralizador CaF_2 .

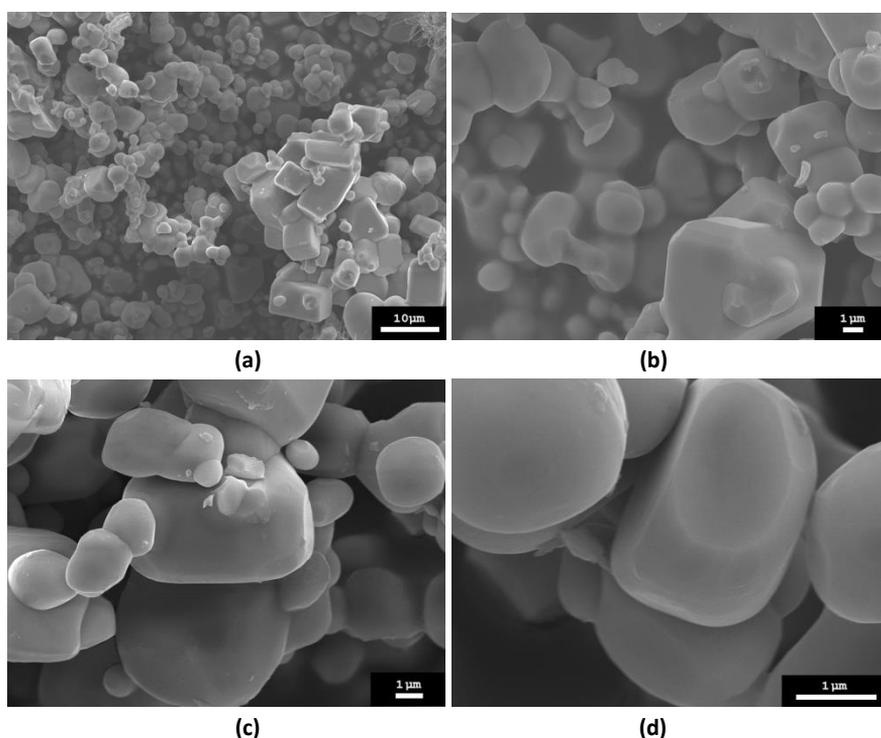


Figura 4.40. Micrografías del MEB de la muestra (calcinado 1400°C , Vía Tradicional con mezcla de mineralizadores) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. $\times 1600$ (a), $\times 5500$ (b), $\times 7500$ (c) y $\times 22000$ (d).

En la Figura 4.41., se muestra una micrografía de MEB de dos zonas de la muestra obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados. En la micrografía no se aprecian diferencias de contraste y luminosidad, evidenciando la formación de cristales composicionalmente homogéneos.

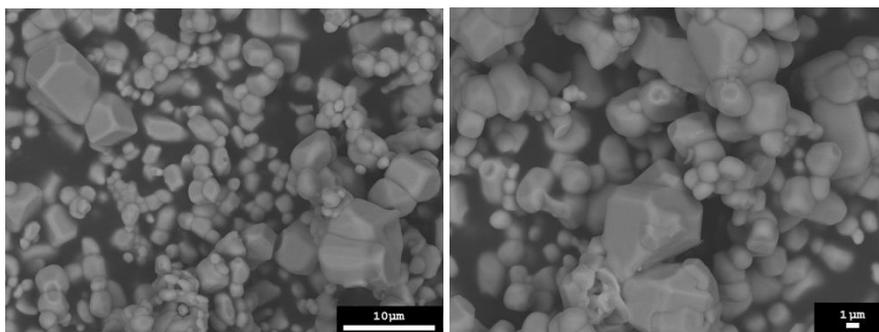


Figura 4.41. Micrografía del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Tradicional con mezcla de mineralizadores), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.

La siguiente imagen (figura 4.42) detalla el muestreo de dos zonas de diferente morfología microanalizadas por EDX.

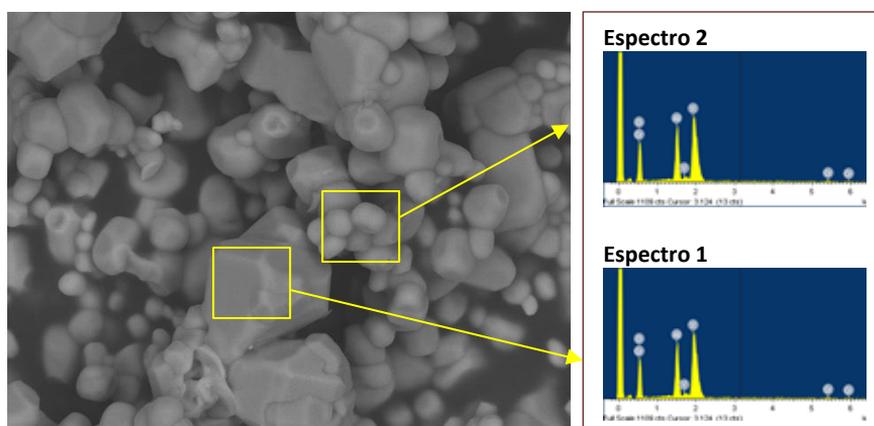


Figura 4.42. Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.

Tabla 4.26. Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.

Elemento	Espectro 1		Espectro 2	
	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)
Al	13,27	17,44	13,57	17,23
Cr	2,04	1,08	0,97	0,64
Y	56,55	21,48	57,43	22,13
O	28,14	60,0	28,02	60,00

El análisis elemental mediante EDX revela cristalizaciones con composiciones nominales similares diferenciándose en la cantidad de cromo. Podrían identificarse fases de perovskita ajustándose ligeramente a las relaciones estequiométricas, revelando composiciones ricas en ytrio con respecto a la composición nominal de partida y variaciones de cromo, detalladas a continuación:

Espectro 1 y 2_ En ambos espectros se identifican zonas con mayor cantidad de Y en disminución del Al ya observado con los pigmentos sintetizados con el mineralizador CaF₂, variando la relación estequiométrica de la perovskita. Al comparar los datos teóricos podría identificarse como la fase monoclinica YAM, sin embargo el porcentaje en peso está más ajustado a la estructura de la perovskita en ambos casos. Difiere la cantidad de cromo presente en cada zona analizada; en el espectro 1 la cantidad nominal de cromo es superior a la composición estequiométrica mientras que en el espectro 2 es inferior para la estructura de perovskita YAP. El microanálisis nos da una información de diferentes variaciones sustitucionales del cromo en la estructura, dando lugar a variaciones composicionales respecto a la relación estequiométrica de partida.

4.2.1.4. Espectrofotometría Ultravioleta-visible

*** *Polvos calcinados***

Espectrofotometría de ultravioleta visible señala bandas de absorción anchas en el rango comprendido entre 400nm y 600nm muy similares en intensidad, aumentando gradualmente con el aumento de temperatura. Con el aumento progresivo de la temperatura de calcinación se origina una mayor sinterización del pigmento dando lugar a un aumento de cristalinidad del mismo identificado con picos de mayor intensidad de fase perovskita en la difracción de rayos-X y disminuyendo progresivamente la fase de granate. Comparativamente al mineralizador CaF₂, se obtienen intensidades de absorción más elevadas a igualdad de temperatura de calcinación. Dicha fase de perovskita, se identifica por una banda de absorción alrededor de 400 nm indicativo de la presencia de Cr(III) en coordinación octaédrica con transiciones electrónicas

${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ y una banda alrededor de 550nm con transiciones ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$. De 350nm a 580nm aproximadamente, se observa una banda ancha en la que pueden intervenir diferentes estados de oxidación del cromo como podrían ser señales de Cr(IV) entre 380nm-400nm con transiciones ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ y 520nm con transiciones ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ indicando la presencia de estructura de granate. A su vez entorno a 500nm pueden identificarse transiciones electrónicas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ por la presencia de Cr(III) en entorno octaédrico. Las transiciones cercanas a 700nm prohibidas por espín el el Cr(III) son muy bajas y casi despreciables, sin embargo se intuyen ligeros picos entorno a 690nm asociadas a la transición ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G)$ y alrededor de 730nm asociadas a la transición ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E_g({}^2G)$.

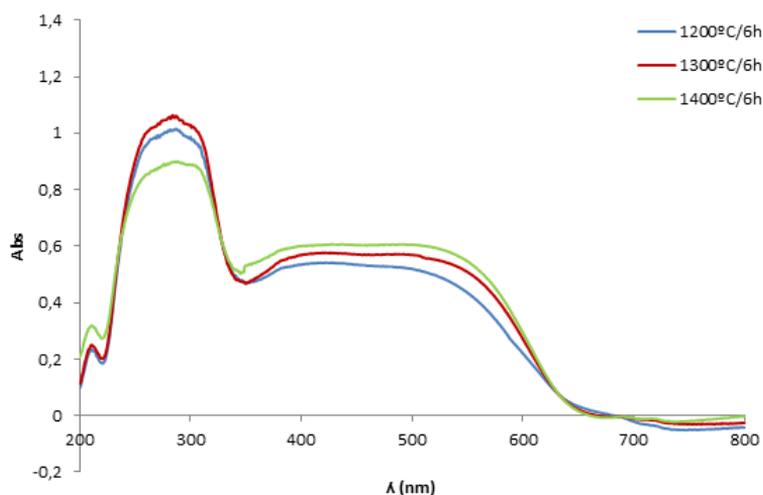


Figura 4.43. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF₂, Li₂CO₃. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}.

* **Plaquetas esmaltadas**

Espectrofotometría de ultravioleta visible de los vidriados desarrollados con los pigmentos calcinados a temperaturas de 1200°C, 1300°C y 1400°C señalan bandas de absorción muy similares en intensidad y forma que las observadas en las bandas de absorción de los polvos calcinados, aumentando ligeramente en intensidad debido a su desarrollo de color tras su dispersión en el vidriado. Este hecho indica el alto grado de

cristalinidad formado incluso a temperaturas bajas de 1200°C comparado con el empleo del mineralizador CaF_2 .

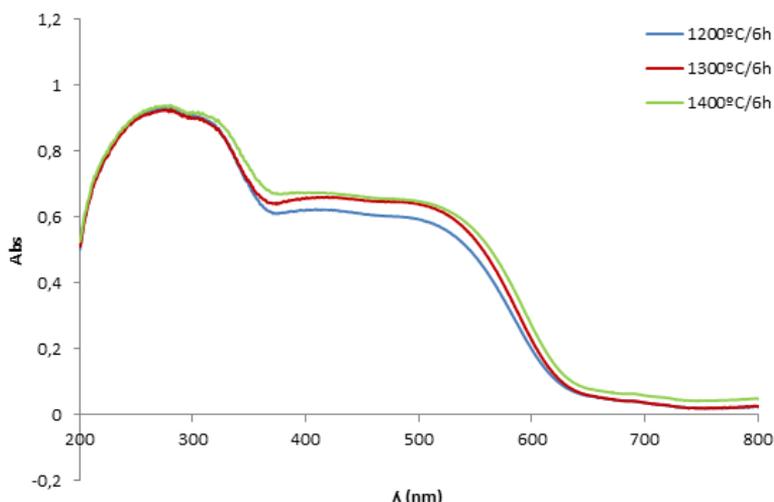


Figura 4.44. Espectrofotometría de UV-vis de los vidriados obtenidos con el pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.

A continuación se muestra de una forma más detallada la influencia del tiempo máximo de retención a las diferentes temperaturas (figuras 4.45-4.47).

A igualdad de temperatura máxima de calcinado, las bandas de absorción en función del periodo de permanencia (2h y 6h) son muy similares, casi idénticas, aumentando su intensidad en todos los casos con periodos de retención a máxima temperatura más largos, de 6h. Este hecho es aplicable tanto a los polvos de pigmento calcinado para cada una de las temperaturas como a su desarrollo dentro del vidriado. Para todas las temperaturas de calcinado estudiadas (1200°C, 1300°C y 1400°C), se observa un incremento de intensidad de las bandas de absorción tras su desarrollo en el vidriado, aumentando progresivamente y de forma secuencial a medida que aumenta la temperatura de síntesis del calcinado.

* Temperatura 1200°C (2h/6h)

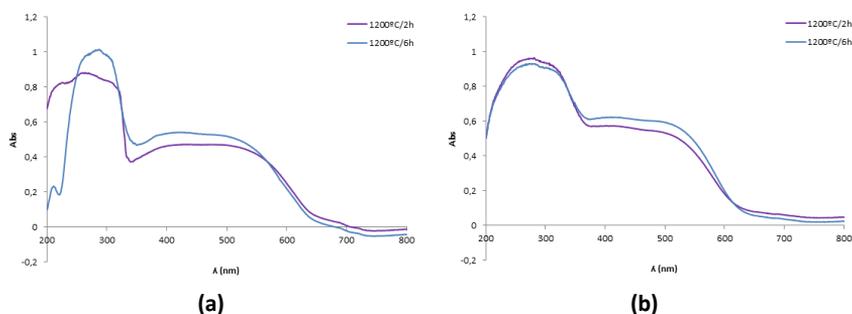


Figura 4.45. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1200°C/2h (a) y 1200°C/6h (b). Mineralizadores mezcla de NaF, MgF₂, Li₂CO₃. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃. Pigmentos calcinados y plaquetas esmaltadas.

* Temperatura 1300°C (2h/6h)

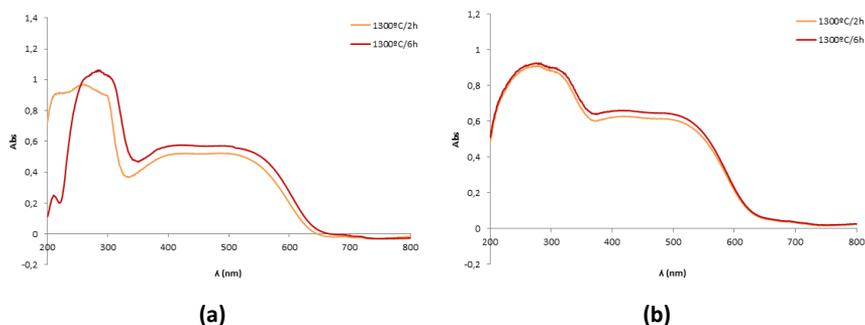


Figura 4.46. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1300°C/2h y 1300°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF₂, Li₂CO₃. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃. Pigmentos calcinados (a) y plaquetas esmaltadas (b).

* Temperatura 1400°C (2h/6h)

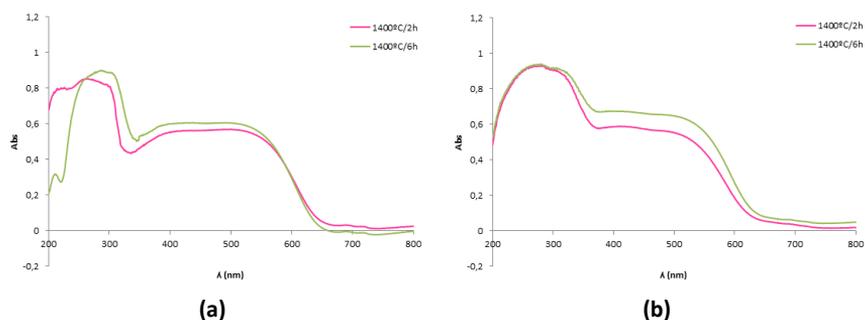


Figura 4.47. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1400°C/2h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF₂, Li₂CO₃. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃. Pigmentos calcinados (a) y plaquetas esmaltadas (b).

4.2.1.5. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE $L^*a^*b^*$)

*** Polvos calcinados**

Los polvos calcinados muestran una tonalidad rojiza, variando en intensidad según la temperatura máxima de calcinado y el periodo de retención (figuras 4.48.-4.50.). Tras el análisis de las coordenadas cromáticas (tabla 4.27.) se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de síntesis, a un mismo tiempo de permanencia, el valor de luminosidad L^* disminuye, provocando un tono más intenso, y el valor de la coordenada a^* aumenta desarrollando tonalidades más rojizas. El mismo hecho se observa con el aumento del periodo de retención de 2h a 6h, acentuándose el color con bajos valores de L^* y aumentos de valor de a^* (rojo).

- ❖ Los polvos calcinados a 1200°C, presentan una coloración clara marrón rojizo, algo más intensa a un tiempo de permanencia de 6h. Para ambos tiempos de permanencia, 2h y 6h, el pigmento se encuentra en forma de un polvo esponjoso que se deshace con facilidad, indicando la necesidad de mayores temperaturas de síntesis para favorecer un alto grado de cristalinidad de las fases cristalinas formadas.
- ❖ Los polvos calcinados a 1300°C, presentan una coloración que pasa de marrón claro (para permanencia de 2h), a marrón oscuro (permanencia de 6h). A medida que aumenta la permanencia los polvos presentan mayor dureza que a 1200°C, aunque se deshacen con facilidad.
- ❖ Los polvos calcinados a 1400°C con 2h de permanencia ofrecen un color marrón rojizo, mientras que a 6h el color es marrón, similar que para los obtenidos con CaF_2 pero de menor intensidad. Los polvos aparecen cada vez más duros, indicando el alto grado de cristalinidad.
- ❖ A temperatura de síntesis de 1500°C, el pigmento ha sinterizado completamente fundiéndose en el crisol, indicando que a esta temperatura se ha formado demasiada fase vítrea que no ha

logrado desvitrificar, siendo las temperaturas de síntesis críticas menores a 1500°C. El color resultante es verde, indicativo de la presencia de cromo en estado de oxidación Cr(III). Puede verse, en la figura 4.51., la aparición de fases cristalinas de color rojo en las paredes del crisol, posiblemente desvitrificadas en presencia de la alúmina procedente del crisol.

Los resultados obtenidos indican que la mezcla de mineralizadores NaF, MgF₂, Li₂CO₃ empleados es más enérgica que el CaF₂, pudiendo emplear temperaturas de síntesis menores.



Figura 4.48. Aspecto de los pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1200°C/2h (a) y 1200°C/6h (b).



Figura 4.49. Aspecto de los pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1300°C/2h (a) y 1300°C/6h (b).



Figura 4.50. Aspecto de los pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1400°C/2h (a) y 1400°C/6h (b).

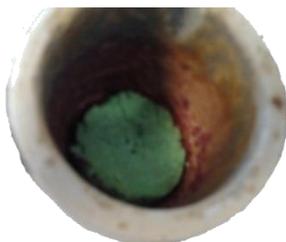


Figura 4.51. Aspecto de los pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de $1500^{\circ}C/6h$.

Tabla 4.27. Coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados en el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ con mineralizadores NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 a diferentes temperaturas máximas y tiempos de permanencia.

T ($^{\circ}C$)	t permanencia (h)	Color	L*(D ₆₅)	a*(D ₆₅)	b*(D ₆₅)
1200	2	Rosa	80,39	18,17	11,75
	6	Rojizo	60,50	36,06	23,24
1300	2	Rosa	80,64	22,13	14,50
	6	Rojizo	58,50	34,81	21,49
1400	2	Rojizo	76,08	17,08	10,78
	6	Rojizo	54,82	23,68	11,41

* **Plaquetas esmaltadas**

Tras el aspecto visual de los vidriados (figuras 4.52.-4.54.) y a partir de los datos obtenidos a partir de las coordenadas cromáticas (tabla 4.28.) se observa lo siguiente:

- ❖ El color observado en los vidriados es de un rojo pálido (rosa oscuro) a bajas temperaturas, que incrementa su intensidad a medida que aumenta la temperatura de calcinación variando el color hacia rojo más intenso. Al igual que se veía con los polvos calcinados, con el aumento de temperatura las coordenadas L* disminuyen aumentando la coordenada a*. Este mismo hecho puede verse a su vez con el aumento del periodo de retención, originando tonalidades más intensas y rojas. Difracciones de rayos x evidencian una mayor intensidad de señales de fase

perovskita $YAlO_3$ con la temperatura y periodos de retención, y disminución progresiva de fase granate $Y_3Al_5O_{12}$.

- ❖ Se observan coloraciones intensas a temperatura relativamente baja de 1200°C que no se observaba con el empleo del mineralizador CaF_2 (ni a temperaturas de 1300°C y 1400°C) hasta no llegar a los 1500°C de calcinación.
- ❖ A temperatura de $1400^\circ\text{C}/6\text{h}$, el color ofrecido es más próximo al obtenido a $1500^\circ\text{C}/6\text{h}$ con el CaF_2 . Hay que destacar sin embargo, que con el fluoruro cálcico a 1500°C el color ofrece mucha mayor intensidad, aunque las temperaturas de síntesis son más limitadas, mientras que con la mezcla de mineralizadores se han mejorado las condiciones de calcinado, favoreciendo reacciones de síntesis a temperaturas más bajas.

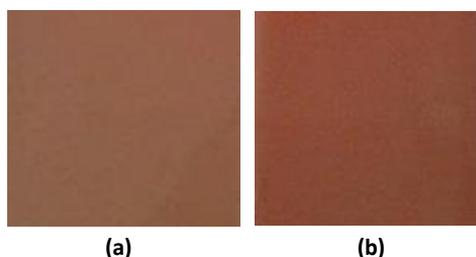


Figura 4.52. Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ (a) y $1200^\circ\text{C}/6\text{h}$ (b).

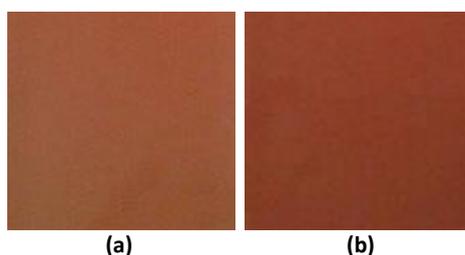


Figura 4.53. Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$ (a) y $1300^\circ\text{C}/6\text{h}$ (b).

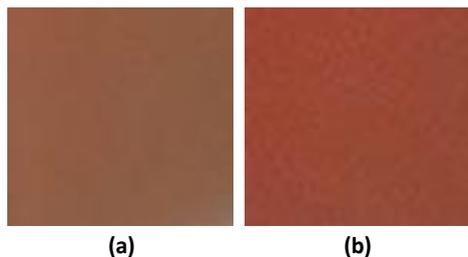


Figura 4.54. Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de $1400^\circ\text{C}/2\text{h}$ (a) y $1400^\circ\text{C}/6\text{h}$ (b).

Tabla 4.28. Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ empleando mineralizadores NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 a diferentes temperaturas máximas de calcinado y tiempos de permanencia.

T ($^\circ\text{C}$)	t permanencia (h)	Color	$L^*(D_{65})$	$a^*(D_{65})$	$b^*(D_{65})$
1200	2	Tonalidades del rojo	65,23	24,08	23,61
	6		61,62	27,92	24,59
1300	2		63,05	26,82	24,41
	6		59,10	29,71	24,76
1400	2		62,94	25,10	23,36
	6		58,00	28,43	22,59

4.3. MINERALIZADORES AMÓNICOS

Hasta ahora se ha estudiado la influencia que ejercen los mineralizadores CaF_2 y mezcla de mineralizadores NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 en la síntesis del sistema con estequiometría $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$. En este apartado, se estudia la adición de otro tipo de mineralizadores en forma de sales amónicas NH_4NO_3 y NH_4Cl como se detalla a continuación.

Mineralizadores de sales amónicas son menos empleados en la síntesis de pigmentos, sin embargo, se obtienen coloraciones rosadas en la perovskita titanato de calcio dopado con cromo $\text{Ca}(\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [53] con la adición de NH_4Cl como mineralizador. Por este motivo, se realizará un estudio de las fases cristalinas formadas identificadas por difracción de rayos X y su desarrollo cromático teniendo en cuenta las bandas de absorción por espectrofotometría de Ultravioleta-visible correspondientes al ión cromóforo.

4.3.1. Estudio de condiciones de calcinación

Se ha estudiado la síntesis del sistema con estequiometría $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$ mediante el empleo de entre un 5% y un 10% en peso de una mezcla de mineralizadores NH_4NO_3 y NH_4Cl en las proporciones detalladas en la tabla 4.30. El procesado y método de síntesis se ha detallado en el capítulo 3.

A modo comparativo con el resto de mineralizadores estudiado hasta el momento, se han sintetizado a temperaturas de 1400°C que es la temperatura de síntesis máxima alcanzada con los mineralizadores NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 . Las condiciones de calcinado se especifican en la tabla 4.31, con condiciones de calcinación de velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta temperatura máxima de calcinado de 1400°C y periodos de retención a máxima temperatura de 6h. A partir de los datos experimentales, no se ha procedido a la calcinación a menores temperaturas puesto que a 1400°C no se han obtenido resultados satisfactorios como se explica a continuación.

Tabla 4.29. Mineralizadores empleados.

Mineralizador	Pureza (%)	Suministrador
NH_4NO_3	98,0	Carl Roth
NH_4Cl	99,7	Carl Roth

Tabla 4.30. Porcentaje en mineralizadores.

NH_4NO_3 (%)	NH_4Cl (%)
5	5
10	-----
-----	10
5	-----

Tabla 4.31. Tratamiento térmico empleado.

T (°C)	v calentamiento (°C/min)	t permanencia (h)
1400	10	6

4.3.1.1. Difracción de Rayos-X

La identificación de las señales se ha llevado a cabo mediante los picos teóricos de los siguientes patrones de difracción: [JCPDS-070-1677] Perovskita $YAlO_3$, [JCPDS-079-1892] Granate $Y_3Al_5O_{12}$, [JCPDS-080-1695] Fase monoclinica $Al_2Y_4O_9$.

Mediante el empleo de mineralizadores con sales amónicas, los resultados de difracción presentan una alta presencia de granate $Al_5Y_3O_{12}$ y señales bajas de perovskita $YAlO_3$ comparadas con los otros mineralizadores estudiados anteriormente. Cabe destacar la presencia de fases $Al_2Y_4O_9$, más acusada con el empleo del mineralizador nitrato amónico.

Esto puede dar una idea de la reactividad de los mineralizadores de sales amónicas, que favorece la presencia de fases de $Al_5Y_3O_{12}$.

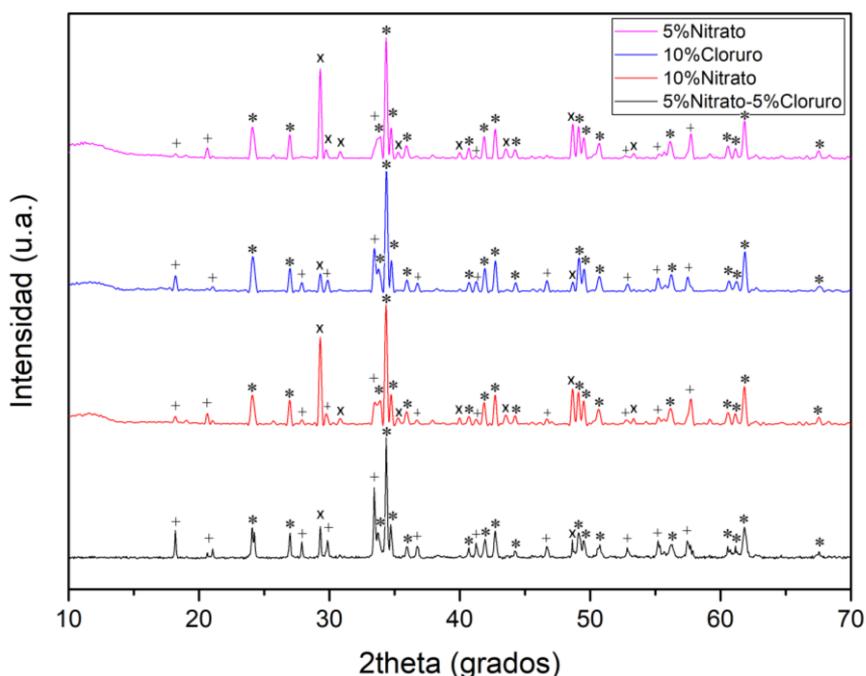


Figura 4.55. Difractograma del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores amónicos. Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Leyenda: (5% NH_4Cl -5% NH_4NO_3), (10% NH_4NO_3), (10% NH_4Cl), (5% NH_4NO_3). Señales: * $YAlO_3$ + $Y_3Al_5O_{12}$, x $Al_2Y_4O_9$.

4.3.1.2. Espectrofotometría Ultravioleta-visible

* *Polvos calcinados*

La gráfica de Difracción de rayos-X indica un aumento en granate y disminución en perovskita. En el Ultravioleta-visible, las bandas asociadas al Cr(III) con transiciones electrónicas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ son muy débiles comparadas con el empleo del resto de mineralizadores, localizándose bajas absorciones alrededor de 400nm y 550nm y corroborando las bajas intensidades de señal de perovskita identificadas por rayos X. Destacan a su vez bajas señales correspondientes a Cr(III) en transiciones prohibidas por espín a 690nm y 730nm, con dos pequeñas señales definidas. Se observa mayor presencia

de Cr(IV) mediante el empleo de NH_4Cl a los dos porcentajes introducidos, con bandas a 380nm correspondientes a Cr(IV) en entorno octaédrico, así como señales entre 600-700nm asociadas a Cr(IV) en entorno tetraédrico típico del granate. Dentro de la banda ancha comprendida entre aproximadamente 580nm se superponen las señales asociadas al Cr(IV) en entorno octaédrico y tetraédrico.

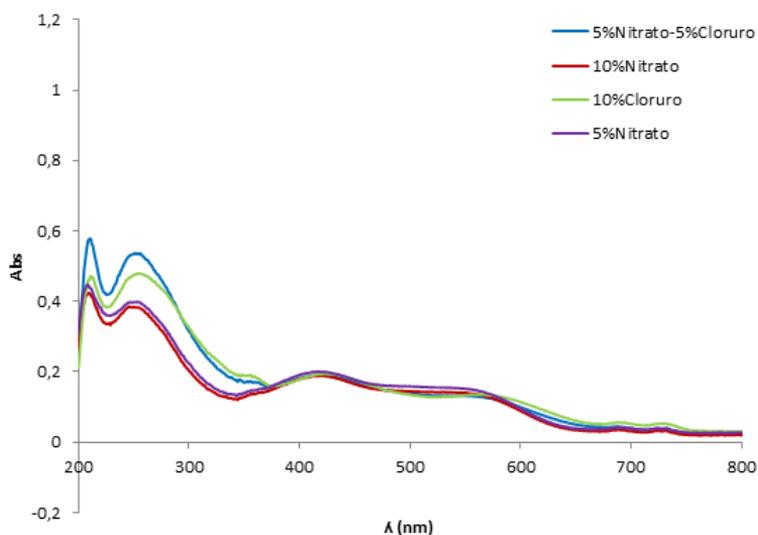


Figura 4.56. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores amónicos, Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Leyenda: (5% NH_4Cl -5% NH_4NO_3), (10% NH_4NO_3), (10% NH_4Cl), (5% NH_4NO_3).

* **Plaquetas esmaltadas**

Tras el análisis de los Ultravioleta-visible de los vidriados, las bandas de absorción son muy bajas comparadas con las de los pigmentos en polvo y con el resto de mineralizadores. Se observa una disminución de Cr(III) y su oxidación a Cr(IV) por la presencia de bandas cercanas a 480nm típica del Cr(IV) en disposición tetraédrica dentro de la estructura del granate, no apreciándose la banda ancha entre 400nm y 550nm asociada al Cr(III). Aparece a su vez una banda cercana a 600nm asociada posiblemente a Cr(IV) en la misma estructura granate.

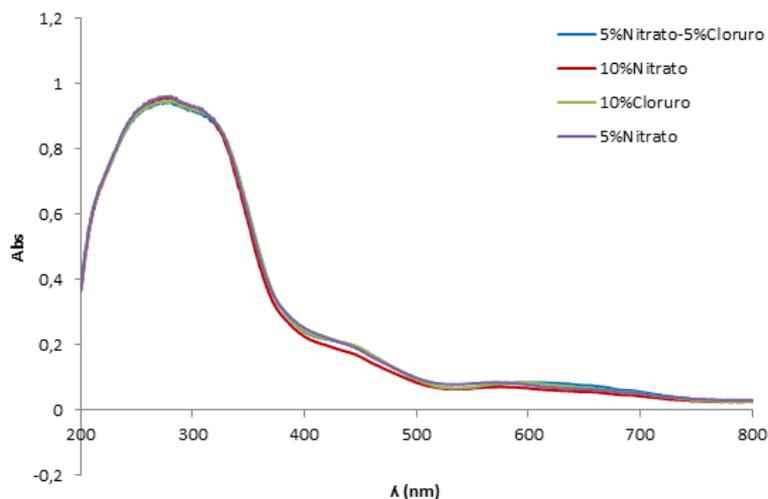


Figura 4.57. Espectrofotometría de UV-vis de los vidriados obtenidos con el pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores amónicos. Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Leyenda: (5% NH_4Cl -5% NH_4NO_3), (10% NH_4NO_3), (10% NH_4Cl), (5% NH_4NO_3).

4.3.1.3. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE $L^*a^*b^*$)

* *Polvos calcinados*

Los polvos calcinados muestran una tonalidad muy clara (figura 4.58.), con valores altos de luminosidad L^* y coloraciones rosadas o verdes (tabla 4.32.).

- ❖ Todos los polvos presentan una coordenada L^* muy alta y únicamente en los pigmentos sintetizados con NH_4NO_3 en porcentajes del 5% y 10% en peso y en ausencia de NH_4Cl , la coordenada a^* es positiva pero con valores bajos, permaneciendo rosadas. En las muestras sintetizadas con la introducción de NH_4Cl , todas los polvos son verdes con coordenadas a^* de valor negativo. Difracción de rayos x evidencia en todos los casos una mayor formación de fase granate comparada con los anteriores mineralizadores estudiados, y fases más acusadas de estructura monoclinica $Al_2Y_4O_9$ mediante el empleo de NH_4NO_3 .



Figura 4.58. Aspecto de los pigmentos calcinados a 1400°C con un tiempo de permanencia de 6 horas a máxima temperatura, sintetizado Vía Tradicional mediante mineralizadores amónicos. 5% NH_4Cl -5% NH_4NO_3 (a), 10% NH_4NO_3 (b), 10% NH_4Cl (c), 5% NH_4NO_3 (d).

Tabla 4.32. Coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados en el sistema $Y_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$ con mineralizadores Amónicos calcinados a 1400°C con tiempos de permanencia de 6 horas.

NH_4NO_3 (%)	NH_4Cl (%)	Color	$L^*(D_{65})$	$a^*(D_{65})$	$b^*(D_{65})$
5	5	Beige claro	107,61	-0,11	7,23
10	-----	Rosa claro	105,95	4,84	6,07
-----	10	Beige claro	108,89	-0,07	7,44
5	-----	Rosa claro	102,66	5,38	6,02

* *Plaquetas esmaltadas*

Tras el aspecto visual de los vidriados y a partir de los datos obtenidos a partir de las coordenadas cromáticas se observa lo siguiente:

- ❖ Con la incorporación de mineralizadores de sales amoniacaes, no se obtiene coloración roja, puesto que los tonos obtenidos son muy claros y de color verde. Todas los vidriados presentan una coordenada L^* elevada y valores negativos de coordenada a^* .
- ❖ Con el cloruro amónico y mezcla, los verdes obtenidos son más claros, mientras que con el nitrato amónico en diferentes porcentajes, el color es algo más intenso.

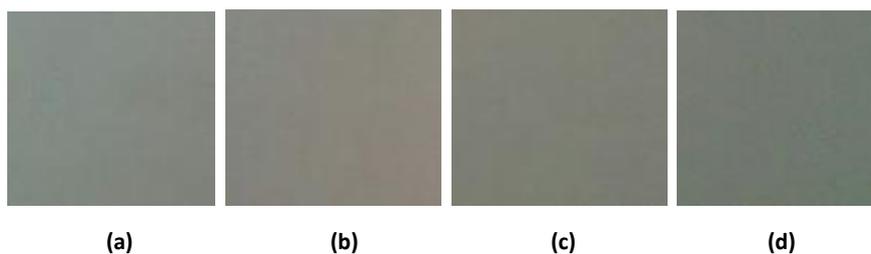


Figura 4.59. Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de $1400^{\circ}C$ con tiempos de permanencia a máxima temperatura de 6h. 5% NH_4Cl -5% NH_4NO_3 **(a)**, 10% NH_4NO_3 **(b)**, 10% NH_4Cl **(c)**, 5% NH_4NO_3 **(d)**.

Tabla 4.33. Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ empleando mineralizadores amónicos.

NH_4NO_3 (%)	NH_4Cl (%)	Color	$L^*(D_{65})$	$a^*(D_{65})$	$b^*(D_{65})$
5	5	Tonalidades del verde claro	84,86	-3,05	12,78
10	-----		84,67	-4,72	13,37
-----	10		85,78	-3,08	11,75
5	-----		83,98	-5,40	13,78

4.4. RESULTADOS COMPARATIVOS

4.4.1. Comparativa influencia del mineralizador dentro del sistema $Y_{0,98}Cr_{0,98}AlO_3$

En el siguiente apartado se ha realizado un análisis comparativo sobre la influencia que ejerce el tipo de mineralizador en la síntesis del pigmento dentro del sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. A fin de comparar resultados, se ha mantenido la variable fija de la temperatura, comparando los resultados de las muestras calcinadas a 1400°C, dado al hecho de que en la mezcla de mineralizadores, temperaturas de 1500°C son excesivas para la síntesis obteniendo un pigmento fundido en estado vítreo.

La mezcla de mineralizadores NaF, MgF_2 y Li_2CO_3 favorece la reacción de síntesis obteniendo tonalidades interesantes a menor temperatura que las obtenidas con CaF_2 , a 1400°C e incluso a temperaturas más bajas de 1300°C y 1200°C. Únicamente a 1500°C con el empleo del mineralizador CaF_2 se ha obtenido un buen desarrollo de color a 1500°C con coordenadas cromáticas del orden de las obtenidas a 1400°C con la mezcla de mineralizadores (tabla 4.34). Con los mineralizadores NH_4NO_3 y NH_4Cl no se han obtenido buenos resultados colorimétricos evidenciados por la baja presencia de perovskita en difracción de rayos X y reflejados en espectrofotometría de ultravioleta visible por bandas de absorción de baja intensidad y con elevada presencia de Cr(IV).

Tabla 4.34. Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Mineralizadores CaF_2 y mezcla de NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 a temperaturas de 1400°C y 1500°C con periodos de retención de 6h.

Mineralizador	T (°C)	L*(D ₆₅)	a*(D ₆₅)	b*(D ₆₅)
CaF ₂	1400	57,74	21,34	12,69
	1500	57,88	37,12	24,00
NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃	1400	58,00	28,43	22,59

Micrográficas del MEB muestran un mayor tamaño de grano con el empleo de la mezcla de mineralizadores NaF, MgF₂ y Li₂CO₃ que con el CaF₂, provocando un mayor grado de cristalinidad de fase perovskita y aumento de absorción de la luz incidente, mejorando pues, la intensidad de la tonalidad roja. EDX acoplados al MEB de las muestras, presentan estequiometrías asociadas a perovskita con ligeras variaciones de cromo y mayor contenido en ytrio, presenciado por la formación de fases laterales que coexisten en menor proporción junto a la perovskita.

Difracción de rayos X de las muestras sintetizadas a 1400°C con los mineralizadores CaF₂ y con la mezcla de mineralizadores NaF, MgF₂ y Li₂CO₃, evidencian la formación de fase cristalina predominante de perovskita YAIO₃ responsable de la coloración roja, junto a fases minoritarias de baja intensidad de granate Y₃Al₅O₁₂. Ambos difractogramas presentan señales similares, con un aumento de intensidad de los picos de difracción de perovskita con el empleo del mineralizador CaF₂, disminuyendo ligeramente con la mezcla de mineralizadores. A su vez, con la mezcla de mineralizadores también aparecen más cantidad de señales de granate aunque de baja intensidad, motivo por el cual disminuye ligeramente la fase perovskita. Hay que destacar que aun presentando mayor intensidad de perovskita con CaF₂, no se obtienen buenos resultados cromáticos a menores temperaturas, hecho que con la mezcla sí sucede. Esto puede explicarse por la acción fundente de la mezcla de mineralizadores, que promueve un mayor grado nucleación y crecimiento cristalino, aumentando la cristalinidad de la fase perovskita desde temperaturas estudiadas de 1200°C desarrollando coloraciones rojas interesantes y que no son observadas hasta 1500°C con el empleo de CaF₂.

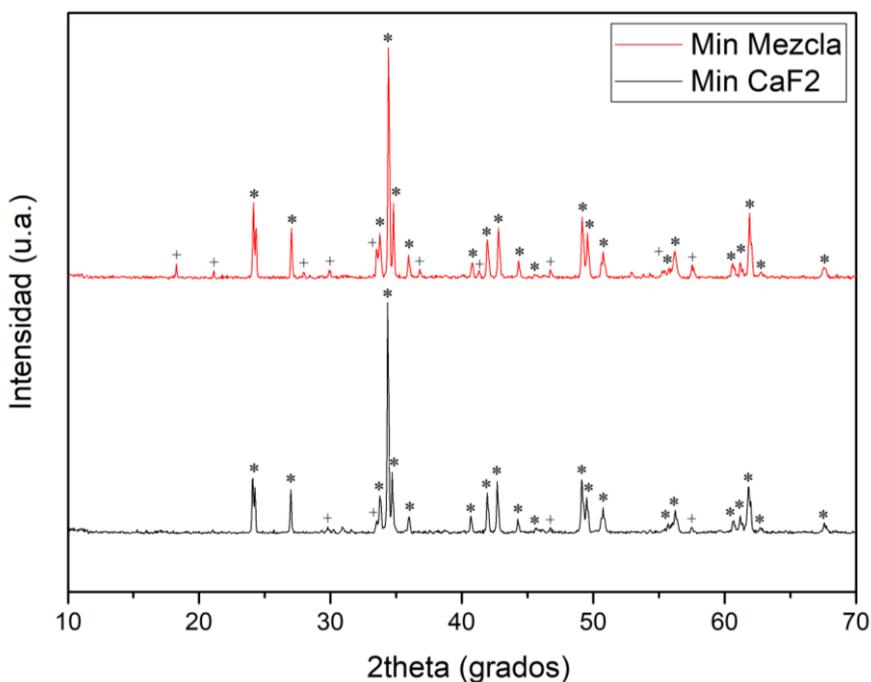


Figura 4.60. Difractogramas del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores CaF_2 y mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Señales: * $YAlO_3$, + $Y_3Al_5O_{12}$.

