

# GLAZURI DECORATIVE DE TIP AVENTURIN- STUDIUL CINETIC AL CRISTALIZĂRII $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AVENTURINE DECORATIVE GLAZES - KINETIC STUDY OF $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CRYSTALLIZATION

CORNELIA PĂCURARIU, RADU LAZĂU, IOAN LAZĂU\*

Universitatea Politehnică Timișoara, P-ța Victoriei nr. 2, 300006 Timișoara, jud. Timiș, România

*S-au sintetizat glazuri decorative de tip aventurin cu conținut de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cristalizarea hematitului în glazurile sintetizate s-a studiat în condiții neizoterme utilizând tehnica ATD. Energiile aparente de activare ale proceselor de cristalizare au fost calculate utilizând metoda Kissinger. Influența adaosului de CaF<sub>2</sub> și LiF asupra energiei de activare a procesului de cristalizare a fost de asemenea investigată. Prezența hematitului în probe a fost confirmată prin analize de difracție RX. Glazurile preparate asigură un puternic efect decorativ și sunt indicate pentru produse de faianță și teracotă.*

*Decorative aventurine glazes with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content have been synthesized. The crystallization of hematite in the synthesized glazes has been studied in non-isothermal conditions using DTA technique. The apparent activation energies of the crystallization processes were calculated using the Kissinger method. The influence of CaF<sub>2</sub> and LiF addition on the activation energy of the crystallization process has also been investigated. The hematite presence in the samples has been confirmed by XRD analysis. The prepared glazes ensure a strong decorative effect and are suitable for faience and terracotta products.*

**Keywords:** crystallization kinetics, aventurine glaze, thermal analysis, ceramics

## 1. Introducere

Denumirea glazurilor de tip aventurin provine de la mineralul natural, aventurin, o formă de cuarț cu incluziuni foarte fine care îi conferă un efect strălucitor. Glazurile cristalizate de tip aventurin prezintă un efect decorativ special datorită prezenței cristalelor izolate cu indice de refracție ridicat și scânteieri aurii. Aceste glazuri decorative au culori diferite (verde, orange, brun, galben), depinzând de natura oxizilor (de crom, fier, uraniu, etc.) utilizați [1].

Cea mai reprezentativă din acest grup este glazura de tip aventurin cu conținut de oxid fier care constă din cristale fine de hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dispersate în matricea vitrosă. Culoarea acestor glazuri variază de la brun-roșcat deschis la brun-roșcat închis depinzând de conținutul de oxid de fier. Efectul decorativ al acestor glazuri este influențat de proporția și dimensiunea cristalelor de hematit, care apar în stratul de glazură și dezvoltă luciu puternic și scânteieri aurii [2-4].

Glazurile de tip aventurin pe bază de fier se obțin prin adaosul de 15-25% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la glazuri de bază alcalino-boro-silicatică. Materiile prime utilizate sunt: borax, acid boric, sodă calcinată, nisip cuarțos, feldspat, calcar, dolomită și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit, goethit sau săruri de fier).

Mecanismul formării cristalelor de hematit se bazează pe suprasaturarea matricii vitroase cu  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și este puternic influențat de compoziția oxidică a topiturii (raportul dintre oxizii care formează glazura și oxizii bazici) și în special de vâscozitatea topiturii, care determină proporția de hematit și dimensiunea cristalelor dezvoltate.

## 1. Introduction

The name of aventurine glazes comes from the natural mineral aventurine, a form of quartz with very fine inclusions that give a glistening effect. Aventurine crystallized glazes present a special decorative effect due to the presence of isolated crystals with high refractive index and golden scintillations. These decorative glazes have different colors (green, orange, brown, yellow) depending on the nature of the oxides (chromium, iron, uranium, etc.) used [1]. The main representative of this group is the iron-aventurine glaze and consists of fine hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) crystals scattered in a vitreous matrix. The color of this glaze ranges from light to dark reddish-brown depending on the iron content. The decorative effect of this glaze is influenced by the proportion and size of the hematite crystals, which emerge inside the glaze layer and develop a strong shine and golden scintillations [2-4].

