

سنتر رنگدانه قرمز $Y(Al,Cr)O_3$ و بررسی واکنش لعاب و رنگدانه

سارا احمدی^۱، علیرضا آقایی^۱، بیژن افتخاری یکتا^۲
S_Ahmadi@merc.ac.ir

^۱ پژوهشگاه مواد و انرژی، ^۲ دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده:

با جانشینی یون‌های کروم در محل یون‌های آلومینیوم در ساختار پروسکایت $YAlO_3$ و تشکیل محلول جامد $YAl_{0.97}Cr_{0.03}O_3$ رنگدانه قرمز به روش هم رسوبی و به کمک کانی ساز $NaF:MgF_2:Li_2CO_3(3:2:1)$ (نسبت وزنی) سنتر شد. به منظور بررسی تاثیر ترکیب لعاب بر رنگ نهایی، فریت‌های مختلفی تهیه و به همراه ۵٪ وزنی رنگدانه بر روی بدنه‌های مناسب اعمال گردید و پایداری حرارتی رنگدانه‌های سنتر شده در دماهای ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰°C بررسی شد. جهت بررسی نمونه‌های سنتر شده از روش‌های SEM، XRD و آزمون رنگ سنجی در سیستم CIE-LAB استفاده شد. پس از بررسی تاثیر زمان کلسیناسیون، نتایج نشان داد که با عملیات حرارتی نمونه‌های تهیه شده در دمای ۱۴۰۰°C به مدت ۴ ساعت، رنگ قرمز مطلوبی به دست می‌آید که دارای پایداری مناسب حرارتی و شیمیایی حتی در دمای ۱۲۰۰°C می‌باشد. ترکیب فریت مصرفی نیز تاثیر بسزایی در پایداری رنگدانه دارد. به همین دلیل فریت‌های مختلفی با ترکیبات متفاوت تهیه شده و رنگ ایجاد شده توسط رنگدانه سنتر شده در آنها مورد بررسی قرار گرفت.

کلیدواژه:

رنگدانه قرمز، پروسکایت، آلومینات ایتريم، هم رسوبی.

۱- مقدمه

امروزه سنتر رنگدانه‌های سرامیکی قرمز با پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب یک مساله مهم است. پروسکایت آلومینات ایتريم از ساختارهای مناسب جهت تشکیل رنگ قرمز می‌باشد. در رنگدانه‌های قرمز با ساختار پروسکایت $Y(Al,Cr)O_3$ مقداری از عنصر کروم جانشین آلومینیوم در شبکه پروسکایت شده و محلول جامد $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ تشکیل می‌شود. در اثر حضور یونهای Cr^{+3} در فضاهای هشت وجهی، مکانیزم تشکیل رنگ در یاقوت تکرار شده و انتقالات الکترونی بین الکترونهای اوربیتال d در کرومیوم که انرژی نسبتاً بالایی دارند، توانایته قرمز ایجاد می‌کند. در ضمن دمای بالای سنتر (۱۴۰۰ درجه سانتی گراد) جلوی حضور Cr^{+6} سمی را می‌گیرد [۱-۴].

ساختار پروسکایت بدون حضور کانی ساز در دماهای بالاتر از ۱۶۰۰°C و با زمان‌های گرمایش طولانی تشکیل می‌شود. دماهای بالا، باعث بروز مشکلاتی مانند کم شدن ترکیبات فرار و انحراف از استوکیومتری می‌شود. برای جلوگیری از این مشکلات افزودن کانی سازها در مقدار کم برای بهتر کردن فرآیند دیفوزیون لازم است [۵-۶]. به عبارت دیگر کانی ساز یک عامل شیمیایی است که حتی در غلظت‌های پایین، تبدیل فیزیکی- شیمیایی را در طول واکنش تسریع کرده و دمای کلسیناسیون را کاهش داده، سرعت واکنش را افزایش می‌دهد و از رشد دانه‌ها جلوگیری می‌کند. هالیدهای قلیایی و به خصوص فلئوریدها و کلریدها از کانی سازهای رایج هستند [۶].