Espectroscopía Raman de las muestras ensayadas evidencian la coexistencia de fases cristalinas con modos asignados a perovskita y granate, superponiéndose las señales en forma de bandas anchas poco diferenciadas. Destaca que todas las señales detectadas con el empleo del mineralizador CaF_2 presentan mayor intensidad que con la mezcla de mineralizadores. A bajos desplazamientos Raman los modos asociados a tensiones entre el oxígeno y el catión central A-O están desplazados a menores señales que las esperadas para el sistema $YAlO_3$ dopado con cromo, dando la posibilidad de que cationes $Ca(II)$ y $Mg(II)$ procedentes de los mineralizadores se incorporen en sustitución del $Y(III)$ obligando al cromo a oxidarse a $Cr(IV)$ e incorporarse en posición octaédrica, siendo más acusado con el CaF_2 . Este hecho se ve también reflejado en señales asignadas a rotación-inclinación de los octaedros por las fuerzas de flexión O-A-O a modos entre 200 y 350cm^{-1} . A este intervalo de longitud de onda, los modos asociados a la perovskita según bibliografía están mejor identificados con la mezcla de mineralizadores (a 272cm^{-1}),

indicando mayor formación de fase $YAlO_3$ con catión central Y(III). Destaca la señal asociada al granate, con un pico predominante a 738cm^{-1} en ambos casos. Desplazamiento 2º theta tras la ampliación de los patrones de difracción en rayos X evidencian sustituciones parciales de Cr(III) en posición del Y(III) en la perovskita con ambos tipos de mineralizadores, disminuyendo la intensidad de señal en mayor medida con la mezcla de mineralizadores y pudiéndose explicar por la menor tensión provocada entre el catión central y los oxígenos adyacentes. Tras los difractogramas también se han identificado sustituciones parciales de Cr(III) por Y(III) con la mezcla de mineralizadores en la fase granate, disminuyendo las tensiones O-B-O al no estar ocupados por Cr(III).

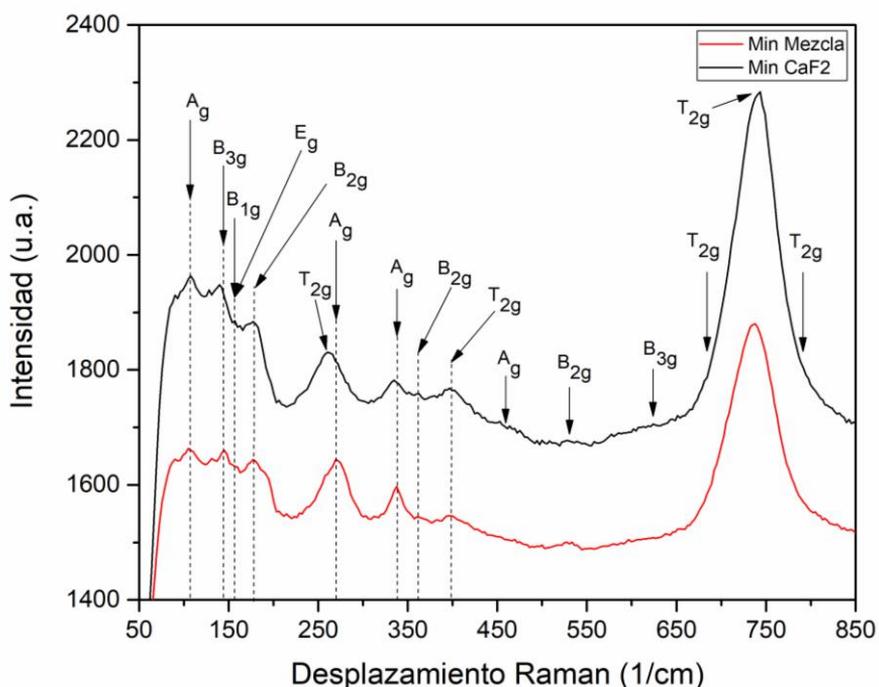


Figura 4.61. Desplazamiento Raman de los pigmentos calcinados a $1400^\circ\text{C}/6\text{h}$. Mineralizadores CaF_2 y mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$.

Espectrofotometría de ultravioleta-visible muestra la evolución de las bandas de absorción detectadas en los pigmentos estudiados, dando lugar a bandas anchas en el rango de longitudes de onda comprendidos entre 380nm y 560nm , dentro del cual se encuentra el intervalo asociado

a la coloración roja del espectro visible. Dicha banda aumenta ligeramente en intensidad mediante el empleo de la mezcla de mineralizadores, evidenciando la formación de perovskita, identificada por señales alrededor de 400nm y 550nm correspondientes a Cr(III) en entorno octaédrico con transiciones electrónicas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ reflejando en el rojo. Con el empleo de la mezcla de mineralizadores aparecen dos señales muy débiles a 690nm y 730nm aproximadamente, correspondientes a las transiciones electrónicas prohibidas por espín ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E_g({}^2G)$ respectivamente típicas del Cr(III), cuyas señales se intensifican y solapan creando una banda más ancha y pronunciada con el empleo de CaF_2 , evidenciando la mayor fase formada de perovskita en relación al granate identificado en rayos X en el pigmento. La formación de fases colaterales de granate pueden identificarse a su vez por la presencia de Cr(IV) en intervalos comprendidos entre 400nm y 550nm, superpuesta a señales de Cr(III), lo que indica la simultaneidad de señales y coexistencia de fases cristalinas de perovskita y granate.

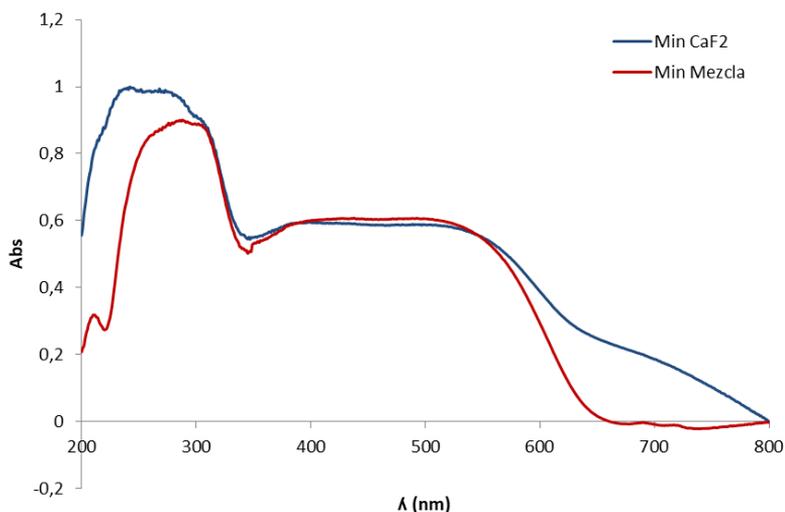


Figura 4.62. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores CaF_2 y mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.

CAPÍTULO 5_ Resultados

Vía de síntesis por Coprecipitación

5. VÍA DE SÍNTESIS POR COPRECIPITACIÓN

En el presente capítulo se ha estudiado cómo afecta la vía de síntesis en la obtención de fase perovskita dentro del sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$, ya estudiado en el capítulo 4 mediante la vía de síntesis Ruta Tradicional. Dada la alta reactividad que presentan las partículas coprecipitadas durante la vía de síntesis Coprecipitación durante el tratamiento térmico, y teniendo en cuenta que las reacciones sólido-sólido se producen desde un estado inicial nanoparticulado, se ha estudiado la posibilidad de prescindir de la adición de mineralizadores como se detalla en el apartado 5.1., calcinando los coprecipitados con ciclos de cocción de velocidad de calentamiento de $10^{\circ}C/min$ a temperaturas máximas de $1200^{\circ}C$, $1300^{\circ}C$, $1400^{\circ}C$ y $1500^{\circ}C$ con periodos de retención de 6h. En los apartados 5.2. y 5.3., las síntesis se han llevado a cabo añadiendo respectivamente mineralizadores en forma de CaF_2 y en forma de una mezcla de NaF , MgF_2 y Li_2CO_3 estudiadas anteriormente vía tradicional en el capítulo 4. Las condiciones de calcinación con el empleo de CaF_2 han sido velocidades de calentamiento de $10^{\circ}C/min$ hasta temperaturas de $1300^{\circ}C$ y $1400^{\circ}C$ con periodos de permanencia de 6h, temperaturas de síntesis empleadas con este tipo de mineralizador sintetizado en el capítulo 4 mediante vía tradicional. No se han sintetizado pigmentos a $1500^{\circ}C$ debido al hecho de que los coprecipitados a estas temperaturas presentan formación de fase vítrea excesiva durante el calcinado, presentando un aspecto fundido observado en ausencia de mineralizador (como se detalla en el apartado 5.1.). Finalmente, los coprecipitados

sintetizados con una mezcla de mineralizadores compuestos por NaF, MgF_2 y Li_2CO_3 se han calcinado con ciclos térmicos de velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$ a temperaturas máximas de $1200^\circ C$, $1300^\circ C$ y $1400^\circ C$, con periodos de retención de 2h y 6h, a igualdad de condiciones que la síntesis realizada vía tradicional en el capítulo 4.

El procedimiento de vía de síntesis, reactivos empleados y especificaciones de los mineralizadores se han detallado en el capítulo 3.

Ahmadi, S., Aghaei, A y Eftekhari Yekta [63], estudiaron la incorporación de la mezcla de mineralizadores NaF, MgF_2 y Li_2CO_3 en el sistema $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ ($x=0,01-0,1$) mediante vía coprecipitación calcinando el material a $1400^\circ C/4h$, con mejores resultados colorimétricos para $x=0,03$. Los resultados mostraron presencia abundante de fase granate en ausencia de mineralizadores, mientras que con la mezcla de mineralizadores la fase mayoritaria era la de perovskita.

5.1. SIN MINERALIZADOR

5.1.1. Estudio de condiciones de calcinación

Se han sintetizado pigmentos en el sistema con estequiometría $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$, mediante vía coprecipitación en ausencia de mineralizador, a unas temperaturas de: $1200^\circ C$, $1300^\circ C$, $1400^\circ C$ y $1500^\circ C$ con un periodo de retención a máxima temperatura de 6 horas como se detalla en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Tratamiento térmico.

T ($^\circ C$)	Velocidad de calentamiento ($^\circ C/min$)	t permanencia (h)
1200	10	6
1300		
1400		
1500		

5.1.1.1. Difracción de Rayos-X

La identificación de las señales se ha llevado a cabo mediante los picos teóricos de los siguientes patrones de difracción: [JCPDS-070-1677] Perovskita $YAlO_3$, [JCPDS-079-1892] Granate $Y_3Al_5O_{12}$, [JCPDS-080-1695] Estructura monoclínica $Al_2Y_4O_9$. Las muestras ensayadas corresponden a los pigmentos sintetizados a temperaturas de 1300°C y 1400°C.

El siguiente difractograma (figura 5.1.) muestra los pigmentos sintetizados a temperaturas de 1300°C y 1400°C. Difracción de rayos X evidencian señales de mayor intensidad de fase perovskita $YAlO_3$ (YAP), que aumenta con el aumento de temperatura, junto a un incremento de las fases secundarias de granate $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) de mayor intensidad que las observadas mediante vía tradicional con empleo de mineralizadores, así como fases minoritarias de la estructura monoclínica $Al_2Y_4O_9$ (YAM). Mediante la vía coprecipitación, las reacciones han sido más desfavorables puesto que la intensidad de las señales de perovskita $YAlO_3$ han disminuido comparado con los pigmentos sintetizados vía tradicional, aumentando el resto de fases. Esto es debido a que en toda reacción química en equilibrio, intervienen dos tipos de equilibrios, el cinético y el termodinámico. Mediante esta vía de síntesis, las condiciones cinéticas son las mismas, afectando más las termodinámicas, ya que al disminuir el tamaño de partícula mediante la síntesis por coprecipitación el proceso de cristalización de la estructura perovskita junto a fases laterales de granate y fase monoclínica YAM se ven favorecidas. Estudios bibliográficos [84-87] evidencian la formación de fases termodinámicamente estables a elevadas reacciones de síntesis como es la vía coprecipitación, al sintetizar pigmentos con estructura perovskita como las observadas en los difractogramas, pudiéndose originar diferentes estructuras cristalinas en función de la vía de síntesis, grado de reacción o empleo de mineralizadores.

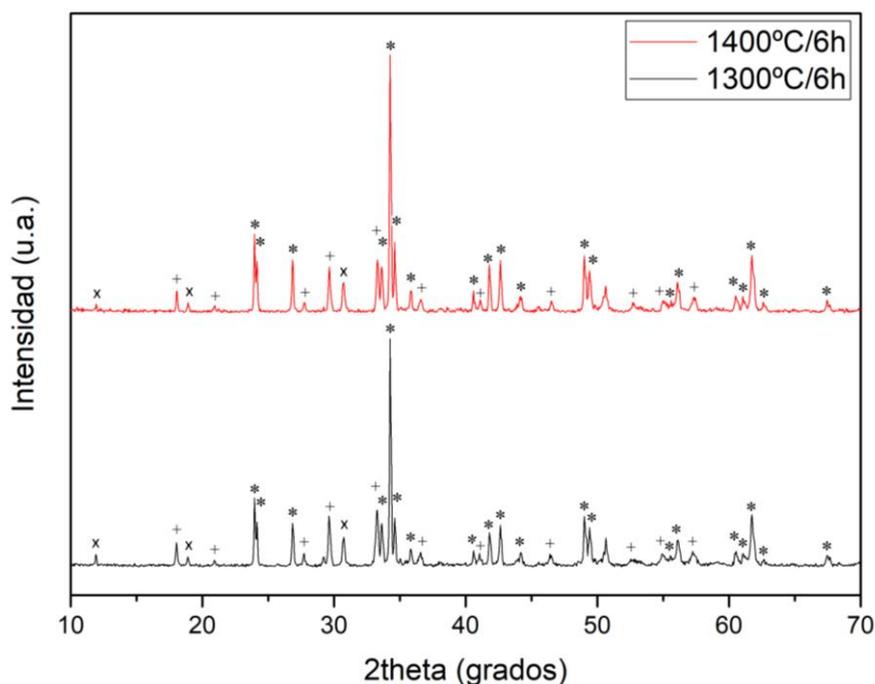


Figura 5.1. Difractograma del pigmento calcinado a 1300°C/6h y 1400°C/6h. Sin mineralizador. Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Señales: * $YAlO_3$, + $Y_3Al_5O_{12}$, x $Al_2Y_4O_9$.

Ampliación de los difractogramas asociados a los patrones de difracción, indican que las señales de perovskita coinciden con los patrones de difracción, sin embargo, algunos de los picos de difracción de granate se desplazan ligeramente a valores de 2° theta menores, indicando la sustitución de cationes Cr(III) de mayor tamaño ($0,62\text{\AA}$) por Al(III) de tamaño catiónico menor ($0,53\text{\AA}$) provocando un aumento del volumen de celda, y algunos de los picos de difracción de la fase monoclinica se desplazan ligeramente a valores de 2° theta mayores, indicando la sustitución de cationes de menor tamaño de cromo en sustitución del ytrio provocando una disminución de volumen de celda.

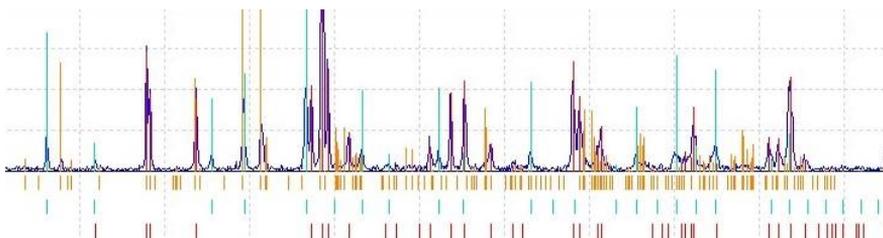


Figura 5.2. Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (rojo_ $YAlO_3$, verde_ $Y_3Al_5O_{12}$, naranja_ $Al_2Y_4O_9$).

5.1.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

* Pigmento calcinado a 1400°C/6h

La morfología y microestructura de las muestras ha sido estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La proporción en la que se encuentran los elementos ha sido analizada mediante el microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplada al MEB. La figura 5.3., muestra las micrografías del pigmento sintetizado a 1400°C/6h a diferentes aumentos a partir del detector de electrones secundarios. Las micrografías obtenidas (figura 5.3.) muestran agregados de una estructura continua homogénea de aspecto sinterizado o semi-vitreo que no ha llegado a desvitrificar de forma aislada. Se observan pequeñas desvitrificaciones con tamaños que oscilan desde 1 μm a tamaños nanométricos inferiores a 1 μm. El tamaño nanométrico del compuesto coprecipitado sintetizado mediante esta vía de síntesis, favorece las reacciones sólido-sólido en el proceso de calcinado formando gran cantidad de fase vítrea, y en ausencia de mineralizadores la cantidad de fases cristalinas de perovskita es inferior, identificada en difracción de rayos-x al compararla con la adición de mineralizadores (figuras 5.1. y 5.21.) como se detalla más adelante en los apartados (5.2. y 5.3.) del capítulo 5. Ahmadi, S., Aghaei, A y Eftekhari Yekta [63] ya mostraron la influencia de la adición de mineralizadores en la síntesis de perovskita.

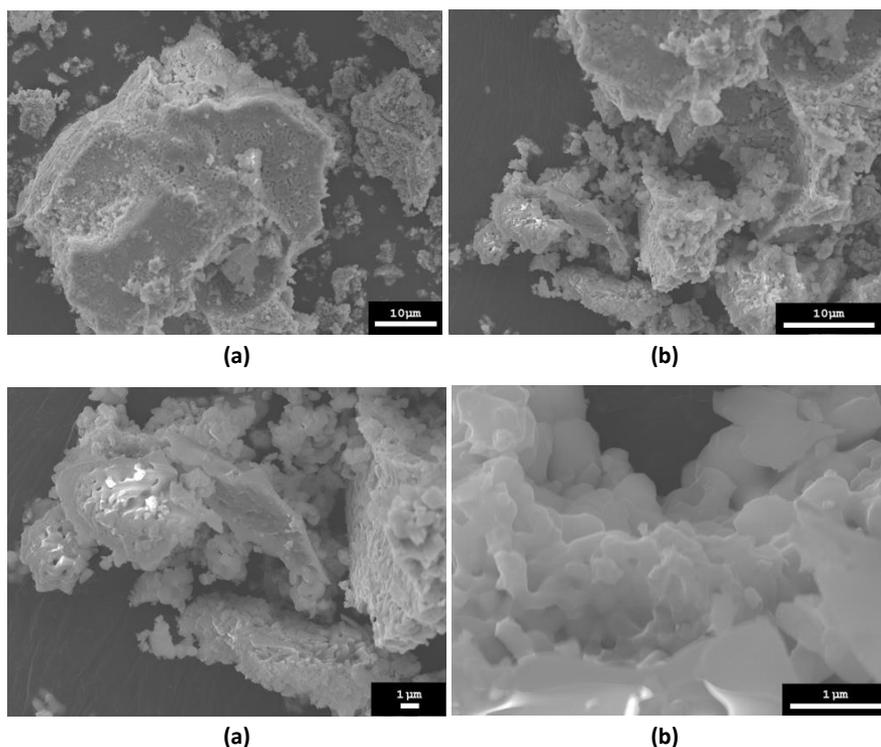


Figura 5.3. Micrografías del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Coprecipitación) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. x1700 (a), x2500 (b), x5000 (c) y x25000 (d).

En la Figura 5.4., se muestra una micrografía de MEB de una zona de la muestra obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados. En la micrografía no se aprecian diferencias de contraste y luminosidad, evidenciando una homogeneidad composicional.

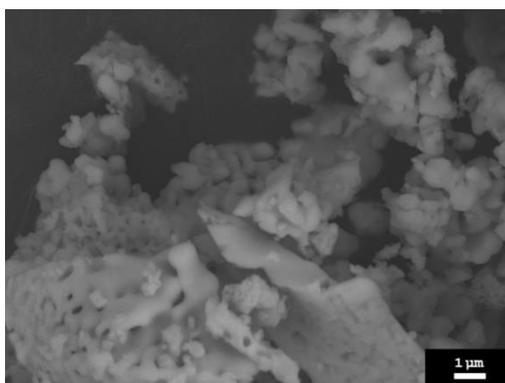


Figura 5.4. Micrografía del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Coprecipitación), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.

Se ha llevado a cabo un muestreo para observar la distribución de los elementos que integran el pigmento dentro de la zona observada, comúnmente conocido como “mapping”. Mediante este tipo de microanálisis se obtienen imágenes identificativas de cada uno de los elementos constituyentes para determinar su distribución en la red cristalina. Las micrografías del “mapping” (figura 5.5.) muestran una distribución homogénea a lo largo de la zona analizada. El elemento de mayor masa molecular es el ytrio, seguido del aluminio, por lo que aparecen con mayor luminosidad. El cromo aparece muy difuminado a consecuencia de la baja concentración respecto al resto de elementos integrantes del pigmento, pero su distribución es uniforme. El oxígeno también se observa de forma homogénea puesto que está integrado en toda la red.

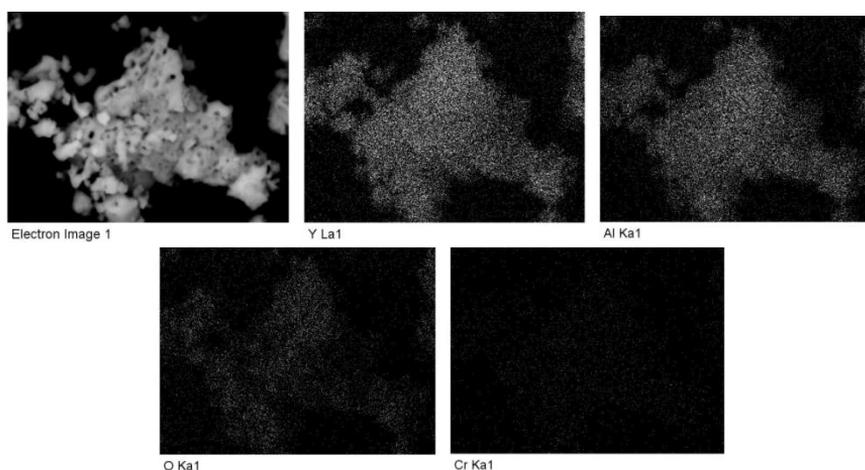


Figura 5.5. Micrografía del MEB con zonas concretas de detección de los elementos integrantes del pigmento calcinado a 1400°C/6h.

La siguiente imagen (figura 5.6.) detalla el muestreo de dos zonas de diferente morfología microanalizadas por EDX.

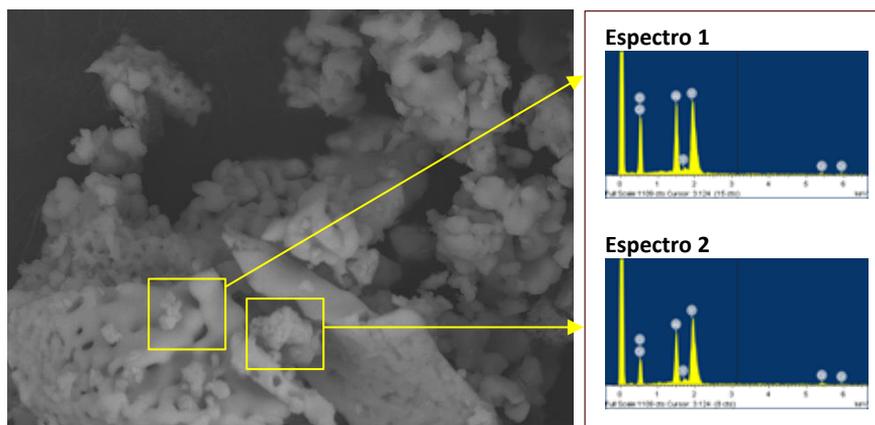


Figura 5.6. Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.

Tabla 5.2. Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.

Elemento	Espectro 1		Espectro 2	
	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)
Al	11,73	16,73	13,98	18,92
Cr	1,88	1,40	0,96	0,67
Y	50,49	21,85	49,65	20,40
O	35,86	60,02	35,41	60,01

El análisis elemental mediante EDX detalla una zona de aspecto sinterizado o semi-vitreoso (espectro 1) y una zona de aspecto cristalino (espectro 2) cuyo análisis elemental indica variaciones composicionales respecto a la composición estequiométrica de perovskita (tabla 5.2.). Se identifican fases de perovskita ajustándose ligeramente a las relaciones estequiométricas, revelando composiciones ricas en ytrio con respecto a la composición nominal de partida y variaciones de cromo, detalladas a continuación:

Espectro 1_ Aunque la proporción en peso de O y de Cr es mayor que la correspondiente a la perovskita, el porcentaje en peso del resto de elementos Y y Al es próximo para esta estequiometría. Tras el análisis elemental, la cantidad de Y y de Cr son superiores, disminuyendo la de Al. El porcentaje atómico se aproxima composicionalmente a la estructura monoclinica YAM, aunque la cantidad de Cr es excesiva para esta estructura y el porcentaje en peso indica estructura de perovskita.

Espectro 2_ La zona analizada muestra una composición nominal de Y y Al próxima a la composición estequiométrica de la estructura de perovskita, con mayor proporción de Y y menor de Al y de Cr. El porcentaje en peso también es más aproximado, aunque disminuyendo la cantidad de Cr y aumentando la de O. El microanálisis evidencia una cristalización de fase perovskita con ligeras variaciones composicionales respecto a la original, desvitrificada a partir de la masa fundida.

5.1.1.3. Espectrofotometría Ultravioleta-visible

* *Polvos calcinados*

Espectrofotometría de Ultravioleta-visible muestra bandas anchas de absorción del pigmento calcinado a 1300°C y 1400°C entre aproximadamente 380nm y 600nm que no se observan a 1200°C. A las dos temperaturas de calcinación más altas, pueden distinguirse transiciones electrónicas del Cr(III) octaédrico ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ entorno a 400nm y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ entorno a 550nm asociados a la estructura de perovskita y solapándose con señales asociadas al Cr(IV) del granate. Difracción de rayos X (figura 5.1.) de los pigmentos calcinados a 1300°C y 1400°C evidencian una mayor fase de $YAlO_3$ con el aumento de temperatura, sin embargo, comparado con el método tradicional la intensidad de las señales de perovskita es bastante menor, reflejándose en bandas de absorción de menor intensidad. El pigmento calcinado a 1200°C sin embargo, presenta una banda de absorción pronunciada entorno a 380nm asociada a transiciones prohibidas por espín ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ del Cr(IV) en entorno octaédrico, así como una señal visible entre 600nm y 700nm asociada a Cr(IV) en entorno tetraédrico con transiciones permitidas ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$, indicando una alta presencia de granate.

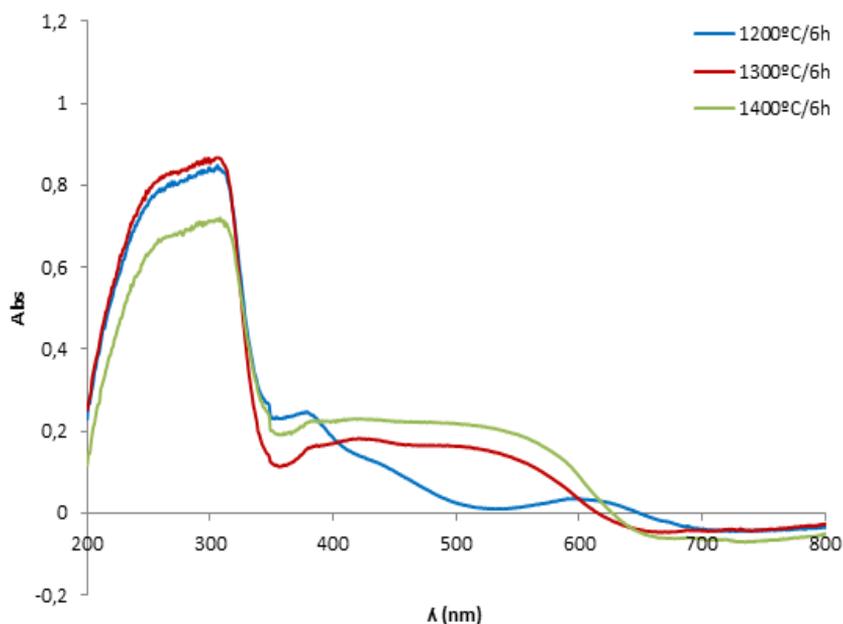


Figura 5.7. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Sin mineralizador. Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.

* **Plaquetas esmaltadas**

Espectrofotometría de Ultravioleta-visible de las plaquetas esmaltadas, muestran bandas de absorción de baja intensidad originando coloraciones tenues (figura 5.10.). El bajo tamaño de cristal obtenido mediante esta vía de síntesis cuando está disperso en la matriz vítrea puede presentar bajos índices de refracción originando coloraciones claras. A su vez se origina una oxidación del Cr(III) a Cr(IV) en el vidriado. Al compararlo con las bandas de absorción de los polvos de pigmento, se observa una señal más acotada entre 400-500nm próxima a 480nm asociada a la presencia de Cr(IV) en coordinación tetraédrica con transiciones prohibidas por espín ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$ solapadas con las del Cr(IV) en posición octaédrica. La alta presencia de Cr(IV) en entorno tetraédrico también se hace visible en todos los vidriados entorno a señales a 600nm asociadas a transiciones ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$.

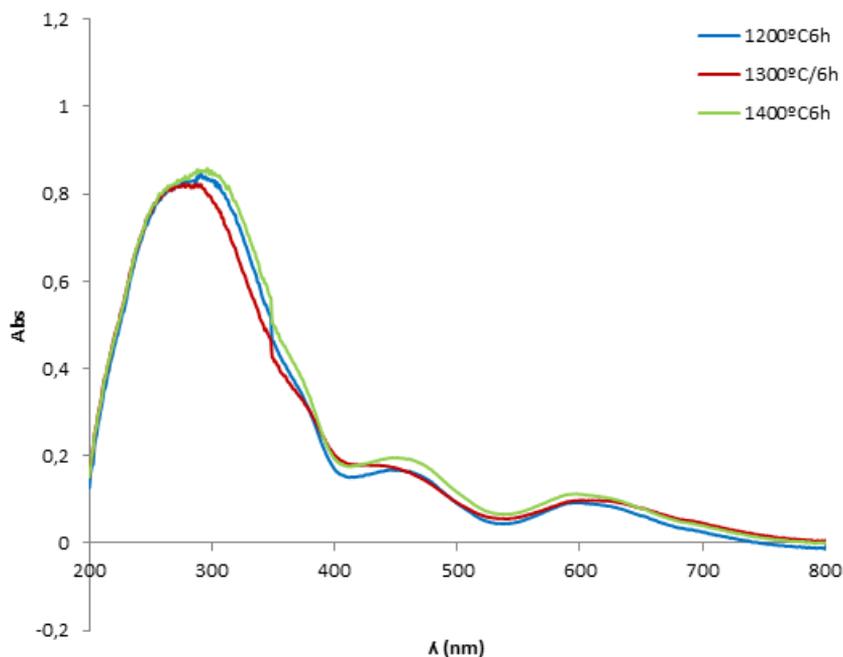


Figura 5.8. Espectrofotometría de UV-vis de los vidriados obtenidos con el pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Sin mineralizador. Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.

5.1.1.4. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE $L^*a^*b^*$)

* *Polvos calcinados*

Los polvos calcinados muestran una tonalidad muy clara (figura 5.9.), con valores altos de luminosidad L^* (tabla 5.3.) y coloraciones desde el verde claro a temperaturas de síntesis de 1200°C a rosa claro a temperaturas de 1300°C y 1400°C. A temperaturas de calcinado de 1500°C el coprecipitado ha fundido dentro del crisol, obteniendo un pigmento en estado fundido de color verde ocasionado por el ión cromo en estado de oxidación Cr(III). Se observa en contacto con las paredes del crisol una coloración roja intensa provocada posiblemente por la interacción del cromo con la alúmina presente del crisol, ya visto anteriormente en la síntesis vía tradicional a la misma temperatura empleando la mezcla de mineralizadores NaF, MgF_2 y Li_2CO_3 .

- ❖ Los polvos calcinados presentan una coloración clara con altos valores de L^* .
- ❖ A temperaturas de síntesis de 1200°C el color resultante es verde como indica la coordenada a^* negativa. Con el aumento de temperatura la coordenada roja a^* aumenta ligeramente desarrollando tonalidades rosáceas, debido al aumento de cristalinidad de fase perovskita identificada por difracción de rayos x con la temperatura.



Figura 5.9. Aspecto de los pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1200°C (a), 1300°C (b), 1400°C (c) y 1500°C (d) sin mineralizador.

Tabla 5.3. Evolución de las coordenadas cromáticas de los pigmentos obtenidos con el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ con la temperatura de calcinado sin mineralizador.

Composición nominal	T (°C)	Color	L^* (D_{65})	a^* (D_{65})	b^* (D_{65})
$Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$	1200	Verde claro	97,98	-6,44	11,81
	1300	Rosa claro	95,64	4,13	9,37
	1400		91,12	6,26	8,53

* *Plaquetas esmaltadas*

Tras el aspecto visual de los vidriados (figura 5.10) y a partir de los datos obtenidos a partir de las coordenadas cromáticas (tabla 5.4.) se observa lo siguiente:

- ❖ No se observan tonos rojizos, resultando esmaltes semi-transparentes con tonos beige-verdosos claros a las temperaturas de 1200°C, 1300°C y 1400°C. La ausencia de coloración rojiza puede ser debida al bajo tamaño de cristal

observado en microscopía electrónica de barrido, con agregados cristalinos de aspecto semi-vitreo. El bajo tamaño de cristal puede conllevar a una disolución parcial en el vidriado en estado fundido a las temperaturas del ciclo de cocción. A su vez, la coloración beige-verde es también debida a la alta presencia de Cr(IV) en el vidriado.

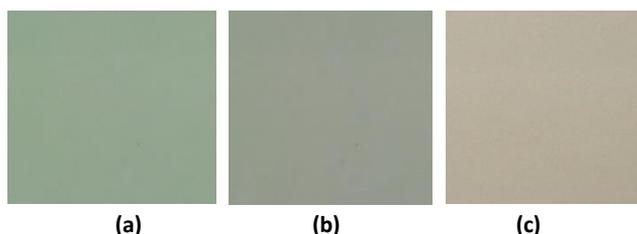


Figura 5.10. Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1300°C (a), 1400°C (b) y 1500°C (c).

Tabla 5.4. Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ con la temperatura de calcinado.

Composición nominal	T (°C)	Color	L* (D ₆₅)	a* (D ₆₅)	b* (D ₆₅)
$Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$	1200	Verde claro	85,72	-6,33	12,75
	1300	Verde-gris claro	84,36	-5,06	12,94
	1400	Beige claro	84,05	-1,60	13,62

5.2. MINERALIZADOR CaF_2

5.2.1. Estudio de condiciones de calcinación

Se han sintetizado pigmentos con estequiometría $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$, mediante la vía coprecipitación estudiando la adición de mineralizador CaF_2 a temperaturas de 1300°C y 1400°C, en las mismas condiciones térmicas que las estudiadas con este tipo de mineralizador mediante la

vía tradicional (capítulo 4, apartado 4.1.2.). El mineralizador empleado y tratamiento térmico se especifican en las tablas 5.5. y 5.6.

Tabla 5.5. Mineralizador empleado en la síntesis.

Mineralizador	% en peso introducido	Pureza (%)	Suministrador
CaF ₂	5	97,0	Carl Roth

Tabla 5.6. Tratamiento térmico.

T (°C)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	t permanencia (h)
1300	10	6
1400		

5.2.1.1. Difracción de Rayos-X

La identificación de las señales se ha llevado a cabo mediante los picos teóricos de los siguientes patrones de difracción: [JCPDS-070-1677] Perovskita YAIO₃, [JCPDS-079-1892] Granate Y₃Al₅O₁₂, [JCPDS-080-1695] Estructura monoclínica Al₂Y₄O₉, [JCPDS-077-1120] CaYAl₃O₇.

El siguiente difractograma muestra los picos de difracción de rayos X del pigmento sintetizado a 1400°C. El difractograma muestra señales predominantes de picos con fase cristalina perovskita YAIO₃ junto a la aparición de fases secundarias de granate Al₅Y₃O₁₂ y señales minoritarias de la fase monoclínica Al₂Y₄O₉ y una estructura cristalina formada por CaYAl₃O₇. Cabe destacar que la intensidad de fase perovskita obtenida con el mineralizador presenta mayor intensidad que la obtenida a la misma temperatura en ausencia de mineralizadores, evidenciando la necesidad de dichos mineralizadores para favorecer su formación. Al igual que en el caso anterior, la vía de síntesis por coprecipitación acelera la reacción durante el tratamiento térmico, favoreciendo la presencia de fases laterales. Comparativamente al método de síntesis, las señales de

fase perovskita presentan menor intensidad de señal por la vía coprecipitación, aumentando las señales de fase granate y la aparición del resto de fases no observadas vía tradicional. El resultado final es un conjunto de fases cristalinas que coexisten en el pigmento dada la alta reactividad de síntesis y acelerada con la introducción de CaF_2 como mineralizador.

Estudios bibliográficos detallan la posible sustitución del catión Ca(II) en IC=12 (1,35Å) en sustitución del Y(III) en IC=12 (1,23Å) provocando una oxidación del Cr(III) a Cr(IV) y obligándole a alojarse en los huecos octaédricos de la estructura cristalina. Así pues, una variación a la estructura $CaYAl_3O_7$ identificada en el difractograma puede ser originada por el catión Ca(II) procedente del mineralizador, que ha podido alojarse en la estructura más fácilmente debido a la reactividad de síntesis por coprecipitación.

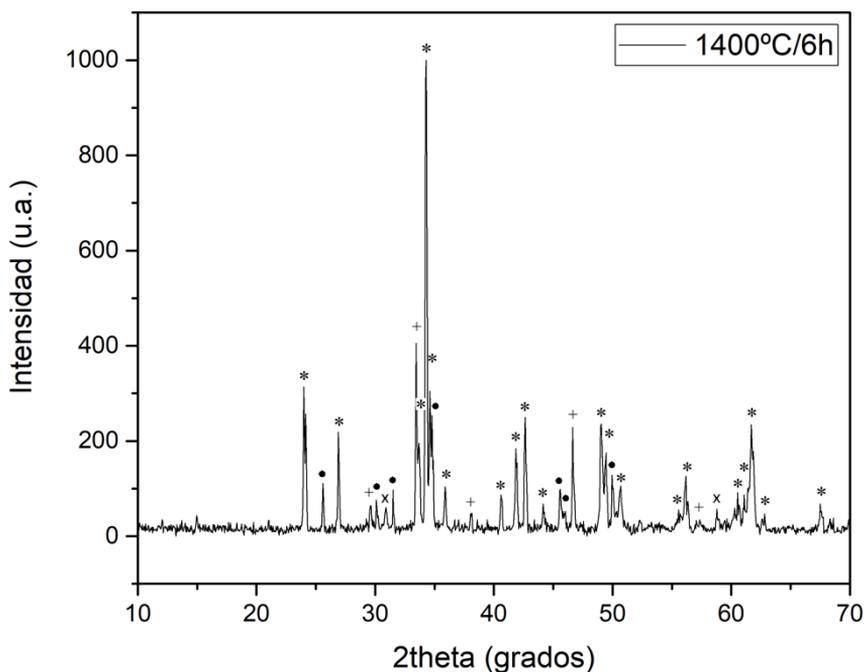


Figura 5.11. Difractograma del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Señales: * $YAlO_3$, + $Y_3Al_5O_{12}$, x $Al_2Y_4O_9$, • $CaYAl_3O_7$.

Ampliación de los difractogramas asociados a los patrones de difracción, indican que las señales de perovskita coinciden con los patrones de difracción, sin embargo, los picos de difracción de granate se desplazan ligeramente a valores de 2° theta mayores, indicando la sustitución de cationes de menor tamaño, posiblemente Cr(III) (0,62Å) por Y(III) (1,23Å) y provocando una disminución del volumen de celda; mientras que los picos de difracción de la fase monoclinica se desplazan ligeramente a valores de 2° theta menores, indicando la sustitución de cationes de mayor tamaño y provocando un aumento del volumen de celda, posiblemente Cr(III) por Al(III) (0,53Å). Hay que destacar que la incorporación de catión Ca(II) en estructuras de perovskita y granate en sustitución del ytrio originan a su vez un aumento de volumen de celda.

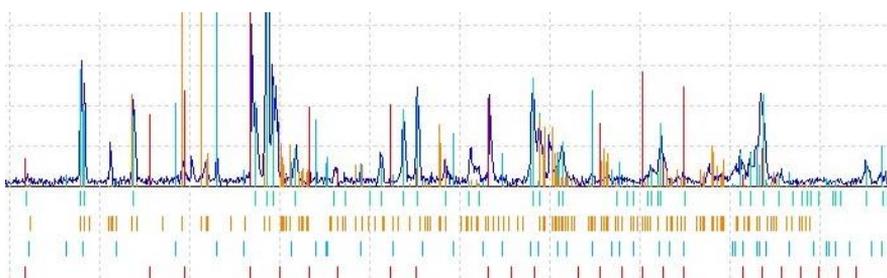


Figura 5.12. Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde_YAlO₃, rojo_Y₃Al₅O₁₂, naranja_Al₂Y₄O₉, azul_CaYAl₃O₇).

5.2.1.2. Espectroscopía Raman

* Pigmento calcinado a 1400°C/6h

A continuación se detalla el análisis de espectrofotometría Raman de la muestra calcinada a 1400°C.

Como se indicó en el capítulo 5, la perovskita ortorrómbica YAlO₃ presentan 24 son modos vibracionales, $T = 7 A_g + 7 B_{1g} + 5 B_{2g} + 5 B_{3g}$, de los cuales únicamente 17 de ellos son modos activos.

A su vez, el granate presenta 25 modos vibracionales, $T = 3A_{1g} + 8E_g + 14 T_{2g}$ de los cuales 16 de ellos son modos activos.

Los modos Raman se identifican en función del origen y lugar de la vibración. Así pues, por debajo de 200 cm^{-1} se caracterizan por vibraciones traslacionales del catión A (tensión A–O), entre 200 y 350 cm^{-1} son atribuidas a la rotación-inclinación del octaedro BO_6 en la perovskita/granate y del tetraedro BO_4 en el granate (flexión O–A–O), entre 350 y 500 cm^{-1} a vibraciones de flexión de los oxígenos en los BO_6 y BO_4 (flexión O–B–O) y, por encima de 500 cm^{-1} se corresponden a vibraciones relacionadas al estiramiento de oxígeno (tensión B–O).

Las señales detectadas en el espectro Raman (figura 4.39.) se identifican en la siguiente tabla.

Tabla 5.7. Modos detectados de los desplazamientos Raman.

$YAlO_3$ Simetrías y señales			$Y_3Al_5O_{12}$ Simetrías y señales		
Sim.	Modos (cm^{-1}) [123]	Modos detectados (cm^{-1})	Modos (cm^{-1}) [125]	Sim.	
A_g	110-156	107	207	219	T_{2g}
	275-289	271	258	263	
	339-350	327	412	403	
	438-540	460	680	690	
B_{2g}	152-203	175	739	720	
	336-471	388	800	857	
B_{3g}	500-732	522			
	147-234	135			

A partir del difractograma (figura 5.13.), al igual que en la síntesis vía tradicional, se observa simultaneidad de señales evidenciando la coexistencia de varias fases cristalinas. Difracción de rayos X evidencia una formación mayoritaria de perovskita $YAlO_3$ junto a fases laterales de granate $Y_3Al_5O_{12}$, estructura monoclinica $Al_2Y_4O_9$ y una estructura cristalina formada por $CaYAl_3O_7$.