The iron-aventurine glazes are obtained by adding 15-25% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to an alkali boro-silicate glaze. The raw materials used are: borax, boric acid, calcinated soda, quartzous sand, feldspar, limestone, dolomite and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite, goethite or iron salts).

The formation mechanism of the hematite crystals is based on the saturation of the vitreous matrix with  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and it is strongly influenced by the oxide composition of the melt (the ratio between the glass forming oxides and the base oxides) and especially by the melt viscosity, which determine hematite proportion and the size of the developing crystals.

\* Autor corespondent/Corresponding author,  
Tel. 0040 256 404168, e-mail: [ioan.lazau@chim.upt.ro](mailto:ioan.lazau@chim.upt.ro)

Rezultate bune sunt raportate în literatură [4] prin utilizarea în glazurile de tip aventurin a unui conținut ridicat de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și a unui conținut scăzut de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO și CaO. În același timp, Na<sub>2</sub>O este parțial înlocuit cu Li<sub>2</sub>O în scopul scăderii vâscozității topiturii, îmbunătățind astfel procesul de cristalizare. Datorită domeniului larg de compoziții (uneori glazurile de tip aventurin conțin și PbO) aceste glazuri se obțin practic exclusiv prin sinteza prealabilă a unor frite de compoziția dorită.

Tratamentul termic aplicat la răcirea acestor glazuri influențează puternic gradul de cristalizare al hematitului (forma și dimensiunea cristalelor) și în consecință efectul decorativ al glazurilor obținute.

Pornind de la informațiile din literatură [5] privind compoziția și factorii care influențează procesele de cristalizare în glazurile cristalizate de tip aventurin, s-au elaborat frite alcalino-boro-silicatică cu compoziții variabile.

Scopul lucrării a fost: a) stabilirea condițiilor optime de obținere a unor glazuri de tip aventurin cu conținut de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) studiul cinetic al procesului de cristalizare a hematitului în glazurile sintetizate; c) studiul influenței adăosului de CaF<sub>2</sub> și LiF asupra energiei de activare a procesului de cristalizare.

## 2. Partea experimentală

### 2.1. Prepararea probelor

Au fost obținute 25 de frite (F1, F2, ..., F25) a căror compoziție variază în limitele (% masă): 30÷45 SiO<sub>2</sub>, 18÷30 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8÷12 Na<sub>2</sub>O, 0÷4 Li<sub>2</sub>O, 0÷2 K<sub>2</sub>O, 0÷4 CaO, 0÷2 MgO, 0÷2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0÷18 PbO, 15÷20 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

S-au folosit materii prime clasice pentru fabricarea fritelor ceramice: borax, cuarț, sodă calcinată, acid boric, litargă, feldspat, calcar, magnezit, dolomită, carbonat de litiu, și oxid roșu de fier (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Amestecul de materii prime s-a supus omogenizării după care a fost supus topirii în cuptor electric cu bare de SiC. Topirea s-a realizat în domeniul de temperatură între 1150 și 1280°C, în funcție de compoziție, cu palier de 30 minute. Topiturile rezultate au fost turnate în apă rece, obținându-se fritele sub formă de granule de culoare neagră.

Fritele au fost utilizate la obținerea unor glazuri ceramice cu 95% frită și 5% caolin, omogenizate în moara cu bile Pulverisette timp de 10 minute, la o umiditate relativă de 23% (100 g materiale solide și 30 mL apă).

Glazurile au fost aplicate prin imersare, pe plăcuțe din masă de faianță și din masă de teracotă. Arderea glazurilor s-a făcut în cuptor electric (Nabertherm) la temperaturi cuprinse între 950 și 1070°C. Pentru unele dintre glazuri, la răcire s-a aplicat un palier de 30 minute la temperaturi cuprinse între 750 și 600°C.