برای سنتر رنگدانه‌های سرامیکی، از روش‌های مختلفی مانند واکنش حالت جامد، هم رسوبی، سل ژل و خود احتراقی استفاده می‌شود [۷]. روش هم رسوبی در مقایسه با روش‌های دیگر ساده‌تر بوده و مواد اولیه و تجهیزات مورد نیاز آن

ارزانتر می باشد. مواد اولیه ای که در روش هم رسوبی به کار می روند، اغلب شامل نمک های فلزی غیر آلی یا ترکیبات فلزی آلی نظیر آلکواکسیدهای فلز می باشد [۸].

روش هم رسوبی می تواند به دو روش هم رسوبی مستقیم و معکوس تقسیم بندی شود. در روش هم رسوبی مستقیم مخلوط محلول آبی از نمک های فلزات با استوکیومتری مشخص تهیه می شود و پس از همگن شدن کامل محلول با استفاده از یک عامل رسوب دهنده (مثل آمونیاک، هیدروژن کربنات آمونیوم) و با تغییر pH رسوب ژل ماندنی تشکیل می شود. این رسوب پس از شسته شدن و خشک شدن، کلسینه شده و پودر مورد نظر را می دهد. در هم رسوبی معکوس، مخلوط محلول های نیترات فلزات به یک عامل رسوب دهنده اضافه می شود [۹]. پارامترهای مهم در روش هم رسوبی: دما، pH، سرعت رسوب گیری و نوع رسوب دهنده می باشد. هر یک از این عوامل در خواص و فازهای تشکیل دهنده پودر سنتز شده بسیار مهم می باشند [۹-۱۰].

ترکیب لعاب استفاده شده از عوامل موثر در رنگ نهایی است. گاهی دیده می شود که اکسیدهای موجود در لعاب با رنگدانه واکنش کرده و باعث می شود که رنگ مورد نظر ظاهر نشود برای مثال اکسید روی (ZnO) در رنگ بیشتر رنگدانه های شامل کروم تاثیر گذار است [۱۱]. یک رنگدانه سرامیکی علاوه بر داشتن پایداری حرارتی کافی، باید از پایداری شیمیایی مناسبی نیز برخوردار باشد تا در لعاب حل نشده و در مقابل حمله عوامل مختلف مانند اسیدها و بازها مقاومت لازم را داشته باشد. یک رنگدانه مناسب نباید در لعاب تولید گاز کرده و کیفیت سطح لعاب را خراب کند [۱۲].

۲- بخش تجربی

در ابتدا، برای تولید نیترات ایتريم، اکسید ایتريم (Merck; Y_2O_3 ، خلوص: ۹۹/۹۹٪) توزین شده به کمک همزن مغناطیسی و دمای $50^\circ C$ در ۲ ml اسید نیتريك ۶۵٪ حل شد. سپس مقادیر نیترات آلومینیوم (Merck; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، خلوص: ۹۹/۹۹٪) و نیترات کروم (Merck; $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، خلوص: ۹۹/۹۹٪) طبق استوکیومتری $YAl_{0.97}Cr_{0.03}O_3$ توزین شده و به طور جداگانه در ۵۰ ml آب مقطر حل شدند. محلول های شفاف بدست آمده پس از مخلوط شدن به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند تا محلول کاملاً همگن شود. محلول بدست آمده دارای $pH < 1$ می باشد. سپس آمونیاک به کمک بورت، به محلول حاوی نیترات های فلزی افزوده شد. با افزودن اولین قطرات آمونیاک به محلول، رسوب تشکیل گردید. پس از آنکه pH این مخلوط به ۹ رسید، افزودن آمونیاک قطع شده و رسوب بدست آمده به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی برای رسیدن به یکنواختی بیشتر هم زده شد. رسوب تشکیل شده درون بشر را پس از گذشت ۱ روز، بر روی کاغذ صافی واتمن با شماره ۴۲ ریخته و ۴ مرتبه با آب مقطر و یک بار با اتانول شستشو داده شد. استفاده از اتانول مانع تشکیل آگلومره های سخت در رسوب خشک شده می شود. سپس توسط خشک کن آزمایشگاهی در دمای $100^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. کانی ساز مورد نظر با نسبت وزنی $NaF:MgF_2:Li_2CO_3(3:2:1)$ به میزان ۶٪ وزنی به صورت خشک با پودر حاصل از شستشو و خشک شدن رسوب مخلوط گردیده و به کمک هاون عقیق اختلاط به طور کامل انجام شد. پودرهای مخلوط شده با کانی سازها در بوتله های آلومینایی در پوش دار ریخته شده و در دمای $1400^\circ C$ به مدت ۲، ۴ و ۶ ساعت با سرعت گرمایش $10^\circ C/min$ در کوره الکتریکی در اتمسفر هوا کلسینه شدند. برای ارزیابی پایداری رنگدانه های سنتز شده، ۵ درصد وزنی از آنها به همراه ۵ درصد وزنی کائولن به دو فریت ترانسپارنت دما پایین (دمای پخت $1050^\circ C$) و دما بالا (دمای پخت $1200^\circ C$) افزوده شدند. پخت لعاب های حاوی رنگدانه در هر یک از دماهای قید شده به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. سرعت