Se identifican señales de fase perovskita a bajos desplazamientos Raman, con modos activos A_g a 107cm^{-1} , B_{2g} a 175cm^{-1} y B_{3g} a 135cm^{-1} , asociados a las tensiones A–O. Dos modos A_g a 271 y 327cm^{-1} se asocian a

a la distorsión de los octaedros por flexiones O-A-O. Un modo B_{2g} a 388cm^{-1} y otro de baja intensidad A_g a 460cm^{-1} se corresponden a la flexión originadas entre O-B-O. Un modo débil de baja intensidad con modos a 522cm^{-1} con simetría B_{2g} es debida a tensiones B-O. Se superponen señales de granate a bajos desplazamientos Raman y en el resto de frecuencias asociadas al oxígeno.

El modo activo más destacable de la estructura granate se encuentra a 739cm^{-1} con simetría T_{2g} , intensificándose entorno a una banda comprendida entre dos modos activos 680 y 800cm^{-1} asociados a tensiones B-O ya observado vía tradicional, así como dos modos característicos con simetría T_{2g} a 412cm^{-1} asociado a flexiones O-B-O superpuesto varias señales formando una banda ancha y a 258cm^{-1} característicos de flexiones O-A-O, así como un modo débil a 207cm^{-1} asociado a tensiones A-O.

Los espectros son similares a los observados vía tradicional, diferenciándose en una menor intensidad de las señales detectadas y una disminución de estrechamiento de señal dando lugar a bandas más anchas, indicativas de simultaneidad de fases cristalinas presentes. A bajos desplazamientos Raman asociados a tensiones A-O, los modos detectados se corresponden a los detectados vía tradicional, aunque de menor intensidad y aparición de señales. Nuevamente vuelve a destacar el desplazamiento a menores señales provocado por la incorporación de un catión voluminoso en sustitución del Y(III), pudiéndose identificar como Ca(II) detectado en difracción de rayos X como CaYAl_3O_7 . El elevado modo asociado al granate disminuye de forma gradual del mismo modo que ocurre con la perovskita, dando lugar a diversidad de señales posiblemente asociadas a las fases identificadas en difracción de rayos X como $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$. Ampliación de los picos de difracción en rayos X indican una sustitución parcial de Cr(III) por Y(III) en el granate y Cr(III) por Al(III) en la estructura monoclinica.

Mediante la vía coprecipitación, las reacciones dan lugar a diferentes composiciones estructurales como son YAP, YAG y YAM. Estudios bibliográficos referentes a modos asignados a la fase metaestable YAH define un total de 5 modos activos $T = A_{1g} + 3E_{2g} + E_{1g}$ [129] con modos

característicos a 187 y 450cm^{-1} , no siendo detectados en el difractograma. Sin embargo, modos asociados al YAM son característicos a 350 , 400 , 600 , 750 y 820cm^{-1} [95] aproximadamente, viéndose reflejados en el rango comprendido entre la banda ancha 300 y 400cm^{-1} , superpuestos a señales de perovskita.

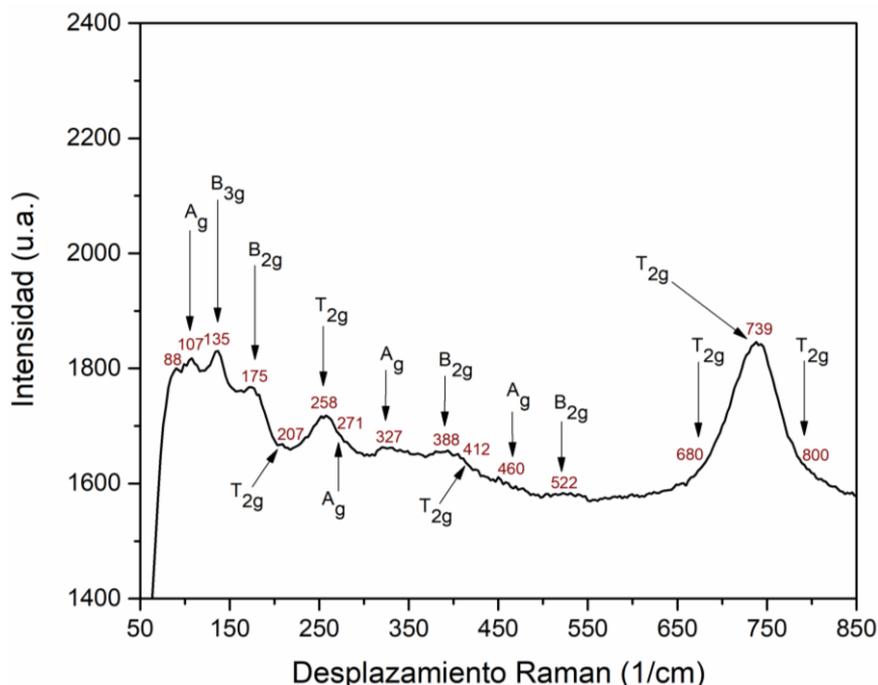


Figura 5.13. Desplazamiento Raman del pigmento calcinado a $1400^\circ\text{C}/6\text{h}$. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.

5.2.1.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

* Pigmento calcinado a $1400^\circ\text{C}/6\text{h}$

La morfología y microestructura de las muestras ha sido estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La proporción en la que se encuentran los elementos ha sido analizada mediante el microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplada al MEB. La figura 5.14., muestra las micrografías del pigmento sintetizado a

1400°C/6h a diferentes aumentos a partir del detector de electrones secundarios. Las micrografías muestran la coexistencia de dos tipos de cristalizaciones cuyo tamaño oscila entre valores ligeramente inferiores a 1µm hasta aproximadamente 3µm, junto a agregados de cristales y zonas parcialmente de aspecto sinterizado o semi-vítreo. Destaca la formación de estructuras con aristas y planos morfológicamente muy definidos y ya observados en la síntesis con el mineralizador CaF_2 mediante la vía tradicional, identificados mediante análisis elemental EDX como perovskita (tabla 5.8.). Las micrografías muestran la importancia de la incorporación de mineralizadores en la síntesis vía coprecipitación para la desvitrificación de estructuras cristalinas en el pigmento. La diversidad morfológica evidencia la formación de fases laterales ya observadas en difracción de rayos-x. Análisis de los difractogramas (figura 5.11.) revelan la formación de una fase mayoritaria de perovskita, junto a señales laterales de granate de menor intensidad y señales de la fase monoclinica $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ y de una estructura cristalina formada por CaYAl_3O_7 .

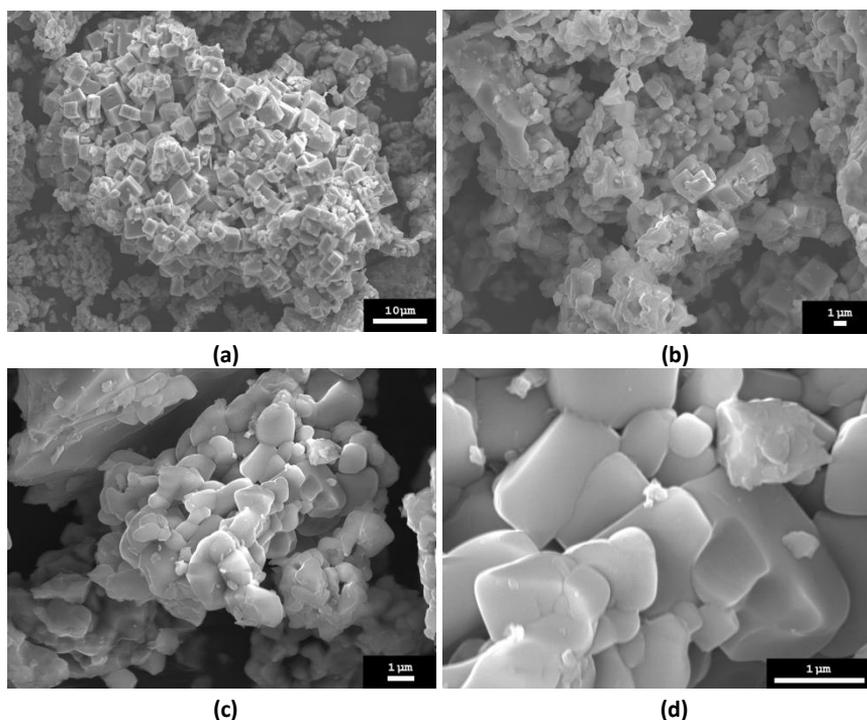


Figura 5.14. Micrografías del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Coprecipitación con CaF_2) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. x1500 (a), x3500 (b), x7500 (c) y x2500 (d).

En la Figura 5.15., se muestran micrografías de MEB de dos zonas diferentes de la muestra obtenidas mediante el detector de electrones retrodispersados. En las micrografías no se aprecian diferencias de contraste y luminosidad, evidenciando una homogeneidad composicional.

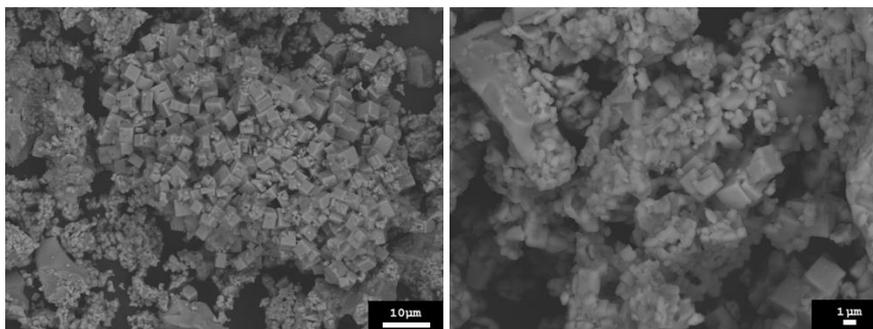


Figura 5.15. Micrografía del MEB de la muestra (calcinado $1400^{\circ}C$, Vía Coprecipitación con CaF_2), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.

La siguiente imagen (figura 5.16.) detalla el muestreo de dos zonas de diferente morfología microanalizadas por EDX.

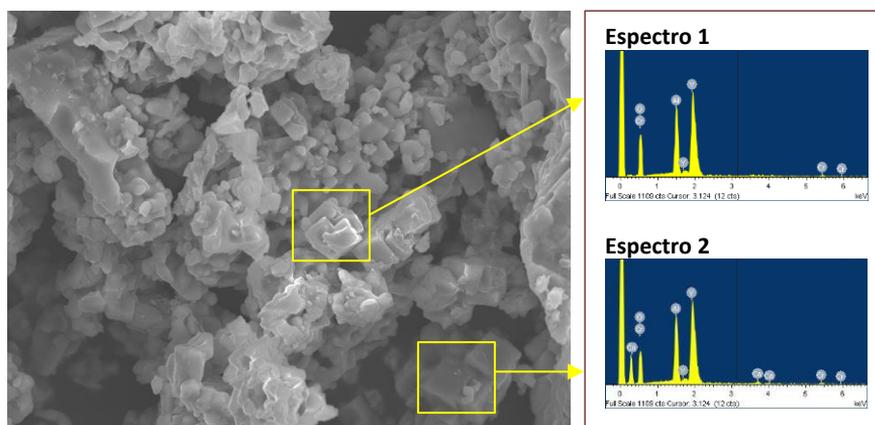


Figura 5.16. Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.

Tabla 5.8. Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.

Elemento	Espectro 1		Espectro 2	
	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)
Al	11,33	18,12	13,39	18,32
Ca	0,79	0,85	-	-
Cr	1,14	0,94	1,78	1,04
Y	41,66	20,25	50,05	21,03
O	48,80	59,84	34,78	59,59

El análisis elemental mediante EDX detalla dos zonas de la muestra cuyo análisis elemental indica variaciones composicionales respecto a la composición estequiométrica de perovskita (tabla 5.8.). Ambas zonas muestran un microanálisis muy similar cuya composición es próxima a la perovskita, revelando composiciones ricas en ytrio respecto a la composición nominal de partida y variaciones de cromo, detalladas a continuación. A su vez, una de las zonas analizadas muestra la presencia de calcio, identificado por radiación de rayos X.

Espectro 1_ El porcentaje atómico indica la formación de perovskita, con un ligero aumento elemental de Y y disminución de Al ya observados vía tradicional. El porcentaje en peso hace referencia a la perovskita, ajustándose al estequiométrico pero con mayor presencia de O y disminución de Y y Al. Se observa la presencia de Ca en la fase cristalina formada.

Espectro 2_ El porcentaje atómico indica la formación de perovskita, siendo similar al espectro 1 aumentando todavía más el porcentaje en Y y Cr.

5.2.1.4. Espectrofotometría Ultravioleta-visible

* *Polvos calcinados*

Ultravioleta-visible muestran bandas anchas de absorción en el rango de longitudes de onda desde 380nm hasta 580nm aproximadamente, de intensidad similar a las observadas con este mineralizador vía tradicional, identificando Cr(III) en entorno octaédrico por las transiciones

electrónicas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ y proporcionando bandas de absorción más intensas con el aumento de temperatura. La diferencia respecto al método de síntesis radica en el ensanchamiento de la banda en el rango de 550nm asociado al Cr(III) a longitudes de onda de menor energía, pudiéndose asociar también a la señal de Cr(IV) en entorno octaédrico con transiciones ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ superpuestas a las del Cr(III) mencionado. La aparición de Cr(III) también se identifica en señales próximas a 700nm como las visualizadas vía tradicional con una ligera menor intensidad. La fase de granate identificada por rayos X viene dada por la señal a 380nm del Cr(IV) en entorno octaédrico con transiciones prohibidas por espín ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$. Estudios realizados por Stoyanova, T., Carda, J.B y Ocaña, M. [57] sugerían la posibilidad de formación de Cr(IV) alojado en los huecos octaédricos de perovskita en sistemas $CaYAlO_4$, quedando la posibilidad de que el ión Cr(IV) se aloje en sustitución del Al(III) en posición octaédrica con la presencia de Ca(II) en la estructura, y desplazando la banda de absorción del Cr(III) responsable de la coloración naranja hacia bandas de absorción del cromo oxidado originando tonalidades rosas.

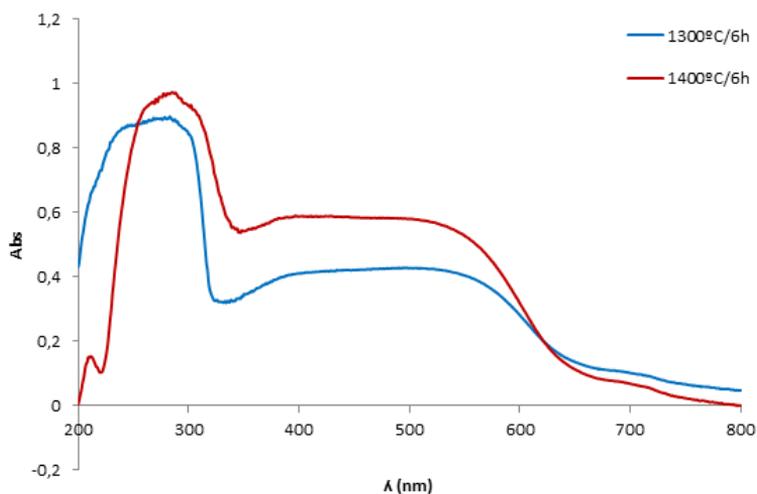


Figura 5.17. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.

*** Plaquetas esmaltadas**

Tras la aplicación en el vidriado, aparecen dos bandas de absorción de diferente intensidad, siendo mayor la del pigmento calcinado a 1400°C. A esta temperatura de calcinado, las señales asociadas al Cr(III) entorno a 400nm y 550nm son más pronunciadas que las vistas con este tipo de mineralizador vía tradicional, indicando la alta reactividad de síntesis. Sin embargo, destaca también la aparición de Cr(IV) en coordinación octaédrica a una señal muy pronunciada de 380nm, ya visto vía tradicional en el vidriado con el pigmento calcinado a 1500°C.

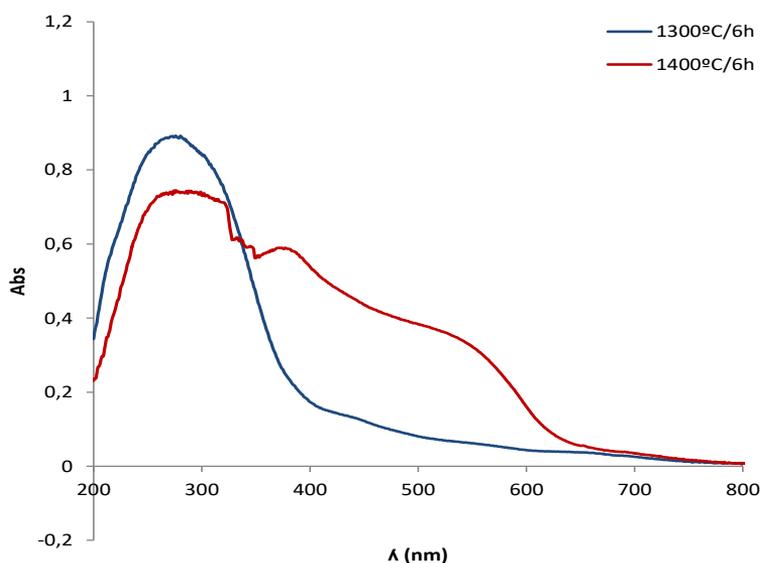


Figura 5.18. Espectrofotometría de UV-vis de los vidriados obtenidos con el pigmento calcinado a 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizador CaF_2 . Sistema $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$.

5.2.1.5. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*)*** Polvos calcinados**

Los polvos calcinados muestran coloraciones dentro de la gama del marrón-rojizo (figura 5.19.) con tonos similares a los obtenidos mediante este tipo de mineralizador sintetizado vía tradicional.

- ❖ Las tonalidades son más intensas y rojas comparadas con los pigmentos sintetizados en ausencia de mineralizador. Con el

aumento de la temperatura se aprecia una mayor coloración roja dada por la coordenada a^* (tabla 5.9.).



Figura 5.19. Aspecto de los pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1300°C (a) y 1400°C (b) empleando 5% de CaF_2 .

Tabla 5.9. Evolución de las coordenadas cromáticas de los pigmentos obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ con la temperatura de calcinado empleando 5% de CaF_2 .

Composición nominal	T (°C)	Color	L* (D ₆₅)	a* (D ₆₅)	b* (D ₆₅)
$Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$	1300	Marrón-rojizo	70,42	8,54	6,58
	1400	rojizo	68,34	19,53	8,24

* **Plaquetas esmaltadas**

Tras el aspecto visual de los vidriados (figura 5.20.) y a partir de los datos obtenidos a partir de las coordenadas cromáticas (tabla 5.10.) se observa lo siguiente:

- ❖ A temperatura de síntesis de 1300°C el vidriado no ofrece coloración roja con valores altos de luminosidad L^* y con valores despreciables de la coordenada roja a^* .
- ❖ A temperatura de síntesis de 1400°C la coloración en el vidriado es de un tono rosa con valores altos de L^* y coordenadas a^* con valores de 4,63 mayores que las obtenidas en ausencia de mineralizador. Micrografías del MEB muestran formaciones cristalinas con morfologías muy definidas no observadas en la síntesis sin mineralizadores, que podrían dar origen a la coloración observada de mayor intensidad por la cristalización de perovskita.

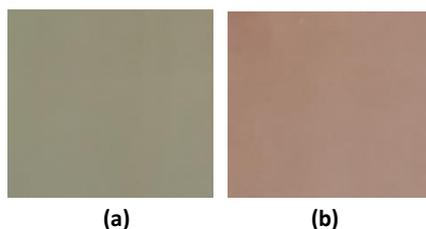


Figura 5.20. Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1300°C **(a)** y 1400°C **(b)** empleando 5% de CaF_2 .

Tabla 5.10. Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ con la temperatura de calcinado.

Composición nominal	T (°C)	Color	L* (D ₆₅)	a* (D ₆₅)	b* (D ₆₅)
$Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$	1300	Beige claro	84,66	0,01	9,92
	1400	Rosa	74,18	4,63	21,73

5.3. MEZCLA DE MINERALIZADORES (NaF, MgF₂ y Li₂CO₃)

5.3.1. Estudio de condiciones de calcinación

Se han sintetizado pigmentos con estequiometría $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$, mediante la vía coprecipitación estudiando la adición de mezcla de mineralizadores NaF, MgF₂ y Li₂CO₃ a temperaturas de 1200°C, 1300°C y 1400°C con periodos de retención a máxima temperatura de 2h y 6h, en las mismas condiciones térmicas que las estudiadas con este tipo de mineralizadores mediante la vía tradicional (capítulo 4, apartado 4.2.). Los mineralizadores empleados y tratamiento térmico se especifican en las tablas 5.11. y 5.12.

Tabla 5.11. Mezcla de mineralizadores empleados.

Mineralizador	% en peso introducido	Pureza (%)	Suministrador
NaF	3	99,5	Merck
MgF ₂	2	99,9	Merck
Li ₂ CO ₃	1	99,0	Carl Roth
Mezcla	6		

Tabla 5.12. Tratamiento térmico.

T (°C)	Tiempo máximo permanencia (h)	
1200	2	6
1300	2	6
1400	2	6

5.3.1.1. Difracción de Rayos-X

La identificación de las señales se ha llevado a cabo mediante los picos teóricos de los siguientes patrones de difracción: [JCPDS-070-1677] Perovskita $YAlO_3$, [JCPDS-079-1892] Granate $Y_3Al_5O_{12}$, [JCPDS-073-1334] Óxido de ytrio.

Mediante la vía de síntesis coprecipitación, la intensidad de las señales de $YAlO_3$ identificada por radiación de rayos X disminuye respecto al método tradicional, aumentando la cantidad de fases $Al_5Y_3O_{12}$. En este caso, aparecen señales de fases de Y_2O_3 sin reaccionar a temperaturas de 1200°C y 1300°C, desapareciendo a 1400°C. Se observa una elevada intensidad de señales de granate a 1200°C que van disminuyendo en intensidad con el aumento de la temperatura.

Las difracciones de rayos x a temperaturas de 1200°C, 1300°C y 1400°C evidencian un aumento de intensidad de señales de perovskita con la temperatura y una disminución gradual de intensidad de señal de fase granate. Sin embargo, no puede decirse que la fase mayoritaria sea la perovskita, sino que coexisten varias fases.

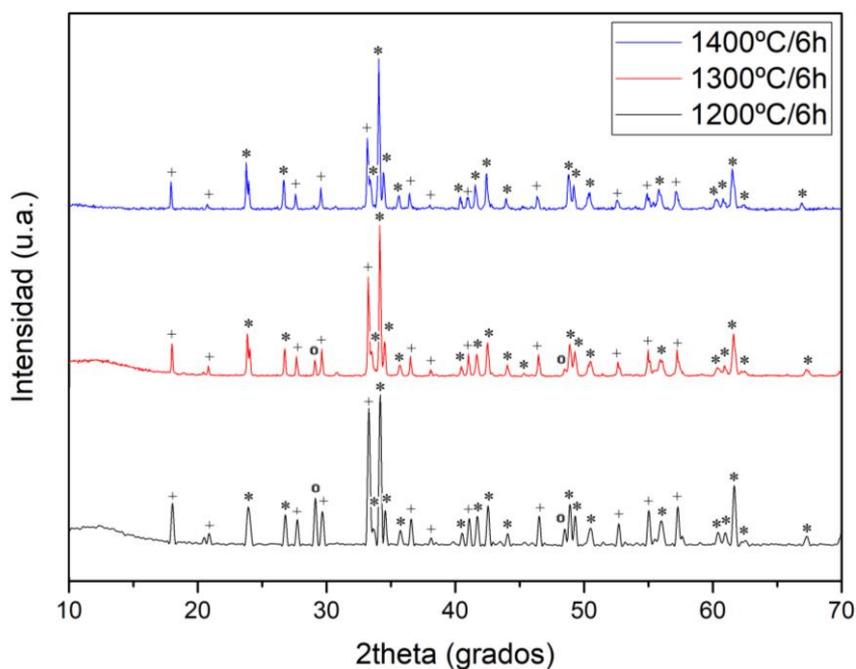


Figura 5.21. Difractograma del pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF₂, Li₂CO₃. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃. Señales: * YAlO₃, + Y₃Al₅O₁₂, o Y₂O₃.

A continuación se muestra de forma más detallada la evolución de los difractogramas en función del tiempo de retención a temperaturas máximas de 1200°C y 1300°C (figuras 5.22.).

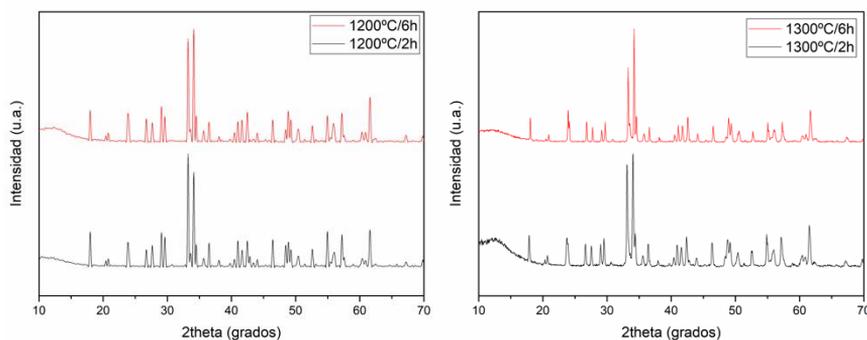


Figura 5.22. Difractogramas del pigmento calcinado a 1200°C y 1300°C a tiempos de retención de 2h y 6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF₂, Li₂CO₃. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃.

Los resultados observados son los siguientes:

- ❖ **Temperatura de calcinación 1200°C.** El tiempo de retención a máxima temperatura es decisivo en la formación de estructura granate, a tiempos de permanencia de 2h la intensidad de la señal granate aumenta, disminuyendo su intensidad con 6h de permanencia para dar lugar a mayores intensidades de señal de perovskita.
- ❖ **Temperatura de calcinación 1300°C.** A tiempos de retención de 2h la intensidad de señal granate es del mismo orden que el observado a 1200°C/6h, mientras que la intensidad de fase perovskita aumenta considerablemente. De nuevo se demuestra la importancia del tiempo de permanencia a máxima temperatura para la correcta cristalización de fase perovskita.

Las siguientes figuras (5.23.-5.26.) muestran los desplazamientos de las señales de perovskita y granate respecto a los patrones de difracción teóricos en función de la temperatura y tiempos de retención a temperatura máxima (concretamente 1200°C/2h, 1300°C/2h, 1300°C/6h y 1400°C/6h). En ellos se observa un desplazamiento a menores ángulos 2^θ de las fases de perovskita y granate con la disminución de la temperatura a 1200°C y 1300°C, indicando la sustitución de cationes de menor tamaño en la red cristalina de Cr(III) por Y(III), sin embargo con el aumento de temperatura a 1400°C las señales de difracción están más centradas al patrón de difracción de ambas señales. En cuanto al tiempo de retención a máxima temperatura estudiado para 1300°C se observa un mayor desplazamiento a menores ángulos 2^θ respecto al patrón a 2h de permanencia, desplazándose ligeramente a la derecha con tiempos de permanencia de 6h. Este hecho nos hace pensar en la posibilidad de incorporación del ión cromo en sustitución del ytrio a bajas temperaturas de síntesis y tiempos de retención a máxima temperatura y su evolución a la incorporación de cromo en sustitución del aluminio parcialmente con el aumento de temperatura y tiempos de permanencia máximos.

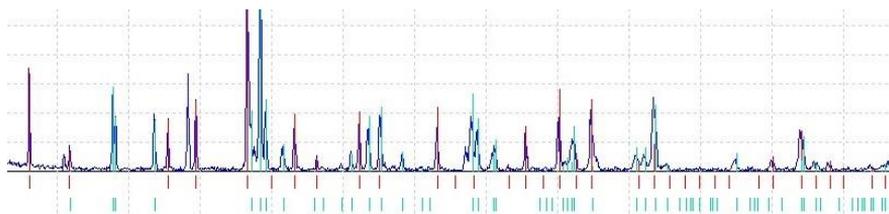


Figura 5.23. Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (rojo_ YAlO_3 , verde_ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Calcinado $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$.

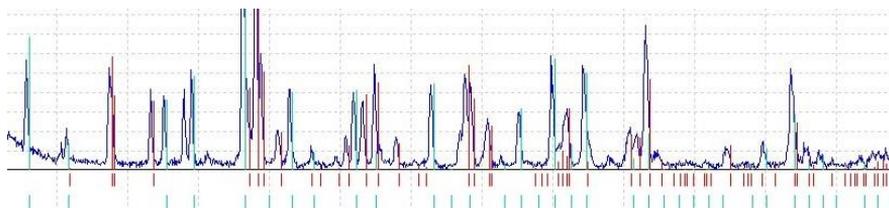


Figura 5.24. Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (rojo_ YAlO_3 , verde_ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Calcinado $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$.

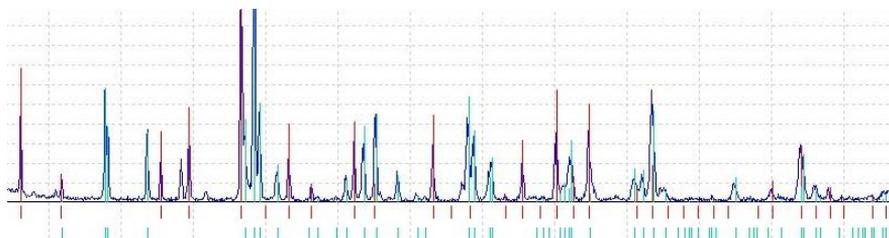


Figura 5.25. Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde_ YAlO_3 , rojo_ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Calcinado $1300^\circ\text{C}/6\text{h}$.

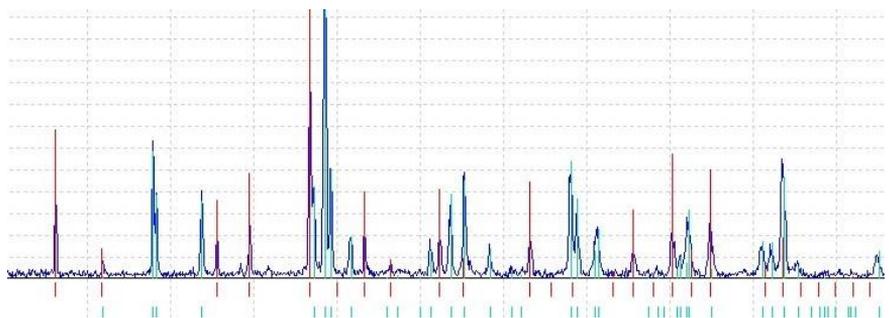


Figura 5.26. Imagen ampliada de los picos de difracción experimentales y picos de los patrones teóricos (verde_ YAlO_3 , rojo_ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Calcinado $1400^\circ\text{C}/6\text{h}$.

5.3.1.2. Espectroscopía Raman

* Pigmento calcinado a 1400°C/6h

A continuación se detalla el análisis de espectrofotometría Raman de la muestra calcinada a 1400°C.

Como se indicó en el apartado 5.2.1.2, la perovskita ortorrómbica $YAIO_3$ presentan 24 son modos vibracionales, $T = 7 A_g + 7 B_{1g} + 5 B_{2g} + 5 B_{3g}$, de los cuales únicamente 17 de ellos son modos activos.

A su vez, el granate presenta 25 modos vibracionales, $T = 3A_{1g} + 8E_g + 14 T_{2g}$ de los cuales 16 de ellos son modos activos.

Los modos Raman se identifican en función del origen y lugar de la vibración. Así pues, por debajo de 200 cm^{-1} se caracterizan por vibraciones traslacionales del catión A (tensión A-O), entre 200 y 350 cm^{-1} son atribuidas a la rotación-inclinación del octaedro BO_6 en la perovskita/granate y del tetraedro BO_4 en el granate (flexión O-A-O), entre 350 y 500 cm^{-1} a vibraciones de flexión de los oxígenos en los BO_6 y BO_4 (flexión O-B-O) y, por encima de 500 cm^{-1} se corresponden a vibraciones relacionadas al estiramiento de oxígeno (tensión B-O).

Las señales detectadas en el espectro Raman (figura 4.39.) se identifican en la siguiente tabla.

Tabla 5.13. Modos detectados de los desplazamientos Raman.

$YAIO_3$ Simetrías y señales			$Y_3Al_5O_{12}$ Simetrías y señales		
Sim.	Modos (cm^{-1}) [123]	Modos detectados (cm^{-1})	Modos (cm^{-1}) [125]	Sim.	
A_g	110-156	107	212	219	T_{2g}
	275-289	275	260	263	
	339-350	337	400	403	
	438-540	460	680	690	
	550-554	541	737	720	
B_{2g}	152-203	180	790	857	
	336-471	360			
B_{3g}	147-234	144			
	555-676	596			

Se identifican señales de fase perovskita a bajos desplazamientos Raman, con modos activos A_g a 107cm^{-1} , B_{2g} a 180cm^{-1} y B_{3g} a 144cm^{-1} , asociados a las tensiones A-O. Dos modos A_g a 275 y 337cm^{-1} se asocian a la distorsión de los octaedros por flexiones O-A-O. Un modo B_{2g} a 360cm^{-1} y otro de baja intensidad A_g a 460cm^{-1} se corresponden a la flexión originadas entre O-B-O. Un modo débil de baja intensidad con modos a 541cm^{-1} con simetría B_{2g} y a 596cm^{-1} con simetría B_{3g} son debidas a tensiones B-O. Se superponen señales de granate a bajos desplazamientos Raman y en el resto de frecuencias asociadas al oxígeno.

El modo activo más destacable de la estructura granate se encuentra a 737cm^{-1} con simetría T_{2g} , intensificándose entorno a una banda comprendida entre dos modos activos 680 y 800cm^{-1} asociados a tensiones B-O ya observado tanto en todas las síntesis realizadas, así como dos modos característicos con simetría T_{2g} a 400cm^{-1} asociado a flexiones O-B-O y a 260cm^{-1} superpuesto a fases de perovskita característicos de flexiones O-A-O, así como un modo débil a 212cm^{-1} asociado a tensiones A-O.

En los espectros, comparados con la vía tradicional con este tipo de mineralizadores, destaca un aumento de intensidad de señal a todos los modos observados, tanto de perovskita como de granate, y superiores también a los detectados vía coprecipitación con CaF_2 .

A bajos desplazamientos Raman asociados a tensiones A-O, los modos asociados a la perovskita son más intensos y definidos, con valores de longitud de onda similares a los observados vía tradicional. El modo de mayor intensidad asociado al granate también aparece más elevado. Difracción de rayos X (figura 5.21.) evidencia una mayor formación de fase perovskita junto a fases laterales de granate, cuya ampliación de los picos de difracción indican una sustitución de Cr(III) en sustitución del Al(III) tanto en la estructura perovskita como granate. En la zona comprendida entre 300 y 400cm^{-1} no se observan modos asociados a $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ como sí ocurría con el CaF_2 , sin embargo se observa mayor amplitud de superposición de señales comparado con la vía tradicional, asociadas a modos de perovskita y granate.

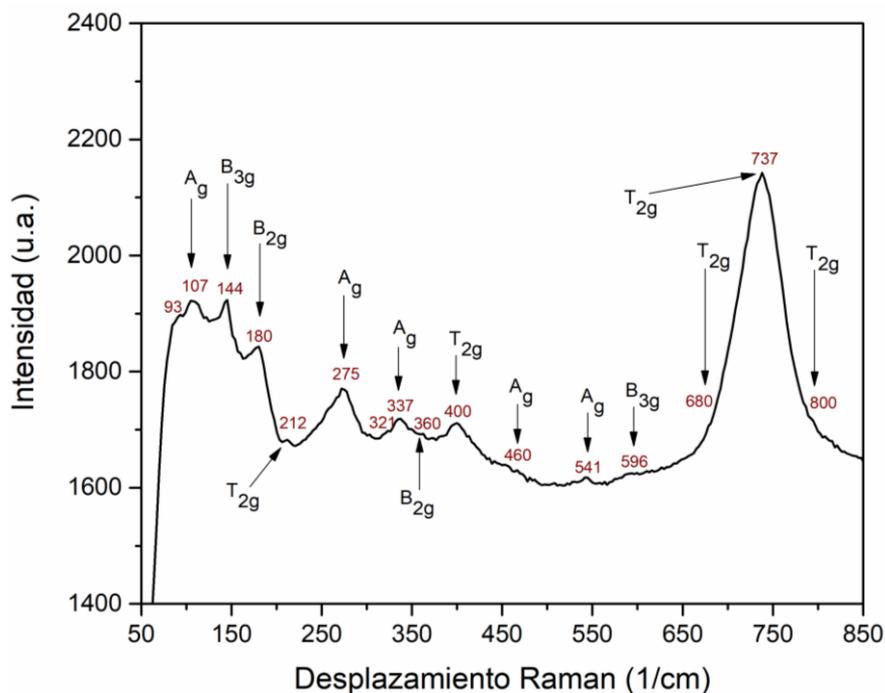


Figura 5.27. Desplazamiento Raman del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.

5.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

* Pigmento calcinado a 1400°C/6h

La morfología y microestructura de las muestras ha sido estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La proporción en la que se encuentran los elementos ha sido analizada mediante el microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplada al MEB. La figura 5.28., muestra las micrografías del pigmento sintetizado a 1400°C/6h a diferentes aumentos a partir del detector de electrones secundarios. La morfología de los cristales observados tras las micrografías (figura 5.28.) muestran cristales con vértices y aristas mayoritariamente redondeados con tamaños que oscilan entre $1\mu m$ hasta ligeramente inferiores a $10\mu m$, de tamaño superior a los obtenidos con el mineralizador CaF_2 , junto a agregados de cristales y zonas parcialmente de aspecto sinterizado o semi-vítreo. La morfología y tamaño de los cristales observados es similar al pigmento sintetizado vía

tradicional mediante este tipo de mineralizadores. De nuevo se evidencia la importancia de la incorporación de mineralizadores en la síntesis para conseguir formación de cristales, ya observado en el apartado 5.2., con el empleo del mineralizador CaF_2 . Se observan cristalizaciones similares a las obtenidas vía tradicional, con planos definidos por aristas (de menor perpendicularidad que los obtenidos con CaF_2) que podrían evidenciar la formación de fases laterales ya observadas en difracción de rayos-x. Análisis de los difractogramas (figura 5.22.) revelan la formación de una fase mayoritaria de perovskita, junto a señales laterales de granate de menor intensidad pero con mayor presencia de señales que en el pigmento sintetizado con el mineralizador CaF_2 .

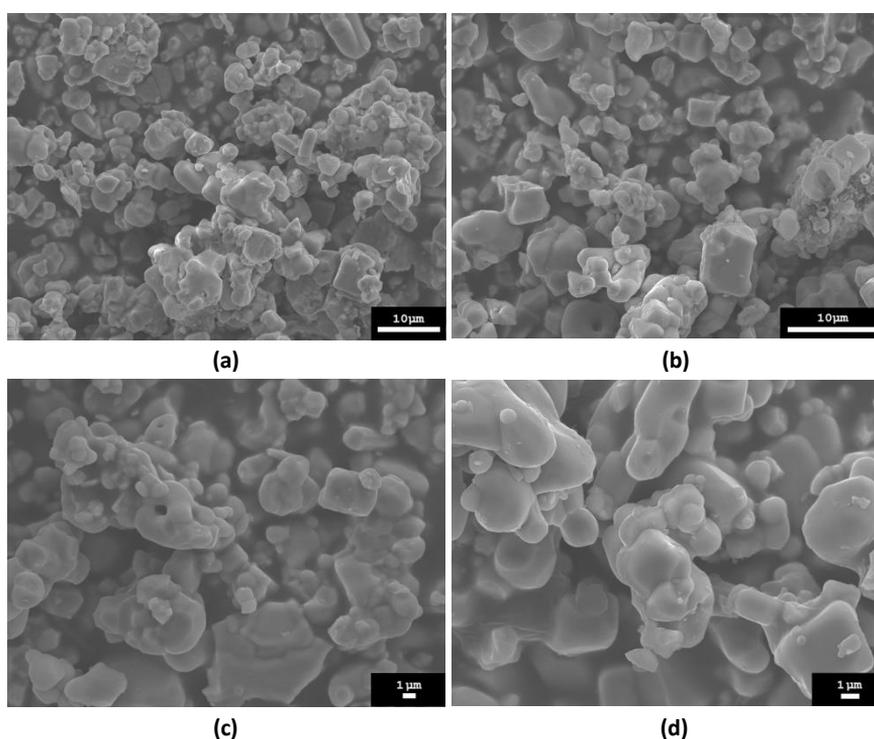


Figura 5.28. Micrografías del MEB de la muestra (calcinado 1400°C , Vía Coprecipitación con la mezcla de mineralizadores) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. $\times 1700$ (a), $\times 2500$ (b), $\times 3500$ (c) y $\times 5000$ (d).

En la Figura 5.29., se muestra una micrografía de MEB de una zona de la muestra obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados. En la micrografía no se aprecian diferencias de contraste y luminosidad, evidenciando una homogeneidad composicional.

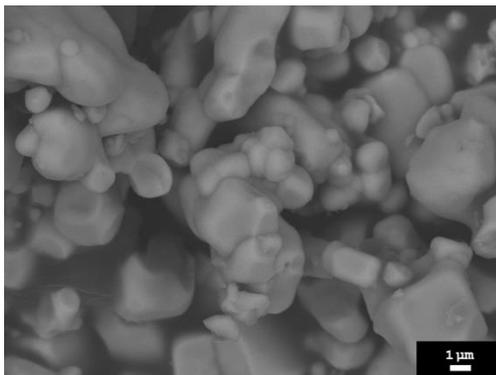


Figura 5.29. Micrografía del MEB de la muestra (calcinado 1400°C, Vía Coprecipitación con la mezcla de mineralizadores), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.

La siguiente imagen (figura 5.30.) detalla el muestreo de dos zonas de diferente morfología microanalizadas por EDX.

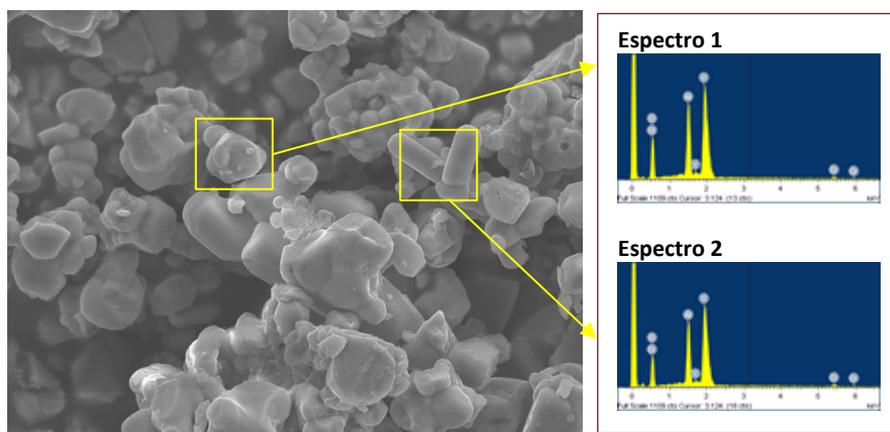


Figura 5.30. Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.

Tabla 5.14. Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.