Good results are reported by the literature data [4] when using high B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in aventurine glazes and low Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO and CaO content. At the same time, Na<sub>2</sub>O is to be partly replaced by Li<sub>2</sub>O, in order to lower the melt viscosity, thus enhancing the crystallization process. Due to the composition range (sometimes aventurine glazes also include PbO); these glazes are solely prepared by previous synthesis of some frits.

The thermal treatment applied during glaze cooling, strongly influences the crystallisation degree of hematite (crystals shape and size) and consequently the decorative effect of the obtained glaze.

Starting from the literature data [5] regarding the composition and the factors that influence the crystallization process in the iron-aventurine crystallized glazes, alkali boro-silicate frits with various compositions have been elaborated.

The aim of the work was: a) to establish the optimal conditions for obtaining decorative aventurine glazes with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content; b) the kinetics study of the hematite crystallization process in the synthesized glazes and c) study of CaF<sub>2</sub> and LiF addition influence on the activation energy of the crystallization process.

## 2. Experimental

### 2.1. Samples preparation

25 frits (F1, F2, ..., F25) have been obtained within the following composition range (mass %): 30÷45 SiO<sub>2</sub>, 18÷30 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8÷12 Na<sub>2</sub>O, 0÷4 Li<sub>2</sub>O, 0÷2 K<sub>2</sub>O, 0÷4 CaO, 0÷2 MgO, 0÷2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0÷18 PbO, 15÷20 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The usual raw materials for ceramic frits fabrication have been used: borax, quartz, soda ash, boric acid, litharge, feldspar, limestone, magnesite, dolomite, lithium carbonate, and red iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The raw materials mixtures have been homogenized and melted in an electric furnace with SiC heating elements. The melting has been done in a temperature range between 1150 and 1280°C, depending on the oxide composition, with 30 minutes soaking time. Black, granular frits have been obtained after pouring the melts in cold water.

The frits have been used for preparing ceramic glazes with 95% frit and 5% kaolin homogenized in a Pulverisette ball mill for 10 minutes, at a relative humidity of 23% (100 g solid materials and 30 mL water). Faience and terracotta plates have been glazed by immersion, using the obtained glazes. The firing has been carried out in a Nabertherm electric furnace at temperatures between 950 and 1070°C. For some of the glazes, 30 minutes soaking time has been maintained during cooling process, at

Pentru studiul cinetic al proceselor de cristalizare s-a ales frită F4, pe baza rezultatelor obținute privind efectul decorativ al glazurilor, datorat separării cristalelor aurii, strălucitoare de hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) din matricea vitroasă.

Compoziția fritei F4 este: 41% SiO<sub>2</sub>, 16% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11% Na<sub>2</sub>O, 6% PbO și 26% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Au fost studiate de asemenea încă două frite derivate de la F4 prin adaos de 6% CaF<sub>2</sub> (F16) și respectiv 6% LiF (F18). Rațiunea adaosului de fluoruri derivă din efectul recunoscut de agenți nucleatori ai proceselor de cristalizare în produse de tip vitroceramic [6].

## 2.2. Caracterizarea probelor

Procesele de cristalizare au fost investigate prin analize termice utilizând un aparat STA 449C-Netzsch în atmosferă de azot cu o viteză de curgere de 20 mL min<sup>-1</sup>. Pentru studiile cinetice ale cristalizării hematitului s-au înregistrat curbele ATD în condiții neizoterme de la temperatura ambiantă până la 800°C, lucrând cu viteze de 5, 8, 10, 12, 14, 16, 18 și 20 K min<sup>-1</sup>. S-au utilizat creuzete de platină iar masa de probă analizată a fost întotdeauna aceeași (m= 211 mg).

Prezența hematitului în probe a fost confirmată prin difracție RX, utilizând un difractometru DRON 3 cu radiația Cu<sub>K $\alpha$</sub> .