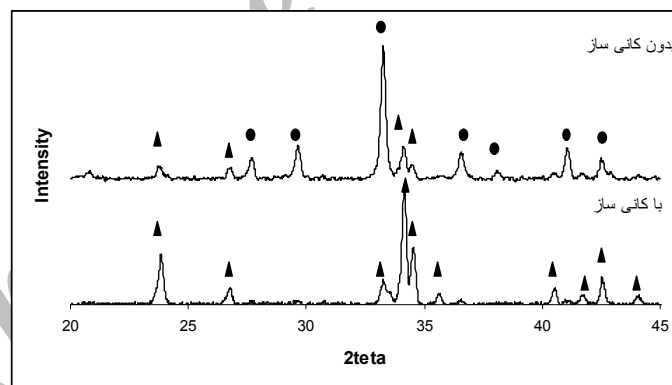
گرمایش برابر با $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و کل مدت زمان پخت یک ساعت بود.

فازهای تشکیل شده در رنگدانه‌های کلسینه شده توسط دستگاه اشعه X مدل Siemens D500s با پرتو $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ به طول موج 1.542 \AA نانومتر در محدوده 2θ بررسی شدند. برای بررسی مورفولوژی، توزیع و شکل فازها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت Cambridge مدل Stereoscan S360 استفاده شد با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری Color-Eye مدل 7000A ساخت شرکت Gretag Macbeth پارامترهای رنگ سنجی در سیستم CIE-LAB در محدوده طول موج $360-750$ نانومتر بر بدنه‌های لعاب خورده اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر کانی ساز

ساختار پروسکایت بدون حضور کانی‌ساز در دماهای بالاتر از 1600°C تشکیل می‌شود. بنابراین استفاده از کانی‌ساز مناسب در سنتز رنگدانه قرمز با ساختار پروسکایت بسیار مهم و حیاتی می‌باشد. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه سنتز شده با استوکیومتری $\text{YAl}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ و با کانی‌ساز $\text{NaF}:\text{MgF}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3(3:2:1)$ در شکل ۱ نشان داده شده است. این نمونه در دمای 1400°C و به مدت ۲ ساعت کلسینه شده بود. با توجه به الگوی XRD مشاهده می‌شود که با استفاده از این کانی‌ساز فاز پروسکایت به صورت تک فاز تشکیل شده است که نشان دهنده مناسب بودن کانی‌ساز مذکور در سنتز این رنگدانه می‌باشد.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده با کانی‌ساز و بدون کانی‌ساز
(\blacktriangle) YAlO_3 , (\bullet) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