Elemento	Espectro 1		Espectro 2	
	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)
Al	13,35	16,90	13,10	18,16
Cr	2,23	1,46	1,51	1,08
Y	56,32	21,64	49,36	20,77
O	28,10	60,00	36,03	59,99

El análisis elemental mediante EDX detalla dos zonas cuyo análisis elemental indica variaciones composicionales respecto a la composición estequiométrica de perovskita (tabla 5.13). Se identifican fases de perovskita ajustándose ligeramente a las relaciones estequiométricas, revelando composiciones ricas en ytrio con respecto a la composición nominal de partida y variaciones de cromo, detalladas a continuación:

Espectro 1_ En esta zona se identifica una mayor cantidad nominal de Y y Cr en disminución del Al ya observado con los pigmentos sintetizados vía tradicional, variando la relación estequiométrica de la perovskita con estructura distorsionada a la ortorrómbica. Al comparar los datos teóricos podría identificarse como la fase monoclinica YAM, sin embargo el porcentaje en peso se ajusta más a la estructura de la perovskita.

Espectro 2_ El porcentaje atómico indica la formación de perovskita distorsionada a la ortorrómbica, con un ligero aumento elemental de Y y Cr y disminución de Al. El porcentaje en peso hace referencia a la perovskita pero con mayor presencia de O y disminución de Y y Al.

5.3.1.4. Espectrofotometría Ultravioleta-visible

* *Polvos calcinados*

El análisis de Ultravioleta-visible muestra bandas de elevada intensidad a las tres temperaturas de calcinación en comparación con las observadas con el mineralizador CaF_2 donde únicamente se apreciaba una banda de intensidad similar a 1400°C (figura 5.17.). Las bandas de absorción son muy parecidas a las obtenidas con los mismos mineralizadores vía tradicional, con una banda ancha comprendida entre 380nm y 550nm asociada a la coloración roja, con señales de Cr(III) en entorno octaédrico cercanas a 400nm y 550nm con transiciones electrónicas ${}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$ y ${}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$ respectivamente, superpuestas a señales indicativas de Cr(IV) como la asociada a la transición sobre 380nm en entorno octaédrico y la posibilidad de Cr(IV) a su vez en entorno octaédrico sobre 520nm y en entorno tetraédrico sobre 480nm. La banda asociada al Cr(III) alrededor de 700nm es muy débil, identificándose dos pequeños picos como los ya vistos vía tradicional.

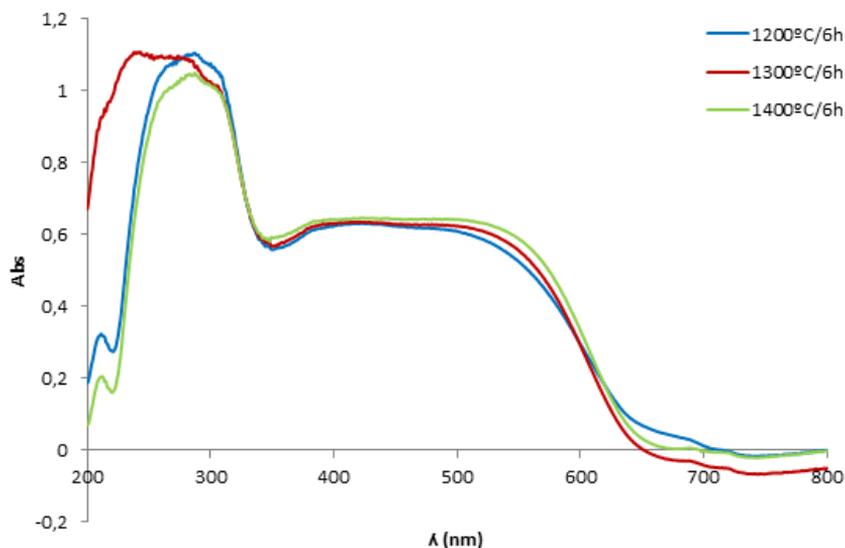


Figura 5.31. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.

* **Plaquetas esmaltadas**

Tras la aplicación en el vidriado, se observan bandas de alta intensidad a temperaturas de calcinado de 1300°C y 1400°C, siendo ligeramente mayor la de 1400°C con señales asociadas al Cr(III) entorno a 400nm y 550nm más pronunciadas. Sin embargo, destaca también la aparición de Cr(IV) en coordinación octaédrica a una señal muy pronunciada de 380nm, ya visto vía tradicional en el vidriado con el pigmento calcinado a 1500°C. En el pigmento calcinado a 1300°C destaca la aparición más acusada de Cr(IV) en entorno octaédrico a señales de 380nm y en el pigmento calcinado a 1200°C, la aparición de Cr(IV) en entorno tetraédrico a señales próximas a 480nm y en la región comprendida entre 600-700nm, esta última responsable de las coloraciones marrones del granate.

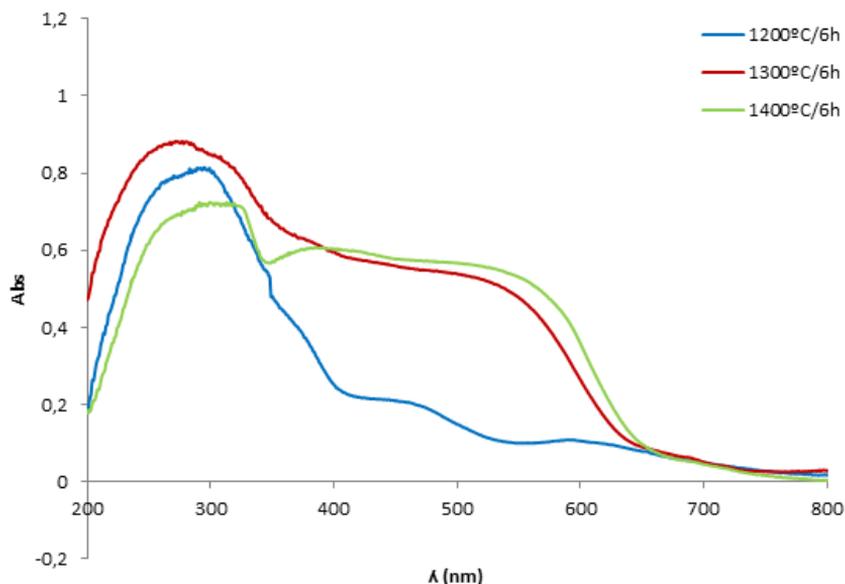


Figura 5.32. Espectrofotometría de UV-vis de los vidriados obtenidos con el pigmento calcinado a 1200°C/6h, 1300°C/6h y 1400°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF₂, Li₂CO₃. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃.

A continuación se muestra de forma más detallada la influencia del tiempo de retención a máxima temperatura en el pigmento calcinado y tras su aplicación en el vidriado.

*** Temperatura 1200°C (2h/6h)**

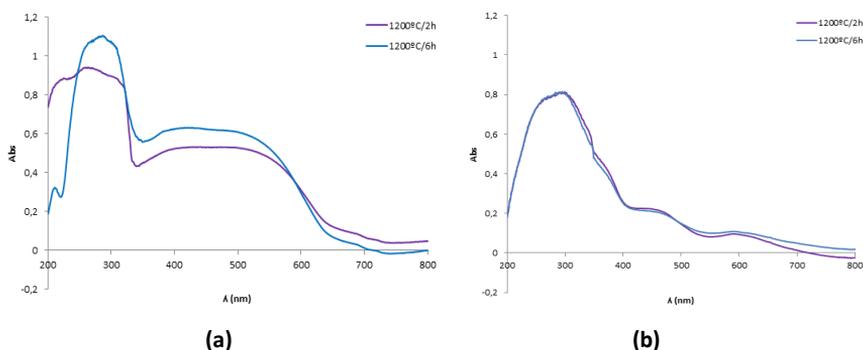


Figura 5.33. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1200°C/2h y 1200°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF₂, Li₂CO₃. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃. Pigmentos calcinados (a) y plaquetas esmaltadas (b).

* **Temperatura 1300°C (2h/6h)**

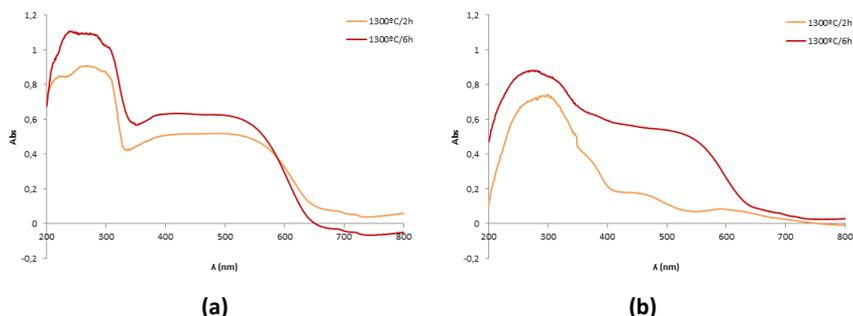


Figura 5.34. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1300°C/2h y 1300°C/6h. Mineralizadores mezcla de NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Pigmentos calcinados (a) y plaquetas esmaltadas (b).

* **Temperatura 1400°C (2h/6h)**

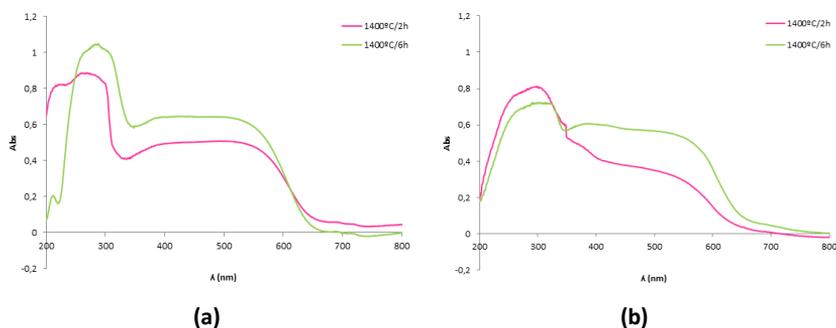


Figura 5.35. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmento calcinado a 1400°C/2h (a) y 1400°C/6h (b). Mineralizadores mezcla de NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Pigmentos calcinados y plaquetas esmaltadas.

A partir de los resultados se observa lo siguiente:

- ❖ **Pigmentos calcinados.** Las bandas de absorción observadas son muy similares, diferenciándose en todas las temperaturas de síntesis, con un aumento de intensidad alcanzado con periodos de retención largos de 6h.
- ❖ **Plaquetas esmaltadas.** En las plaquetas esmaltadas, se aprecia una mayor diferencia de la evolución de Cr(IV) a Cr(III) a periodos de retención de 2h, con el aumento de la temperatura de síntesis.

5.3.1.5. Determinación de coordenadas cromáticas (CIE L*a*b*)

* *Polvos calcinados*

Los polvos calcinados muestran coloraciones dentro de la gama del marrón-rojizo (figura 5.36.) con tonos algo más intensos a los obtenidos mediante este tipo de mineralizadores sintetizados vía tradicional. Tras el análisis de las coordenadas cromáticas (tabla 5.14.) se observa una intensificación del color con disminución de coordenada L* a medida que aumenta la temperatura de síntesis y el periodo de retención a máxima temperatura. Este mismo hecho puede verse con la coordenada roja a*, aumentando su valor del mismo modo y ofreciendo coloraciones cada vez más rojizas.

- ❖ A temperaturas de 1200°C, los polvos son más duros y compactos que en la vía de síntesis tradicional, lo que indica el grado de cristalinidad obtenido por este método. La coloración es más intensa que en el método cerámico.
- ❖ A temperaturas de 1300°C, la intensidad de color es mayor que en la vía de síntesis tradicional y los polvos son más compactos, incluso que para las temperaturas de 1200°C.
- ❖ A temperaturas de 1400°C, el color, al igual que en la vía tradicional, pasa de marrón rojizo a marrón más intenso. A ambos tiempos de permanencia los polvos se aprecian aparentemente muy sinterizados y compactos. Se observa en estos casos unas cristalizaciones en las paredes internas del crisol de color rojo, debido posiblemente a la interacción del ión cromo en estado de oxidación Cr(III) en contacto con la alúmina procedente del crisol.



Figura 5.36. Aspecto de los pigmentos calcinados a 1200°C/2h (a) y 1200°C/6h (b).

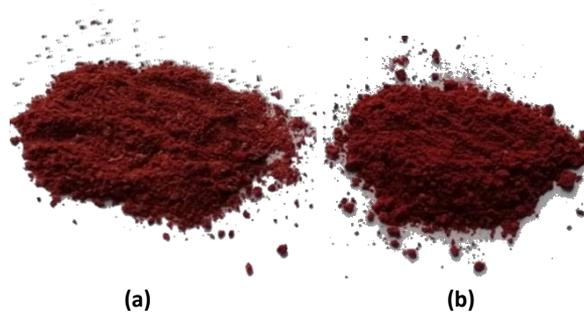


Figura 5.37. Aspecto de los pigmentos calcinados 1300°C/2h (a) y 1300°C/6h (b).



Figura 5.38. Aspecto de los pigmentos calcinados 1400°C/2h (a) y 1400°C/6h (b).

Tabla 5.15. Coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados en el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ con mineralizadores NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 a diferentes temperaturas máximas de calcinado y tiempos de permanencia.

T (°C)	t permanencia (h)	Color	L*(D ₆₅)	a*(D ₆₅)	b*(D ₆₅)
1200	2	Tonalidades del marrón-rojizo	75,00	14,84	10,46
	6		63,00	27,62	18,97
1300	2		73,53	11,38	8,41
	6		60,98	28,33	15,00
1400	2		72,82	13,35	8,97
	6		59,57	31,67	19,20

* *Plaquetas esmaltadas*

Tras el aspecto visual de los vidriados y a partir de los datos obtenidos a partir de las coordenadas cromáticas se observa lo siguiente:

- ❖ A temperaturas de calcinado de 1200°C no se observa coloración roja en los vidriados, permaneciendo de coloración verde claro como indican sus coordenadas cromáticas con altos valores de L* y valores negativos de la coordenada a*, posiblemente debido al bajo grado de cristalinidad de las estructuras formadas a esta temperatura.
- ❖ A temperaturas de calcinado de 1300°C se observa una coloración rosa claro con periodos de retención a máxima temperatura de 2h con valores de a* que evoluciona a coloraciones rojas más intensas con el aumento del tiempo de retención a 6h. Este hecho indica la importancia del periodo de retención a máxima temperatura en la correcta cristalización de las fases cristalinas.
- ❖ A temperaturas de calcinado de 1400°C las coloraciones son más intensas, obteniendo valores de L* más bajos y coordenadas del rojo a* más altas con periodos de retención de 6h.

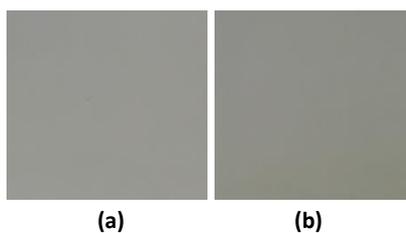


Figura 5.39. Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1200°C/2h (a) y 1200°C/6h (b).

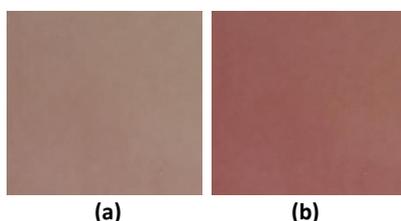


Figura 5.40. Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de 1300°C/2h (a) y 1300°C/6h (b).

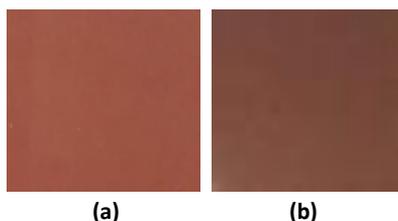


Figura 5.41. Aspecto de los vidriados cocidos con un 4% en peso de pigmento $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ calcinado a temperaturas de Aspecto de los pigmentos calcinados $1400^{\circ}C/2h$ (a) y $1400^{\circ}C/6h$ (b).

Tabla 5.16. Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ empleando mineralizadores NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 a diferentes temperaturas máximas de calcinado y tiempos de permanencia.

T ($^{\circ}C$)	t perm. (h)	Color	$L^*(D_{65})$	$a^*(D_{65})$	$b^*(D_{65})$
1200	2	Verde claro	82,13	-6,23	16,27
	6		80,29	-2,69	17,34
1300	2	Rosa claro	74,15	1,63	22,55
	6	Tonalidades del rojo	66,87	17,82	17,18
1400	2		65,05	17,29	19,01
	6	56,61	21,84	16,83	

5.4. RESULTADOS COMPARATIVOS

5.4.1. Comparativa influencia del tipo de mineralizador dentro del sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$

En la tabla 5.16., se muestran las coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados por vía coprecipitación en ausencia de mineralizadores y mediante el empleo de CaF_2 y de una mezcla de mineralizadores formada por NaF, MgF_2 y Li_2CO_3 , originando coordenadas correspondientes a la coloración roja (a^*) más elevadas a menores temperaturas de calcinado mediante el empleo de la mezcla de mineralizadores.

Tabla 5.17. Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos con el sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ en función del tipo de mineralizador a temperaturas hasta 1400°C/6h.

Mineralizador	T (°C)	Color	L*(D ₆₅)	a*(D ₆₅)	b*(D ₆₅)
-	1400	Verde claro	84,05	-5,60	13,62
CaF ₂	1300	Beige claro	84,66	0,01	9,92
	1400	Rosa	74,18	4,63	21,73
NaF, MgF ₂ , Li ₂ CO ₃	1300	Tonales del rojo	66,87	17,82	17,18
	1400		56,61	21,84	16,83

La alta reactividad de las nanopartículas en la síntesis por coprecipitación origina señales de fase perovskita $YAlO_3$ de menor intensidad comparados con la síntesis vía tradicional y un incremento de fases secundarias de granate $Y_3Al_5O_{12}$ obtenidas por difracción de rayos X. El proceso de formación de la estructura perovskita se ve favorecido en la síntesis mediante el uso de mineralizadores (figura 5.42), mostrando señales de mayor intensidad, ligeramente más acusados con el CaF₂ pero presentando este último fases laterales de la estructura monoclinica $Al_2Y_4O_9$ y una fase de $CaYAl_3O_7$. La presencia de $Al_2Y_4O_9$ también se observa en la síntesis sin mineralizadores, mientras que con la mezcla de mineralizadores sólo se forma una fase secundaria de granate $Y_3Al_5O_{12}$ muy presente a bajas temperaturas de calcinado.

Micrografías del MEB muestran tamaños inferiores a 1µm en ausencia de mineralizador, con morfología de apariencia vítrea. Sin embargo, al introducir mineralizadores destacan formaciones cristalinas altamente definidas, con tamaños comprendidos entre inferiores a 1µm hasta 3µm en síntesis con CaF₂ y con tamaños más grandes hasta cercanos a 10µm con la mezcla de mineralizadores, indicando un alto grado de cristalinidad que favorece a su vez un mayor índice de refracción proporcionando tonalidades más intensas, corroborando los desarrollos colorimétricos incluso a menores temperaturas. Es decir, un aumento del tamaño de cristal provoca absorciones más importantes de la luz incidente, mejorando el color rojo visible en el estudio de las coordenadas cromáticas, induciendo con el empleo o no del mineralizador, en una variación del color al modificarse el tamaño medio del cristal sintetizado.

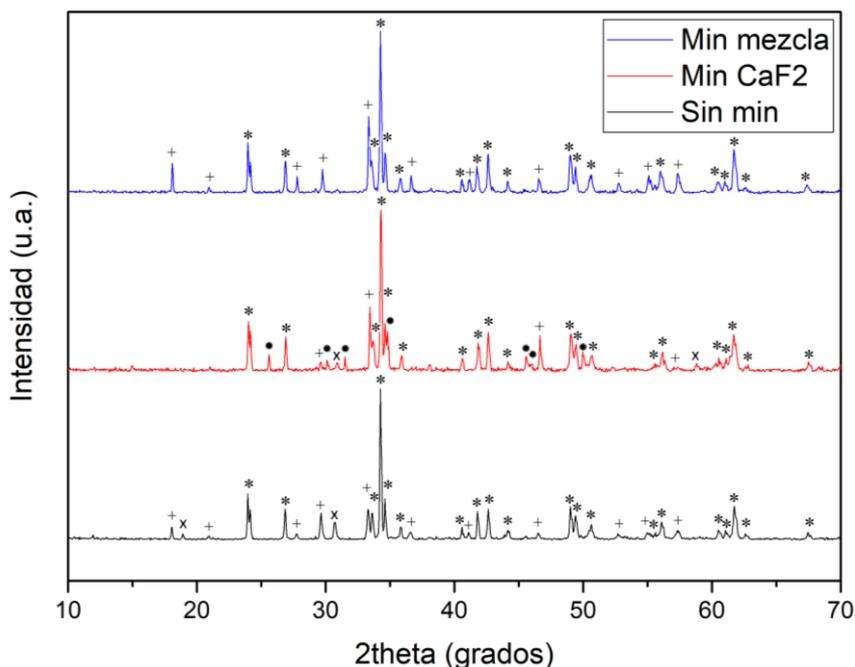


Figura 5.42. Difractograma del pigmento calcinado a 1400°C/6h. Sin mineralizador, con mineralizador CaF_2 y con mezcla de mineralizadores de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$. Señales: * $YAlO_3$, + $Y_3Al_5O_{12}$, o Y_2O_3 , x $Al_2Y_4O_9$, • $CaYAl_3O_7$.

Espectroscopía Raman de las muestras sintetizadas con mineralizador CaF_2 y con la mezcla de mineralizadores NaF , MgF_2 y Li_2CO_3 , evidencian la coexistencia de varias fases cristalinas identificadas por radiación de rayos X. Destaca que todas las señales detectadas con el empleo de la mezcla de mineralizadores presentan mayor intensidad que con el CaF_2 . A bajos desplazamientos Raman los modos asociados a tensiones entre el oxígeno y el catión central A-O están desplazados a menores señales que las esperadas para el sistema $YAlO_3$ dopado con cromo, dando la posibilidad de que cationes $Ca(II)$ y $Mg(II)$ procedentes de los mineralizadores se incorporen en sustitución del $Y(III)$ obligando al cromo a oxidarse a $Cr(IV)$ e incorporarse en posición octaédrica, siendo más acusado con el CaF_2 , como ya se veía en la síntesis vía tradicional. Este hecho puede explicarse también con la aparición de una estructura cristalina $CaYAl_3O_7$ identificada en radiación de rayos X. En la síntesis con CaF_2 se detectan modos característicos de fase granate y perovskita, así

como modos asociados a la estructura monoclinica $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ a señales de 350 y 400cm^{-1} , formando una banda ancha comprendida entre 300 y 400cm^{-1} por superposición de señales de perovskita y granate. Desplazamiento 2º theta tras la ampliación de los patrones de difracción en rayos X evidencian sustituciones parciales de Cr(III) en posición del Y(III) en el granate mediante el empleo de CaF_2 y sustituciones de Cr(III) por Al(III) tanto en la perovskita como en el granate con la mezcla de mineralizadores, identificadas con mayor intensidad de señal. Este hecho podría verse corroborado en el modo a 739cm^{-1} del granate, que aumenta en intensidad al aumentar las tensiones originadas con la introducción de Cr(III) en los octaedros.

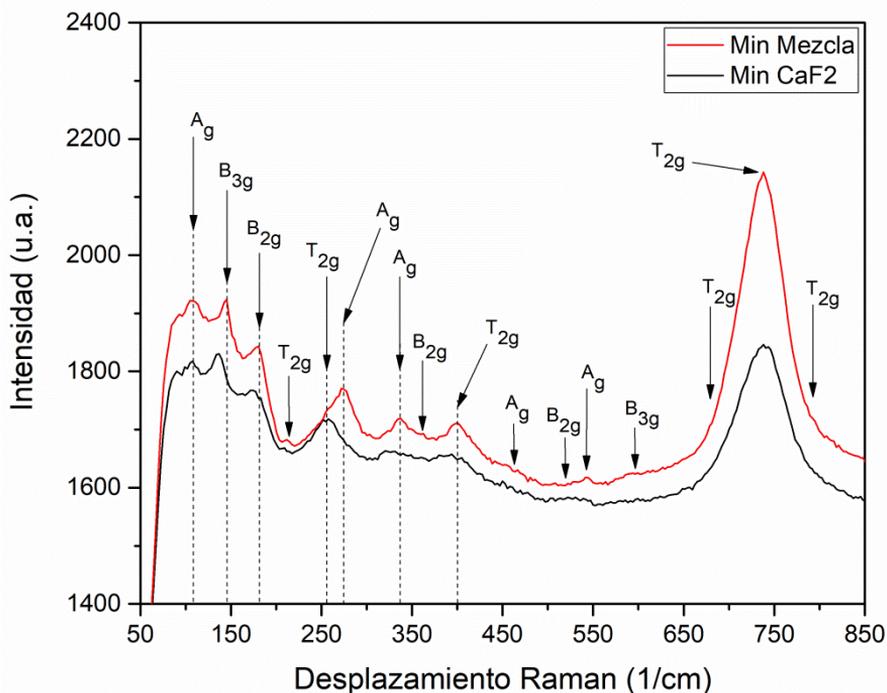


Figura 5.43. Desplazamiento Raman del pigmento calcinado a $1400^\circ\text{C}/6\text{h}$. Mineralizadores CaF_2 y mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$. Señales: * YAlO_3 , + $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Espectroscopía de ultravioleta visible muestra bandas similares a las obtenidas vía tradicional con ambos tipos de mineralizadores, originándose una banda ancha comprendida entre 400nm y 500nm correspondientes a Cr(III) en entorno octaédrico con transiciones electrónicas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ responsables de la coloración roja, de mayor intensidad con la mezcla de mineralizadores. Destaca la presencia de Cr(III) con el CaF_2 a señales próximas a 700nm con transiciones prohibidas por espín ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E_g({}^2G)$, apreciadas con dos ligeros picos a 690nm y 730nm con la mezcla de mineralizadores, y no detectadas en ausencia de los mismos. Mediante la síntesis sin mineralizador la intensidad de las bandas es bastante menor a las anteriores, originando tonalidades de baja intensidad, dada la baja intensidad de señal de Cr(III). Señales asociadas al Cr(IV) se solapan con las referentes al Cr(III), pudiendo destacar Cr(IV) en entorno octaédrico a 380nm y aproximadamente 520nm y en entorno tetraédrico alrededor de 480nm.

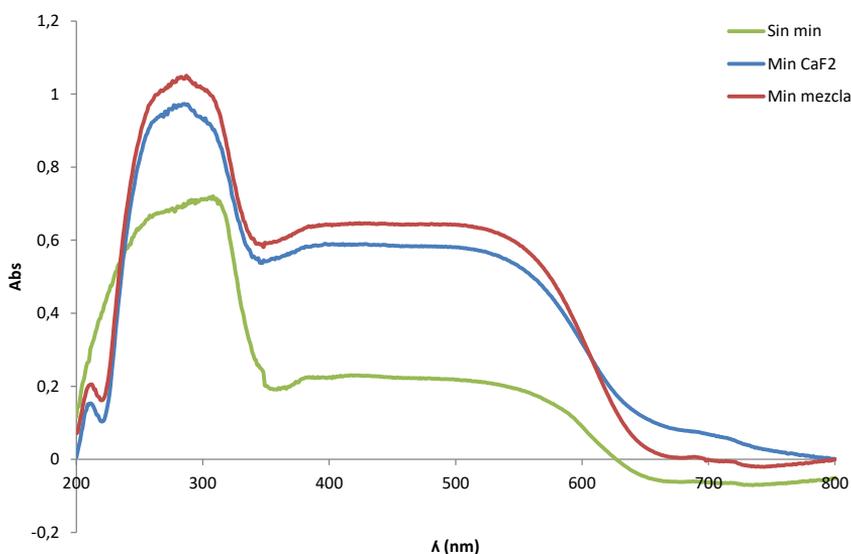


Figura 5.44. Espectrofotometría de Uv-vis. Pigmento calcinado a 1400°C/6h. Sin mineralizador, con mineralizador CaF_2 y con mezcla de mineralizadores de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 . Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.

CAPÍTULO 6_ Resultados

Síntesis asistida por microondas

6. SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS

En la actualidad, existen diferentes estudios centrados en la obtención de pigmentos cerámicos tratados térmicamente mediante radiación por microondas. Mediante este método, se consiguen reacciones de síntesis aceleradas desde el punto de vista cinético, con velocidades en las reacciones sólido-sólido mucho más rápidas que las obtenidas por tratamiento térmico convencional de calcinado en horno eléctrico.

La radiación microondas actúa como campos eléctricos de alta frecuencia. En los pigmentos cerámicos actúan sobre los iones (cargados eléctricamente) que forman parte del sólido. Otros ejemplos son el calentamiento de disolventes polares o materiales conductores o semiconductores, actuando sobre los electrones y/o iones formando una corriente eléctrica a través del material [130].

Diversos autores han investigado la síntesis de pigmentos con diferentes estructuras pigmentantes mediante radiación asistida por microondas. Tal es el ejemplo de síntesis de estructuras perovskita como LaAlO_3 y LaFeO_3 alcanzando 500°C en 10 minutos de calentamiento, estructuras LaCoO_3 y LaMnO_3 con periodos de 30 minutos de calentamiento. Otro ejemplo son síntesis de niobatos y titanatos con periodos de calentamiento entre 9 minutos y 25 minutos de calentamiento, o estructuras tipo espinela como NiMn_2O_4 , con periodos de 30 minutos de calentamiento [118].

Oset, M. junto a Moya, A., Paulo-Redondo, G. y Nebot-Díaz, I [131], sintetizaron un pigmento negro $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$, ($x=0,50$)($y=1,00$) con estructura espinela mediante radiación por microondas con periodos de calentamiento de 5, 10 y 15 minutos, alcanzando temperaturas máximas de 1038°C.

Trujillano, R. junto a Nieto, D. y Rives, V. [132], sintetizaron hidroxisales de doble capa $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_{2x}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_{2x}\cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ($x\approx 0,20-0,23$) mediante radiación microondas.

Calbo, J. junto a Gargori, C., Sorlí, S., Badenes, J, Tena, M.A. y Monrós, G., [52] sintetizaron pigmentos como el negro de ferrocromita de cobalto y magnesio $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$, el coral de hierro en circón $0,25\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$, el rosa de manganeso-alúmina $\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{O}_3$ y el rosa esfena de cromo-estaño CaSnSiO_5 , por radiación microondas con potencia 250W y 2450 MHz con periodos de calentamiento de 30 y 60 minutos. Tras sus estudios concluyeron que la efectividad del tratamiento asistido por microondas depende del grado de homogeneidad inicial de las muestras, así como los métodos de síntesis, microestructura de los polvos y el sistema pigmentante a ensayar.

La radiación por microondas, comparado con tratamientos térmicos convencionales de calcinado en horno eléctrico donde la energía es transferida por conducción y convección, radica en un tipo de radiación en el que la energía es transferida directamente al material al interactuar con su campo electromagnético. La interacción con los materiales y su temperatura alcanzada depende de las propiedades dieléctricas y magnéticas propias de los materiales, tamaño y morfología, vía de síntesis, así como de la potencia y frecuencia aplicada. El calentamiento del material por este método se realiza de forma selectiva en función de los componentes del compuesto, formando puntos calientes que promueven la difusión de calor al resto de componentes de la muestra [114].

6.1. VÍA DE SÍNTESIS Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS

En el presente capítulo (apartado 6.1.) ha sido analizada la síntesis asistida por radiación microondas en el sistema con estequiometría $Y_{0,98}Cr_{0,98}Cr_{0,04}O_3$, ya estudiado en los capítulos 4 y 5 mediante las vías de síntesis tradicional y coprecipitación.

Concluyendo, las muestras de estudio son las siguientes:

- ❖ Sistema $Y_{0,98}Cr_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ obtenido por vía coprecipitación sintetizadas mediante radiación asistida por microondas en ausencia de mineralizadores.
- ❖ Sistema $Y_{0,98}Cr_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ obtenido por mezcla de óxidos homogeneizados según la vía tradicional sintetizados mediante radiación asistida por microondas con adición de mineralizador CaF_2 y con la mezcla de mineralizadores NaF, Mg_2F y Li_2CO_3 .

La preparación del coprecipitado obtenido vía coprecipitación se detalla en el capítulo 3 (apartado 3.1.2.). El procesado de los precursores empleados en forma de óxidos acondicionados para su tratamiento térmico posterior se detalla en el capítulo 3 (apartado 3.1.1.).

Los mineralizadores empleados en la mezcla de óxidos acondicionada según las condiciones de preparación vía tradicional se especifican en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Mineralizadores empleados en la síntesis según el procesado de materiales vía tradicional.

Mineralizador	Pureza (%)	Suminist.	% en peso individual (%)	% en peso total (%)
CaF_2	99,5	Carl Roth	5	5
NaF	99,5	Merck	3	6
MgF_2	99,9	Merck	2	
Li_2CO_3	99,0	Carl Roth	1	

El tratamiento térmico llevado a cabo se detalla en la tabla 6.2. Cada una de las muestras de estudio fueron sometidas a periodos de calentamiento de 15 y 30 minutos alcanzando temperaturas máximas de 1017°C y 1185°C respectivamente.

Tabla 6.2. Condiciones del tratamiento térmico mediante radiación por microondas.

Potencia (W)	Tiempo (min)	T (°C)
800	15	1017
	30	1185

6.2. RESULTADOS

6.2.1. Difracción de rayos-X

La identificación de las señales se ha llevado a cabo mediante los picos teóricos de los siguientes patrones de difracción: [JCPDS-070-1677] Perovskita $YAlO_3$, [JCPDS-079-1892] Granate $Y_3Al_5O_{12}$, [JCPDS-080-1695] Estructura monoclínica $Al_2Y_4O_9$, [JCPDS-073-1334] Óxido de ytrio.

Difractogramas obtenidos a partir de difracción de rayos X (figuras 6.1. y 6.2.) muestran la influencia de la vía de síntesis y elección del tipo de mineralizador en la cinética de reacción.

Según bibliografía, la radiación por microondas en compuestos de tamaño nanométrico como son los coprecipitados, favorece la formación de puntos calientes de elevada energía que distribuyen en calor a lo largo de las partículas adyacentes [119]. El mecanismo de transmisión de calor mediante la síntesis asistida por microondas es un mecanismo donde la cinética de reacción es importante puesto que la síntesis se realiza a grandes velocidades. En coprecipitados de tamaño nanométrico la reacción se produce casi “in situ” tras el contacto partícula-partícula generando estructuras cristalinas cinéticamente más estables. En el caso de materiales preparados con óxidos procesados para vía tradicional, la cinética de reacción desarrolla estructuras cristalinas a grandes

velocidades pero que pueden llegar a desarrollarse en otras diferentes termodinámicamente más estables controlando los estados de nucleación y cristalización de las estructuras, más fácil de controlar mediante tratamientos térmicos convencionales.

Los difractogramas han sido elaborados en función de las temperaturas de síntesis alcanzadas, para poder comparar la evolución de las señales según la vía de síntesis y el empleo o no de mineralizadores. A continuación se detallan individualmente las fases identificadas para cada una de las muestras sintetizadas.

*** Coprecipitación sin mineralizadores**

Tras el análisis de los difractogramas puede verse que el tamaño nanométrico del coprecipitado favorece la obtención de fases mayoritarias de granate $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) y estructura monoclinica $Al_2Y_4O_9$ (YAM) a bajas temperaturas de 1017°C con presencia de fases minoritarias de perovskita $YAIO_3$ (YAP). A mayores temperaturas de síntesis de 1185°C, la fase mayoritaria presente es el granate, acompañado de señales de la fase monoclinica y un ligero aumento de señales de perovskita.

En síntesis vía coprecipitación calcinado mediante tratamientos térmicos convencionales ya se observa la diversidad de fases formadas, indicativas de la alta reactividad de este tipo de síntesis, desarrollando estructuras cinéticamente más estables. Diversas investigaciones señalan la alta presencia de fases secundarias a la de perovskita que se forman a bajas temperaturas de síntesis, así como por medio de vías de síntesis en las que se originan altas reacciones partícula-partícula como las originadas en la vía coprecipitación.

*** Tradicional con mineralizador CaF_2**

Difractogramas del pigmento procesado en condiciones de vía tradicional mediante el empleo de CaF_2 y sintetizado a 1017°C evidencia formación de fases de perovskita $YAIO_3$ (YAP) de baja intensidad junto a fases laterales de granate $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) y estructura monoclinica $Al_2Y_4O_9$

(YAM) y una alta presencia de Y_2O_3 sin reaccionar. Un aumento de temperatura a $1185^\circ C$ provoca una intensificación de los picos asociados a la fase perovskita siendo ésta la fase mayoritaria, junto a señales secundarias de fase granate ya observadas a menor temperatura aunque ligeramente más intensas y fases de estructura monoclinica con poca variación de señal. Se observa una disminución de señal de Y_2O_3 que ha evolucionado para transformarse en fases de perovskita.

Mediante el uso de mineralizadores como es el CaF_2 , la fase perovskita se ve favorecida.

En tratamientos térmicos convencionales se evidencia la formación de perovskita junto a fases laterales de granate, sin embargo en vías de síntesis como la coprecipitación se han asignado señales a su vez correspondientes a fases $Al_2Y_4O_9$ como la observada mediante radiación microondas. Este hecho indica que altas reacciones de síntesis sólido-sólido, así como reacciones cinéticamente elevadas con este tipo de mineralizador, favorece la formación de fase perovskita junto a fases laterales como las mencionadas. Destaca la alta intensidad de señal perovskita formada por radiación microondas, del mismo orden de magnitud que la obtenida mediante tratamientos convencionales de calcinado. A su vez, comparando este tipo de mineralizador con la mezcla formada por NaF , MgF_2 y Li_2CO_3 , ejerce su función fundente-mineralizador a temperaturas más elevadas, motivo por el cual en la síntesis por radiación microondas a temperaturas alcanzadas de $1017^\circ C$ se observa Y_2O_3 todavía sin reaccionar.

*** Tradicional con mineralizadores NaF , MgF_2 y Li_2CO_3**

Difractogramas del pigmento procesado en condiciones de vía tradicional mediante el empleo de la mezcla de mineralizadores NaF , MgF_2 y Li_2CO_3 , y sintetizado a $1017^\circ C$ evidencia formación de fases de perovskita $YAlO_3$ (YAP) predominantes junto a fases secundarias de granate $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) de menor intensidad pero con gran presencia de señales. A temperaturas alcanzadas de $1085^\circ C$ los difractogramas son muy similares a los observados a $1017^\circ C$ con pequeñas variaciones y un ligero aumento de aparición de señales de fase perovskita.

En tratamientos térmicos convencionales tanto en vías de síntesis tradicional como coprecipitación, se ha observada la aparición mayoritaria de dos fases cristalinas, siendo estas la perovskita de mayor intensidad de señal junto a fases laterales de granate. Destaca la alta intensidad de fase perovskita formada por radiación microondas, del mismo orden de magnitud que la obtenida mediante tratamientos convencionales de calcinado incluso a 1400°C de calcinado, y superiores a las originadas vía tradicional. A su vez, la fase granate presenta intensidades similares a las obtenidas por tratamiento térmico convencional, inferiores también a las desarrolladas vía tradicional. Este hecho indica que la mezcla de mineralizadores ejerce un poder fundente-mineralizador muy efectivo, actuando desde bajas temperaturas y favoreciendo formaciones cristalinas cuyas reacciones de síntesis son tanto cinéticamente como termodinámicamente estables.

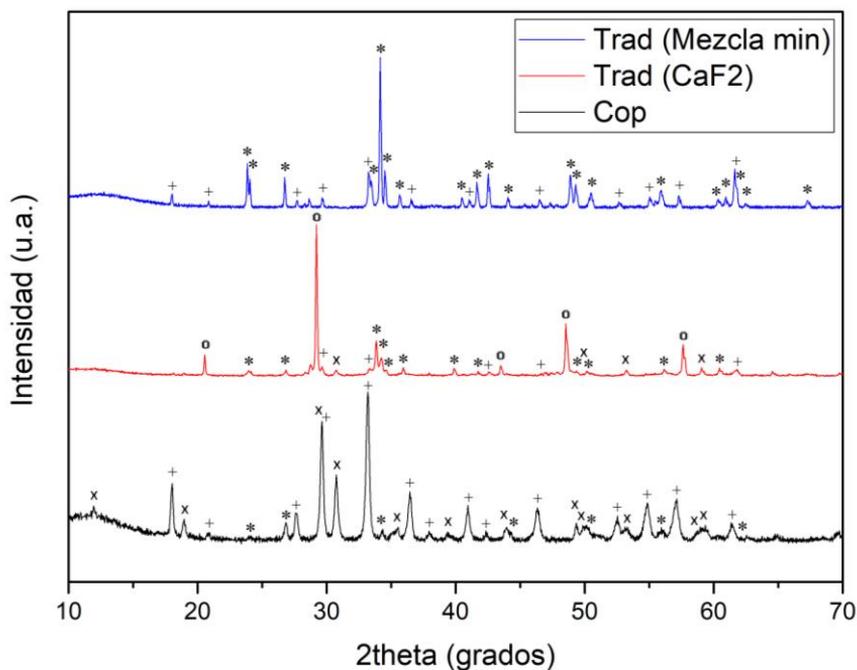


Figura 6.1. Difractogramas de los pigmentos sintetizados en radiación por microondas a 1017°C por ruta cerámica con mineralizador CaF_2 , con mezcla de mineralizadores NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 y por vía coprecipitación sin mineralizadores. Sistema $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$. Señales: * $YAlO_3$, + $Y_3Al_5O_{12}$, x $Al_2Y_4O_9$, o Y_2O_3 .

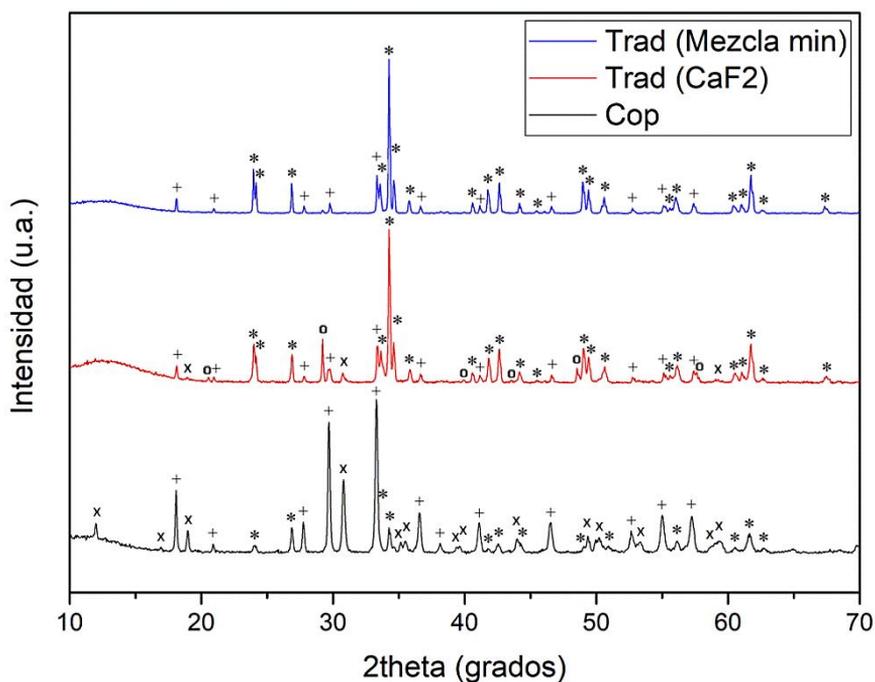


Figura 6.2. Difractogramas de los pigmentos sintetizados en radiación por microondas a 1185°C por ruta cerámica con mineralizador CaF₂, con mezcla de mineralizadores NaF, MgF₂, Li₂CO₃ y por vía coprecipitación sin mineralizadores. Sistema Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O₃. Señales: * YAlO₃, + Y₃Al₅O₁₂, x Al₂Y₄O₉, o Y₂O₃.