## 3. Rezultate și discuții

Spre exemplificare, în figura 1 sunt prezentate curbele TG și ATD, pentru una dintre frite (F16) la o viteză de încălzire de 20 K min<sup>-1</sup>.

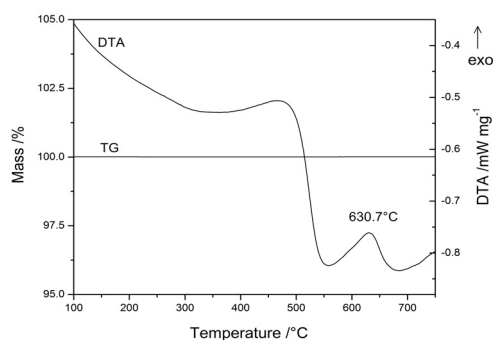


Fig. 1 - Curbele TG și ATD ale fritei F16 la o viteză de încălzire de 20K min<sup>-1</sup>/ TG and DTA curves for frit F16, recorded at a heating rate of 20K min<sup>-1</sup>

Efectul exoterm cu maximum la temperatura de 630,7°C corespunde procesului de cristalizare a hematitului. Acest efect este precedat de unul endoterm care poate fi atribuit unui proces de relaxare a matricii vitroase până la atingerea unei stări care permite mobilitatea suficientă a cationilor Fe<sup>3+</sup> încât să aibă loc separarea cristalelor de hematit.

Această afirmație este susținută de

temperatures between 750 and 600°C.

For the kinetic study of the crystallization process, F4 frit has been chosen, based on the results obtained concerning the decorative effect of the glazes due to hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) formation as visible golden flakes scattered in the glassy matrix. The composition of the F4 frit is: 41% SiO<sub>2</sub>, 16% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11% Na<sub>2</sub>O, 6% PbO and 26% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

There have also been studied two other frits derived from F4 by 6% CaF<sub>2</sub> addition (F16) and 6% LiF addition (F18), chosen for their proved effect as nucleation agents in glass-ceramics products [6].

## 2.2 Samples characterization

The crystallization processes have been investigated by means of thermal analysis using a NETZSCH-STA 449C instrument in nitrogen atmosphere at a flow rate of 20 mL min<sup>-1</sup>. For the kinetics study of the hematite crystallization, the non-isothermal DTA curves have been recorded in a temperature range starting from ambient temperature up to 800°C, at heating rates of 5, 8, 10, 12, 14, 16, 18 and 20 K min<sup>-1</sup>, using platinum crucibles. The samples mass was: m=211 mg.

The hematite presence in the samples has been confirmed by XRD analysis using a DRON 3 diffractometer with Cu<sub>K $\alpha$</sub>  radiation.

## 3. Results and discussion

Figure 1 shows the TG and DTA curves for one of the frits (F16), recorded at a heating rate of 20 K min<sup>-1</sup>.

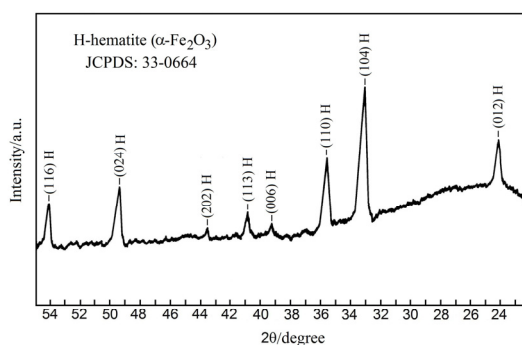


Fig. 2- Spectrul de difracție RX al fritei F16 supusă tratamentului termic de cristalizare/ XRD pattern of frit F16 subjected to thermal treatment for crystallization.

The exothermic effect at 630.7°C corresponds to hematite crystallization and it is preceded by an endothermic effect assigned to the glassy matrix relaxation to a state that allows sufficient mobility for the Fe<sup>3+</sup> cations to separate the hematite crystals.