۳-۲- اثر زمان کلسیناسیون

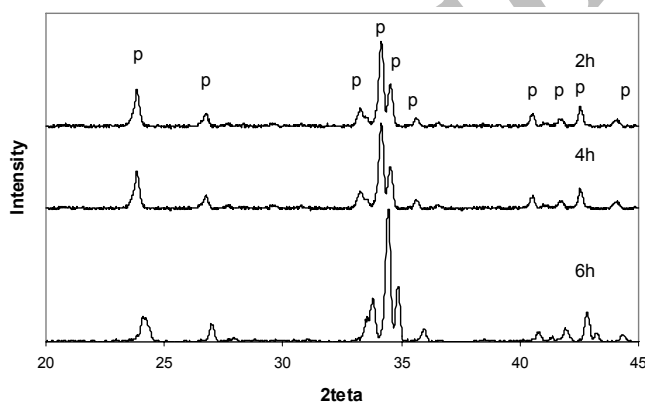
پس از اعمال رنگدانه‌هایی که به مدت ۲ ساعت در دمای 1400°C سنتز شده بودند به همراه فریت ترانسپارنت بر روی بیسکوت کاشی و پخت در دمای 1050°C مشاهده شد که لعاب‌های رنگی از میزان قرمزی مطلوبی بر خوردار نیستند. به عبارت دیگر پارامتر قرمزی (a^*) در این نمونه‌ها مقدار پایینی دارد. با افزایش زمان توقف از ۲ ساعت به ۴ ساعت، مشاهده شد که میزان قرمزی پودر رنگدانه و لعاب‌های رنگی افزایش می‌یابد و کاشی‌های لعاب خورده با رنگدانه‌های سنتز شده در دمای 1400°C به مدت ۴ ساعت رنگ قابل قبولی دارند.

بررسی فازی از رنگدانه‌های سنتز شده پس از عملیات حرارتی در دمای 1400°C و زمان توقف ۲ و ۶ ساعت نشان داد که الگوهای به دست آمده با افزایش زمان سنتز تفاوت چندانی ندارند (شکل ۲). بنابراین بهبود رنگ کاشی‌های لعاب خورده به

فاز تشکیل شده در سیستم مربوط نمی‌باشد بلکه دلیل این امر را می‌توان به افزایش مقدار نفوذ با افزایش زمان نسبت داد. با نفوذ بیشتر Cr^{+3} در ساختار $YAlO_3$ و تشکیل محلول جامد $Y(Al,Cr)O_3$ مقداری جابجایی در پیک‌ها مشاهده می‌شود. جدول ۱ نتایج رنگ سنجی رنگدانه‌های به کار رفته در فریت کاشی را نشان می‌دهد که با زمان‌های مختلف سنتز شده‌اند.

جدول ۱- پارامترهای رنگ سنجی لعاب‌های رنگی رنگدانه‌های سنتز شده با زمان‌های مختلف در دمای $1400^\circ C$

ترکیب	زمان سنتز	L^*	a^*	b^*
$YAl_{0.97}Cr_{0.03}O_3$	۲ ساعت	۵۳/۱۲۶	۲۴/۷۳۱	۱۹/۷۳۷
$YAl_{0.97}Cr_{0.03}O_3$	۴ ساعت	۴۰/۶۶۹	۳۰/۰۲۴	۲۳/۹۲۸
$YAl_{0.97}Cr_{0.03}O_3$	۶ ساعت	۴۹/۲۵۹	۳۰/۹۵۲	۲۳/۴۷۸



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های مختلف ($p: YAlO_3$)

مشاهده می‌شود که افزایش زمان سنتز از ۴ ساعت به ۶ ساعت، تغییر چندانی در پارامترهای رنگ سنجی کاشی لعاب خورده ایجاد نکرد، بنابراین زمان سنتز رنگدانه‌ها، ۴ ساعت و دمای $1400^\circ C$ در نظر گرفته شد.

۳-۳- واکنش لعاب با رنگدانه و بهینه سازی فرمولاسیون لعاب

برای بررسی پایداری شیمیایی و حرارتی رنگدانه‌ها، مقدار ۵٪ از رنگدانه‌های سنتز شده با ترکیب $YAl_{0.97}Cr_{0.03}O_3$ که به مدت ۴ ساعت در دمای $1400^\circ C$ تحت عملیات حرارتی قرار گرفته بودند، به همراه چند نوع فریت ترانسپارنت بر روی بدنه‌های مناسب سرامیکی اعمال شدند. ترکیب فریت‌های مصرفی، دمای پخت و رنگ نهایی لعاب در جدول ۲ آمده است.