6.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se han realizado micrografías del MEB de los pigmentos sintetizados por radiación microondas con temperaturas alcanzadas de 1185°C como se detalla a continuación.

6.2.2.1. Coprecipitación 1185°C sin mineralizadores

La morfología y microestructura de las muestras ha sido estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La proporción en la que se encuentran los elementos ha sido analizada mediante el microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplada al MEB. La figura 6.3., muestra las micrografías del pigmento sintetizado vía coprecipitación sin mineralizadores calcinado a 1185°C por radiación microondas a diferentes aumentos a partir del detector de electrones secundarios. Las micrografías obtenidas (figura 6.3.) muestran una diversidad morfológica con fases de aspecto vítreo similares a las observadas vía coprecipitación calcinado a 1400°C/6h en horno convencional de calcinado, junto a agregados cristalinos y formaciones cristalinas, con tamaños que oscilan desde inferior a 1µm hasta tamaños superiores a 10µm. El tamaño nanométrico del coprecipitado favorece las reacciones sólido-sólido en el proceso de calcinado formando gran cantidad de fase vítreo, y en ausencia de mineralizadores la cantidad de fases cristalinas de perovskita es inferior al obtenido con el empleo de mineralizadores (estudiado en el capítulo 6), predominando una mayor formación de fase en estado vítreo que no ha llegado a desvitrificar adecuadamente. Difracción de rayos X (figura 6.2.) evidencia formación de estructura perovskita $YAlO_3$, granate $Y_3Al_5O_{12}$ y la estructura monoclínica $Al_2Y_4O_9$.

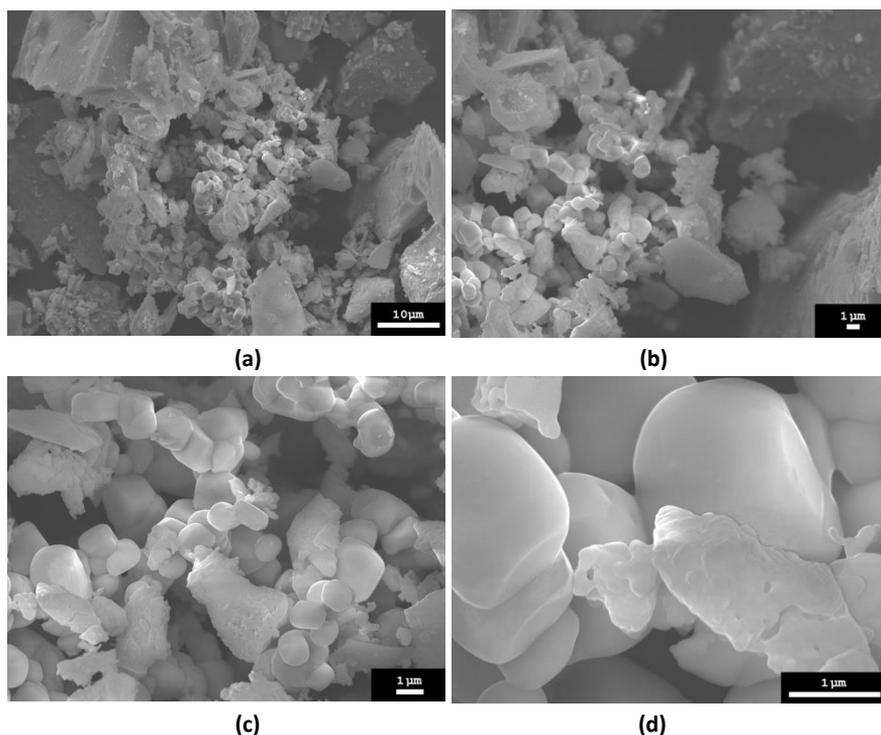


Figura 6.3. Micrografías del MEB de la muestra (calcinado en microondas 1185°C, Vía coprecipitación) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. x1700 (a), x3500 (b), x7500 (c) y x25000 (d).

En la Figura 6.4., se muestran micrografías de MEB de dos zonas de la muestra obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados. En las micrografías se aprecian ligeras diferencias de contraste y luminosidad, evidenciando la identificación de formaciones cristalinas de diferente composición.

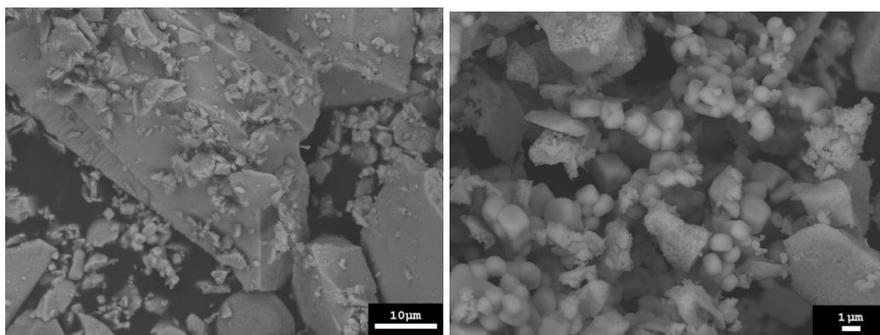


Figura 6.4. Micrografía del MEB de la muestra (calcinado en microondas 1185°C, Vía Coprecipitación), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.

La siguiente imagen (figura 6.5.) detalla el muestreo de tres zonas diferentes con morfología vítrea y cristalina, microanalizadas por EDX.

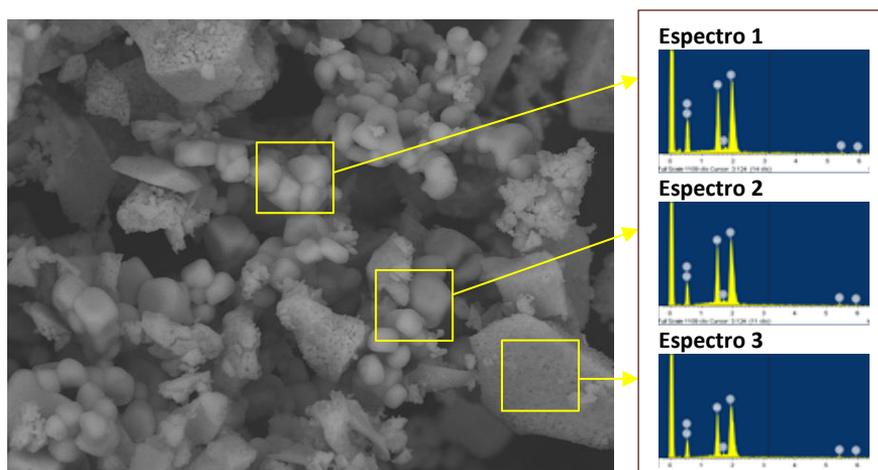


Figura 6.5. Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.

Tabla 6.3. Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.

Elemento	Espectro 1		Espectro 2		Espectro 3	
	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)
Al	12,93	17,32	13,91	17,52	13,43	18,02
Cr	1,35	0,93	1,29	0,84	1,09	0,77
Y	53,53	21,74	56,57	21,64	52,12	21,22
O	32,19	60,00	28,23	60,00	33,36	60,0

Tras el análisis elemental mediante EDX, se identifican fases de perovskita ajustándose ligeramente a las relaciones estequiométricas, revelando composiciones ricas en ytrio respecto a la composición nominal de partida y variaciones de cromo, detalladas a continuación:

Espectros_ En las tres zonas de la muestra se identifica fase de perovskita tras analizar los porcentajes atómicos del Al y del Y, con mayor porcentaje en Y a costa del Al y con un contenido elemental de Cr estequiométricamente próximo al teórico. El porcentaje en peso de los elementos corresponde con ligeras variaciones a la estructura perovskita.

6.2.2.2. Tradicional 1185°C con CaF₂

La morfología y microestructura de las muestras ha sido estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La proporción en la que se encuentran los elementos ha sido analizada mediante el microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplada al MEB. La figura 6.6., muestra las micrografías del pigmento sintetizado vía tradicional con mineralizador CaF₂ calcinado a 1185°C por radiación microondas a diferentes aumentos a partir del detector de electrones secundarios. Se observa la coexistencia de dos tipos de cristalizaciones (fases cristalinas con aristas y vértices redondeados y fases cristalinas con aristas de ángulos perpendiculares a los planos basales) ya observadas mediante el empleo del mineralizador CaF₂ en las dos vías de síntesis tradicional y coprecipitación calcinadas en horno convencional (detalladas en los capítulos 4 y 5), identificadas como fase perovskita con ligeras variaciones respecto a la composición estequiométrica. El tamaño de los cristales es similar al obtenido mediante este tipo de mineralizador en horno convencional a 1400°C/6h vía tradicional/coprecipitación y 1500°C/6h vía tradicional. Una diferencia destacable radica en la formación de cristales de ángulos y vértices de mayor perpendicular respecto a los planos cristalinos con la temperatura y vía de síntesis, aumentando el grado de cristalinidad con el aumento de temperatura mediante el método tradicional, de modo que en radiación por microondas a temperaturas alcanzadas de 1850°C se observa una menor presencia de esta formación cristalina, aumentando con la temperatura de síntesis estudiada en el capítulo 4 y más destacable a 1500°C/6h (figuras 4.23-4.25.). El tamaño de los cristales observados oscila entre valores ligeramente inferiores a 1µm hasta 2µm, junto a agregados cristalinos y agregados de morfología semi-cristalina con apariencia similar a núcleos de cristalización. Todo ello evidencia la formación de fases laterales ya observadas en difracción de rayos-x. Análisis de los difractogramas (figura 6.2.) revelan la formación de una fase mayoritaria de perovskita YAlO₃, junto a fases de granate Y₃Al₅O₁₂, estructura monoclinica Al₂Y₄O₉ y parte de Y₂O₃ sin reaccionar.

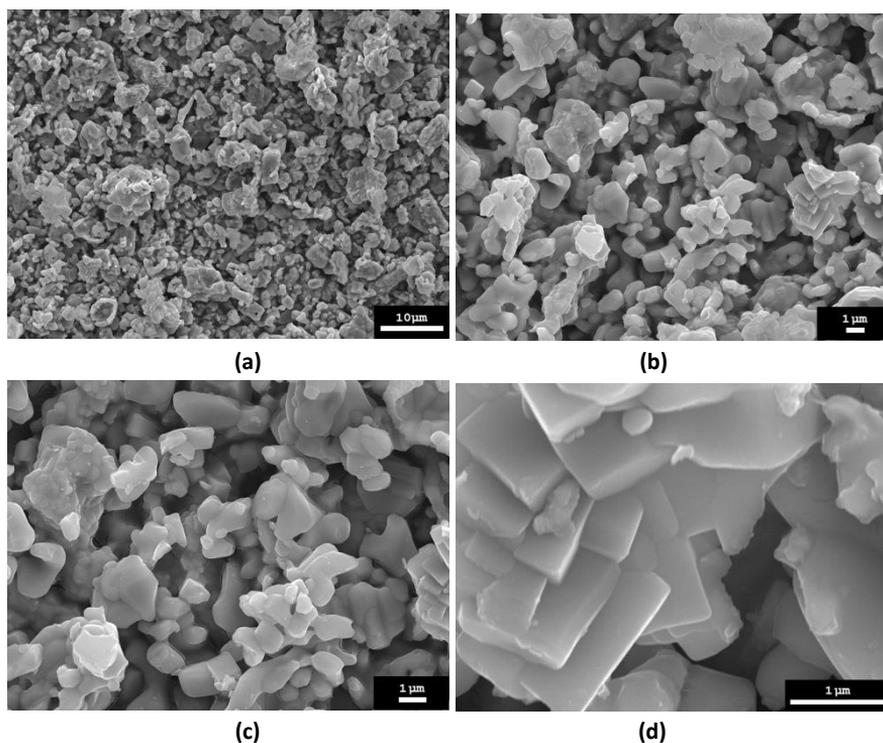


Figura 6.6. Micrografías del MEB de la muestra (calcinado en microondas $1185^{\circ}C$, Vía Tradicional con CaF_2) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. x1700 (a), x5000 (b), x7500 (c) y x27000 (d).

En la Figura 6.7., se muestran micrografías de MEB de dos zonas de la muestra obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados. En la micrografías se aprecian ligeras diferencias de contraste y luminosidad, evidenciando la identificación de formaciones cristalinas de diferente composición.

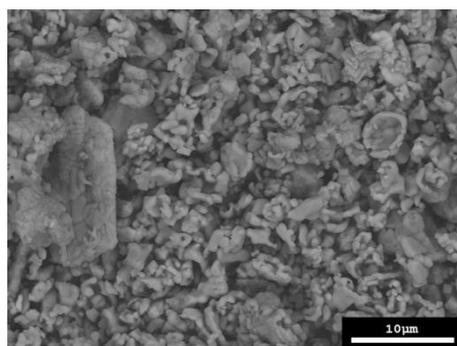


Figura 6.7. Micrografía del MEB de la muestra (calcinado en microondas $1185^{\circ}C$, Vía Tradicional con CaF_2), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.

La siguiente imagen (figura 6.8.) detalla el muestreo de tres zonas diferentes con morfología semi-cristalina (espectro 1) y cristalina (espectros 2 y 3), microanalizadas por EDX.

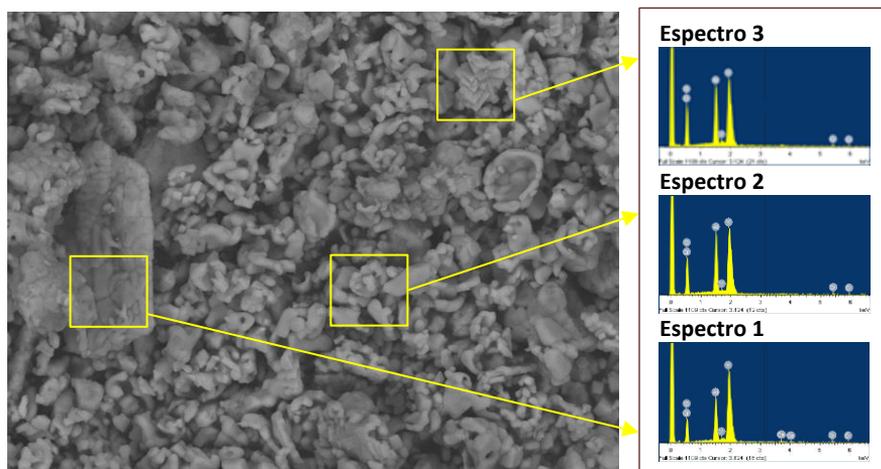


Figura 6.8. Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.

Tabla 6.4. Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.

Elemento	Espectro 1		Espectro 2		Espectro 3	
	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)
Al	10,67	14,91	14,16	18,43	14,16	18,51
Ca	0,64	0,60				
Cr	1,16	0,85	1,20	0,81	0,89	0,60
Y	57,20	24,25	52,59	20,76	52,64	20,89
O	30,33	59,39	32,05	59,99	32,31	59,99

Tras el análisis elemental mediante EDX, se identifican fases de perovskita ajustándose ligeramente a las relaciones estequiométricas, revelando composiciones ricas en ytrio respecto a la composición nominal de partida y variaciones de cromo, detalladas a continuación:

Espectro 1_ El porcentaje atómico y en peso identifica composicionalmente la estructura monoclinica **YAM** cuya composición

elemental de Y y Al presenta pocas variaciones respecto a la composición estequiométrica, y con una mayor cantidad de Cr.

Espectro 3 y 4_ Ambas zonas revelan formación de **perovskita** tras analizar el porcentaje atómico y en peso elemental, con un ligero aumento de Y y disminución de Al respecto a la composición estequiométrica (ya observado en todas las fases identificadas en los capítulos 4 y 5 como perovskita) y ligeras variaciones de Cr.

6.2.2.3. Tradicional 1185°C con mezcla de mineralizadores NaF_2 , Mg_2 y $LiCO_3$

La morfología y microestructura de las muestras ha sido estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La proporción en la que se encuentran los elementos ha sido analizada mediante el microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplada al MEB. La figura 6.9., muestra las micrografías del pigmento sintetizado vía tradicional con mezcla de mineralizadores NaF_2 , Mg_2 y $LiCO_3$ calcinado a 1185°C por radiación microondas a diferentes aumentos a partir del detector de electrones secundarios. La morfología de los cristales observados tras las micrografías (figura 6.9.) muestran cristales con vértices y aristas mayoritariamente redondeados con tamaños que oscilan entre aproximadamente 5 μm (por debajo de 10 μm) hasta 1 μm , superiores a los obtenidos con el mineralizador CaF_2 , ya observado en los capítulos 4 y 5 mediante el empleo de esta mezcla de mineralizadores en las dos vías de síntesis tradicional y coprecipitación calcinadas en horno convencional a 1400°C/6h, junto a agregados de cristales. Se observan cristalizaciones con planos definidos por aristas (de menor perpendicularidad que los obtenidos con CaF_2) de morfología similar a la ya observada en los pigmentos sintetizados mediante las dos vías de síntesis en horno convencional. Análisis de los difractogramas (figura 6.2.) revelan formación de fase mayoritaria de perovskita $YAlO_3$ junto a fases de granate $Y_3Al_5O_{12}$.

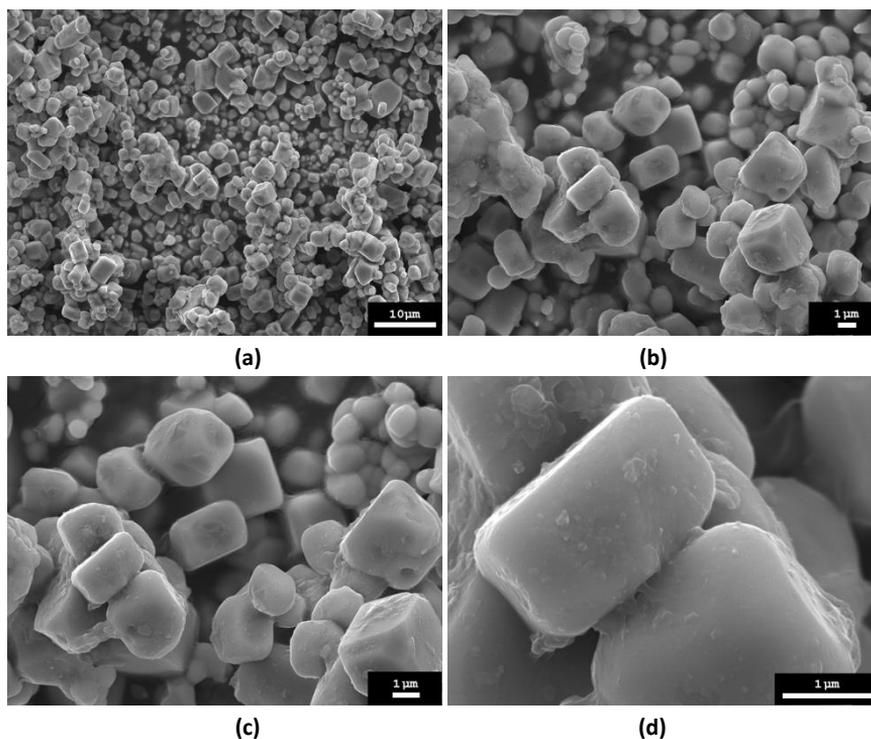


Figura 6.9. Micrografías del MEB de la muestra (calcinado en microondas 1185°C, Vía Tradicional con mezcla de mineralizadores) a distintos aumentos, obtenidas mediante el detector de electrones secundarios. x1700 (a), x5000 (b), x7500 (c) y x25000 (d).

En la Figura 6.10., se muestran micrografías de MEB de una zona de la muestra obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados. En la micrografía no se aprecian diferencias de contraste y luminosidad, evidenciando la obtención de cristales composicionalmente homogéneos.

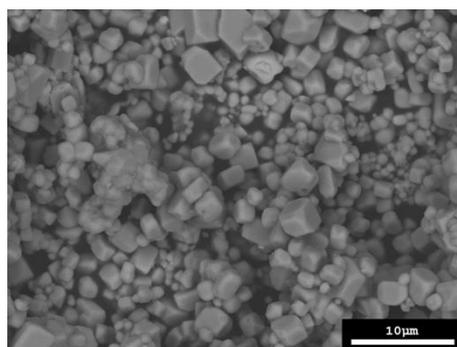


Figura 6.10. Micrografía del MEB de la muestra (calcinado en microondas 1185°C, Vía Tradicional con mezcla de mineralizadores), obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados.

La siguiente imagen (figura 6.11) detalla el muestreo de tres zonas con diferente morfología, microanalizadas por EDX.

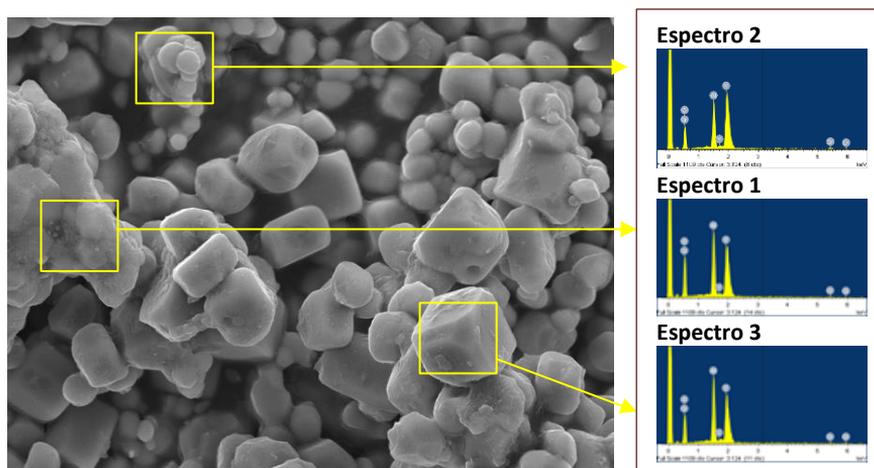


Figura 6.11. Análisis elemental mediante EDX acoplada al MEB de diferentes zonas de la muestra.

Tabla 6.5. Porcentaje en peso y atómico analizados tras la identificación mediante EDX.

Elemento	Espectro 1		Espectro 2		Espectro 3	
	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)	Peso (%)	At (%)
Al	19,15	22,15	18,46	21,63	12,86	17,32
Cr	0,75	0,45	0,63	0,38	1,39	0,98
Y	49,57	17,40	50,56	17,98	53,18	21,72
O	30,52	60,00	30,36	60,00	32,58	59,99

El análisis elemental mediante EDX revela zonas con dos variaciones composicionales diferentes. Se identifican cristales con fase granate ajustándose ligeramente a las relaciones estequiométricas, revelando composiciones ricas en ytrio y cromo respecto a la composición nominal del granate. A su vez, se identifican fases de perovskita ajustándose ligeramente a las relaciones estequiométricas, revelando composiciones ricas en ytrio respecto a la composición nominal de partida y variaciones de cromo, detalladas a continuación:

Espectro 1 y 2_ Ambas zonas revelan formación de **granate**, cuya composición elemental de Y y Al presenta pocas variaciones respecto a la composición estequiométrica, con un ligero aumento de Y y de Cr. A su vez, el porcentaje en peso de los elementos coincide con el característico para la estructura de granate, con una ligera mayor proporción de Cr.

Espectro 3_ Se identifica la formación de fase **perovskita** tras el análisis del porcentaje atómico y en peso elemental, con un ligero aumento de Y y disminución de Al respecto a la composición estequiométrica y un ligero aumento de Cr aunque próximo al estequiométrico.

6.2.3. Espectrofotometría Ultravioleta-visible

En los siguientes apartados (6.2.3.1. y 6.2.3.2.) se detallan los espectros de Ultravioleta-visible de los pigmentos sintetizados por radiación microondas a temperaturas alcanzadas de 1017°C conseguidas con una duración de tratamiento térmico de 15 minutos y los pigmentos sintetizados a temperaturas alcanzadas de 1185°C con una duración de tratamiento térmico de 30 minutos.

6.2.3.1. Temperatura 1017°C

* *Polvos calcinados*

Espectrofotometría de ultravioleta-visible de los pigmentos procesados en condiciones de vía tradicional sintetizados por radiación microondas a temperaturas de 1017°C muestran bandas anchas de absorción en longitudes de onda comprendidos entre 380nm y 550nm, correspondientes a Cr(III) en entorno octaédrico con transiciones electrónicas permitidas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ alrededor de 400nm y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ alrededor de 550nm, con señales idénticas a las calcinadas en horno eléctrico a 1400°C aunque de menor intensidad, evidenciando la necesidad de mayor temperatura de síntesis. Dicha banda de absorción presenta mayor intensidad con la mezcla de mineralizadores NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 , evidenciando la mayor formación de fase perovskita comparada con el CaF_2 . En la vía coprecipitación la

banda ancha es de baja intensidad, destacando una señal próxima a 380nm con transiciones prohibidas por espín ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ asociada a Cr(IV) en coordinación octaédrica. Esta señal de Cr(IV) aparece en el mismo intervalo con un pico destacado en los pigmentos sintetizados con los mineralizadores, originando una ligera continuidad a la banda ancha asociada al Cr(III). En el pigmento vía coprecipitación apenas se observa la aparición de Cr(III), destacando señales asociadas al Cr(IV) como son la mencionada a 380nm, junto a señales próximas a 450nm del mismo entorno octaédrico con transiciones electrónicas prohibidas por espín ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$ y una señal entre 600-700nm característica del Cr(IV) en entorno tetraédrico típica del granate y responsable de coloraciones marrones con transiciones electrónicas permitidas ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$.

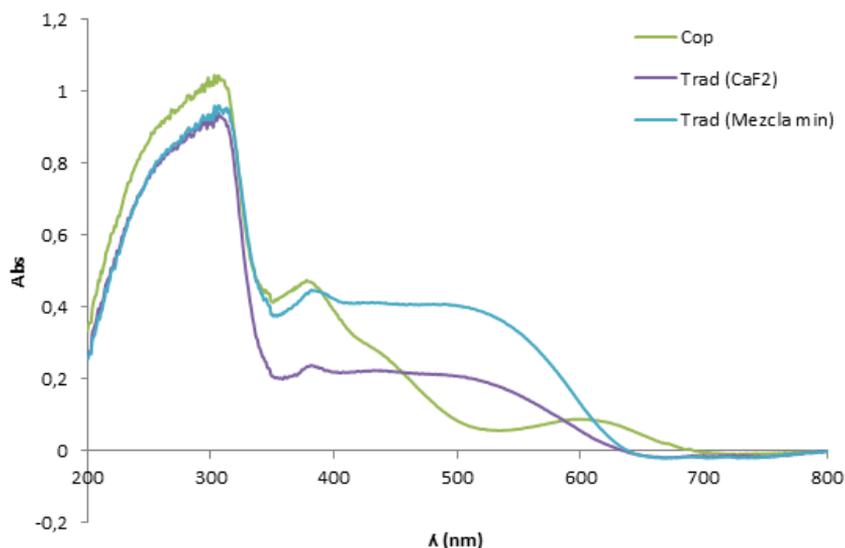


Figura 6.12. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmentos sintetizados en radiación por microondas a 1017°C por ruta cerámica con mineralizador CaF_2 , con mezcla de mineralizadores NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 y por vía coprecipitación sin mineralizadores. Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.

* **Plaquetas esmaltadas**

Tras el análisis de los Ultravioleta-visible de los vidriados, las bandas de absorción son muy bajas comparadas con las de los pigmentos en polvo. Destaca una alta presencia de Cr(IV) en todos los vidriados, por oxidación

del Cr(III) al interactuar con la matriz vítrea, desarrollando tonalidades fuera del rango asociado a la coloración roja. Las absorciones detectadas se corresponden a señales próximas a 380nm, asociadas a Cr(IV) en entorno octaédrico, y próximas a 480nm y entre 600-700nm asociadas al mismo cromo en entorno tetraédrico.

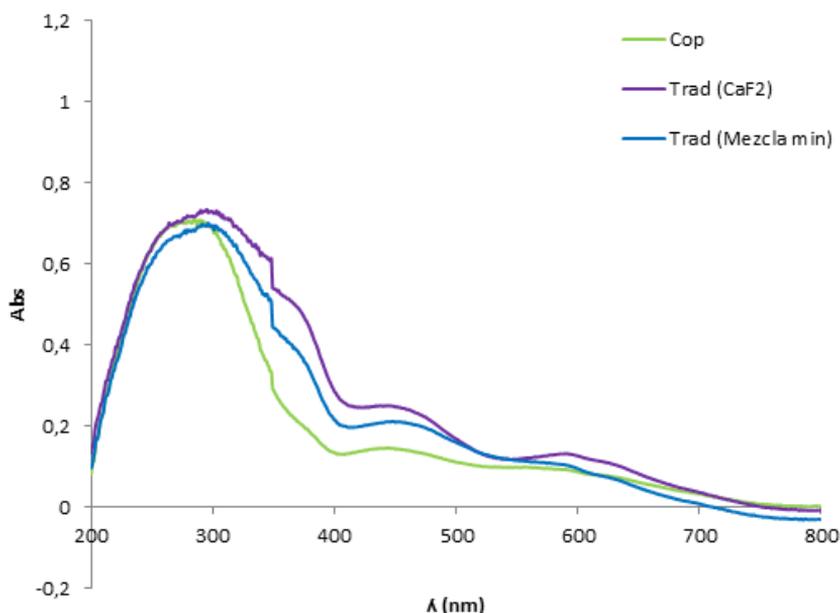


Figura 6.13. Espectrofotometría de UV-vis de los vidriados obtenidos con el pigmento sintetizado en radiación por microondas a 1017°C por ruta cerámica con mineralizador CaF_2 , con mezcla de mineralizadores NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 y por vía coprecipitación sin mineralizadores. Sistema $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$.

6.2.3.2. Temperatura 1185°C

* Polvos calcinados

Espectrofotometría de ultravioleta-visible de los pigmentos procesados en condiciones de vía tradicional sintetizados por radiación microondas a temperaturas de 1185°C evidencian la presencia de Cr(III) en entorno octaédrico con bandas anchas de absorción en longitudes de onda comprendidos entre 400nm y 550nm con transiciones electrónicas ${}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$ y ${}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$ respectivamente. Dichas banda son

idénticas a las obtenidas a 1017°C pero de mayor intensidad, identificándose la fase cristalina de perovskita tras difracción de rayos X (figura 6.2.) con mayor intensidad de señal con la mezcla de mineralizadores NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 . Se identifica a su vez, Cr(III) en entorno octaédrico en el pigmento sintetizado con CaF_2 a señales próximas a 700nm asociadas a transiciones prohibidas por espín ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E_g({}^2G)$, señal identificada en todas las síntesis desarrolladas en la presente tesis mediante el empleo de este mineralizador.

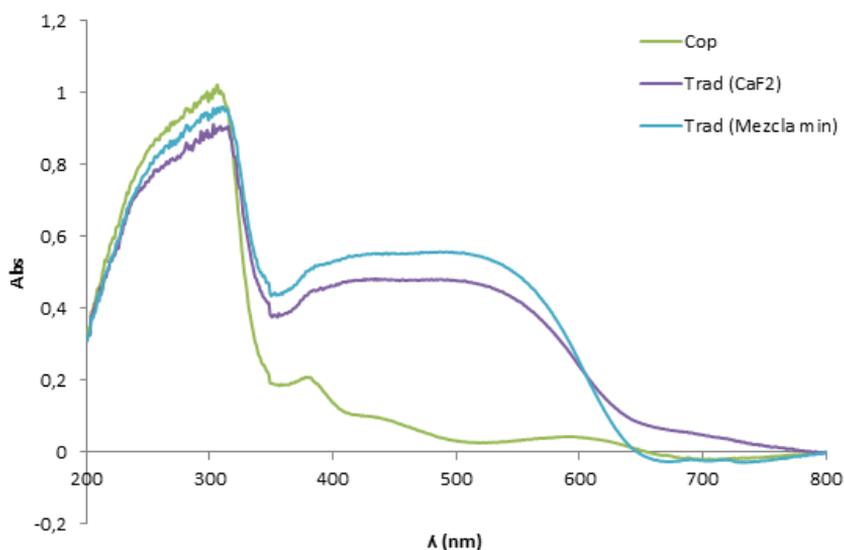


Figura 6.14. Espectrofotometría de UV-vis. Pigmentos sintetizados en radiación por microondas a 1017°C por ruta cerámica con mineralizador CaF_2 , con mezcla de mineralizadores NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 y por vía coprecipitación sin mineralizadores. Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$.

* **Plaquetas esmaltadas**

Tras la aplicación sobre plaquetas esmaltadas, aparecen bandas de absorción de baja intensidad, desarrollando coloraciones tenues como las observadas a 1017°C . Con el empleo de mineralizadores (CaF_2 y mezcla NaF , MgF_2 , Li_2CO_3) se forma fase perovskita, sin embargo, la baja coloración podría explicarse por un menor grado de cristalinidad

alcanzado dado la elevada velocidad de síntesis (con periodos totales de 30 minutos) comparado con los dilatados periodos de permanencia a máxima temperatura mediante tratamientos térmicos convencionales que favorecen la etapa de nucleación y crecimiento cristalino, originando una oxidación de Cr(III) a Cr(IV) en el vidriado. Las absorciones detectadas se corresponden a señales próximas a 380nm, asociadas a Cr(IV) en entorno octaédrico, y próximas a 480nm y entre 600-700nm asociadas al mismo cromo en entorno tetraédrico. Se observa a su vez una señal próxima a 550nm asociada a Cr(III) en entorno octaédrico con la mezcla de mineralizadores, que presenta una mayor formación de fase perovskita identificada por difracción de rayos X, dando continuidad a las señales adyacentes de Cr(IV) en forma de banda. Esta misma señal se observa en el pigmento vía coprecipitación, con señales de menor intensidad.

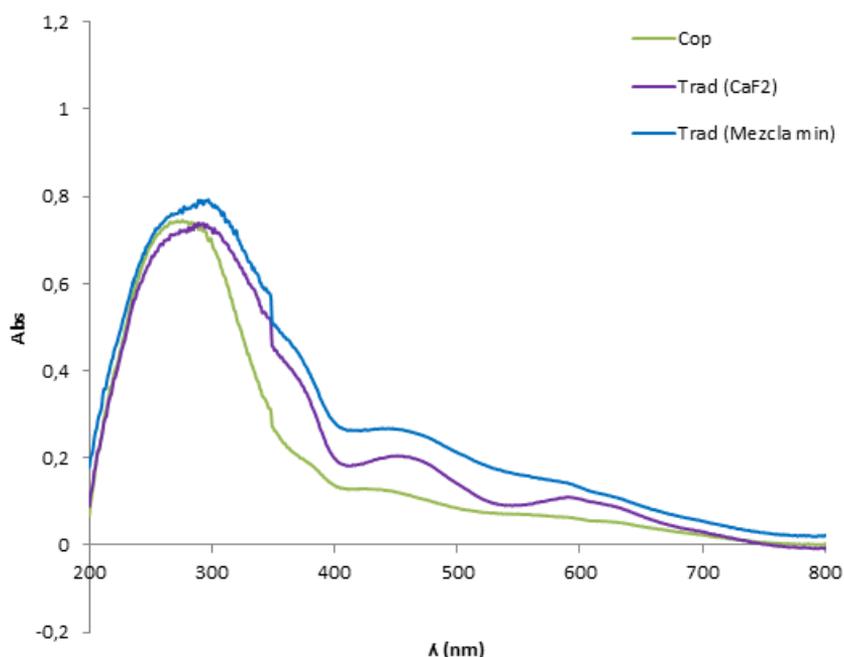


Figura 6.15. Espectrofotometría de UV-vis de los vidriados obtenidos con el pigmento sintetizado en radiación por microondas a 1185°C por ruta cerámica con mineralizador CaF_2 , con mezcla de mineralizadores NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 y por vía coprecipitación sin mineralizadores. Sistema $\text{Y}_{0,98}\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_3$.

6.2.4. Determinación de coordenadas cromáticas (Cie L*a*b*)

* *Polvos calcinados*

La tabla 6.6. y figuras 6.16.-6.17., muestran los resultados colorimétricos de los pigmentos obtenidos a temperaturas de 1017°C y 1185°C, desarrollando tonalidades verdosas en el coprecipitado y rojizas en los pigmentos tratados vía tradicional con el uso de ambos tipos de mineralizadores.

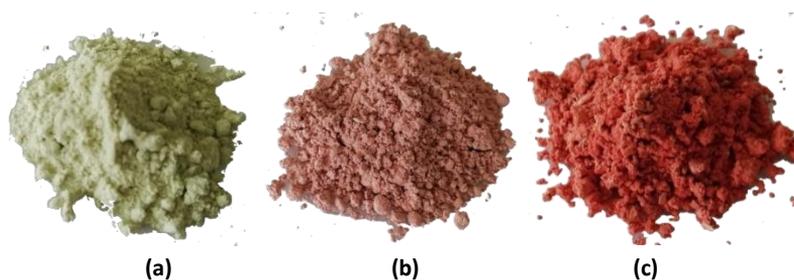


Figura 6.16. Aspecto de los pigmentos sintetizados en el Sistema $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ en radiación microondas a 1017°C por la ruta cerámica con un 5% en peso de CaF_2 (a), con un 6% en peso de una mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 (b) y por la vía coprecipitación sin mineralizadores (c).



Figura 6.17. Aspecto de los pigmentos sintetizados en el Sistema $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ en radiación microondas a 1185°C por la ruta cerámica con un 5% en peso de CaF_2 (a), con un 6% en peso de una mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 (b) y por la vía coprecipitación sin mineralizadores (c).

Tabla 6.6. Evolución de las coordenadas cromáticas de los pigmentos sintetizados en el Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ en radiación microondas por la ruta cerámica con un 5% en peso de CaF_2 , con un 6% en peso de una mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 y por la vía coprecipitación sin mineralizadores, con la temperatura.

Síntesis	Mineralizador	T (°C)	Color	L* (D ₆₅)	a* (D ₆₅)	b* (D ₆₅)
Cop	-	1017	Verde	97,73	-6,95	12,51
		1185	claro	93,76	-1,41	-1,41
Trad	CaF_2	1017	Tonalidades del rojo	89,01	7,11	6,01
		1185		76,03	13,34	9,70
	NaF, MgF_2 , Li_2CO_3	1017		85,53	18,45	14,54
		1185		76,45	18,65	11,29

* Plaquetas esmaltadas

La tabla 6.7. y figuras 6.18.-6.19., muestran los resultados colorimétricos de plaquetas esmaltadas con los pigmentos obtenidos a temperatura de 1017°C y 1185°C, desarrollando tonalidades de baja intensidad de coloración verde.

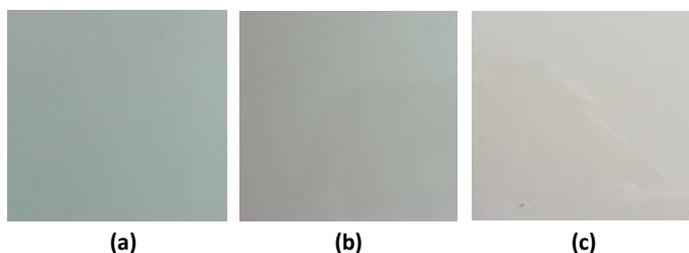


Figura 6.18. Aspecto de los vidriados obtenidos con un 4% en peso de pigmentos sintetizados en el Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ en radiación microondas a 1017°C por la ruta cerámica con un 5% en peso de CaF_2 (a), con un 6% en peso de una mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 (b) y por la vía coprecipitación sin mineralizadores (c).

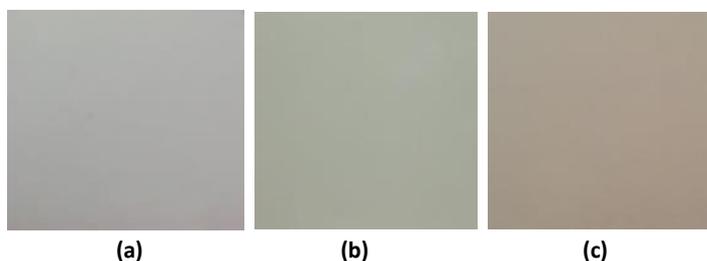


Figura 6.19. Aspecto de los vidriados obtenidos con un 4% en peso de pigmentos sintetizados en el Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ en radiación microondas a 1185°C por la ruta cerámica con un 5% en peso de CaF_2 (a), con un 6% en peso de una mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 (b) y por la vía coprecipitación sin mineralizadores (c).

Tabla 6.7. Evolución de las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos en el Sistema $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$ en radiación microondas por la ruta cerámica con un 5% en peso de CaF_2 , con un 6% en peso de una mezcla de NaF , MgF_2 , Li_2CO_3 y por la vía coprecipitación sin mineralizadores, con la temperatura.

Síntesis	Mineralizador	T (°C)	Color	L* (D ₆₅)	a* (D ₆₅)	b* (D ₆₅)
Cop	-	1017	Tonalidades del verde claro	79,07	-0,12	6,25
		1185		78,96	0,03	7,13
Trad	CaF_2	1017	Tonalidades del verde claro	76,39	-1,99	10,69
		1185		75,85	-1,96	13,00
	NaF , MgF_2 , Li_2CO_3	1017	Tonalidades del verde-beige claro	73,31	1,47	11,42
		1185		71,97	2,83	13,05

CAPÍTULO 7

Conclusiones

7. CONCLUSIONES

Las conclusiones se han dividido en los siguientes subapartados:

*** Estudio estequiométrico**

Se han estudiado pigmentos cerámicos de coloración roja dentro del sistema $YAlO_3$ dopados con cromo, calcinados a $1500^\circ/6h$ con CaF_2 como mineralizador. Tras estudiar diversas estequiometrías, se observan tonalidades del rojo en aquellos sistemas tales como $Y_{1-x}AlCr_xO_3$, $YAl_{1-x}Cr_xO_3$, $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$, con adiciones de cromo comprendidas entre 0,03-0,05. Dopajes de cromo inferiores dan lugar a coloraciones rosas y dopajes superiores ofrecen tonalidades que viran hacia el marrón. Difracción de rayos X en los sistemas $Y_{1-x}AlCr_xO_3$ y $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ evidencian una formación mayoritaria de estructura perovskita (YAP) $YAlO_3$, responsable de la coloración roja hasta un máximo de $x=0,03$ junto a una fase secundaria de granate (YAG) $Y_3Al_5O_{12}$ mayormente identificada en $Y_{1-x}AlCr_xO_3$ y una fase lateral de estructura monoclinica en $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ y a bajos contenidos de cromo en $Y_{1-x}AlCr_xO_3$. Ampliación de los picos asociados a los patrones de difracción en rayos X evidencian una incorporación de Cr(III) en la posición del Y(III) en el sistema $Y_{1-x}AlCr_xO_3$, en posición de Al(III) en el sistema $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ y en posición de Y(III) en el sistema $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ en adiciones de cromo que originan mayor fase perovskita.