Figure 2 presents the XRD pattern of frit F16 after thermal treatment at 800°C followed by slow cooling with 30 minutes soaking time, at

rezultatul analizei fazale prin difracție RX (figura 2) realizată separat pe frită F16 după ce aceasta a fost în prealabil supusă tratamentului termic de încălzire la 800°C, urmată de răcire lentă (în cuptor), cu palier de 30 minute la 630°C.

Se observă că singura fază cristalină prezentă în probă este hematitul, înglobat într-o matrice vitroasă a cărei prezență este sugerată de fondul ridicat al spectrului pentru unghiuri 2 $\theta$  cuprinse între 22 și 30 grade.

Temperaturile de maxim corespunzătoare proceselor de cristalizare ale fritelor F4, F16 și F18 la diferite viteze de încălzire sunt prezentate în tabelul 1.

630°C. One may notice that hematite is the single crystalline phase present in the sample, embedded in the glassy matrix, indicated by the high background at 2 $\theta$  angles between 22 and 30 degrees.

Table 1 shows the temperatures of DTA peaks corresponding to the crystallization processes of frits F4, F16 and F18, recorded at different heating rates.

*Kissinger analysis.* The well-known Kissinger method called the maximum rate method makes it possible to calculate the activation energy, regardless of the reaction order, using the

Tabelul 1

Temperaturile de maxim ( $T_p$ ) de pe curbele ATD pentru diferite viteze de încălzire ( $\beta$ ), energiile aparente de activare ( $E_a$ ) ale probelor F4, F16 și F18/Temperatures of DTA peaks ( $T_p$ ) for different heating rates ( $\beta$ ), apparent activation energies ( $E_a$ ) for F4, F16 and F18 samples

$\beta$ / K min <sup>-1</sup>	F4		F16		F18	
	$T_p$ /°C	$E_a$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$T_p$ /°C	$E_a$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$T_p$ /°C	$E_a$ /kJ mol <sup>-1</sup>
5	582.8	157±2	583.6	170±6	535.0	174±5
8	599.6		596.6		548.5	
10	608.3		609.8		555.2	
12	615.9		613.4		561.1	
14	622.4		619.9		564.0	
16	626.2		623.0		568.2	
18	630.4		626.0		573.6	
20	634.9		630.7		578.2	

*Analiza Kissinger.* Bine cunoscuta metodă Kissinger, denumită metoda vitezei maxime, permite calculul energiei de activare, indiferent de ordinul de reacție, utilizând variația temperaturii maximului ATD cu viteza de încălzire sau de răcire [7-12]. Considerând că viteza de reacție este maximă la temperatura maximului ATD, Kissinger a stabilit următoarea ecuație:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{RT_p} + const. \quad (1)$$

unde:  $\beta$  este viteza de încălzire (K min<sup>-1</sup>),  $T_p$  - temperatura maximului ATD (K),  $E$  -energia de activare (J mol<sup>-1</sup>) și R este constanta generală a gazelor (J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>).

Energiile de activare ale proceselor de cristalizare s-au calculat din panta dreptei obținută prin reprezentarea grafică a dependenței  $\ln \beta / T_p^2$

ca funcție de  $T_p^{-1}$  (Ec.1).

În figura 3 sunt prezentate dependențele  $\ln \beta / T_p^2 = f(T_p^{-1})$  în cazul fritelor F4, F16 și F18.

