

# ESTUDIO DEL EFECTO FOTOCRÓMICO QUE PRESENTAN LOS VIDRIADOS OPACIFICADOS POR ESFENA

**E. Bou <sup>(1)</sup>, M.J. Orts <sup>(1)</sup>, C. Moreda <sup>(1)</sup>, A. Gozalbo <sup>(1)</sup>,  
R. Gimeno <sup>(2)</sup>, A. Sánchez <sup>(2)</sup>**

<sup>(1)</sup> Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE). Universitat Jaume I. Castellón. España.

<sup>(2)</sup> FRITTA, S.L. Onda, Castellón.

[encarna.bou@itc.uji.es](mailto:encarna.bou@itc.uji.es)

## RESUMEN

Los vidriados blancos opacificados por esfena, basados en el sistema  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO-TiO}_2$ , son una alternativa a los vidriados en los que la fase opacificante es el circón. Sin embargo, se ha observado que este tipo de vidriados presentan fotocromismo (cambio de color reversible tras la exposición a una fuente de luz), el cual consiste en la aparición de una tonalidad amarillenta tras someter el vidriado a la luz solar durante varias horas, que desaparece al cabo de varios días. Este efecto hace que la utilización de este tipo de vidriados no se haya generalizado.

En el presente trabajo se establece un método para la cuantificación del efecto fotocromico mediante el uso de una fuente de luz ultravioleta. La caracterización microestructural de vidriados con distinta tendencia a presentar el efecto fotocromico ha permitido establecer las posibles causas que provocan el efecto fotocromico. Finalmente, se han realizado una serie de ensayos que ponen de manifiesto que el efecto fotocromico está relacionado con las impurezas presentes en el vidriado así como con el tipo y cantidad de fases cristalinas presentes en su seno.

La bibliografía existente sobre los vidriados blancos opacificados por esfena es muy escasa. Se trata de sistemas de óxidos muy poco estudiados para su utilización en la fabricación de baldosas cerámicas esmaltadas, siendo el primer estudio que se realiza en cuanto a la determinación de las causas que producen el fotocromismo en este tipo de vidriados.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los vidriados blancos opacificados por esfena, basados en el sistema  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO-TiO}_2$ , son una alternativa a los vidriados en los que la fase opacificante es el circón. Sin embargo, se ha observado que este tipo de vidriados presentan fotocromismo (cambio de color reversible tras la exposición a una fuente de luz)[1], el cual consiste en la aparición de una tonalidad amarillenta tras someter el vidriado a la luz solar durante varias horas, que desaparece el cabo de varios días en ausencia de luz. Este efecto hace que su utilización no se haya generalizado.

El objetivo principal de este estudio es determinar las causas que producen el efecto fotocromico en los vidriados blancos opacificados por esfena, y proponer líneas de trabajo para la obtención de vidriados que no presenten dicho efecto.

La bibliografía existente sobre los vidriados blancos opacificados por esfena es muy escasa[2][3][4][5], no habiéndose encontrado información sobre la existencia del efecto fotocromico en este tipo de vidriados. Sin embargo, es un efecto que aparece en los vidriados que contienen óxido de titanio y, aunque no se ha llegado a conocer sus causas, se indica que la intensidad del fotocromismo depende de la existencia de impurezas de óxido de hierro y de compuestos de sodio[6]. En uno de los trabajos encontrados [7] se llegó a concluir que el efecto fotocromico es una propiedad de los cristales suspendidos en la matriz vítrea que contienen titanio y no del propio vidrio en sí.

En la bibliografía[8] también se indica que algunos pigmentos de anatasa de calidad inferior muestran un oscurecimiento cuando se someten a una radiación intensa. Los cambios son reversibles y se asocian a la presencia de  $\text{Ti}^{+3}$ . Otros autores[9][10] proponen que el efecto es debido a la presencia de impurezas de hierro y tántalo; cuando se irradian las muestras se produce una transferencia electrónica desde la impureza al  $\text{Ti}^{+4}$  formándose el  $\text{Ti}^{+3}$ . Se ha encontrado una patente sobre la producción de un pigmento fotocromico[11], dicho pigmento consiste en anatasa con impurezas de hierro.

Algunos minerales de titanio, entre ellos la esfena ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) presentan luminiscencia[12], la cual podría ser la causante del efecto fotocromico en los vidriados considerados en este trabajo. La luminiscencia puede ser debida a la existencia de centros luminiscentes como el  $\text{Ti}^{+3}$  y diferentes impurezas como  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{Mn}^{+2}$  substituyendo al  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  o  $\text{Mn}^{+4}$  substituyendo al  $\text{Ti}^{+4}$  y  $\text{Cr}^{+4}$ ,  $\text{Cr}^{+5}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  substituyendo al  $\text{Si}^{+4}$ .

Teniendo en cuenta la bibliografía encontrada y los resultados de unos ensayos preliminares realizados con vidriados con distinto comportamiento frente a la radiación solar, se decidió centrar el estudio en la determinación de la influencia del contenido en impurezas de hierro y en esfena sobre el efecto fotocromico que presentan los vidriados opacificados por esfena.