En espectroscopía de Ultravioleta-visible se detecta la presencia de Cr(III) en coordinación octaédrica en todas las estequiometrías a aproximadamente a 400nm y 550nm correspondientes a las transiciones electrónicas permitidas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ respectivamente, y a aproximadamente 700nm con transiciones

prohibidas por espín ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E_g({}^2G)$ de mayor intensidad a menores adiciones de cromo e identificadas en difracción de rayos X con mayor presencia de perovskita. Señales asociadas al Cr(IV) en la estructura de granate se superponen a las señales del Cr(III), sin embargo se observa la aparición de Cr(IV) en coordinación tetraédrica asociada al granate a transiciones electrónicas ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$. A su vez, son detectadas señales de Cr(IV) en entorno octaédrico a 380nm y 530nm con transiciones permitidas ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ y ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ respectivamente.

Se ha calculado el factor de tolerancia t en todas las estequiometrías estudiadas para confirmar la estabilidad de la estructura, desarrollando estructuras distorsionadas a la ortorrómbica dentro del grupo espacial Pnma.

De entre todas las estequiometrías estudiadas, se ha seleccionado $Y_{0,98}Al_{0,98}Cr_{0,04}O_3$, al presentar un óptimo desarrollo cromático con valores relativamente altos de la coordenada roja ($a^* = 29,48$) y bajos valores de luminosidad ($L^* = 45,53$). A partir de esta estequiometría se realizan estudios analizando la vía de síntesis, influencia del mineralizador, condiciones de calcinación y tratamiento térmico.

*** Vía de síntesis tradicional. Influencia del tipo de mineralizador y condiciones de calcinación.**

Para favorecer las reacciones sólido-sólido y disminuir temperaturas de calcinación, es necesaria la adición de mineralizadores, siendo los mineralizadores estudiados el CaF_2 , una mezcla de NaF, MgF_2 y Li_2CO_3 y mineralizadores amónicos NH_4NO_3 y NH_4Cl y a temperaturas de síntesis desde 1200°C a 1500°C.

Difracción de rayos X evidencia la formación de una fase cristalina perovskita $YAlO_3$ que aumenta en intensidad con la temperatura y una fase lateral de granate $Y_3Al_5O_{12}$ que disminuye con la misma mediante el empleo del mineralizador CaF_2 , y la mezcla de NaF, MgF_2 y Li_2CO_3 . Al aumentar la temperatura de calcinación, la fase de perovskita aumenta

mientras que la de granate disminuye progresivamente. Las diferencias radican en un ligero aumento de fase granate con la mezcla de mineralizadores. Sin embargo, mediante el empleo de mineralizadores amónicos, la fase predominante es el granate, junto a bajas señales de perovskita y junto a fases de estructura monoclinica con el NH_4NO_3 . Las temperaturas de síntesis y periodos de permanencia a máxima temperatura son decisivos en la formación de las fases cristalinas formadas. Así pues, con la mezcla de mineralizadores a una temperatura dada, se observa mayor formación de granate a menores tiempos de retención. Ampliación de los picos asociados a los patrones de difracción indican una incorporación de Cr(III) en sustitución de Al(III) en la mezcla de mineralizadores a bajas temperaturas y tiempos de retención, mientras que al aumentar los tiempos y temperatura, el Cr(III) sustituye mayormente al Y(III). Con el mineralizador CaF_2 a la temperatura más alta estudiada el Cr(III) se incorpora en posiciones del Y(III).

Los mejores resultados cromáticos se han obtenido con el CaF_2 a temperaturas de síntesis a $1500^\circ C/6h$, sin embargo desarrolla coloración rosa a menores temperaturas. Mediante la mezcla de mineralizadores se han obtenidos óptimos desarrollos cromáticos a temperaturas desde $1200^\circ C$, indicando el grado fundente-mineralizador de la mezcla. Con el uso de los mineralizadores amónicos, los resultados cromáticos son verdes.

Espectrofotometría Ultravioleta-visible muestra bandas de absorción con señales asociadas a Cr(III) en la estructura perovskita a 400nm y 550nm correspondientes a las transiciones electrónicas permitidas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ respectivamente. Con el empleo de la mezcla de mineralizadores aparecen dos señales muy débiles a 690nm y 730nm aproximadamente, correspondientes a las transiciones electrónicas prohibidas por espín ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E_g({}^2G)$ respectivamente típicas del Cr(III), cuyas señales se intensifican y solapan creando una banda más ancha y pronunciada con el empleo de CaF_2 , evidenciando la mayor fase formada de perovskita en relación al granate identificado en rayos X en el pigmento. Se observan señales Cr(IV) en coordinación tetraédrica asociada al granate así como Cr(IV) en

entorno octaédrico. Mediante el uso de mineralizadores amónicos, las señales detectadas son mayoritariamente de Cr(IV).

Espectroscopía Raman identifica modos asociados a perovskita en mayor medida junto a modos de granate mediante el empleo de CaF_2 y la mezcla de mineralizadores. A bajos desplazamientos Raman, los modos asociados al catión central Y(III) aparecen a menores señales de las esperadas, originadas por la introducción de un catión voluminoso de radio mayor, pudiéndose explicar por la introducción de Ca(II) y Mg(II) procedentes del mineralizador, y obligando a su vez a oxidar el Cr(III) a Cr(IV) para ocupar las posiciones octaédricas. Este hecho es más acusado con el CaF_2 y podría explicar los desarrollos cromáticos de coloración roja por intensificación del campo cristalino.

Micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) muestran tamaños de partícula desde inferiores a $1\mu\text{m}$ hasta $2\text{-}3\mu\text{m}$ con CaF_2 y con tamaños hasta $10\mu\text{m}$ con la mezcla de mineralizadores, con formaciones cristalinas de morfología cúbica que puede ser indicativo de la presencia de perovskita con estructura cúbica distorsionada a ortorrómbica junto a la fase granate.

*** *Vía de síntesis coprecipitación. Influencia del tipo de mineralizador y condiciones de calcinación.***

Se ha estudiado vía coprecipitación el empleo de CaF_2 , la mezcla de mineralizadores NaF, MgF_2 y Li_2CO_3 y en ausencia de mineralizador.

Comparado con la vía de síntesis tradicional, difracción de rayos X evidencia señales de fase perovskita YAlO_3 de menor intensidad y un incremento de fases secundarias de granate $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. El proceso de formación de la estructura perovskita se ve favorecido en la síntesis mediante el uso de mineralizadores, mostrando señales de mayor intensidad, ligeramente más acusados con el CaF_2 pero presentando este último fases laterales de la estructura monoclinica $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ y una fase de CaYAl_3O_7 . La presencia de $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ también se observa en la síntesis sin mineralizadores, mientras que con la mezcla de mineralizadores sólo se forma una fase secundaria de granate $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ muy presente a bajas

temperaturas de calcinado y a bajos periodos de retención. Ampliación de los picos asociados a los patrones de difracción indican una incorporación de Cr(III) en sustitución de Al(III) en el granate formado en ausencia de mineralizadores y en sustitución de Y(III) en la estructura monoclinica. Con el empleo de CaF_2 , sustituye en mayor medida al Y(III) en el granate y al Al(III) en la estructura monoclinica. Sin embargo, con la mezcla de mineralizadores, contrariamente a lo visto vía tradicional, a bajas temperaturas y periodos de retención el Cr(III) sustituye tanto a la perovskita como al granate al Y(III), mientras que a mayores tiempos y temperatura es en el Al(III).

Los mejores resultados cromáticos se han obtenido con la mezcla de mineralizadores, desarrollando coloración roja desde temperaturas de 1300°C, mientras que con el CaF_2 únicamente desarrolla un color rojizo a 1400°C y en ausencia de mineralizador origina coloraciones muy tenues. Sin embargo, comparado con la vía tradicional, las coloraciones son menos intensas, posiblemente asociado a la mayor presencia de granate.

Espectroscopía de ultravioleta visible muestra bandas similares a las obtenidas vía tradicional con ambos tipos de mineralizadores, originándose una banda ancha comprendida entre 400nm y 500nm correspondientes a Cr(III) en entorno octaédrico asociado a la perovskita con transiciones electrónicas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ de mayor intensidad con la mezcla de mineralizadores. La aparición de Cr(III) también es observada con el CaF_2 a señales próximas a 700nm con transiciones ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E_g({}^2G)$, ya observadas vía tradicional y típicas con el empleo de CaF_2 . Con la mezcla de mineralizadores aparecen dos ligeros picos a 690nm y 730nm también observados vía tradicional, y no detectadas en ausencia de mineralizadores. En ausencia de mineralizador la intensidad de las bandas es menor, originando tonalidades de baja intensidad. Se observan señales Cr(IV) en coordinación tetraédrica asociada al granate a 480nm así como Cr(IV) en entorno octaédrico a 380nm y 520nm.

Espectroscopía Raman identifica modos asociados a perovskita en mayor medida junto a modos de granate mediante el empleo de la mezcla de mineralizadores. Destaca un aumento de intensidad de

señales con el empleo de la mezcla de mineralizadores, mientras que con el CaF_2 aparece diversidad de señales asociadas a diferentes fases cristalinas identificadas por radiación de rayos X, como los modos detectados de la estructura monoclinica $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$. A bajos desplazamientos Raman, los modos asociados al catión central Y(III) son similares a los ya observados vía tradicional, típicos de sustituciones por cationes voluminosos, y corroborado por la formación de una estructura CaYAl_3O_7 detectada con el CaF_2 .

Micrografías del MEB muestran tamaños inferiores a $1\mu\text{m}$ en ausencia de mineralizador, con morfología de apariencia vítrea. Sin embargo, al introducir mineralizadores destacan formaciones cristalinas altamente definidas, con tamaños comprendidos entre inferiores a $1\mu\text{m}$ hasta $3\mu\text{m}$ en síntesis con CaF_2 y con tamaños más grandes hasta cercanos a $10\mu\text{m}$ con la mezcla de mineralizadores, ya visto vía tradicional que favorece un mayor índice de refracción proporcionando tonalidades más intensas, corroborando los desarrollos colorimétricos incluso a menores temperaturas.

*** Síntesis asistida por microondas.**

Un método alternativo al tratamiento térmico convencional de calcinado consiste en radiación por microondas, alcanzando temperaturas de síntesis a altas velocidades. Se ha estudiado la síntesis a partir de coprecipitados obtenidos vía coprecipitación en ausencia de mineralizador y a partir de procesado de los reactivos según la vía tradicional mediante CaF_2 y mezcla de mineralizadores NaF , MgF_2 y Li_2CO_3 , alcanzando temperaturas de 1017°C en 15 minutos y 1185°C en 30 minutos.

Difracción de rayos X de la síntesis vía coprecipitación, muestra fases mayoritarias de granate, aumentando en intensidad con la temperatura, junto a fases laterales de la estructura monoclinica $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ (YAM) y bajas señales de perovskita que aumentan ligeramente a 1185°C . Mediante el procesado vía tradicional con CaF_2 a bajas temperaturas de 1017°C se detecta perovskita YAlO_3 (YAP) de baja intensidad junto a fases laterales de granate $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) y estructura monoclinica $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ (YAM) y una

alta presencia de Y_2O_3 sin reaccionar. A $1185^\circ C$ las señales de Y_2O_3 disminuyen evolucionando a formación de fase perovskita que aumenta considerablemente (del orden al observado en tratamiento térmico convencional), aumentando ligeramente la fase granate. Con la mezcla de mineralizadores, la fase predominante detectada es la perovskita (del orden al observado en tratamiento térmico convencional) incluso a bajas temperaturas de $1017^\circ C$ que aumenta en intensidad con la temperatura, junto a fases laterales de granate.

Los polvos de pigmento obtenidos presentan una coloración rojiza en las síntesis procesadas vía tradicional con ambos tipos de mineralizadores, dada la presencia de fase perovskita detectada. Sin embargo, el desarrollo cromático en el vidriado no ha originado coloración roja, debido posiblemente a la necesidad de periodos de retención a máxima temperatura como los aplicados por tratamientos térmicos convencionales, que favorezcan un mayor grado de cristalinidad.

Espectrofotometría de ultravioleta-visible de los pigmentos procesados en condiciones de vía tradicional muestran bandas de absorción entre 400nm y 550nm con transiciones electrónicas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ asociadas a Cr(III) en entorno octaédrico en la perovskita, que aumentan en intensidad con la temperatura y en mayor medida con la mezcla de mineralizadores. Con el CaF_2 de nuevo vuelven a aparecer señales 700nm asociadas a transiciones prohibidas por espín ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E_g({}^2G)$ relacionadas con el Cr(III) identificativo de este tipo de mineralizador. Señales asociadas al Cr(IV) tetraédrico en la estructura de granate se superponen a las señales del Cr(III) a transiciones electrónicas ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$. A su vez, son detectadas señales de Cr(IV) en entorno octaédrico a 380nm y 530nm con transiciones permitidas ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ y ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ respectivamente. En la vía coprecipitación destaca una alta presencia de Cr(IV), apareciendo una señal entre 600-700nm característica del Cr(IV) en entorno tetraédrico responsable de coloraciones marrones con transiciones electrónicas permitidas ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$.

Micrografías del MEB muestran tamaños inferiores a $1\mu m$ vía coprecipitación en ausencia de mineralizador, con morfología de

aparición vítrea, similar al observado en tratamiento térmico convencional. A partir de los procesados vía tradicional con mineralizadores las formaciones cristalinas son similares a las ofrecidas con tratamiento térmico convencional, con tamaños comprendidos entre inferiores a $1\mu\text{m}$ hasta $2\mu\text{m}$ con CaF_2 y con tamaños hasta $5\mu\text{m}$ con la mezcla de mineralizadores (en este último presentando un menor tamaño de cristal que en síntesis anteriores). EDX acoplado al MEB identifica zonas de la muestra vía coprecipitación de fases perovskita ajustándose ligeramente a la relación estequiométrica e indicando formación de fases laterales. Hay que destacar que en todas las síntesis desarrolladas a lo largo de la tesis, se ha identificado mayoritariamente perovskita, pero su ajuste no coincide exactamente con el estequiométrico, indicando la diversidad de fases formadas. Sin embargo, con el empleo de CaF_2 , en este caso se ha identificado fase perovskita así como zonas de la muestra con estructura monoclinica YAM. Con el empleo de la mezcla de mineralizadores, se ha detectado perovskita, pero también zonas de la muestra formadas por granate YAG.

*** Conclusiones generales.**

Los resultados tras la vía tradicional resultan mejor que tras la vía coprecipitación, debido a que al disminuir el tamaño de partícula, aumenta la reactividad de las reacciones sólido-sólido, favoreciendo las fases termodinámicamente más estables de granate, pero indeseables.

En la microscopía electrónica (MEB), las partículas de pigmento por coprecipitación aparecen muy sinterizadas, con lo que a la temperatura de calcinación, pierden intensidad de color tras la aplicación y cocción del esmalte. Mediante vía tradicional se obtienen tamaños de cristal entre $1\mu\text{m}$ y $2-3\mu\text{m}$ con el empleo de CaF_2 y tamaños hasta $10\mu\text{m}$ con la mezcla de mineralizadores.

A medida que aumenta la temperatura de calcinación el pigmento aparece más compacto, lo que indica el aumento de cristalinidad del mismo y su pureza. Difracción de rayos X evidencia la formación mayoritaria de perovskita con la temperatura, junto a fases laterales de

granate. Al comparar los resultados colorimétricos, se observa un aumento de intensidad de color rojo con la temperatura y el periodo de permanencia a máxima temperatura.

Es necesaria la adición de mineralizadores a fin de disminuir las temperaturas máximas de calcinado y favorecer la formación de perovskita. La mezcla de mineralizadores NaF, MgF_2 , Li_2CO_3 , resulta más efectiva disminuyendo las temperaturas de síntesis. El mejor desarrollo de color es el ofrecido con CaF_2 por método tradicional a $1500^\circ C/6h$, sin embargo se obtienen coloraciones satisfactorias con la mezcla de mineralizadores desde $1200^\circ C$, no observado con el CaF_2 .

Vía coprecipitación con la mezcla de mineralizadores, el desarrollo cromático es mayor que con el CaF_2 , incluso a menores temperaturas. Difracción de rayos X evidencia una fase de perovskita junto a fases laterales de granate, ya vista vía tradicional. Espectroscopía de ultravioleta visible muestra bandas intensas asociadas al Cr(III) en la perovskita. Desplazamientos 2° theta de los patrones de difracción indica la sustitución de Cr(III) en posición del Al(III) intensificando el campo cristalino en esta vía de síntesis. A bajas temperaturas de síntesis como las alcanzadas por radiación microondas y cinéticamente elevadas, se observa únicamente la aparición de fases de perovskita y granate, siendo estas fases típicas presentes para este tipo de mineralizadores.

Mediante el empleo de CaF_2 en tratamientos térmicos convencionales se evidencia la formación de perovskita junto a fases laterales de granate, sin embargo en vías de síntesis como la coprecipitación se han asignado señales a su vez correspondientes a fases $Al_2Y_4O_9$ como la observada mediante radiación microondas. Este hecho indica que altas reacciones de síntesis sólido-sólido, así como reacciones cinéticamente elevadas con este tipo de mineralizador, favorece la formación de fase perovskita junto a fases laterales como las mencionadas. A su vez, comparando este tipo de mineralizador con la mezcla formada por NaF, MgF_2 y Li_2CO_3 , ejerce su función fundente-mineralizador a temperaturas más elevadas, motivo por el cual en la síntesis por radiación microondas a temperaturas alcanzadas de $1017^\circ C$ se observa Y_2O_3 todavía sin reaccionar. Espectrofotometría Raman evidencia la incorporación de cationes

voluminosos en sustitución del Y(III) como podría ser el catión Ca(II) procedente del mineralizador y obligando al cromo a oxidarse a Cr(IV) en posición octaédrica. Este hecho mejora la intensificación del campo cristalino sobre el cromo, justificando las coloraciones rojas observadas. A su vez, difracción de rayos X del coprecipitado identifica la formación estructuras cálcicas como CaYAl_3O_7 .

CAPÍTULO 8

Bibliografía

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Inorganic Pigments*, Second, Completely Revised Edition **1997**, ISBN 3-527-28836-8.
- [2] James G. Speight. *Química Inorgánica Ambiental para Ingenieros*, **2017**, CD & W inc., Laramie, Wyoming, Estados Unidos.
- [3] Tcheichvili, L. *El ión Cr(III) en una red cristalina de tipo perovskita*. Parte I. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **1970**, Vol 9,6, 673-696.
- [4] Tcheichvili, L; Weyl, W.A. *Síntesis de pigmentos cerámicos a la luz de la moderna cristalquímica de alta temperatura*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **1965**, Vol 4,5, 461-493.
- [5] Monrós, G.; Badenes, J.A; García, A.; Tena, M.A. *El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*. Publicaciones de la Universitat Jaume I **2003**.
- [6] Carda, J.B.; Monrós, G.; Tena, M.A.; Escribano, P.; Cantavella, V.; Alarcón, J. *Enfoques actuales en la búsqueda de pigmentos cerámicos*. Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos. Faenza Editrice Iberica, S.L., Castellón, **1992**.
- [7] Monrós, G.; Carda, J.; Tena, M.A.; Escribano, P.; Alarcón, J. *Nuevos procesos en la fabricación de pigmentos cerámicos*. Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos. Faenza Editrice Iberica, S.L., Castellón, **1992**.
- [8] L. Tchechrii, W.A. Weeyl, *Bol Soc Esp Ceram*. **1965**, 4, 447.
- [9] Escribano, P.; Carda, J.B.; Cordoncillo, E. *Esmaltes y pigmentos cerámicos*, Colección enciclopedia cerámica, Tomo 1. Faenza Editrice

- Iberica, S.L. Castellón, **2001**.
- [10] *The Color Index™* colour-index.com publicado en línea por la Sociedad de Tintoreros y Coloristas y la Asociación Estadounidense de Químicos y Coloristas Textiles.
- [11] Álvarez Castelló, R. Bases físicas de la luz. *Procedimientos Endoscópicos en Gastroenterología*. 2ª Edición. Editorial Médica Panamericana. **2009**, p. 3-11.
- [12] Serrano Pérez, J.J. *Todo es según el color del cristal con que se mira*. An. Quím., **2019**, Vol 115, 5, 414-420.
- [13] Molina Jiménez, F. Ondas. *El Mundo de la Física*. Universidad Central del Ecuador, **2019**. Link <https://lilumerena.jimdofree.com/2019/10/10/ondas/>
- [14] Gutiérrez Ríos, E. *Química inorgánica*. Editorial Reverté,S.A. 1ªedición, **1978**, 2ªedición revisada, 1994.
- [15] Cotton, F.A.;Wilkinson, G. *Química Inorgánica Avanzada, 4th ed.*; Limusa: Balderas, México, **1993**; pp. 47–69.
- [16] Ribas Gispert, J. *Química de Coordinación*; Ediciones Omega, S.A.
- [17] Alonso, M.; Fin, E.J. Física. *Fundamentos cuánticos y estadísticos*. Volumen II, **1968**, Fondo Educativo Interamericano, S.A.
- [18] Glasser, F.P. *Vidriados y Pigmentos. Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos*. Faenza Editrice Iberica, S.L., Castellón, **1992**.
- [19] Olazcuaga, Dr.-R. *Pigmentos rojos con elementos de transición o tierras raras para cerámica de alta temperatura. Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos*. Faenza Editrice Iberica, S.L., Castellón, **1992**.
- [20] 19.3. *Propiedades ópticas y magnéticas de los compuestos de coordinación*. Química General (OPENSTAX). Link <https://commons.libretexts.org/book/espanol-1791?adoptionreport=show>
- [21] Cantavella,M. *Desarrollo de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos. Apuntes*, **2010**, Castellón: IES El Caminás
- [22] Fernández Navarro, J.M. *El vidrio. Textos Universitarios. Tercera Edición*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Madrid, **2003**.
- [23] Camacho, H.; García, A.; Fuentes, L. *Estudio de los factores que gobiernan la coloración de los esmaltes cerámicos*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **2005**, Vol 44, 1, 13-20.
- [24] Scabbiolo, R.P. *Pigmentos para esmaltes cerámicos*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. Vol 18 ,5, 319-321.

- [25] Ohno, Y. *CIE fundamentals for color measurements*, Digital Printing Technologies; IS&T's NIP16, International Conference, **2000**, Vancouver.
- [26] Climent, V.; Pérez Carpinell, J. *Introducción a la colorimetría. Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos*. Faenza Editrice Iberica, S.L., Castellón, **1992**.
- [27] Christiani J.J.; Devecchi J.R. *Color: Consideración en odontología e instrumentos para el registro*. Volumen V. Número 2. Mayo - Agosto **2016**. <http://www.rodyb.com/color>.
- [28] Palomino Cuya, J.L. *Espacio de color CIEL*a*b**. Año de la Diversificación Productiva y del Fortalecimiento de la Educación, **2015**. Link <https://es.slideshare.net/joseluispalomino77/espacio-de-color-cielab>.
- [29] Bisulca, C.; Nascimbene, P.C.; Elkin, L.; Grimaldi, D. *Variación en el deterioro de las resinas fósiles e implicaciones para la conservación de fósiles en ámbar*. MUS AMERICANO EUM NOVITATES, **2012**. Número 3734, 19 págs. Derechos de autor © American Museo de la Naturaleza a la historia 2012. ISS0003-008.
- [30] Delamare, F., Guineau, B. Los colores. *Historia de los pigmentos y colorantes*. Ediciones B.S.A. y Ediciones B Argentina, con Gallimard. Primera edición, **2000**.
- [31] Barba, A; Beltrán, V; Felú, C; García, J; Ginés, F; Sánchez, E; Sanz, V. *Materias Primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. **2002**, 2ª edición, editorial Instituto de Tecnología Cerámica.
- [32] Pintura rupestre. Link <https://www.pinterest.es/pin/399483429416926976/>
- [33] *La historia del color rojo: De las pinturas rupestres al comercio de los mejores pigmentos*. Historia, National Geographic. Link https://historia.nationalgeographic.com.es/a/historia-color-rojo-pinturas-rupestres-comercio-mejores-pigmentos_17143
- [34] *El color y los egipcios. Egipto a tus pies*. Link <https://egiptoatuspies.blogspot.com/2013/01/el-color-y-los-egipcios.html?view=sidebar>
- [35] *Joyería Egipcia: Materiales, Símbolos y Joyas más Destacadas – Nammu*. Link <https://www.pinterest.es/pin/462744930463783552/>
- [36] *Joyería egipcia antigua. Diadema de Tutankamon*. Link <https://br.pinterest.com/pin/290622982206636526/>
- [37] Jaramillo, L.; Montoya, J.; Chavarriaga, E.; Restrepo, J.; Restrepo, O. *Fabricación del pigmento cerámico $ZnCr_2O_4$ tipo espinela por métodos no convencionales*. Revista Colombiana de Materiales N. 5 pp. 284-289 Edición Especial Artículos Cortos.

- [38] *La vestimenta de las mujeres romanas: prendas, modas y accesorios*. IMPERIVM. Link <https://www.imperivm.org/la-vestimenta-de-las-mujeres-romanas/>
- [39] Mestre, S.; Palacios, M.D.; Agut, P. *Síntesis de un pigmento rojo a partir de nanopartículas de oro*. Qualicer **2012**.
- [40] *El insecto mexicano que cambió el rumbo del arte para siempre*. MXCITY Guía Insider. Link <https://mxcity.mx/2018/04/cochinilla-rojo-arte-mexicano/>
- [41] *Caballeros Templarios*. Link <https://www.pinterest.de/pin/8162843047221470/>
- [42] *Cinabrio. Minería en línea*. Link https://mineriaenlinea.com/rocas_y_minerales/cinabrio/
- [43] *Revista Cerámica.com*. Link <http://www.revistaceramica.com/detalle2.aspx?id=1451>
- [44] *Púrpura de Cassius*. Química fácil.net. Link <https://quimicafacil.net/ciencia-y-arte/purpura-de-cassius/>
- [45] Llusar, M.; Badenes, J.A.; Calvo, J.; Tena, M.A.; Monrós, G. *Estudio del efecto de la adición de distintos mineralizadores en la síntesis cerámica del pigmento rosa coral de hierro-circón*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **1999**, Vol 38 ,3, 201-208.
- [46] Monrós, G.; García, A.; Sorli, S., Llusar, M.; Calbo, J.; Tena, M.A. *Mecanismos de síntesis de pigmentos heteromórficos*. Qualicer, **2002**.
- [47] Lyubenova, T.; Pedra, J.M.; Primo, V.; Ibáñez, R.; Carda, J.B. *Síntesis de pigmentos cerámicos con estructura de esfena mediante liofilización*. Qualicer, **2006**.
- [48] Gramm, G.; Fuhrmann, G.; Zimmerhofer, F.; Wieser, M.; Huppertz, H. *Development of High NIR-Reflective Red Li₂MnO₃ Pigments*. Z. Anorg. Allg. Chem. **2020**, 646, 1722–1729.
- [49] Gazulla, M.F.; Rodrigo Edo, M.; Blasco Roca, E.; Orduña Cordero, M. *Caracterización química de pigmentos cerámicos a base de sulfoseleniuro de cadmio*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **2013**, Vol 52, 6, 277-282.
- [50] Costa, G.; Ribeiro, M.J.; Trindade, T.; Labrincha, J.A. *Development of waste-based ceramic pigments*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **2007**, Vol 46, 1, 7-13.
- [51] Núñez, I.; Poré, J.V.; Cordoncillo, E.; Escribano, P., Kozhukharov, V.; Carda, J.B. *Estudio de las condiciones de síntesis del pigmento cerámico pink coral, Fe-ZrSiO₄*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **1998**, Vol 37, 4, 291-298.
- [52] Calbo, J.; Gargori, C.; Sorlí, S.; Badenes, J.; Tena, M.A.; Monrós, G.

- Síntesis de pigmentos cerámicos mediante radiación microondas*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **2007**, Vol 46, 1, 14-20.
- [53] Enríquez, E.; Reinoso, J.J.; Fuertes, V.; Fernández, J.F. *Advances and challenges of ceramic pigments for inkjet printing*. *Cer. Int.* **2022** 48(21), 31080-31101; DOI: 10.1016/j.cermint.2022.07.155
- [54] Stoyanova Lyubenova, T.; Peiró, M.C.; Rey, A.; Martí, R.; Calvet, I.; Carda, J.B. *Síntesis de pigmentos cerámicos a través de métodos no convencionales, para su uso en las nuevas tecnologías de decoración cerámica*. Qualicer, **2014**.
- [55] WO2000053680A1, Bagan Vargas, V.; Blasco Fuentes, A.; Negre Medall, F.; Beltrán Porcar, V.; Cervantes Rodriguez, B. *Patente: Pigmentos a base de sílice y óxido de hierro y procedimiento de fabricación de los mismos*. **2000**, Itaca.
- [56] Galindo, R.; Gargori, C.; Cerro, S.; García, A.; Badenes, J.; Monrós, G. *Naturaleza química del pigmento hierro-sílice*. Qualicer, **2010**.
- [57] Lyubenova, T.S; Carda, J.B; Ocaña, M. *Synthesis by pyrolysis of aerosols and ceramic application of Cr-doped $CaYAlO_4$ red-orange pigments*. Journal of the European Ceramic Society. **2009**, 29, 2193-2198.
- [58] López-Navarrete, E.; Orera, V.M.; Lázaro, F.J., Carda, J.B.; Ocaña, M. *Preparation through Aerosols of Cr-Doped $Y_2Sn_2O_7$ (Pyrochlore) Red-Shade Pigments and Determination of the Cr Oxidation State*. J. Am. Ceram. Soc. **2004**, 87, 2018–2113.
- [59] Baldi, G.; Dolen, N. *Mater. Eng.*, 10, 1999, 151-164.
- [60] Baldi, G.; Dolen, N., Faso, V. *Synthesis of a new class of red pigments based on perovskite type lattice $A_xB_{(2-x-y)}CrYO_3$ with $x = 0.9-1.1$, $y = 0.05-0.12$, $A = Y$, lanthanides, $B = Al$ for use in body stain and high temperature glazes. Effect of Cr^{+++} and metal A on the color of ceramic pigment*. *Mater. Eng.* **1999**, Vol 10, 2, 151-64.
- [61] Lepri Neto, C., Baldi, G.B., Boschi A.O., Dondi, M., Matteucci, F. *Aplicação do Pigmento Cerâmico Vermelho Perovskita $Y(Al,Cr)O_3$ em Diversas Matrizes Cerâmicas*. *Cerâmica Industrial*, **2005**, Vol 10, 2, 15-21.
- [62] Stoyanova, T. *Síntesis no convencional y caracterización de pigmentos cerámicos basados en cromo*. Tesis doctoral. UJI. Castellón, **2009**.
- [63] Ahmadi, S; Aghaei, A; Eftekhari Yerta, B.E. *Synthesis of $Y(Al,Cr)O_3$ red pigments by co-precipitation method and their interactions with glazes*. *Ceram. Int.* **2009**, 35(8), 3485-3488.
- [64] Ardit, M.; Cruciani, G.; Dondi, M. *Pigmentos a base de perovskita. Perovskitas y óxidos mixtos relacionados: conceptos y aplicaciones*. Edición primera, capítulo 12, editorial Wiley-VCH (págs. 259-288), **2015**.

- [65] Rodgers, G.E. *Química Inorgánica. Introducción a la química de coordinación, del estado sólido y descriptiva*. McGraw-Hill.
- [66] Smart, L.E.; Moore, E.A. Fourth Edition Solid State Chemistry An Introduction. © 2012 by Taylor & Francis Group, LLC. International Standard Book Number-13: 978-1-4398-4792-3 (eBook - PDF).
- [67] Casabó-Gispert, J. *Estructura Atómica y Enlace Químico*. 1st ed; Editorial Reverté, S.A.: Barcelona, Spain, 1999; pp. 29–31.
- [68] Baldi, G; Dolen, N; Barzanti, A; Faso, V. *Synthesis of a new class of red pigments based on perovskite-type lattice $A_xB_{(2-x)y}Cr_yO_3$ with $0.90 < x < 1$, $10.05 < y < 0.12$ $A=Y$, lanthanides, $B=Al$ for use in body stain and high temperature glazes*. Key Eng. Mater., v. 264-268, p. 1545-1548, 2004.
- [69] Natalichio, D.R. *La perovskita podría revolucionar la industria de los paneles solares*. 2020. Link <https://www.ecoportel.net/paises/perovskita-en-paneles-solares/>
- [70] Link <https://tatuaje.kulturaupice.cz/crystal-structure-of-perovskite-8-crystal-structure-of-perovskite-8-download-scientific/3206246988878918961/>
- [71] Castro, A. *Oxidos con estructura tipo perovskita laminar: Síntesis, características estructurales y propiedades eléctricas*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. 2002, Vol 41, 1,45-54.
- [72] Gargori, C.; Cerro, S.; Galindo, R.; García, A., Llusar, M.; Monrós, G. Qualicer, 2012.
- [73] Sánchez, L.; Jurado, J.R. *Correlación entre la estructura de bandas y las propiedades físicas de óxidos cerámicos de estructura perovskita con metales de transición (II): Propiedades magnéticas y electrocatalíticas*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. Artículo de revisión, 2000.
- [74] Ramírez-Martín, C.; Figueredo-Amaya, D.; Mesa-Chaparro, J.; Rios-Rojas, A.M. *Propiedades físicas de estructuras tipo perovskita: Síntesis y aplicaciones*. Aibi revista de investigación, administración e ingeniería. Volumen 8, Número S1, 2020.
- [75] Alvarado Flores, J.J. *Análisis de la estructura perovskita $La_xSr_{1-x}Cr_yMn_{1-y}O_{3-\delta}$ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. 2017, Vol 56, 73-82.
- [76] Barrera González, A.; Chávez García, M.L; García Mejía, T.A.; Carreto Cortés, J.M.E. *Síntesis de aluminatos de tierras raras tipo perovskita para pigmentos luminiscentes*. Universidad Autónoma Metropolitana,

- Ciudad de México. Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química **2019**. Año 5, Número 5, págs. 362-369.
- [77] Neira Guio. A.Y.; Gómez Cuaspud, J.A.; Vera López, E. *Synthesis and Characterization of a Simple $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ perovskite*. Revista de Ciencias. **2016**, Vol 20, 1.
- [78] Alvarado-Flores, J. *Avances en el desarrollo de interconectores metálicos de celdas SOFC*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **2013**, Vol 52, 4, 194-206.
- [79] Vergara Estupiñán, O.C.; Gómez Cuaspud, J.A. *Síntesis y caracterización de la Perovskita $La_{0.95}Sr_{0.05}CrO_3$* . Revista Ciencia en Desarrollo. **2015**, Vol. 6, 1, 119-125. ISSN 0121-7488.
- [80] Gutiérrez, D.; Moure, C.; Fernández, J.F.; Peña, O. *Estructura cristalina y propiedades eléctricas de soluciones sólidas $YCu_xMn_{1-x}O_3$* . Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **2001**, Vol 40, 3, 211-214.
- [81] Yasnó, J.; Tirado-Mejía, L.; Kiminami, H.G.A.; Gaona, J.S. y Raigoza, C.F.V. *Obtención de polvos cerámicos de BNKT-KNN por el método Pechini*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **2013**, Vol 52, 5, 231-236.
- [82] Fortuño Morte, M. *Pigmentos multifuncionales sostenibles con estructura pirocloro y perovskita*. Tesis doctoral. UJI. Castellón, **2022**.
- [83] Ramírez-Martín, C.; Figueredo-Amaya, D.; Mesa-Chaparro, J.; Rios-Rojas, A.M. *Propiedades físicas de estructuras tipo perovskita: Síntesis y aplicaciones*. Aibi revista de investigación, administración e ingeniería. Volumen 8, Número S1 de **2020** Pág 307-314. DOI: 10.15649/2346030X.2474
- [84] Lazo, A.; Paucarchuco, C.; Loro, H. *Síntesis de $YAlO_3$ (YAP) policristalino por el método de combustión en solución*. Revista TECNIA, Vol 27,1, **2017**.
- [85] Bucko, M.M; Stobierska, E; Lis, J; Molasy, B. *Pigments in the $Y_2O_3-Al_2O_3-Cr_2O_3$ System*. Ceramic Materials. **2010**, 4, 62.
- [86] Ahmadi, S. *Synthesis and characterization of aluminum-yttrium perovskite powder via co-precipitation technique*. SYNTHESIS AND SINTERING 2 (**2022**) 170–175.
- [87] N.J. Hess, G.D. Maupin, et al., *Synthesis and Crystallization of Yttrium Aluminium garnet & related compounds*, J. Mater. Sci. 29 (**1994**) 1873-1878. <https://doi.org/10.1007/BF00351307>.
- [88] Chaika, M.A.; Dulina, N.A.; Doroshenko, A.G.; Parkhomenko, S.V.; Gayduk, O.V.; Tomala, R.; Strek, W.; Hreniak, D.; Mancardi, G.; Vovk, O.M. *Synthesis of YAP phase by a polymeric method and phase progression mechanisms*. J Therm Anal Calorim (**2009**) 96, 891–896. DOI

- 10.1007/s10973-009-0045-0
- [89] Pavlov, R., Blasco, V., Cordoncillo, E., Escribano, P. y Carda, J.B. *Síntesis de nuevos pigmentos cerámicos de color rojo mediante el método de Pechini*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **2000**, Vol 39, 5,609-616.
- [90] X. Li.; H. Liu.; J.Y. Wang.; H.M. Cui.; F. Han., X.D. Zhang.; R.I. Boughton. *Rapid synthesis of YAG nano-sized powder by a novel method*. Materials Letter. 58 2377-2380 (**2004**).
- [91] Sobierska, E.; Kuzminska, K.; Bucko, M.; Lis, J. *Wpływ parametrów technologicznych na barwę szkliv i mas ceramicznych zawierających pigment z układu $Y_2O_3-Al_2O_3-Cr_2O_3$* . *Materialy Ceramiczne*. **2011** | T. 63, nr 3 | 472-478.
- [92] *Cristales, un mundo por descubrir*. Krystala. Link <https://krystala.fundaciondescubre.es/carteles/cristales-y-salud/>
- [93] *Kaia Joyas*. Blog para información y divulgación de orfebrería. Link <https://kaiajoyasuruguay.blogspot.com/2015/05/el-circon.html?spref=pi>
- [94] Chaika, M.A.; Dulina, N.A.; Doroshenko, A.G.; Parkhomenko, S.V.; Gayduk, O.V.; Tomala, R., Strek, W.; Hreniak, D.; Mancardi, G.; Vovk, O.M. *Influence of calcium concentration on formation of tetravalent chromium doped $Y_3Al_5O_{12}$ ceramics*, *Cer. Int.* **2018** 44(12) 13513-13519; DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.182
- [95] Wang, Y.; Hrubciak, R.; Turczynski, S.; Pawlak, D.A.; Malinowski, M.; Włodarczyk, D.; Kosyl, K.M.; Paszkowicz, W.; Przybylinska, H.; Wittlin, A.; Kaminsk, A.; Zhydashchevskyy, Y.; Brik, M.G.; Li Li; Ma, Chong-Geng.; Suchocki, A. *Spectroscopic properties and martensitic phase transition of $Y_4Al_2O_9:Ce$ single crystals under high pressure*. *Acta Materialia*, Vol. 165, **2019**, pág 346-361.
- [96] *Rubí en brudo. Piedras preciosas*. Link <https://piedraspreciosas7.com/rubi/bruto/>
- [97] *Propiedades de los materiales. Unidad 2, Temas 2.4, 2.5 y 2.6*. Link <https://propdelosmaterialestecdetoluca.blogspot.com/2017/03/tema-24.html>
- [98] *Química de los minerales. El Rubí*. Link <https://qumic-mineral-inorg.blogspot.com/2010/05/el-rubi.html>
- [99] Changjian Wang, Abhishek Wadhwa, Shuo Cui, Ronghua Ma, Xvsheng Qiao, Xianping Fan, Xianghua Zhang. *Dual mode temperature sensing through luminescence lifetimes of F- and O-coordinated Cr^{3+} synthesis fluorosilicate glass-ceramics*. *Royal Society of Chemistry. Adv.*, **2017**, 7,

- 52435–52441. DOI: 10.1039/c7ra10864h
- [100] Penilla, E.H.; Hardin, C.M.L.; Kodera, Y.; Basun, S.A.; Evans, D.R.; Garay, J.E. *The role of scattering and absorption on the optical properties of birefringent polycrystalline ceramics: Modeling and experiments on ruby ($Cr:Al_2O_3$)*. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 119, 023106 (2016). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4939090>
- [101] *Diagramas de Tanabe-Sugano*. LibreTexts Chemistry. Link [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Crystal_Field_Theory/Tanabe-Sugano_Diagrams](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Crystal_Field_Theory/Tanabe-Sugano_Diagrams)
- [102] Pavlov, V.; Blasco, E.; Cordoncillo, P.; Escribano, P.; Carda, J.B. *Síntesis de nuevos pigmentos cerámicos de color rojo mediante el método de Pechini*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **2000**, Vol 39, 5, 609-616.
- [103] Norkus, M.; Skaudzius, R. *Enhanced NIR region emission of chromium by changing the chromium concentration in yttrium aluminum garnet (YAG) host matrix*. J. of Alloys and Compounds. **2022**, 908, 164601; DOI:10-1016/j.jallcom.2022.164601
- [104] Gargori, C.; Galindo, R.; Cerro, S.; Llusar, M.; García, A.; Badenes, J.; Monrós, G. *Obtención de pigmentos cerámicos de perovskita $CaTiO_3$ dopada con cromo y vanadio por descomposición metal orgánica (MOD)*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **2012**, Vol 51, 6, 343-352.
- [105] Valenzuela, R. *Magnetic Ceramics*, vol. 4. New York: Cambridge University Press, **1994**.
- [106] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering - An Introduction*. John Wiley & Sons, Inc., 7 ed., 2007. xv, 27
- [107] Soares, V.O.; Soares, P.; Peitl, O.; Zanotto, E.D.; Durán, A. *Resistencia al desgaste de recubrimientos sol-gel de SiO_2 y SiO_2-ZrO_2 sobre materiales vitrocerámicos obtenidos por sinterización*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **2013**, Vol 52, 5, 225-230.
- [108] Estrada, D.A., Espinosa de los Monteros, J. *Ahorro de energía por el empleo de nuevas composiciones cerámicas*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. Vol 19 ,1, 17-23.
- [109] Sánchez Muñoz, L; Carda Castellò, J. *Materias primas y aditivos cerámicos*. Enciclopedia cerámica Tomo II.1. Faenza editrice ibérica, s.L. Castellón **2002**.
- [110] Sánchez-Muñoz, L.; Pavlov, R.; Carda Castelló, J.B. *Materias primas y aditivos cerámicos*. In Ceramic Enciclopedy, 1st ed.; Sánchez-Muñoz, L., Carda Castelló, J.B., Eds.; Faenza Editrice Ibérica, S.L.: Castellón, Spain,