Valorile energiilor de activare în cazul celor trei fritte (tabelul 1) arată o creștere a energiilor de activare în prezența fluorurilor de calciu, respectiv litiu (fritte F16 și F18) comparativ cu proba de referință (F4). Aceste valori nu reflectă efectul pozitiv al acestor fluoruri asupra cineticii procesului de cristalizare, ca de exemplu în cazul vitro-

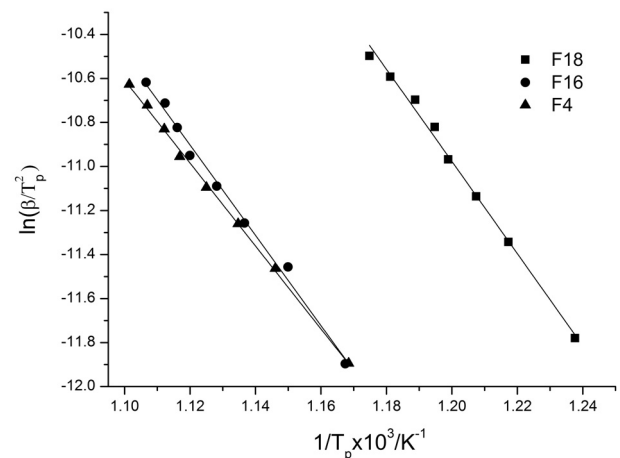


Fig. 3- Dependențele  $\ln(\beta/T_p^2)$  ca funcție de  $T_p^{-1}$  pentru fritele F4, F16 și F18/ Plot of  $\ln(\beta/T_p^2)$  as a function of  $T_p^{-1}$  for the frits F4, F16 and F18.

variation of the DTA peak temperature with the heating or cooling rate [7-12]. Assuming that the reaction maximum rate is at the peak temperature, Kissinger established the equation:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{RT_p} + const. \quad (1)$$

where:  $\beta$  is the heating rate (K min<sup>-1</sup>),  $T_p$  is the temperature of the DTA peak (the temperature corresponding to the maximum reaction rate) (K),

ceramicilor piroxenice [13].

O posibilă explicație a acestei comportări a fluorurilor în cazul fritelor F16 și F18 este desfășurarea unor reacții, în timpul topirii amestecurilor la 1260°C, între aceste fluoruri și oxizii de bază din compoziția acestora cu formarea CaO, respectiv Li<sub>2</sub>O și fluoruri de siliciu și fier, cu volatilitate ridicată. Această interpretare se bazează pe diferențele între temperaturile maximelor fritei F18 pe de-o parte și a fritelor F16 și F4 pe de altă parte. Aceste diferențe pot fi asociate cu raza semnificativ mai mică a Li<sup>+</sup> comparativ cu cea a Ca<sup>2+</sup> și Na<sup>+</sup>.

Glazurile realizate folosind cele trei frite au confirmat posibilitatea obținerii unor efecte decorative prin cristalizarea hematitului. Temperatura de topire a celor trei glazuri este cuprinsă între 970 și 1050°C.

$E$  –activation energy (J mol<sup>-1</sup>) and  $R$  is the general gas constant (J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>).

The activation energies of the crystallization processes were calculated from the slope of the linear fitted function of  $\ln \beta / T_p^2$  versus  $T_p^{-1}$  (Eq.1).

Figure 3 shows the plots of  $\ln \beta / T_p^2$  versus  $T_p^{-1}$  for the frits F4, F16 and F18.

The values of activation energies for the three frits (Table 1) show an increase of the activation energies in the presence of calcium and respectively lithium fluorides (frits F16 and F18) compared with the reference sample (F4). These values do not reflect the positive effect of these fluorides on the kinetics of crystallization process, as for example in the case of pyroxene glass-ceramics [13].



Fig. 4 - Glazurile obținute cu fritele F4 (a), F16 (b) și F18 (c) arse pe masă de faianță la 1050°C/ The glazes based on frits F4 (a), F16 (b) and F18 (c) fired on faience supports at 1050°C.