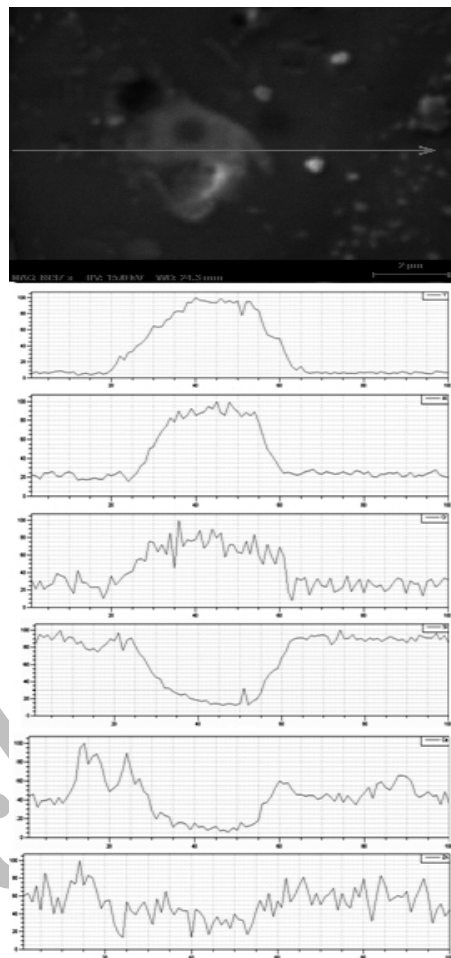
جدول ۲- ترکیب فریت‌های مصرفی، دمای پخت و رنگ نهایی لعاب

ترکیب (wt%)	SiO_2	Al_2O_3	ZnO	CaO	Na_2O	K_2O	PbO	B_2O_3	ZrO_2	دمای پخت ($^\circ C$)	رنگ نهایی
A	۵۷	۳	۱۵	۱۶	۱	۳	۵	-	-	۱۰۵۰	صورتی
B	۵۵	۱۲	۲	۶	۷	۸	۲	۷	۱	۱۰	قرمز
C	۵۷	۱۵	۱	۶	۶	۸	-	۶	۱	۱۲۰۰	قرمز

مشاهده شد که ترکیب لعاب مصرفی تاثیر به سزایی در پایداری رنگدانه دارد و یک رنگدانه در هریک از لعاب‌ها رنگ‌های متفاوتی ایجاد می‌کند.

برای بررسی تاثیر ترکیب لعاب مصرفی بر رنگ و واکنش لعاب با رنگدانه، ۵٪ از رنگدانه با ترکیب $YAl_{0.97}Cr_{0.03}O_3$ با فریت

A که دارای بیشترین ZnO و کمترین مقدار Al_2O_3 است، مورد بررسی SEM قرار گرفت. شکل ۳ تصویر الکترون‌های برگشتی از یک دانه رنگدانه و آنالیز خطی و نقشه توزیع عناصر رنگدانه و لعاب را نشان می‌دهد.



شکل ۳- تصویر الکترون‌های برگشتی از یک دانه رنگدانه و آنالیز خطی و نقشه توزیع عناصر رنگدانه و لعاب

با توجه به شکل‌ها مشاهده می‌شود که در راستای خط آنالیز با رسیدن به لبه رنگدانه غلظت عناصر Y, Al, Cr افزایش یافته و در مقابل غلظت Ca, Si کاهش می‌یابد. ولی در مور Zn تمرکز در طول رنگدانه یا در لعاب تفاوت چندانی ندارد. به علت اختلاف غلظت Al در رنگدانه و لعاب، تمایل لعاب برای حل کردن رنگدانه زیاد است. با کاهش ویسکوزیته لعاب در حین پخت، واکنش لعاب و رنگدانه از سطح مشترک آنها شروع می‌شود. حضور کاتیون‌هایی همچون Zn^{+2} در لعاب به دلیل قابلیت واکنش زیاد با اجزای رنگدانه بخصوص Al و Cr می‌تواند باعث متلاشی شدن ساختار بلورین آن شده و احتمالاً ترکیباتی مانند آلومینات روی و یا کرومات روی تشکیل دهد. به عبارت دیگر لعاب اجزای رنگدانه را در خود حل کرده و Zn با اجزای رنگدانه واکنش می‌کند و محصول واکنش به تدریج در لعاب حل می‌شود. با ادامه پخت غلظت روی در طول رنگدانه و لعاب ثابت می‌ماند. تجزیه رنگدانه باعث آزاد شدن کروم در لعاب و در نتیجه سبز شدن آن می‌شود. همانطور که قبلاً نیز