- 2022**; Volume 2.1, p. 80.
- [111] Galindo, R.; Gargori, C.; Llusar, M.; García, A.; Badenes, J.; Monrós, G. *Ecopigmentos cerámicos verdes y amarillos de Pr₂Mo₂O₉ dopados con calcio obtenidos en presencia de mineralizadores y por coprecipitación química*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **2011**, Vol 50, 5, 219-224.
- [112] Abima, S.; Sumathi, S. Influence of method of syntehtis on the colour and NIR reflective properties of bismuth and vanadium doped cerium phosphate. *J. of Solid State Chemistry*, **2023**, 324, 124140; DOI: 10.1016/j.jssc.2023.124140
- [113] Dos Santos, A.G.; Fontes, F.A.O.; De Sousa, J.F.; De Souza, C.P. *Síntesis y Refinado por el Método Rietveld de la fase perovskita obtenida a partir del Método de Co-precipitación vía Oxalato*. Información Tecnológica Vol. 22 Nº 1 – **2011**.
- [114] Yasnó, J.P.; Tirado-Mejia, L; Kiminami, R.H.G.A.; Gaona, J.S.; Raigoza, C.F.V. *Obtención de polvos cerámicos de BNKT-KNN por el método Pechini*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **2013**, Vol 52, 5, 231-236.
- [115] Nebot-Díaz, I.; Dal Corso, P. (ed.) *Digital ceramic decoration, an introduction*; ATC, Castellón-Spain **2017**
- [116] Monrós, G.; Carda, J.; Tena, M.A.; Escribano, P.; Alarcon, J. *Preparación de pigmentos cerámicos por métodos sol-gel*. Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio. **1990**, Vol 29, 1, 25-27.
- [117] Rives, V.; Pérez-Bernal, M.E.; Ruano-Casero, R.J.; Nebot-Díaz, I. Development of a black piment from non stoichiometric hydrotalcites. *J.Eur.Cer.Soc.* **2012**, 32, 975-987; DOI: 20.2016/j.jeurceramsoc.2011.11.033
- [118] Prado-Gonjal, J; Morán, E. Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. *An. Quím.* **2011**, 107(2), 129–136.
- [119] Veronesi, P.; Colombini, E.; Canarlan, O.; Baldi, G.; Leonelli, C. Procedure to generate a selection chart for microwave sol-gel synthesis of nanoparticles. *Chem. Eng and Proc. -Process Intensification* **2023**, 189, 109383; DOI: 10.1016/j.cep.2023.109383
- [120] Chen, Y.; Zou, J. *Cr and Mg co-doped YAlO₃ red cool pigments wuth high NIR reflectance and infrared emissivity for sustainable energy-saving applications*. *Cer.Int.* **2023** 49(9A), 13717-13727; DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.12.250
- [121] Marinova, Y.; Hohemberger, J.M.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Carda, J. *Study of solid solutions, with perovskite structure, forapllication in the*

- field of the ceramic pigments*. J. Eur. Ceram. Soc. **2003**, 23, 213–220.
- [122] Weber, M.C.; Guennou, M.; Zhao, H.J.; Íñiguez, J.; Vilarinho, R.; Almeida, A.; Moreira, J.A.; Kreisel, J. *Raman spectroscopy of rare-earth orthoferrites $RFeO_3$ ($R = La, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$)*. arXiv:1609.07987v1 [cond-mat.mtrl-sci] 26 Sep **2016**.
- [123] Chopelas, A. *Single-crystal Raman spectra of $YAlO_3$ and $GdAlO_3$: Comparison to several orthorhombic ABO_3 perovskites*. Phys Chem Minerals (2011) 38:709–726. DOI 10.1007/s00269-011-0444-1
- [124] Gupta, H.C.; Ashdhir, P. *Zone Center Phonons of Orthorhombic Perovskite $YAlO_3$* . Journal of Solid State Chemistry. **1999**, 146, 287-290.
- [125] KostiĆ, S.; LazareviĆ, Z.Z.; RadojeviĆ, V.; MilutinoviĆ, A.; Romcevi, M.; Romcevi, N.Z., Valci, A. *Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals*. Materials Research Bulletin, **2015**, 63, 80–87.
- [126] Dewo, W.; Łuczyńska, K.; Zorenko, Y.; Gorbenko, V.; Druźbicki, K.; Runka, T. *In silico Raman spectroscopy of $YAlO_3$ single-crystalline film*. Spectrochim. Acta, Part A **2020**, 231, 118111.
- [127] Suda, J.; Kamishima, O.; Hamaoka, K.; Matsubara, I.; Hattori, T.; Sato, T. *The First-Order Raman Spectra and Lattice Dynamics for $YAlO_3$ Crystal*. J. Phys. Soc. Jpn. **2003**, 72, 1418–1422.
- [128] Dewo, V.; Gorbenko, V.; Syrotych, Y., Zorenko, Y.; and Runka, T. *Mn-Doped $XAlO_3$ ($X = Y, Tb$) Single-Crystalline Films Grown onto $YAlO_3$ Substrates: Raman Spectroscopy Study toward Visualization of Mechanical Stress*. J. Phys. Chem. C **2021**, 125, 16279–16288. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03922>
- [129] Kepinski, L.; Lisiecki, R.; Ptak, M. *Síntesis y caracterización de un polimorfo hexagonal de $GdAlO_3$* . Revista de aleaciones y compuestos. Volumen 856, 2021, 158234.
- [130] Zanella, R. *Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño*. www.mundonano.unam.mx | Vol. 5, No. 1, enero-junio, **2012** | Artículos | Mundo Nano |
- [131] Oset, M.; Moya, A.; Paulo-Redondo, G.; Nebot-Díaz, I. *Nanoparticle black ceramic pigment obtained by hydrotalcite-like compound microwave treatment*. Chemengineering **2022**, 6, 54; DOI: 10.3390/chemengineering6040054
- [132] Trujillano, R.; Nieto, D.; Rives, V. *Microwave-assisted synthesis of Ni, Zn layered double hydroxysalts*. Microporous Mesoporous Mater. **2017**, 253, 129-136; DOI:10.1016/j.micromeso.2017.06.054

ANEXO

Publicaciones



Article

Development of Red Ceramic Pigments with Perovskite Structure Prepared through a Traditional Route

Eva Miguel, Juan Bautista Carda Castelló and Isaac Nebot-Díaz



<https://doi.org/10.3390/eng4010010>



Article

Development of Red Ceramic Pigments with Perovskite Structure Prepared through a Traditional Route

Eva Miguel ¹, Juan Bautista Carda Castelló ² and Isaac Nebot-Díaz ^{1,*}

¹ Ceramic Technology Department, Escola Superior de Ceràmica de L'Alcova (ESCAL-ISEACV), 12110 L'Alcova, Spain

² Organic and Inorganic Chemistry Department, University Jaume I, 12006 Castelló de la Plana, Spain

* Correspondence: isaac.nebot@esca.es; Tel.: +34-964-399-450

Abstract: Solid solutions of ceramic pigments of red shade have been synthesized based on YAlO₃ perovskite structure doped with chromium by means of conventional synthesis; that is, the “ceramic route”. To optimize this synthesis, an emphasis has been made on the study of stoichiometry, calcination conditions and mineralizer incorporation. Various studies have demonstrated the high stability of perovskite structures, which ensures stable coloration at high temperatures. This is a highly important factor in the ceramic sector, given the scarcity of red glazes functional at temperatures close to those required of porcelain stoneware and their environmental constraints. Such a limitation makes it impossible in the European community to manufacture using toxic materials such as Se and Cd (cadmium sulfoselenide) that offer interesting colors at low temperatures. Pigments have been synthesized within the Y_{1-x}Cr_xAlO₃, YCr_xAl_{1-x}O₃ and Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O₃ chromium-doped systems in molar ratios between $n = 0.01$ molar and $n = 0.10$ molar. The pigments obtained have been characterized by X-ray diffraction to identify the crystalline phases responsible for the shade; that is, the formation of the perovskite crystalline structure YAlO₃ responsible for the red shade, together with lateral phases of garnet Y₃Al₅O₁₂ of lower intensity. Visible ultraviolet spectrophotometry shows absorption bands corresponding to Cr(III) in octahedral position and the appearance of Cr(IV) in both octahedral and tetrahedral positions. The morphology of the samples was studied using a scanning electron microscope, obtaining information from the secondary and back scattered electrons. The viability of its use in ceramic glazes was verified after applying them mixed at 4% by weight in a glaze to an industrial porous single-firing cycle, collecting the L*a*b* chromatic coordinates using a visible ultraviolet spectrophotometer based on the CIE L*a*b* system, giving rise to red colorations.

Keywords: ceramic pigment; perovskite; red pigment



Citation: Miguel, E.; Carda Castelló, J.B.; Nebot-Díaz, I. Development of Red Ceramic Pigments with Perovskite Structure Prepared through a Traditional Route. *Eng* **2023**, *4*, 159–173. <https://doi.org/10.3390/eng4010010>

Academic Editor: Božo Smoljan

Received: 5 December 2022

Revised: 22 December 2022

Accepted: 27 December 2022

Published: 3 January 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Due to the growing interest in obtaining red pigments with stability against various production processes in the ceramic industry, such as porcelain stoneware with higher demands for stability in the face of high temperatures or aggressive size reductions in inkjet technology, new pigment structures have been studied and tested, using different transition metals or rare earth metals [1–4]. One of the alternatives for red-shade pigments is based on the chromium-doped YAlO₃ system [5,6]. The YAlO₃ system was first studied by Goldsmith in 1927 and since then it has been considered to be an interesting compound due to its high thermal stability, optical and electrical properties. Yttrium compounds are widely used in the manufacture of luminescent substances that give red color to television picture tube pixels, such as europium-doped yttrium vanadate (YVO₄) or europium-doped Y₂O₃, as well as applications in lenses with high-temperature resistance, infrared windows, lasers and high intensity lamps. Of great interest are pigments based on the YAlO₃ system with a perovskite structure with the general formula ABO₃, whose structure can be described as a compact cubic packing of anions, originating from 12-coordinated holes occupied by the

larger cation A (Y(III)). The cation A (Y(III)) is surrounded by 12 oxygen ions, and a quarter of the octahedral holes are formed by cations B (Al(III) and Cr(III)), which are surrounded by six oxygen ions. Cation A (Y(III)) is in the hole formed by eight neighboring octahedrons that delimit a cube. The "ideal" perovskite structure presents a cubic symmetry; however, in the yttrium ($YAlO_3$) perovskite, the structure is distorted in orthorhombic symmetry. The incorporation of cations of different sizes can cause distortions in the network, modifying the bond angles and giving rise to the ferroelectric phenomena, which are important properties for technical applications of perovskite. The color is due to the incorporation formation of Cr(III) ions (ion radius = 0.54 Å), which replaces some Al(III) cations (ion radius = 0.62 Å) [3], causing an increase in the crystalline field on Cr(III) in octahedral coordination. This phenomenon causes electronic transitions at higher energies between d orbitals, producing red tones in the absorption spectrum. The intensity of the crystalline field on the Cr(III) chromophore ion can be controlled by decreasing the Cr–O distance by incorporating the A cation with elements of high cationic radius, such as the lanthanides. Within this group, the cation Y^{3+} stands out (ionic radius = 0.89 Å), whose incorporation increases the tetragonal distortion of the d orbitals of the Cr(III) ion, intensifying the crystalline field [7–9]. The energy levels of Cr^{3+} in an octahedral environment give rise to absorption bands in the visible spectrum whose position determines the perceived color, and which can be calculated according to the ligand field theory. The parameter of the crystalline field is given by the wavelength of the first allowed transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, whose energy difference determines the value of said field. Part of the absorbed radiation allows a second transition, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, originating two wide absorption bands whose threshold, or minimum, between bands cause coloration depending on the crystalline field, so that in a weak crystalline field, the absorption band shows signals in the absorption of yellow and blue that are reflected in green and red, giving rise to a green coloration. In strong crystalline fields, the absorption bands move toward more energetic and shorter wavelengths, reflecting in blue, causing the perception of red or purple color [6,10–12]. Within the $YAlO_3$ system, phases with a YAG garnet structure ($Y_3Al_5O_{12}$) can originate red-brown colorations with 2 mol% chromium doping. Currently, the only pigment cataloged by the DCMA is "uvarovite Victoria green" $Ca_3Cr_3Si_2O_{12}$. In YAG garnet, Al(III) occupies both the octahedral and tetrahedral holes and Y(III) occupies the dodecahedral holes, crystallizing in a cubic habit so that each octahedron is connected with six tetrahedrons and each tetrahedron with four octahedrons. In this structure, the Cr(III) can occupy the octahedral positions and the Cr(IV) can occupy the tetrahedral positions. Enhancement of the crystalline field is achieved by doping the structure with smaller ions such as Ca(II) or Mg(II) so that Cr(IV) (ionic radius = 0.55 Å) [13] can be incorporated into the octahedral positions. Some studies report this complexity from increasing the crystalline field because the structure is originally very relaxed and the difficulty of controlling the chromium oxidation states in thermal processes, which gives rise to green shade [6,10,14].

In the present study, the synthesis conditions of the perovskite structure ($YAlCrO_3$) are optimized in order to use it as a red ceramic pigment (Figure 1).

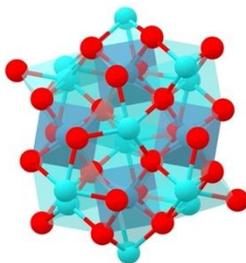


Figure 1. Theoretical structure of $YAlO_3$ [15]. Data retrieved from the Materials Project for $YAlO_3$ (mp-3792) (database version v2022.10.28).

2. Materials and Methods

Ceramic pigments with a perovskite structure doped with chromium have been prepared with the goal of optimizing stoichiometry and synthesis conditions. A solid-state synthesis route has been used, using different types of flux agents and heat treatment conditions.

The reagents used in the preparation were aluminum hydroxide ($Al(OH)_3$, 99% purity, MERCK), yttrium oxide (Y_2O_3 , 99.5% purity, SIGMA ALDRICH) and chromium oxide (Cr_2O_3 , 99% purity, PANREAC). Moreover, calcium fluoride (CaF_2 , 99.5% purity, PANREAC) [6] was added as a flux agent in 5% by weight. The nominal compositions prepared are indicated in Table 1. The reagents mixture was homogenized in a planetary ball mill with acetone dispersing medium, drying the resulting material. The powders obtained were dosed in mullite crucibles and subjected to calcination cycles in a Nanetti (Model FCN) furnace at a maximum temperature of 1500 °C with a heating rate of 10 °C/min and 360 min of dwell time at the maximum temperature [6]. The fired material was refined and washed in an agate mortar.

Table 1. Nominal compositions prepared.

System Formula	Composition Value
$Y_{1-x}Cr_xAlO_3$	$x = 0.01$
	$x = 0.03$
	$x = 0.05$
	$x = 0.10$
$YCr_xAl_{1-x}O_3$	$x = 0.01$
	$x = 0.03$
	$x = 0.05$
	$x = 0.10$
$Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$	$x = 0.01$ $y = 0.01$
	$x = 0.01$ $y = 0.02$
	$x = 0.02$ $y = 0.01$
	$x = 0.02$ $y = 0.02$
	$x = 0.01$ $y = 0.03$
	$x = 0.03$ $y = 0.01$

Color development of pigments prepared was tested, introducing them at 4% by weight on a transparent industrial glaze and applying a single-fired ceramic test specimen with a glaze thickness of 0.4 mm. The glazed tiles were subjected to an industrial cycle of 1100 °C with 5 min at the maximum temperature with 50 min of total firing time (cold to cold).

In the $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ system, the study was carried out using thermal treatment with the maximum temperatures between 1200 °C and 1500 °C and being at the maximum temperature for 2 and 6 h. The designated flux mix, used hereafter, was composed of 3% NaF (99.5% purity, MERCK), 2% MgF_2 (99.9% purity, MERCK) and Li_2CO_3 (99.6% purity, SIGMA ALDRICH) [5,11] introduced at a total of 6% by weight to optimize firing conditions.

The chromatic coordinates of the pigments obtained in this study and the glazed surfaces were determined using an ultraviolet-visible spectrophotometer based on the CIE $L^*a^*b^*$ system (KONICA MINOLTA, CM-3600A, SpectraMagicNX d65 illumination and 2° observer). The crystalline phases present were obtained by X-ray diffraction (BRUKER AXS, EndeavorD4, determination angles 5–70° 2 θ with acquisition time 2 s. 0.05° 2 θ). The absorption spectra at defined wavelengths were determined using model ultraviolet-visible spectrophotometry using the UV-Vis-NIR Jasco V670 spectrophotometer measured in the range of 200 nm and 800 nm.

3. Results

3.1. Crystalline Characterization of Systems $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$ and $YCr_xAl_{1-x}O_3$

X-ray diffractions of the samples fired at 1500 °C, using CaF_2 as a flux agent (Figures 2–5) within the $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$ system to show the formation of the $YAlO_3$ perovskite structure as the predominant phase responsible for the red coloration [6,10–14] together with signals of minor garnet phase intensity $Y_3Al_5O_{12}$.

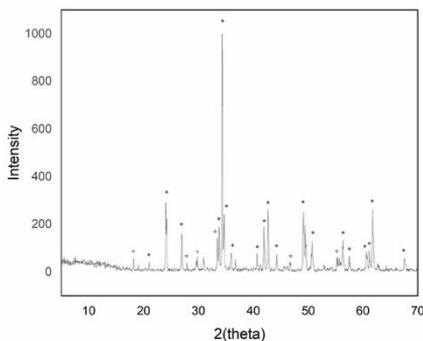


Figure 2. XRD of sample $Y_{0.99}AlCr_{0.01}O_3$ 1500 °C/6 h with 5% w/w CaF_2 addition (+ garnet $Y_3Al_5O_{12}$ phase; * perovskite $YAlO_3$ phase).

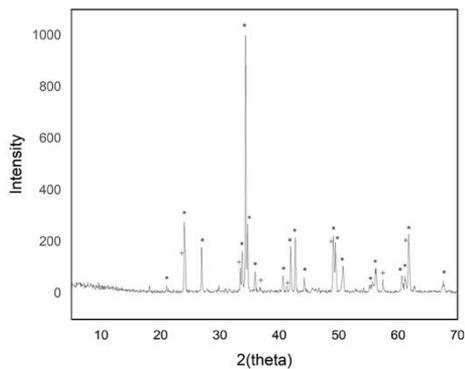


Figure 3. XRD of sample $Y_{0.97}AlCr_{0.03}O_3$ 1500 °C/6 h with 5% w/w CaF_2 addition (+ garnet $Y_3Al_5O_{12}$ phase; * perovskite $YAIO_3$ phase).

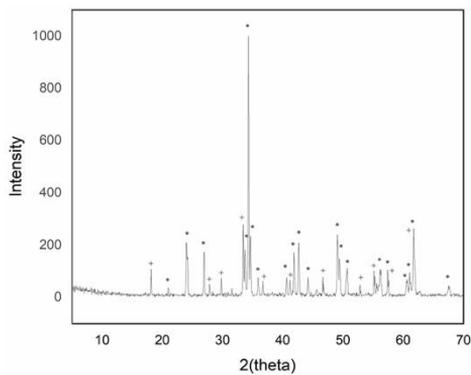


Figure 4. XRD of sample $Y_{0.95}AlCr_{0.05}O_3$ 1500 °C/6 h with 5% w/w CaF_2 addition (+ garnet $Y_3Al_5O_{12}$ phase; * perovskite $YAIO_3$ phase).

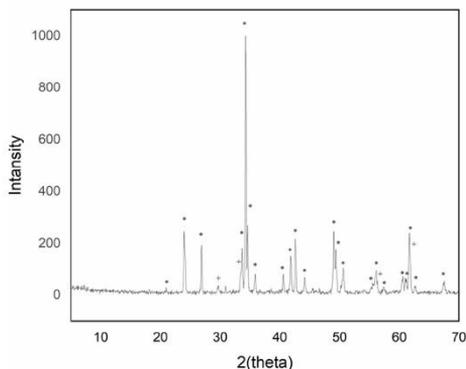


Figure 5. XRD of sample $Y_{0.90}AlCr_{0.10}O_3$ 1500 °C/6 h with 5% w/w CaF_2 addition (* garnet $Y_3Al_5O_{12}$ phase; * perovskite $YAlO_3$ phase).

The intensity of the $YAlO_3$ signal in the diffraction peaks increased as the introduced chromium content increased up to a maximum of 0.05 molar chromium. Higher additions of chromium exhibited a greater presence of phase $Y_3Al_5O_{12}$, although of low intensity.

Visible ultraviolet spectrophotometry (Figure 6) showed the evolution of the absorption bands detected in the studied pigments, which gave rise to broad bands in the range of wavelengths between 380 nm and 560 nm: the range associated with red coloration of the pigment. The absorption spectra presented similar bands that differed in intensity with the introduction of the chromophore ion.

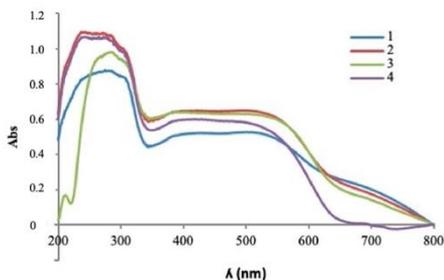


Figure 6. UV-Vis spectrophotometry of fired pigment 1500 °C/6 h with 5% w/w CaF_2 addition. 1. $Y_{0.99}AlCr_{0.01}O_3$; 2. $Y_{0.97}AlCr_{0.03}O_3$; 3. $Y_{0.95}AlCr_{0.05}O_3$; 4. $Y_{0.90}AlCr_{0.10}O_3$.

A greater signal intensity was observed in the red zone of the visible spectrum with chromium doping in molar ratios of $x = 0.03$ molar and $x = 0.05$ molar. In the ultraviolet-visible spectroscopy, signals appeared simultaneously with the presence of chromium in different oxidation states, which shows the existence of several crystalline phases that

coexist together. Signals around 400 nm and 500 nm may be indicative of the presence of Cr(III) in an octahedral environment with electronic transitions ${}^4A_{2g}(4F) \rightarrow {}^4T_{1g}(4F)$ and ${}^4A_{2g}(4F) \rightarrow {}^4T_{2g}(4F)$, respectively, within the perovskite structure as it reflected in red in turn as signals close to 700 nm presented spin-forbidden electronic transitions: ${}^4A_{2g}(4F) \rightarrow {}^2T_{1g}(2G)$. This signal could indicate the coexistence of Cr(IV) in tetrahedral coordination in the garnet structure with ${}^3A_{2g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3F)$ transitions, which were also being reflected in signals close to 480 nm with ${}^3A_{2g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3P)$ transitions. The presence of Cr(IV) in an octahedral environment could be indicative of signals close to 480 nm with ${}^3T_{1g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3P)$ electronic transitions to 380 nm signals with ${}^3T_{1g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3P)$ transitions and at 530 nm with transitions ${}^3T_{1g}(3F) \rightarrow {}^3T_{2g}(3F)$. A broad band between 400 nm and 550 nm is indicative of the presence of Cr(IV) in the garnet structure superimposed on Cr(III) signals, indicating the simultaneity of signals and coexistence of perovskite and garnet crystalline phases. The transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ appears as a band in the visible spectrum between 600 and 700 nm. The latter is responsible for the brown hue of systems with high concentrations of Cr(IV) in the garnet structure [6,13,14,16].

The determination of the chromatic coordinates of the glazed tiles displayed a better color development with a lower L^* value (greater intensity) and a higher a^* value (red coloration) with chromium doping in molar ratios between $x = 0.03$ molar and $x = 0.05$ molar in the studied systems of $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$ (Figure 7) and $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ (Figure 8). The successive molar additions of chromium doped in the studied structures gave rise to colorations ranging from light pink to red-brown tones. The turn toward brown stands out more in the case of the $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$ system, resulting in a completely brown sample (for $x = 0.1$), while in the case of the $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ system, the reddish tone was maintained for higher chrome values before turning brown. Chromatic coordinates values are shown in Table 2.

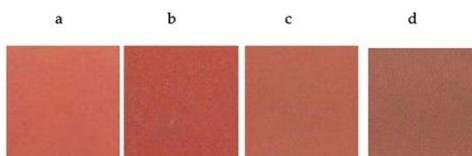


Figure 7. Color development of glazed tiles with fired pigment 1500 °C/6 h with 5% w/w CaF_2 addition. (a) $Y_{0.99}AlCr_{0.01}O_3$; (b) $Y_{0.97}AlCr_{0.03}O_3$; (c) $Y_{0.95}AlCr_{0.05}O_3$; (d) $Y_{0.90}AlCr_{0.10}O_3$.

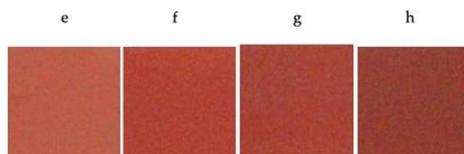


Figure 8. Color development of glazed tiles with fired pigment 1500 °C/6 h with 5% w/w CaF_2 addition. (e) $YAl_{0.99}Cr_{0.01}O_3$; (f) $YAl_{0.97}Cr_{0.03}O_3$; (g) $YAl_{0.95}Cr_{0.05}O_3$; (h) $YAl_{0.90}Cr_{0.10}O_3$.

Table 2. Chromatic coordinates values of glazed tiles in the $Y_{1-x}Cr_xAlO_3$ and $YCr_xAl_{1-x}O_3$ systems.

Composition	Color	L*	a*	b*
$Y_{0.99}AlCr_{0.01}O_3$	Pink	60.44	30.31	23.48
$Y_{0.97}AlCr_{0.03}O_3$	Red	4.06	28.01	15.39
$Y_{0.95}AlCr_{0.05}O_3$	Red	49.92	26.01	16.92
$Y_{0.90}AlCr_{0.10}O_3$	Red-Brown	47.64	18.33	14.53
$YAl_{0.99}Cr_{0.01}O_3$	Pink	65.69	26.68	23.34
$YAl_{0.97}Cr_{0.03}O_3$	Red	50.96	31.11	20.20
$YAl_{0.95}Cr_{0.05}O_3$	Red	48.43	28.05	17.58
$YAl_{0.90}Cr_{0.10}O_3$	Red-Brown	47.34	24.19	15.53

3.2. Crystalline Characterization of System $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$

Chromium ratios in molar percentages between 0.02 molar and 0.04 molar have been studied in the $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ system, whose stoichiometries and chromatic coordinates are shown in Table 3. The samples tested have been synthesized with firing cycles at 1500 °C/6 h by using CaF_2 at 5% by weight, resulting in red-colored glazed tiles. In subsequent studies detailed below, the firing conditions and the use of different flux agents had been optimized to favor the reactivity of the solid-solid reactions in the stoichiometric ratio $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$, whose chromatic coordinates offer a more intense red color (Table 3 and Figure 9).

Table 3. Chromatic coordinates values of glazed tiles in the $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ system.

Composition	Color	L*	a*	b*
$Y_{0.99}Al_{0.99}Cr_{0.02}O_3$	Red	45.64	26.11	14.17
$Y_{0.99}Al_{0.98}Cr_{0.03}O_3$	Red	51.91	28.79	19.35
$Y_{0.98}Al_{0.99}Cr_{0.03}O_3$	Red	47.69	31.05	18.96
$Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$	Red	45.53	29.48	17.37
$Y_{0.99}Al_{0.97}Cr_{0.04}O_3$	Red	53.63	29.99	22.66
$Y_{0.97}Al_{0.99}Cr_{0.04}O_3$	Red	48.44	28.48	18.14



Figure 9. Color development of glazed tiles with fired pigment 1500 °C/6 h with 5% w/w CaF_2 addition. (i) $Y_{0.99}Al_{0.99}Cr_{0.02}O_3$; (j) $Y_{0.99}Al_{0.98}Cr_{0.03}O_3$; (l) $Y_{0.98}Al_{0.99}Cr_{0.03}O_3$; (m) $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$; (n) $Y_{0.97}Al_{0.99}Cr_{0.04}O_3$.

3.2.1. Firing Temperature

The chromatic coordinates of the glazed tiles with pigments synthesized at temperatures of 1300 °C, 1400 °C and 1500 °C displayed pink colors at low temperatures and intense red at 1500 °C (Table 4 and Figure 10).

Table 4. Chromatic coordinates values of glazed tiles in the $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ system at different firing temperatures.

Temperature	Color	L*	a*	b*
1300 °C	Pink	73.03	14.52	16.31
1400 °C	Pink	70.01	18.29	18.25
1500 °C	Red	45.64	26.11	14.17

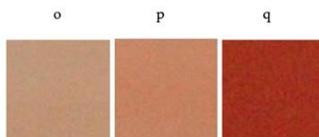


Figure 10. Color development of glazed tiles with pigment $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ fired at different temperatures (o) 1300 °C; (p) 1400 °C; (q) 1500 °C.

X-ray diffractograms exhibited a greater synthesis reaction with temperature, a greater appearance of the $YAlO_3$ perovskite structure and a less intense garnet signal (Figure 11).

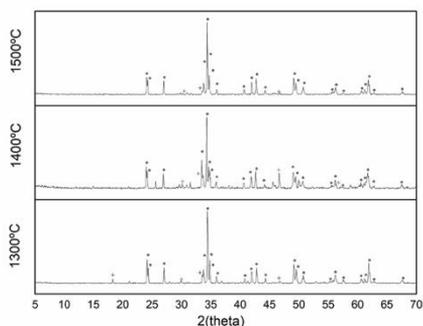


Figure 11. XRD pattern of pigment $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ fired at different temperatures 1300 °C; 1400 °C; 1500 °C (+ garnet $Y_3Al_5O_{12}$ phase; * perovskite $YAlO_3$ phase).

Perovskite crystalline phase formation with temperature on ultraviolet-visible plots can be identified by an absorption band around 500 nm, which is indicative of the presence of Cr(III) in octahedral coordination (Figure 12). This absorption band increased its intensity from an absorbance value of 0.55 for 1300 °C to 0.6 for 1400 °C to 1.3 for 1500 °C. From 330 nm to 600 nm, a broad band was observed in which different chromium oxidation states may have intervened, which could indicate the coexistence of Cr(IV) signals between 380 nm, 400 nm and 520 nm, indicating the presence of a garnet structure.

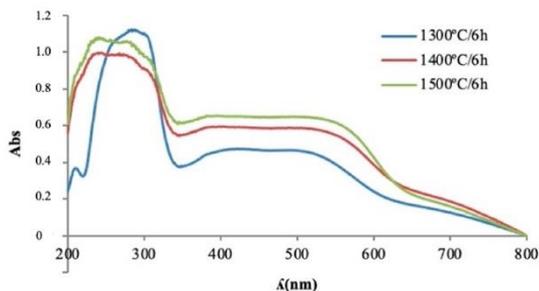


Figure 12. UV-Vis spectrophotometry of pigment $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ fired at different temperatures.

SEM micrographs showed the morphology of the fired pigment at 1500 °C, which was crystallized in a cubic shape (Figure 13) and whose size ranged from slightly less than 1 μm to 2 μm. Results obtained through the signal of backscattered electrons (Figure 14) displayed a compositional homogeneity of high molecular weight throughout the sample.

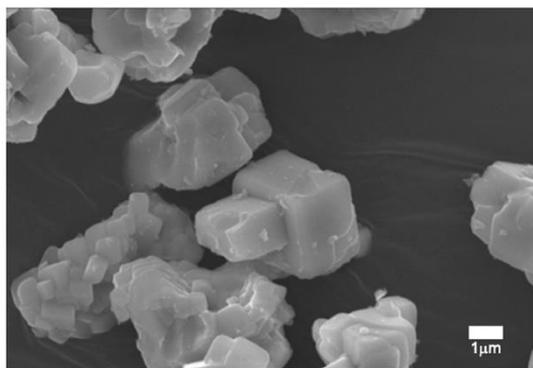


Figure 13. SEM micrograph of pigment $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ fired at 1500 °C.

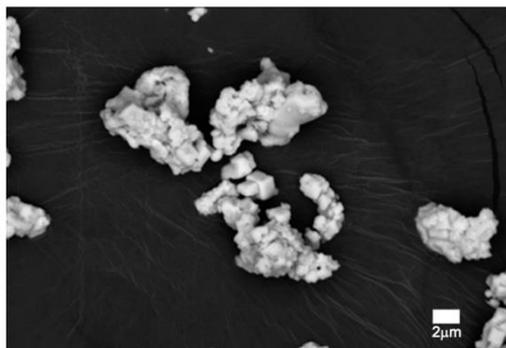


Figure 14. SEM micrography with backscattered detector of pigment $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ fired at 1500 °C.

3.2.2. Flux Agent Mix Change

The pigments prepared with a mixture of flux agents made up of 3% NaF, 2% MgF_2 and 1% Li_2CO_3 have been heat treated with firing cycles between 1200 °C and 1500 °C with dwell time at the maximum temperature from 2 h to 6 h. The chromatic coordinates of the glazed tiles (Table 5) showed the correct development of color at lower temperatures, offering intense colors from 1200 °C (Figure 15) and even with shorter retention times, with similar color development at 1300 °C (Figure 16). From the colorimetric point of view, it is the sample calcined at 1400 °C for 6 h that presented the most interesting color (Figure 17). At 1500 °C, the melting of the material had taken place and it had not been possible to use it as a ceramic pigment.

Table 5. Chromatic coordinates values of glazed tiles in the $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ system at different firing temperatures and retention times.

Temperature	Time (h)	Color	L*	a*	b*
1200 °C	2	Brown-red	65.23	24.08	23.61
	6	Red-brown	61.62	27.92	24.59
1300 °C	2	Brown-red	63.05	26.82	24.41
	4	Brown-red	62.92	25.69	24.06
	6	Red	59.10	29.71	24.76
1400 °C	2	Red-brown	62.94	25.10	23.36
	6	Red	58.00	28.43	22.59

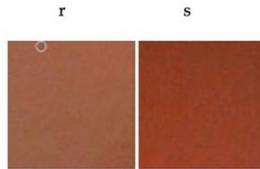


Figure 15. Color development of glazed tiles with pigment $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ with flux agent mixture fired at (r) 1200 °C/2 h; (s) 1200 °C/6 h.

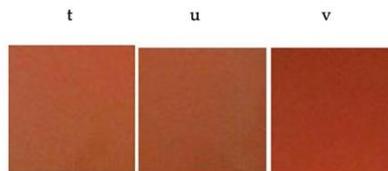


Figure 16. Color development of glazed tiles with pigment $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ with flux agent mixture fired at (t) 1300 °C/2 h; (u) 1300 °C/4 h; (v) 1300 °C/6 h.



Figure 17. Color development of glazed tiles with pigment $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ with flux agent mixture fired at (w) 1400 °C/2 h; (x) 1400 °C/6 h.

X-ray diffraction displayed the formation of the predominant perovskite phase with high signal intensity (Figure 18).

Visible ultraviolet spectrophotometry (Figure 19) displayed broad absorption bands in the range between 400 nm and 600 nm that were very similar in intensity.

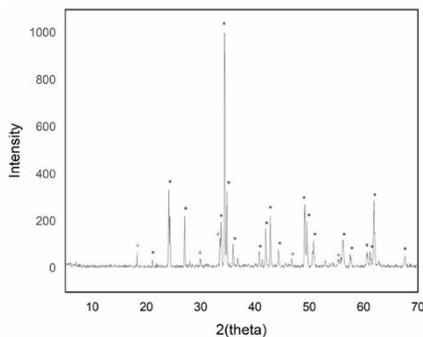


Figure 18. XRD pattern of pigment $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ with flux agent mixture fired at $1400\text{ }^{\circ}C/6\text{ h}$ (+ garnet $Y_3Al_5O_{12}$ phase; * perovskite $YAlO_3$ phase).

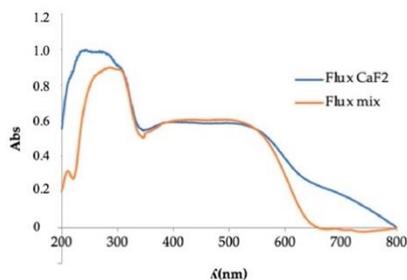


Figure 19. UV-Vis spectrophotometry of pigment $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ fired with different flux agents.

4. Conclusions

Red-colored ceramic pigments were synthesized and optimized within the chromium-doped $YAlO_3$ system. After studying various stoichiometries, red-shades were observed in $Y_{1-x}AlCr_xO_3$, $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ and $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ systems with chromium additions between $n = 0.03$ molar and $n = 0.05$ molar. Lower chromium doping showed pink colors, and higher doping offered shades that turned toward brown. The samples were applied in an industrial firing tile cycle and their $L^*a^*b^*$ chromatic coordinates were read in an ultraviolet-visible spectrophotometer following the CIE $L^*a^*b^*$ model. By X-ray diffraction, two crystalline phases of perovskite $YAlO_3$ (responsible for the red coloration) and garnet $Y_3Al_5O_{12}$ appeared, the latter being a minority phase. In the $Y_{1-x}AlCr_xO_3$ system, where x took the values of (0.01, 0.03, 0.05 and 0.10), the X-ray diffraction showed predominant peaks of perovskite with the presence of garnet that increased in intensity and signals as the amount of chromium introduced increased until x reached 0.05 as the phase decreased; finally, x reached 0.10 as the intensity decreased. This, in turn, increased the garnet phase and gave rise to a more brownish color. Through exploration with UV-Vis, octahedral

Cr(III) signals belonging to the perovskite structure were revealed, as well as Cr(IV) signals in the tetrahedral position and Cr(IV) in the octahedral position, as belonging to the garnet structure. To favor solid-solid reactions and lower calcination temperatures, the addition of fluxes was necessary. The colorimetric results showed that as the calcination temperature increased, the color intensity increased, decreasing the value of L^* (luminosity) and increasing the value of a^* (red), with the best color development offered by the addition of CaF_2 as the flux was fired at 1500 °C/6 h and optimized at temperatures of 1400 °C/6 h with the incorporation of the mixture of flux mix. With a progressive increase in the firing temperature, a greater sintering of the pigment originated, giving rise to an increase in its crystallinity, which was identified by the peaks of greater intensity of the perovskite phase in the X-ray diffraction and progressive decreasing in the garnet phase. This phenomenon was also observed in the ultraviolet-visible absorption bands, which exhibited identical signals that increased as the temperature of the calcinate increased. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs showed particle sizes below 1 μm to 2 μm , with crystalline formations of cubic morphology that may be indicative of the presence of perovskite with a distorted cubic to orthorhombic structure together with the garnet phase crystallized in the cubic form.

Author Contributions: Investigation, E.M.; project administration, J.B.C.C. and I.N.-D.; supervision, J.B.C.C. and I.N.-D.; writing—review & editing, E.M. and I.N.-D. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Zheng, J.; Li, Z.; Zheng, Y.; Zhao, W.; Tan, F.; Yang, F.; Chen, H.; Xue, L. A novel rare-earth high entropy RE_6MoO_{12} with high near-infrared reflectance as a promising inorganic Cool-pigment. *Ceram. Int.* **2023**, *49*, 558–564. [CrossRef]
2. Enríquez, E.; Reinoso, J.J.; Fuentes, V.; Fernández, J.F. Advanced and challenges of ceramic pigments for inkjet printing. *Ceram. Int.* **2022**, *48*, 31080–31101. [CrossRef]
3. Molinari, C.; Conte, S.; Zanelli, C.; Ardit, M.; Cruciani, G.; Dondi, M. Ceramic pigments and dyes beyond the inkjet revolution: From technological requirements to constraints in colorant design. *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 21839–21872. [CrossRef]
4. Ke, S.; Wang, Y.; Pan, Z. Synthesis of $Nd_2Si_2O_7$ ceramic pigment with LiCl as a mineralizer and its color property. *Dye. Pigment.* **2014**, *108*, 98–105. [CrossRef]
5. Ahmadi, S.; Aghaei, A.; Yerta, B.E. Synthesis of $Y(AlCr)O_3$ red pigments by co-precipitation method and their interactions with glazes. *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 3485–3488. [CrossRef]
6. Bucko, M.M.; Stobierska, E.; Lis, J.; Molasy, B. Pigments in the Y_2O_3 - Al_2O_3 - Cr_2O_3 System. *Ceram. Mater.* **2010**, *4*, 62.
7. Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Química Inorgánica Avanzada*, 4th ed.; Limusa: Balderas, México, 1993; pp. 47–69.
8. Sánchez-Muñoz, L.; Pavlov, R.; Carda Castelló, J.B. Materias primas y aditivos cerámicos. In *Ceramic Encyclopedia*, 1st ed.; Sánchez-Muñoz, L., Carda Castelló, J.B., Eds.; Faenza Editrice Ibérica, S.L.: Castellón, Spain, 2022; Volume 2.1, p. 80.
9. Casabó-Gispert, J. *Estructura Atómica y Enlace Químico 1st ed*; Editorial Reverté, S.A.: Barcelona, Spain, 1999; pp. 29–31.
10. Monrós, G.; Badenes, J.; García, A.; Tena, M. *El Color de la Cerámica: Nuevos Mecanismos en Pigmentos para los Nuevos Procesados de la Industria Cerámica*, 1st ed.; Jaume I University: Castellón, Spain, 2003; p. 147.
11. Marinova, Y.; Hohemberger, J.M.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Carda, J. Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2003**, *23*, 213–220. [CrossRef]
12. Glasser, F. Vidriados y Pigmentos. In *Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos*, 1st ed.; Carda Castelló, J.B., Ed.; Faenza Editrice Ibérica, S.L.: Castellón, Spain, 1992; pp. 111–120.
13. López-Navarrete, E.; Orea, V.M.; Lázaro, F.J.; Carda, J.B.; Ocaña, M. Preparation through Aerosols of Cr-Doped $Y_2Sn_2O_7$ (Pyrochlore) Red-Shade Pigments and Determination of the Cr Oxidation State. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 2018–2113.
14. Pavlov, R.; Blasco, V.; Cordoncillo, E.; Carda, P.E.; J.B. Síntesis de nuevos pigmentos cerámicos de color rojo mediante el método de Pechini. *Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidr.* **2000**, *39*, 609–616. [CrossRef]

15. Available online: <https://materialsproject.org/materials/mp-3792> (accessed on 22 December 2022).
16. Lyubenova, T.S.; Carda, J.B.; Ocaña, M. Synthesis by pyrolysis of aerosols and ceramic application of Cr-doped CaYAlO₄ red-orange pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 2193–2198. [CrossRef]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.



colorants

an Open Access Journal by MDPI



**Comparative Study of the Synthesis of a Red Ceramic Pigment Using
Microwave Heat Treatment**

Eva Miguel; Guillermo Paulo-Redondo; Juan Bautista Carda Castelló; Isaac Nebot-Díaz

Colorants 2023, Volume 2, Issue 3, 518-532



Article

Comparative Study of the Synthesis of a Red Ceramic Pigment Using Microwave Heat Treatment

Eva Miguel ¹, Guillermo Paulo-Redondo ¹, Juan Bautista Carda Castelló ² and Isaac Nebot-Díaz ^{1,*} 

¹ Ceramic Technology Department, Escola Superior de Ceràmica de L'Alcora (ESCAL-ISEACV), 12110 L'Alcora, Spain; eva.miguel@escal.es (E.M.); guillermo.paulo@escal.es (G.P.R.)