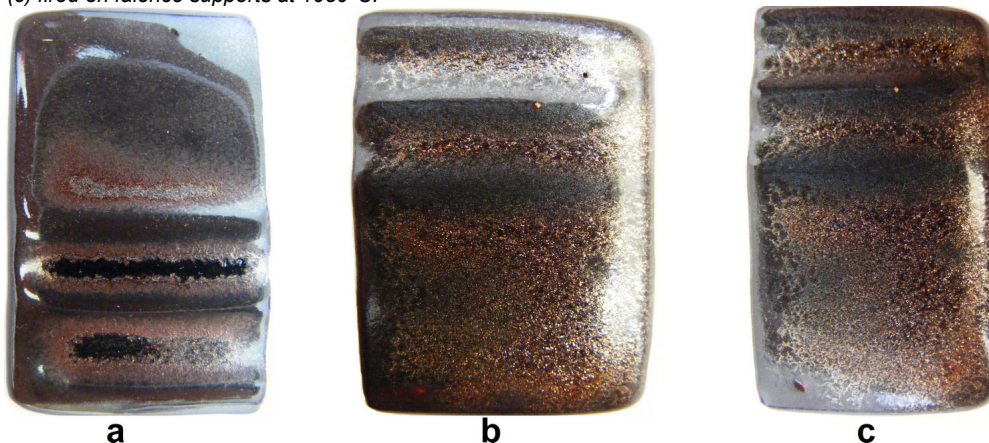


Fig. 5 - Glazurile obținute cu fritele F4 (a), F16 (b) și F18 (c) arse pe masă de teracotă la 1050°C/ The glazes based on frits F4 (a), F16 (b) and F18 (c) fired on faience supports at 1050°C.

Se remarcă faptul că dezvoltarea cristalelor de hematit și obținerea efectului decorativ se intensifică odată cu creșterea temperaturii de ardere. Cele mai bune rezultate se obțin la temperaturi între 1030-1050°C. Temperatura de ardere a glazurilor a fost 1050°C cu palier de 15 minute urmată de răcire în cuptor, cu un palier de 30 minute la temperatura de 650°C. Glazurile arse pe masă de faianță sunt prezentate

A possible explanation for this behaviour of the fluorides in the case of F16 and F18 refers to the reactions that occur during melting at 1260°C between these fluorides and the main oxides in the frits composition, with the formation of CaO, respectively Li<sub>2</sub>O and highly volatile silicon and iron fluorides. This statement is also supported by the peak temperatures differences between frit F18 on one side and frits F16 and F4 on the other



în figura 4 iar glazurile arse pe masă de teracotă sunt prezentate în figura 5.

Se poate aprecia că toate cele trei frite permit obținerea unor glazuri cristalizate pe ambele mase ceramice testate. Dezvoltarea cristalelor de hematit și aspectul scânteietor și auriu al acestora este mai pronunțat în prezența CaF<sub>2</sub> în glazura realizată cu frita F16 și mai ales în prezența LiF în cea realizată cu frita F18. Aceasta confirmă unele date din literatură [4] privind efectul pozitiv al cationilor Li<sup>+</sup> în compoziția glazurilor de tip aventurin cu  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4. Concluzii

➤ S-a stabilit compoziția optimă a fritelor (F4 și derivate ale acestora) și condițiile de tratament termic care asigură glazurilor realizate, un efect decorativ deosebit ceea ce justifică utilizarea ulterioară a acestora pentru mase de faianță și teracotă.

➤ Energiile aparente de activare, ale proceselor de cristalizare a hematitului din glazurile studiate, au valori cuprinse între 150-180 kJ mol<sup>-1</sup>.

➤ Energiile aparente de activare asociate fritelor F16 și F18 (cu adaos de fluoruri) au valori foarte apropiate și puțin mai ridicate decât în cazul fritei F4.

➤ Prezența cationilor Ca<sup>2+</sup> și mai ales Li<sup>+</sup> în fritele F16, respectiv F18 are un efect pozitiv asupra dezvoltării cristalelor de hematit și prin urmare asupra efectului decorativ al glazurilor, ca efect al scăderii vâscozității topiturilor.