گفته شده است حضور یون‌های کروم در محل یون‌های آلومینیوم و تضعیف میدان لیگاند در ساختار پروسکایت $YAlO_3$ ، رنگ قرمز ایجاد می‌شود. بنابراین متلاشی شدن ساختار رنگدانه و خروج یون‌های کروم از آن در تماس با لعاب باعث می‌شود که رنگ مورد نظر ظاهر نشود.

با توجه به نتایج SEM و مشاهدات، می‌توان نتیجه گرفت که فریت مصرفی باید ویژگی‌های زیر را داشته باشد:

- باید تا حد امکان بدون ZnO باشد.
- بالاترین مقدار Al_2O_3 را داشته باشد.
- باید کمترین مقدار PbO, B_2O_3, MgO, CaO را داشته باشد.

در صورتی که اجزای مذکور در لعاب کاهش یابند و یا میزان Al لعاب به ازای آن افزایش یابد، حلالیت رنگدانه کاهش یافته و لعاب قرمزی بیشتری نشان خواهد داد. با تغییر و اصلاح فرمول لعاب مشاهده شد که رنگدانه‌های سنتز شده در لعاب دما پایین (B) لعاب دما بالا (C) رنگ قابل قبولی ایجاد می‌کند.

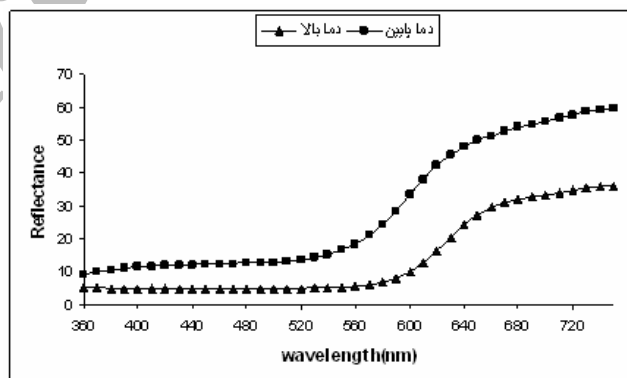
۳-۴- گزارش نتایج رنگ سنجی

جدول ۳ نتایج تست رنگ سنجی در سیستم CIE-LAB رنگدانه‌های به کار رفته در لعاب‌های رنگی دما پایین (B) و لعاب دما بالا (C) را نشان می‌دهد.

جدول ۳- پارامترهای رنگ سنجی لعاب رنگی دما پایین و دما بالا

ترکیب رنگدانه	دمای پخت لعاب	L*	a*	b*
$YAl_{0.097}Cr_{0.03}O_3$	$1050^{\circ}C$	۴۰/۶۶۹	۳۰/۰۲۴	۲۳/۹۲۸
$YAl_{0.097}Cr_{0.03}O_3$	$1200^{\circ}C$	۳۵/۹۶۸	۲۵/۱۱۳	۱۶/۲۶

در شکل ۴ طیف انعکاسی لعاب‌های رنگی دما پایین و دما بالا نشان داده شده است. با توجه به شکل نیز مشاهده می‌شود که بازتابش از طول موج حدود ۵۸۰ تا ۷۰۰ نانومتر (محدوده قرمز) در نمونه‌ها افزایش یافته است. بنابراین این رنگدانه از پایداری دمایی و شیمیایی بالایی برخوردار است و با اعمال آن در لعاب دما بالا (F)، مقدار a^* کاهش کمی داشته است.