² Organic and Inorganic Chemistry Department, University Jaume I, 12006 Castelló de la Plana, Spain; carda@uji.es

* Correspondence: isaac.nebot@escal.es; Tel.: +34-964-399-450

Abstract In this study, a new red ceramic pigment has been developed within a perovskite structure, and microwave heat treatments have been applied. Those red ceramic pigments within the $YAlO_3$ system doped with chromium with the nominal composition $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ were synthesized by traditional routes and alternative methods like coprecipitation. Also, heat treatment has been studied comparing a traditional electric and microwave kiln. Different flux agents have been incorporated to improve the synthesis reaction. Prepared pigments have been characterized by X-ray diffraction (XRD) as having a predominant phase of perovskite structure, which is responsible for the red shade, and a minority garnet phase that causes more brown colorations. Studies by Ultraviolet-Visible spectroscopy gave rise to a series of absorption bands that indicate the presence of Cr(III) in the octahedral position corresponding to perovskite and Cr(IV) corresponding to garnet in both the octahedral and tetrahedral positions. The perovskite phase is favored with the use of flux mix, corroborating the UV-visible results and being more pronounced in traditional high temperature thermal treatments. The coprecipitation route has been studied to increase the reactivity of the particles given their nanometric size; however, this reactivity favors a greater appearance of undesirable garnet phases with both types of flux. Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs offer information obtained from the secondary electrons of predominantly cubic crystalline phases with sizes between 1 μm and 2 μm in pigments synthesized via the traditional method and sizes less than 1 μm together with the glassy phase in pigments synthesized via coprecipitation. Microwave thermal treatments have been studied, obtaining pigments with a majority structure of perovskite and garnet at lower temperatures and relatively short synthesis times. The feasibility of use in porous single-fired ceramic glazes has been studied, whose chromatic coordinates have been collected using an Ultraviolet-Visible Spectrophotometer based on the CIEL*a*b* system.

Keywords: perovskite; ceramic pigment; red pigment; coprecipitation; microwave



Citation: Miguel, E.; Paulo-Redondo, G.; Carda Castelló, J.B.; Nebot-Díaz, I. Comparative Study of the Synthesis of a Red Ceramic Pigment Using Microwave Heat Treatment. *Colorants* **2023**, *2*, 518–532. <https://doi.org/10.3390/colorants2030025>

Academic Editor: Gerald Anthony Murphy

Received: 30 May 2023

Revised: 13 July 2023

Accepted: 17 July 2023

Published: 8 August 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

There is currently great interest in obtaining ceramic glazes with a stable red shade in production systems, given the increasing demands in the production of porcelain stoneware and the impossibility of shade stability in high temperature cycles, added to the toxicity linked to certain pigments such as cadmium sulfoselenide. An alternative consists of pigments with the general formula $YAlO_3$ with a perovskite structure that presents high chemical and thermal resistance whose structure is described as a compact cubic packing of anions, originating 12-coordination holes occupied by the cation A (Y(III)) of greater surrounded by 12 oxygen ions and a quarter of the octahedral voids formed by the cations B (Al(III) and Cr(III) surrounded by 6 oxygen ions [1–3]. The bulky cation A (Y(III)) is housed in the gap formed by eight neighboring octahedrons that delimit a cube, whose incorporation Y^{3+} (ionic radius = 0.89 Å) causes a distortion of the cubic structure to the tetragonal one. The red shade is obtained by doping the structure

with chromium so that ions of Cr(III) (ionic radius = 0.54 Å) replace some Al(III) cations (ionic radius = 0.62 Å) [4] causing an increase of the crystalline field on Cr(III) in octahedral coordination [5–7]. This phenomenon causes electronic transitions at higher energies between d orbitals, producing a red shade in the absorption spectrum. The intensity of the crystalline field on the Cr(III) chromophore ion is in turn intensified with the introduction of the Y^{3+} cation by decreasing the Cr–O distance [6,8–11]. Phases with a YAG garnet structure ($Y_3Al_5O_{12}$) can originate within the $YAlO_3$ system, offering red-brown colorations with 2% molar doped chromium, although they present complexity to increase the crystalline field and difficulty in controlling the oxidation states of chromium in thermal processes, causing green-brown colorations [10,11]. In this case, Al(III) is found occupying both the octahedral and tetrahedral holes, and Y(III) is occupying the dodecahedral holes, crystallizing in a cubic habit so that each octahedron is connected with 6 tetrahedrons and each tetrahedron with 4 octahedrons. In this structure, Cr(III) can occupy the octahedral positions and Cr(IV) the tetrahedral positions. Enhancement of the crystalline field is achieved by codoping the structure with smaller ions such as Ca(II) or Mg(II) so that Cr(IV) (ionic radius = 0.55 Å) [12] can be incorporated into the octahedral positions [2,11–16].

The pigment synthesis method commonly used in the ceramic industry is carried out via the traditional route. This is since it is a relatively economical system from a productive point of view since the raw materials used are composed almost entirely of oxides of the elements to be reacted, the chemical reactions are less complex compared to other synthesis methods, and its elaboration is faster, speeding up production times. One of the drawbacks that it presents is the high calcination temperatures when dealing with solid-solid reactions, which are directly linked to the sintering start temperatures of each of the oxides involved. To favor reactivity, flux agents are usually added that start the reaction at lower temperatures, facilitating energy savings and reducing production times. There are other alternative methods of synthesis using the “bottom up” system, a system that allows the synthesis of nanoparticles by means of the assembly of elemental structures by chemical processes until an agglomerate of particles of controlled stoichiometry of nanometric size is achieved. This type of synthesis promotes the reaction of the reagents in a homogeneous and controlled way, lowering the reaction temperatures and allowing the use of applications in techniques where the particle size is decisive, as is the case with inkjet technology, where this study will be applied [17]. One of the examples is the synthesis by coprecipitation, a method that consists of the in situ coprecipitation of the precursors in the form of hydroxides to form a colloidal gel, whose heat treatment allows an interaction between particles on a nanometric scale. Synthesis mechanisms called “fast chemistry” can be obtained by microwave-assisted heat treatment [3,18–21]. Thanks to this mechanism, reaction times at high temperatures are reduced by increasing the synthesis speed, caused by a conversion of energy when the electromagnetic field of microwaves interacts with matter. In solid-state synthesis, as is the case with ceramic pigments, the dielectric capacity of the material or its absorbing capacity to transform electromagnetic interaction into the form of heat is crucial [22–24]. Thus, oxides such as Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , or AlN do not adequately couple with conventional microwaves (2.45 GHz), requiring the addition of a radiation susceptor that allows self-heating and causes a considerable increase in temperature, as is the case with SiC, graphite, or activated carbon [13].

In the case of preparing ceramic pigments to develop inks for digital inkjet applications, there are very specific requirements, such as a particle size of less than 1 micron and ease of dispersion and non-agglomeration once the ink is prepared [17].

The main novelty of this work is the application of an alternative synthesis methodology to the traditional ceramic process for obtaining pigments. The energy necessary for the formation of the perovskite structure is also applied quickly and without long retention times through the application of microwave radiation. These two characteristics allow for the obtaining of a nanoparticulate and easily dispersible pigment that favors the formulation of ceramic inks for inkjet [18].

2. Materials and Methods

Ceramic pigments with a perovskite structure doped with chromium $Y_{1-x}Al_{1-y}Cr_{x+y}O_3$ with $x = 0.02$ and $y = 0.02$ values have been prepared, seeking to check synthesis conditions [1]. Previous studies show the obtaining of pigments whose stoichiometry originates in a red shade with a high presence of perovskite phase. In the present work, the influence of the synthesis route and the effect of the flux with temperature on the synthesis reaction to favor the perovskite phase responsible for the red shade have been studied. A solid-state (traditional or “ceramic”) and coprecipitation synthesis route has been used, using different types of flux agents and heat treatment conditions.

The reagents used in the traditional preparation have been aluminum hydroxide ($Al(OH)_3$, 99% purity, MERCK, Darmstadt, Germany), yttrium oxide (Y_2O_3 , 99.5% purity, SIGMA-ALDRICH, Darmstadt, Germany), and chromium oxide (Cr_2O_3 , 99% purity, PANREAC, Barcelona, Spain). Also, calcium fluoride (CaF_2 , 99.5% purity, PANREAC) has been added as a flux agent [12] in 5% by weight, and a flux mix composed of 3% NaF (99.5% purity, MERCK, Darmstadt, Germany), 2% MgF_2 (99.9% purity, MERCK, Darmstadt, Germany), and Li_2CO_3 (99.6% purity, SIGMA-ALDRICH, Darmstadt, Germany) introduced at a total of 6% in both synthesis methods (traditional and coprecipitation) thermally treated in conventional high temperature cycles. The influence of flux agents in the microwave synthesis reaction has also been studied, comparing the two types of flux agents in the traditional and coprecipitation synthesis routes as well as the influence of the absence of flux in the coprecipitation route by this thermal treatment method.

2.1. Synthesis by Traditional Route

The reagents used in the traditional preparation have been aluminum hydroxide ($Al(OH)_3$, 99% purity, MERCK, Darmstadt, Germany), yttrium oxide (Y_2O_3 , 99.5% purity, SIGMA-ALDRICH, Darmstadt, Germany), and chromium oxide (Cr_2O_3 , 99% purity, PANREAC, Barcelona, Spain). The synthesized pigments have been obtained by solid-solid reactions using the traditional method. The raw materials have been mixed into a stoichiometric mixture [1]. The reagent mixture has been homogenized in a planetary ball mill with an acetone dispersing medium, drying the resulting material. The homogenized powder has been added separately to the two types of flux for its study and correctly mixed for its subsequent thermal treatment.

2.2. Synthesis by Coprecipitation Route

The reagents used in coprecipitation synthesis have been aluminum nitrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 99.5% purity, SIGMA-ALDRICH, Darmstadt, Germany), chromium nitrate ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 99.5% purity, SIGMA-ALDRICH, Darmstadt, Germany), and yttrium solution obtained by dissolving yttrium oxide (Y_2O_3 , 99.5% purity, SIGMA ALDRICH, Darmstadt, Germany) in nitric acid (HNO_3 , 65% PANREAC, Barcelona, Spain) by reflux at 80 °C for 2 h [5]. All solutions were prepared at a concentration of 0.5 M and used in a stoichiometric ratio.

Coprecipitation was carried out in a basic ammonia medium at pH = 9 to avoid fractional precipitation, resulting in a mixed hydroxide of $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$, and $Y(OH)_3$ precipitated together from the precursors in solution. The addition is carried out with the application of heat and with constant stirring until a colloidal gel is obtained. The gel obtained has been filtered, washed, dried, and refined for subsequent heat treatment, adding the two types of flux agents mentioned above for conventional heat treatment and no flux agents for microwave-assisted treatment.

2.3. Conventional Heat Treatment

The powders obtained by both synthesis routes have been dosed in mullite crucibles and subjected to calcination cycles in a Nanetti Mod. FCN furnace at temperatures comprised between 1200 °C and 1500 °C with a heating rate of 10 °C/min and 360 min of

dwelt time at maximum temperature. The fired material has been refined and washed in an agate mortar.

2.4. Microwave Assisted Heat Treatment

The microwave-assisted heat treatment was carried out by mixing stoichiometrically the appropriate quantities of the starting precursors used in the traditional route with the two types of flux separately in order to compare it with the heat treatment offered by the traditional route. In turn, the powder obtained by coprecipitation was homogenized to study it in the absence of flux. Also, a domestic microwave oven (800 W) was used to heat an Al_2O_3 capsule painted inside with SiC (Figure 1). In this capsule, different samples were located, and microwaves with 800 W power were applied for 15 and 30 min, reaching a maximum temperature of 1017 °C and 1185 °C, respectively. The temperature reached was determined using process temperature control rings (PTCR) type LTH (temperature range 970 °C–1250 °C) from FERRO.



Figure 1. Capsule for a microwave kiln painted with SiC.

2.5. Characterization of Samples

The color development of all pigments prepared has been tested by introducing them at 4% by weight on a transparent industrial glaze and applying them to a single-fired ceramic test specimen with a glaze thickness of 0.4 mm. The glazed tiles have been subjected to an industrial cycle of 1100 °C with 5 min at maximum temperature and 50 min of total firing time (cold to cold).

The chromatic coordinates of the pigments obtained in this study and the glazed surfaces have been determined using an ultraviolet-visible spectrophotometer based on the CIE $L^*a^*b^*$ system (KONICA MINOLTA, CM-3600A, SpectraMagicNX d65 illumination, and a 2° observer). The crystalline phases present have been obtained by X-ray diffraction (BRUKER AXS, EndeavorD4, determination angles 5–70° 2 θ with acquisition time 2 s. 0.05° 2 θ). The absorption spectra at defined wavelengths have been determined by model ultraviolet-visible spectrophotometry using UV-Vis-NIR Jasco Mod. V670 spectrophotometer, measuring in the range of 200 nm and 800 nm.

3. Results

3.1. Synthesis by Traditional Route

Table 1 shows the chromatic coordinates of the glazed tiles obtained with the pigments synthesized by the traditional route with synthesis temperatures from 1300 °C to 1500 °C, showing shades from pink to reddish using CaF_2 flux and red colors using a flux mixture of NaF, MgF_2 , and Li_2CO_3 at synthesis temperatures from 1200 °C to 1400 °C.

Table 1. Chromatic coordinate values (CIE-L*a*b* values) of glazed tiles with pigments synthesized by the ceramic route at different firing temperatures.

Flux	T (°C)	Color	L*	a*	b*
CaF ₂	1300	Pink	71.36	15.82	13.04
	1400	Pink	57.74	21.34	12.69
	1500	Red	60.50	36.06	23.24
NaF + MgF ₂ + Li ₂ CO ₃	1200	Red	58.50	34.81	21.49
	1300	Red	54.82	23.68	11.41
	1400	Red	60.50	36.06	23.24

Figures 2 and 3 show the final appearance and tonality of the pigmented glazes obtained. The flux mix favors the synthesis reaction, obtaining interesting shades at a lower temperature than those obtained with CaF₂.

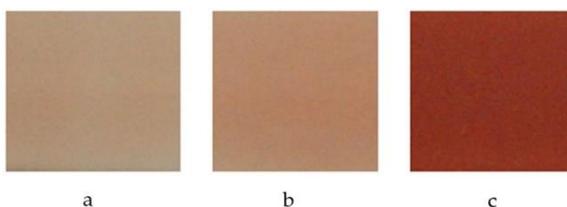


Figure 2. Color development of glazed tiles obtained by the traditional route with 5% w/w CaF₂ pigment Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O₃ fired at different temperatures (a) 1300 °C; (b) 1400 °C; (c) 1500 °C.

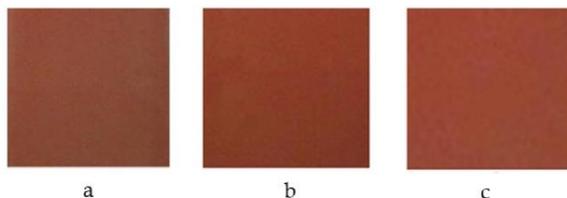


Figure 3. Color development of pigments obtained by traditional route with 6% w/w (NaF + MgF₂ + Li₂CO₃) pigment Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O₃ fired at different temperatures (a) 1200 °C; (b) 1300 °C; (c) 1400 °C.

Figure 4 shows X-ray diffractions of the samples synthesized at 1400 °C with different flux agents. It can be determined that the predominant crystalline phase of perovskite YAlO₃ is responsible for the red coloration [1], together with minor phases of low-intensity garnet Y₃Al₅O₁₂. Studies show that with the increase in temperature, a higher intensity of the perovskite phase is obtained [12], and with it, a higher red shade, as shown in Table 1 and Figures 2 and 3. Both diffractograms present similar signals, with an increase in intensity of the perovskite diffraction peaks with the use of the flux mix.

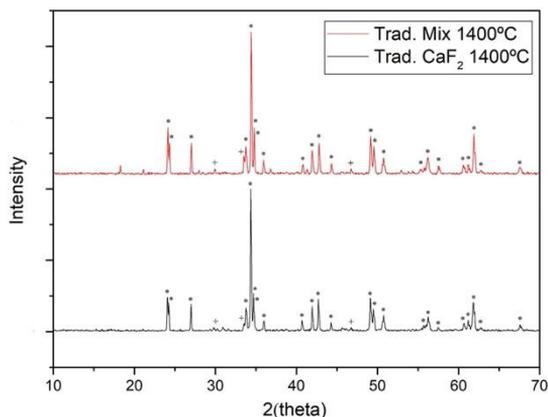


Figure 4. XRD of samples synthesized by the ceramic route and fired at 1400 °C with 5% w/w CaF_2 addition and 6% w/w ($NaF + MgF_2 + Li_2CO_3$) mix (+ garnet $Y_3Al_5O_{12}$ phase; * perovskite $YAlO_3$ phase).

Ultraviolet-visible spectrophotometry (Figure 5) exhibits the evolution of the absorption bands detected in the studied pigments, giving rise to broad bands in the range of wavelengths between 380 nm and 560 nm, within which is found the interval associated with the red shade of the pigment. This band increases in intensity through the use of the flux mix, showing the formation of perovskite that can be identified by signals around 400 nm and 500 nm corresponding to Cr(III) in an octahedral environment with ${}^4A_{2g}(4F) \rightarrow {}^4T_{1g}(4F)$ electronic transitions and ${}^4A_{2g}(4F) \rightarrow {}^4T_{2g}(4F)$ reflecting in the red, as well as signals near 700 nm presenting spin-forbidden electronic transitions ${}^4A_{2g}(4F) \rightarrow {}^2T_{1g}(2G)$. A broad band between 400 nm and 550 nm is indicative of the presence of Cr(IV) in the garnet structure, superposed on Cr(III) signals, indicating the simultaneity of signals and coexistence of crystalline phases of perovskite and garnet. The formation of collateral garnet phases can in turn be identified by the presence of Cr(IV) in intervals between 400 nm and 550 nm, superimposed on Cr(III) signals, indicating the simultaneity of signals and coexistence of crystalline phases of garnet and perovskite. The presence of Cr(IV) in an octahedral environment can be associated with signals close to 480 nm with electronic transitions ${}^3T_{1g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3P)$, to 380nm signals with ${}^3T_{1g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3P)$ transitions, and at 530nm with transitions ${}^3T_{1g}(3F) \rightarrow {}^3T_{2g}(3F)$. The coexistence of Cr(IV) in tetrahedral coordination can be associated in the bands between 400 nm and 500 nm with ${}^3A_{2g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3F)$ transitions, as well as being reflected in signals close to 480 nm with ${}^3A_{2g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3P)$ transitions. Charge transfer bands between 250 nm and 270 nm are associated with Cr(IV) in octahedral coordination [14]. The transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ appears as a band in the visible range between 600 and 700 nm. The brown shade of systems with high concentrations of Cr(IV) in the garnet structure [1,2,9,10,12–14] is due to the latter and is more pronounced when using CaF_2 .

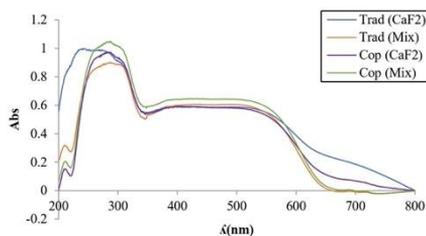


Figure 5. UV–Vis of samples synthesized by different synthesis routes fired at 1400 °C with 5% *w/w* CaF₂ addition (blue line corresponding to the traditional route and violet line corresponding to the coprecipitation route) and 6% *w/w* (NaF + MgF₂ + Li₂CO₃) mix (red line corresponding to the traditional route and green line corresponding to the coprecipitation route).

3.2. Coprecipitation Synthesis

Table 2 shows the chromatic coordinates of the pigments synthesized by the coprecipitation route. Compared with Table 1 (traditional route), it can be seen how the coordinate corresponding to the red shade (a*) is higher at lower firing temperatures when the flux mix is used.

Table 2. Chromatic coordinate values (CIE-L*a*b* values) of glazed tiles with pigments synthesized by the coprecipitation route at different firing temperatures.

Flux	T (°C)	Color	L*	a*	b*
CaF ₂	1400	Red	68.34	19.53	8.24
	1200	Red	63.00	27.62	18.97
NaF + MgF ₂ + Li ₂ CO ₃	1300	Red	59.57	31.67	19.20
	1400	Red	60.98	28.33	15.00

Figure 6 shows the final appearance and tonality of the glazed tiles with pigments obtained by the coprecipitation route at 1400 °C. Flux mix favors the synthesis reaction, obtaining interesting shades at a lower temperature than those obtained with CaF₂.



Figure 6. Color development of pigments obtained by coprecipitation synthesis with 5% *w/w* CaF₂ (a) and 6% *w/w* (NaF + MgF₂ + Li₂CO₃) pigment (b) Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O₃ fired at 1400 °C.

The high reactivity of the nanoparticles in the synthesis by coprecipitation originates from perovskite phase signals of lower intensity compared to the traditional synthesis route and an increase in secondary garnet phases obtained by X-ray diffraction. The

crystallization process of the perovskite structure is favored in the synthesis using flux mix [5] (Figure 7), showing higher intensity signals.

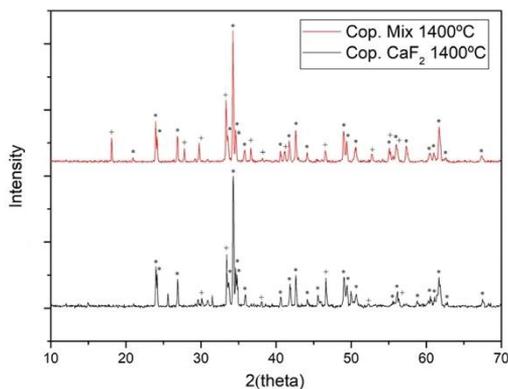


Figure 7. XRD of samples synthesized by coprecipitation synthesis fired at 1400 °C with 5% w/w CaF_2 addition and 6% w/w ($NaF + MgF_2 + Li_2CO_3$) mix (+ garnet $Y_3Al_5O_{12}$ phase; * perovskite $YAlO_3$ phase).

Visible ultraviolet spectroscopy (Figure 5) shows bands similar to those obtained traditionally with both types of flux, originating a broad band between 400 nm and 500 nm corresponding to Cr(III) in an octahedral environment with electronic transitions $^4A_{2g}(4F) \rightarrow ^4T_{1g}(4F)$ and $^4A_{2g}(4F) \rightarrow ^4T_{2g}(4F)$ responsible for the red shade, of greater intensity with the flux mix compared to the traditional method. The charge transfer band between 250 nm and 270 nm associated with Cr(IV) in octahedral coordination increases with respect to the pigment obtained traditionally, presenting a broader band with the use of CaF_2 . The $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ transition associated with Cr(IV) in high concentrations in the garnet structure responsible for brown shade appears as a band in the visible between 600 and 700 nm of greater intensity with the use of CaF_2 compared to the traditional method.

Micrographs obtained by scanning electron microscopy show the morphology of the calcined pigment by the traditional route at 1400 °C, crystallized in a cubic shape (Figure 8). Crystal aggregates are observed, with crystallization ranging from slightly less than 1 μm to 2 μm . In the coprecipitation route, particles are highly sintered and partially glaze, and crystal size is less than 1 μm (Figure 9).

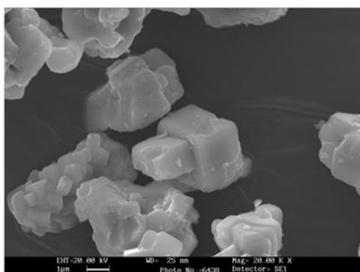


Figure 8. SEM micrograph of pigment fired at 1400 °C synthesized by the ceramic route.

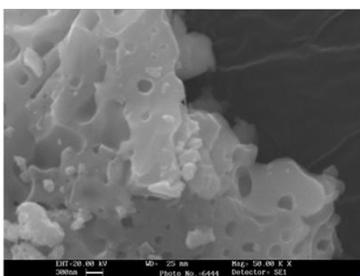


Figure 9. SEM micrograph of pigment fired at 1400 °C synthesized by coprecipitation route.

3.3. Microwave-Assisted Synthesis

Table 3 shows the chromatic coordinates of the pigments synthesized by the traditional and coprecipitation routes using different flux agents and coprecipitation routes within flux, assisted by microwave heating at 1017 °C, and Figure 10 shows the final appearance of the glazed tiles. It has a light green coloration due to the low reactivity that occurred. The sample with the greatest a* value (red shade) is the coprecipitation sample.

Table 3. Chromatic coordinate values (CIE-L*a*b* values) of glazed tiles with pigments synthesized by traditional and coprecipitation routes assisted by microwave heating at 1017 °C.

Synthesis Route	Flux	T (°C)	Color	L*	a*	b*
Ceramic	CaF ₂	1017	Light green	78.96	0.31	7.13
	NaF + MgF ₂ + Li ₂ CO ₃	1017	Light green	75.85	-1.96	13.00
Coprecipitation	NaF + MgF ₂ + Li ₂ CO ₃	1017	Light Pink	71.97	2.83	13.05

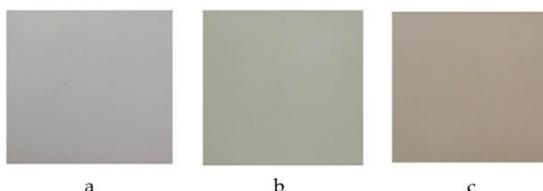


Figure 10. Color development of pigments obtained by 1017 °C traditional route synthesis with 5% w/w CaF_2 (a), 6% w/w ($NaF + MgF_2 + Li_2CO_3$) (b), and by coprecipitation synthesis within (c) pigment $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$.

XRD (Figures 11 and 12) show the influence of the synthesis route and choice of the type of flux [5] on the reaction kinetics. The nanometric size of the coprecipitate favors obtaining the perovskite phase at low temperatures of 1017 °C in the presence of minor garnet phases (Figure 11). When firing temperatures increase up to 1185 °C, the intensity of the peaks associated with the perovskite increases (Figure 12). Through traditional synthesis, with the flux mix, crystalline phases of perovskite begin to appear at temperatures of 1017 °C, showing a diversity of unreacted Y_2O_3 signals of high intensity. However, at temperatures of 1185 °C, simultaneous signals appear with a predominant perovskite phase and the presence of a minority garnet phase, with diffraction signals like those obtained by coprecipitation. By using CaF_2 synthesized traditionally, at 1017 °C, most of the crystalline phase present is garnet, with the presence of perovskite and part of Y_2O_3 . As the temperature increases to 1185 °C, the formation of perovskite increases slightly, although garnet phases predominate.

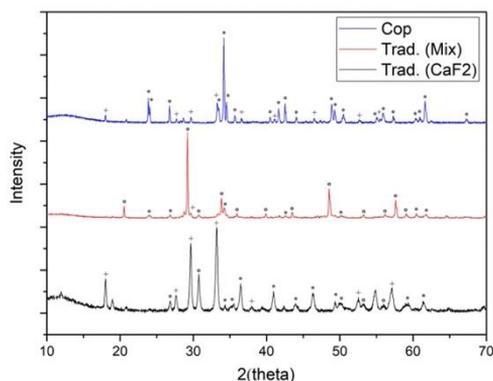


Figure 11. DRX of samples synthesized in microwave at 1017 °C by ceramic route with 5% w/w CaF_2 addition and 6% w/w mix flux NaF , MgF_2 , and Li_2CO_3 mix addition and synthesized by coprecipitation route within flux (+ garnet $Y_3Al_5O_{12}$ phase; * perovskite $YAlO_3$ phase; ° Y_2O_3 phase).

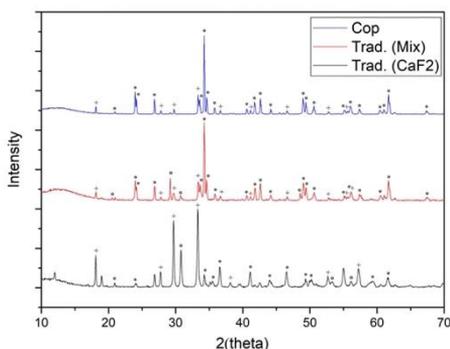


Figure 12. DRX of samples synthesized in microwave at 1185 °C by ceramic route with 5% *w/w* CaF₂ addition and 6% *w/w* mix flux NaF, MgF₂, and Li₂CO₃ mix addition and synthesized by coprecipitation route within flux (+ garnet Y₃Al₅O₁₂ phase; * perovskite YAlO₃ phase; ° Y₂O₃ phase).

Ultraviolet-visible spectrophotometry (Figure 13) of the pigments synthesized traditionally by microwave at temperatures of 1017 °C shows broad absorption bands at wavelengths between 380 nm and 560 nm, corresponding to Cr(III) in an octahedral environment with electronic transitions ${}^4A_{2g}(4F) \rightarrow {}^4T_{1g}(4F)$ and ${}^4A_{2g}(4F) \rightarrow {}^4T_{2g}(4F)$ with signals identical to those calcined in an electric furnace at 1400 °C of lower intensity, evidencing the need for a higher synthesis temperature. Said absorption band presents greater intensity with the flux mix, evidencing the greater formation of the perovskite phase compared to the garnet phase developed with CaF₂. In the coprecipitation pathway, the broad band is of low intensity, highlighting a signal close to 380 nm with transitions ${}^3T_{1g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3F)$ corresponding to Cr(IV) in octahedral coordination. The ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ transition associated with Cr(IV) in the garnet structure in the range between 600 and 700 nm is greater with the use of CaF₂ via the traditional pathway. In the coprecipitation pathway, said signal is more accentuated in signals around 610 nm. The intensity of signals associated with Cr(IV) by charge transfer in the 270 nm and 300 nm intervals in all the samples synthesized by both routes stands out.

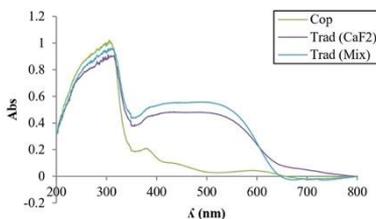


Figure 13. UV–Vis spectrophotometry of pigments synthesized in microwave at 1017 °C by ceramic route with 5% *w/w* CaF₂ addition and 6% *w/w* mix flux NaF, MgF₂, Li₂CO₃ mix addition and synthesized by coprecipitation route within flux.

3.4. Comparative Results with Other Studies

Table 4 provides information on X-ray diffraction results obtained in the study compared with data from the literature.

Table 4. Crystalline phases identified by X-ray diffraction at different synthesis conditions and comparison with previous bibliographic studies. P (Perovskite phase), G (Garnet phase), and Y (Ytria phase).

Stoichiometry	Synthesis Route	T (°C)/dwell (h)	Flux	Crystalline Phase [Ref]
$Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$	Ceramic	1400/6	CaF ₂	P >>> G
			NaF + MgF ₂ + Li ₂ CO ₃	P >>>> G
$Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$	Cocrecipitation		CaF ₂	P >> G
			NaF + MgF ₂ + Li ₂ CO ₃	P >>> G
$Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$	Ceramic + microwave heating	1017	CaF ₂	G >>> P >> Y
	Ceramic + microwave heating		NaF + MgF ₂ + Li ₂ CO ₃	Y >>> P
	Cocrecipitation + microwave heating		-	P >> G
	Ceramic + microwave heating	1185	CaF ₂	P >> G > Y
Cocrecipitation + microwave heating	NaF + MgF ₂ + Li ₂ CO ₃		P >>> G	
$Y_{0.99}AlCr_{0.01}O_3$	Ceramic	1500/6	CaF ₂	P >> G [1]
$Y_{0.97}AlCr_{0.03}O_3$				P >>> G [1]
$Y_{0.95}AlCr_{0.05}O_3$				P >>> G [1]
$Y_{0.90}AlCr_{0.10}O_3$				P >> G [1]
$Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$	Ceramic	1300/6	CaF ₂	P >> G [1]
		1400/6		P >>> G [1]
		1500/6		P >>> G [1]
		1300/6		P >>> G [12]
$Y_{0.97}AlCr_{0.03}O_3$	Ceramic	1400/6	CaF ₂	P >>> G [12]
		1500/6		P [12]
		1300/6		P >> G [12]
$YAl_{0.97}Cr_{0.03}O_3$	Ceramic	1400/6	CaF ₂	P >>> G [12]
		1500/6		P >>> G [12]
				P > G [5]
YAlO ₃	Cocrecipitation	1400/4	-	P > G [5]
$YAl_{0.97}Cr_{0.03}O_3$	Cocrecipitation	1400/4	NaF + MgF ₂ + Li ₂ CO ₃	P [5]

4. Conclusions

Ceramic pigments of red coloration have been synthesized within the YAlO₃ system doped with chromium with the nominal composition $Y_{0.98}Al_{0.98}Cr_{0.04}O_3$ through the traditional synthesis route, or “ceramic route”, and via cocrecipitation using CaF₂ and a flux mix NaF(1% w/w), MgF₂(2% w/w), and Li₂CO₃(3% w/w) as mineralizers at synthesis temperatures from 1200 °C to 1500 °C in an electric furnace and at temperatures between 1017 °C and 1185 °C in microwave-assisted synthesis. The samples have been applied in an industrial porous single firing cycle, and their L*a*b* colorimetric coordinates have been read in an Ultraviolet-visible Spectrophotometer following the Cie-L*a*b* model.

In the X-ray diffractions of the tests carried out, two crystalline phases of perovskite $YAlO_3$ (responsible for the red coloration) and garnet $Y_3Al_5O_{12}$ appear, the latter being a minority phase. The colorimetric results of the pigments synthesized via the traditional route offer lower L^* (luminosity) values, indicative of a greater color intensity, and higher a^* (red) values compared to the coprecipitation route. After analyzing the X-ray diffraction, a perovskite phase of greater intensity predominates, while in coprecipitation the signal intensity decreases, appearing more garnet. This is due to the fact that as the particle size decreases, the reactivity of the solid–solid reactions increases, favoring the more thermodynamically stable phases of garnet but making them undesirable. These data observed by X-ray diffraction are corroborated with the Ultraviolet-Visible spectrophotometric results. Spectrophotometry could identify octahedral Cr(III) signals belonging to the perovskite structure that increase in intensity as occurs in X-ray diffraction, as well as Cr(IV) signals in tetrahedral position and Cr(IV) in octahedral position belonging to the garnet structure. The synthesis temperature reached by calcining in an electric oven and assisted by microwaves is decisive for obtaining the perovskite structure; high synthesis temperatures are necessary for its correct crystallization. The addition of flux agents is necessary in order to decrease the synthesis temperature by the traditional route and accelerate the solid–solid reaction adequately. The mixture of mineralizers composed of NaF (1% *w/w*), MgF_2 (2% *w/w*), and Li_2CO_3 (3% *w/w*) is the one that favors the formation of perovskite with a higher degree of purity at temperatures relatively low from 1185 °C to 1400 °C, where the perovskite structure presents abundant signals in X-ray diffraction and absorption bands of greater intensity at wavelengths between 380 nm and 560 nm corresponding to the red coloration of the visible spectrum. By using a CaF_2 mineralizer at temperatures of 1185 °C, the first crystalline structure identified in x-ray diffraction is garnet, which evolves with temperature until it becomes perovskite at studied temperatures of 1400 °C, considerably decreasing the garnet phase and becoming a minority phase, indicating its reaction power at high temperatures. In the absence of mineralizers, perovskite phases (identified in X-ray diffraction) begin to develop at low temperatures of 1017 °C in pigments synthesized via coprecipitation, indicating a high degree of reaction. Several studies show the need for flux agents at high temperatures to obtain the crystalline structures of perovskite, since without flux, even with the coprecipitation route, the secondary garnet phase appears with greater intensity [4,5]. The present study reflects the importance of the choice of the type of flux to favor the perovskite phases responsible for the red shade with temperature and the synthesis reaction at low temperatures. It has been observed that flux mix favors the appearance of perovskite at low temperatures compared to CaF_2 in both traditional and coprecipitation synthesis methods. In the case of coprecipitation, if compared with similar synthesis methods, according to studies [5], the perovskite phase is disadvantaged with the appearance of garnet. However, at low temperatures (microwave), in the absence of flux, perovskite signal intensity increases as the reaction increases due to increased reactivity given the nanometer size of the powder. In scanning electron microscopy (SEM), particle sizes below 1 μm up to 2 μm are observed in the traditional synthesis route, with crystalline formations of cubic morphology that could indicate the presence of perovskite with cubic structure distorted to orthorhombic or the garnet phase that crystallizes in cubic form. When observing the samples synthesized via co-precipitation, the pigment particles appear very sintered and partially melted, with crystals of size less than 1 μm , so that at the calcination temperature, they lose color intensity after application and firing of the glaze.

It is highly necessary to continue with the study of the application of microwaves with a longer dwell time to favor the development of the phases responsible for the color.

Author Contributions: Conceptualization, E.M., J.B.C.C. and I.N.-D.; Methodology, J.B.C.C. and I.N.-D.; Investigation, E.M. and G.P.-R.; Writing original draft preparation, E.M.; Writing review and editing, I.N.-D.; Supervision, J.B.C.C. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Miguel, E.; Carda, J.B.; Nebot-Díaz, I. Development of Red Ceramic Pigments with Perovskite Structure Prepared through a Traditional Route. *Eng* **2023**, *4*, 159–173. [CrossRef]
2. Monrós, G.; Badenes, J.; García, A.; Tena, M. *El Color de la Cerámica: Nuevos Mecanismos en Pigmentos para los Nuevos Procesados de la Industria Cerámica*, 1st ed.; Jaume I University: Castellón, Spain, 2003.
3. Chen, Y.; Zou, J. Cr and Mg co-doped $YAlO_3$ red cool pigments with high NIR reflectance and infrared emissivity for sustainable energy-saving applications. *Cer. Int.* **2023**, *49*, 13717–13727. [CrossRef]
4. Lyubonova, T.S.; Carda, J.B.; Ocaña, M. Synthesis by pyrolysis of aerosols and ceramic application of Cr-doped $CaYAlO_4$ red-orange pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 2193–2198. [CrossRef]
5. Ahmadi, S.; Aghaei, A.; Eftekhari Yerta, B.E. Synthesis of $Y(Al,Cr)O_3$ red pigments by co-precipitation method and their interactions with glazes. *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 3485–3488. [CrossRef]
6. Glasser, F. *Vidriados y Pigmentos. Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos*, 1st ed.; Carda Castelló, J.B., Ed.; Faenza Editrice Iberica, S.L.: Castellón, Spain, 1992.
7. Marinova, Y.; Hohemberger, J.M.; Cordocillo, E.; Escibano, P.; Carda, J. Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2003**, *23*, 213–220. [CrossRef]
8. Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Química Inorgánica Avanzada*, 4th ed.; Limusa: Balderas, México, 1993; pp. 47–69.
9. Casabó-Gispert, J. *Estructura Atómica y Enlace Químico*, 1st ed.; Editorial Reverté, S.A.: Barcelona, Spain, 1999; pp. 29–31.
10. López-Navarrete, E.; Orera, V.M.; Lázaro, F.J.; Carda, J.B.; Ocaña, M. Preparation through Aerosols of Cr-Doped $Y_2Sm_2O_7$. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *87*, 2108–2113. [CrossRef]
11. Pavlov, R.; Blasco, V.; Cordocillo, E.; Carda, P.E.J.B. Síntesis de nuevos pigmentos cerámicos de color rojo mediante el método de Pechini. *Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio* **2000**, *39*, 609–616. [CrossRef]
12. Bucko, M.M.; Stobierska, E.; Lis, J.; Molasy, B. Pigments in the $Y_2O_3-Al_2O_3-Cr_2O_3$ system. *Ceram. Mater.* **2010**, *4*, 62.
13. Prado-Gonjal, J.; Morán, E. Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. *An. Quím.* **2011**, *107*, 129–136.
14. Gargori, C.; Galindo, R.; Cerro, S.; Llusar, M.; García, A.; Badenes, J.; Monrós, G. Obtención de pigmentos cerámicos de perovskita $CaTiO_3$ dopada con cromo y vanadio por descomposición metal-orgánica (MOD). *Boletín De La Soc. Española De Cerámica Y Vidrio* **2012**, *6*, 343–352. [CrossRef]
15. Norkus, M.; Skaudzius, R. Enhanced NIR region emission of chromium by changing the chromium concentration in yttrium aluminum garnet (YAG) host matrix. *J. Alloys Compd.* **2022**, *908*, 164601. [CrossRef]
16. Chaika, M.A.; Dulina, N.A.; Doroshenko, A.G.; Parkhomenko, S.V.; Gayduk, O.V.; Tomala, R.; Strek, W.; Hreniak, D.; Mancardi, G.; Vovk, O.M. Influence of calcium concentration on formation of tetravalent chromium doped $Y_3Al_5O_{12}$ ceramics. *Cer. Int.* **2018**, *44*, 13513–13519. [CrossRef]
17. Nebot-Díaz, I.; Dal Corso, P. (Eds.) *Digital Ceramic Decoration, an Introduction*; ATC: Castellón, Spain, 2017.
18. Oset, M.; Moya, A.; Paulo-Redondo, G.; Nebot-Díaz, I. Nanoparticle black ceramic pigment obtained by hydrothermal-like compound microwave treatment. *Chemengineering* **2022**, *6*, 54. [CrossRef]
19. Rives, V.; Pérez-Bernal, M.E.; Ruano-Casero, R.J.; Nebot-Díaz, I. Development of a black pigment from non-stoichiometric hydrothermalites. *J. Eur. Cer. Soc.* **2012**, *32*, 975–987. [CrossRef]
20. Dippong, T.; Levei, E.A.; Cadar, O.; Deac, I.G.; Lazar, M.; Borodi, G.; Petean, I. Effect of amorphous SiO_2 matrix on structural and magnetic properties of $Cu_{0.6}Co_{0.4}Fe_2O_4/SiO_2$ nanocomposites. *J. Alloys Compd.* **2020**, *849*, 156695. [CrossRef]
21. Enríquez, E.; Reinoso, J.J.; Fuentes, V.; Fernández, J.F. Advances and challenges of ceramic pigments for inkjet printing. *Cer. Int.* **2022**, *48*, 31080–31101. [CrossRef]
22. Abima, S.; Sumathi, S. Influence of method of synthesis on the colour and NIR reflective properties of bismuth and vanadium doped cerium phosphate. *J. Solid State Chem.* **2023**, *324*, 124140. [CrossRef]

23. Veronesi, P.; Colombini, E.; Canarslan, O.; Baldi, G.; Leonelli, C. Procedure to generate a selection chart for microwave sol-gel synthesis of nanoparticles. *Chem. Eng. Proc.-Process Intensif.* **2023**, *189*, 109383. [[CrossRef](#)]
24. Trujillano, R.; Nieto, D.; Rives, V. Microwave-assisted synthesis of Ni, Zn layered double hydroxy salts. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *253*, 129–136. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.