#### REFERENCES

1. Sun Dakhai, L. A. Orlova, N. and Yu. Mikhailenko, Types and compositions of crystalline glazes, *Glass and Ceramics*, 1999, **58**(5-6), 177.
2. I. A. Levitskii, Mechanism of phase formation in aventurine glaze, *Glass and Ceramics*, 2001, **58**(5-6), 223.
3. I. N. Dvornichenko, and S. V. Matsenko, Production of iron-containing crystalline glazes, *Glass and Ceramics*, 2000, **57**(1-2), 67.
4. S. Stefanov, and S. Batschwarov, *Ceramic Glazes-Chemistry, technology and practical application with 1400 glaze formulae*, Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin, 1988.
5. N. M. Pavlușkin, *Osnovî tehnologii sitalo*, Stroizdat, Moskva, 1977.
6. C. Mazilu, F. Eftimie, D. Radu, Basicity-properties correlations in borosilicate vitreous systems, *Romanian Journal of Materials*, 2007, **37**(3), 211.
7. H. E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Analyt. Chem.*, 1957, **29**, 1702.
8. M. J. Starink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochim. Acta.*, 2003, **404**, 163.
9. Koushik Majhi, and C. K. B. R. Varma, Crystallization kinetics of SrBi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> glasses by non-isothermal methods, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2009, **98**, 731.  
A. Pratap, T. Lilly Shanker Rao, K. N. Lad, and Heena D. Dhurandhar, Isoconversional vs. model fitting methods. A case study of crystallization kinetics of a Fe-based metallic glass, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2007, **89**(2), 399.

side. These differences can be associated with the significantly smaller radius of Li<sup>+</sup> compared with Ca<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup>.

The glazes prepared using the three frits show high decorative potential by hematite crystallization. The melting temperature of the three obtained glazes is between 970 and 1050°C. Hematite crystals development and decorative effect increase with temperature. Best results are obtained between 1030 and 1050°C. The firing temperature of the glazes has been established at 1050°C, with 15 minutes soaking time followed by slow cooling and 30 minutes soaking time at 650°C. The glazes fired on faience supports are shown in figure 4 and the glazes fired on terracotta supports are shown in figure 5.

One may conclude that all the three frits allow decorative crystallized glazes, on both ceramic supports tested. Golden, glittering hematite crystals development is enhanced by the presence of CaF<sub>2</sub> in the glaze based on F16 and especially by the presence of LiF in the one based on F18. This complies with the literature data [4] concerning the positive effect of Li<sup>+</sup> cations in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aventurine glazes.

#### 4. Conclusions

➤ The optimal composition of frits (F4 and derivatives) and also the thermal treatment of glazes to ensure a strong decorative effect have been established. These glazes are suitable for faience and terracotta ceramic products.

➤ The apparent activation energies of hematite crystallization in the studied glazes range between 150 and 180 kJ mol<sup>-1</sup>.

➤ The apparent activation energies of frits F16 and F18 (with fluorides addition) are very close together and slightly higher than in the case of F4.

➤ The presence of Ca<sup>2+</sup> and especially Li<sup>+</sup> cations in frits F16 respectively F18 enhance the development of hematite crystals and thus the decorative effect of the glazes prepared, by decreasing the melts viscosity.

\*\*\*\*\*

10. A. Goel, E. R. Shaaban, F. C. L. Melo, M. Ribeiro, and J. M. F. Ferreira, Non-isothermal crystallization kinetic studies on MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, **353**, 2383.
11. C. Păcurariu, R. I. Lazău, I. Lazău, and Ș. Stoleriu, Kinetic study of the crystallization processes of some decorative ceramic glazes, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2007, **88**(3) 641.
12. C. Păcurariu, R. I. Lazău, I. Lazău, R. Ianoș, and D. Tița, Non-isothermal crystallization kinetics of some basaltic glass-ceramics containing CaF<sub>2</sub> as nucleation agent, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2009, **97**, 507.

\*\*\*\*\*