شکل ۴- طیف انعکاسی لعاب‌های رنگی دما پایین و دما بالا

۴- نتیجه گیری

رنگدانه قرمز با ساختار پروسکایت $YAlO_3$ با موفقیت به روش هم رسوبی سنتز شد. نتایج حاصل از این پژوهش را می‌توان

به طور خلاصه این گونه بیان کرد:

- کانی ساز $\text{NaF}:\text{MgF}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3(3:2:1)$ (نسبت وزنی) اثرمناسب در تشکیل پروسکایت دارد.
- روش سنتز هم رسوبی، روشی مناسب، ساده و به طور نسبی کم هزینه برای سنتز رنگدانه قرمز با ساختار YAIO_3 می‌اشند. همگنی بالا در این روش باعث شد که بتوان با زمان سنتز ۴ ساعت در دمای 1400°C به رنگ قرمز مناسب دست یافت.
- ترکیب فریت استفاده شده در رنگ نهایی لعاب بسیار موثر است. استفاده از فریتهای مختلف و بررسی SEM نشان داد که فریت مصرفی باید تا حد امکان بدون ZnO بوده و بالاترین مقدار Al_2O_3 را داشته باشد.
- کاربرد رنگدانه با فرمول $\text{YAl}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ در لعاب چینی بهداشتی با دمای پخت 1200°C نشان داد که این رنگدانه از پایداری دمایی بالایی برخوردار است. میزان a^* رنگدانه سنتز شده در لعاب دما پایین بهینه $30/0.24$ در لعاب دما بالای بهینه $24/113$ بود.

مراجع

1. Y.Marinova, J.M. Hohemberger, "Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of ceramic pigments" J.Eur. Ceram.Soc.23(2003)213-220.
2. M.Shirpour, M.A.Faghihi Sani, A.Mirhabibi "Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite YAIO_3 structure" Ceramic International Vol.33,Issue 8,(2007) 1427-1433.
3. G.Baldi, N.Dolen & V.Faso "Synthesis of a new class of red pigments based on perovskite type lattice $\text{A}_x\text{B}_{(2-x-y)}\text{Cr}_y\text{O}_3$ with $0.9 < x < 1$, $0.05 < y < 0.12$ A=Y, Lanthanides, B=Al for use in body stain and high temperature glazes", Key Engineering Materials Vols.264-268(2004)pp.1545-1548.
4. F.Matteucci, M.Dondi, G.Baldi "Colouring Mechanism of red ceramic pigments based on perovskite structure" Key Engineering Materials Vols.264-268(2004)pp.1549-1552.
5. Kimberly Hill & Richard Lehman, "Effects of Selected Processing Variables on Color Formation in Praseodymium-Doped Zircon Pigments", J.Am.Ceram.Soc.83[9], (2000),2177-2182.
6. E. Cordoncillo, F. Del.Rio, J.Carda, M.Llusar & P.Escribano, "Influence of some Mineralizer in the synthesis of Sphene-Pink Pigments" J.Eur.Ceram.Soc, Vol. 18 ,(1998) 1115-1120.
7. G. Xu, X. Zhang, W.HE, H. Liu, "Preparation of highly dispersed nano sized powder by co-precipitation method" Journal of materials Letters 60(2006)962-965.
8. U. Schubert, " Synthesis of Inorganic Materials", Chapter 2, Wiley-VCH,(2000) p.9.
9. Paola Palmero, Claude Esnouf, Laura Montanaro, "Influence of the co-precipitation temperature on phase evolution in the Yttrium-Aluminium oxide materials", J.Eur.Ceram.Soc., 25(2005)1565-1573.
10. Ji.Guang Li, T.Ikegami, "Co-precipitation synthesis and sintering of Yttrium Aluminium garnet (YAG) powders the effect of precipitant" J.Eur.Ceram.Soc.,20(2000) 2395-2405.
11. R.L.Hawks, "Chrome-Alumina pink at various temperatures" Cer.Bull.47(1961)7-9.
12. E.Ozel, S.Turan, "Production and characterization of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes" Journal of the European Ceramic Society 23(2003)2097-2104.