## 2. ENSAYOS PRELIMINARES

Industrialmente se había observado que los vidriados brillantes de titanio presentan un cambio de color, hacia tonalidades más amarillas, cuando se sometían a una exposición a la luz solar, mientras que los mates de titanio no; además, el efecto era más acusado cuando se utilizaba caolín en la preparación de los vidriados. Dicho amarilleamiento nunca se había observado anteriormente con los vidriados opacificados por la desvitrificación de circonio (vidriados opacos tradicionales), y desaparece con el tiempo si las piezas se dejan en la oscuridad. En la tabla 1 se incluye una descripción de los vidriados blancos y opacos que se utilizaron en la realización de los ensayos preliminares.

Ref	Acabado	Composición	Cambio de color con la luz solar
B	Brillante	Frita de titanio	Amarilleamiento
BK	Brillante	Frita de titanio, caolín	Amarilleamiento, más intenso
M	Mate	Frita de titanio	Sin cambios
MK	Mate	Frita de titanio, caolín	Sin cambios
STD	Brillante	Frita de circonio	Sin cambios
STDK	Brillante	Frita de circonio, caolín	Sin cambios

Tabla 1. Descripción de los vidriados empleados en la realización de los ensayos preliminares.

Con el objeto de simular el cambio de color se realizaron una serie de ensayos exponiendo los vidriados a una fuente de luz ultravioleta, ensayándose diferentes tiempos de exposición, pudiéndose comprobar que el amarilleamiento que se producía en los vidriados B y BK era similar al observado cuando estas piezas se sometían a la radiación solar, siendo los tiempos de exposición relativamente cortos (3 horas como máximo). En la tabla 2 se muestran los resultados de la determinación del color de los vidriados previa y posteriormente a su irradiación con una fuente de luz ultravioleta, así como el resultado de la determinación de la variación de color ( $\Delta E^*$ ).

Ref.	Iniciales				UV (3 horas)				$\Delta E^*$
	$L^*_R$	$a^*_R$	$b^*_R$	$Ib_R$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$Ib$	
B	93,9	-0,27	0,95	80,7	93,1	0,15	2,66	71,0	1,9
BK	92,8	-0,17	1,77	74,4	91,8	0,41	4,04	61,4	2,6
M	90,6	-0,46	0,60	74,7	90,2	-0,32	0,77	73,1	0,4
MK	91,7	-0,72	-0,16	80,6	91,2	-0,61	-0,03	79,0	0,5
STD	93,2	-0,07	0,30	82,1	92,6	0,10	0,67	79,0	0,7
STDK	93,2	-0,21	1,31	77,3	92,8	-0,09	1,59	75,0	0,5

\*Ensayos realizados según el procedimiento indicado en el apartado 3.1

Tabla 2. Color de partida de los vidriados y variación de dicho color ( $\Delta E^*$ ) tras la irradiación con luz ultravioleta durante un periodo de 3 horas\*.

Estos resultados concuerdan con lo observado industrialmente, y ponen de manifiesto que los vidriados blancos, opacos y brillantes preparados a partir de fritas que contienen titanio en su composición son los que dan lugar al efecto de amarilleamiento cuando son sometidos a una radiación ultravioleta.

Con el objeto de conocer si el efecto fotocromico que presentan estos vidriados está relacionado con la presencia de determinadas fases cristalinas, se llevó a cabo una cuantificación de las fases cristalinas presentes en los vidriados, indicándose en la tabla 3 los resultados obtenidos. Las siglas abreviadas se corresponden con las siguientes fases cristalinas:

- E: Esfena (Titanita)- $\text{CaTiSiO}_5$
- W: Wollastonita- $\text{CaSiO}_3$
- D: Diópsido- $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
- Q: Cuarzo- $\text{SiO}_2$
- Z: Circón- $\text{ZrSiO}_4$
- C: Cristobalita- $\text{SiO}_2$
- T: Tridimita-  $\text{SiO}_2$
- Cl: Clinopiroxeno- $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$
- De: Dellaite- $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$

Se puede comprobar que los vidriados que presentan cambio de color con la luz ultravioleta (B y BK) son los que contienen esfena en su composición, siendo el contenido en esfena igual para las dos composiciones. Los vidriados mate, aunque presentan mayor cantidad de fases cristalinas, la presencia de fases con titanio es muy baja, no habiéndose identificado la esfena.

Ref.	Fases cristalinas (%)									Fase Amorfa (%)
	E	W	D	Q	Z	C	T	Cl	De	
B	15	13	<0,5	<0,5	--	--	--	--	--	75
BK	15	<0,5	<0,5	<0,5	--	--	--	--	--	85
M	--	--	26	<0,5	8	17	2	2	1	44
MK	--	--	23	1	7	4	1	7	<0,5	57

\*Ensayos realizados según el procedimiento indicado en el apartado 3.2

*Tabla 3. Resultados de la cuantificación de fases realizada mediante DRX a los vidriados con titanio.*

La observación de los vidriados cerámicos mediante microscopía electrónica de barrido (figura 1), pone de manifiesto la mayor cantidad de cristales que presentan los vidriados M y MK, siendo estos cristales correspondientes a las fases cristalinas: cristobalita, diópsido y circón en la muestra M y a diópsido y circón en la muestra MK. Los vidriados B y BK presentan menor proporción de fases cristalinas, pudiéndose comprobar mediante microanálisis que se trata de la fase cristalina esfena.

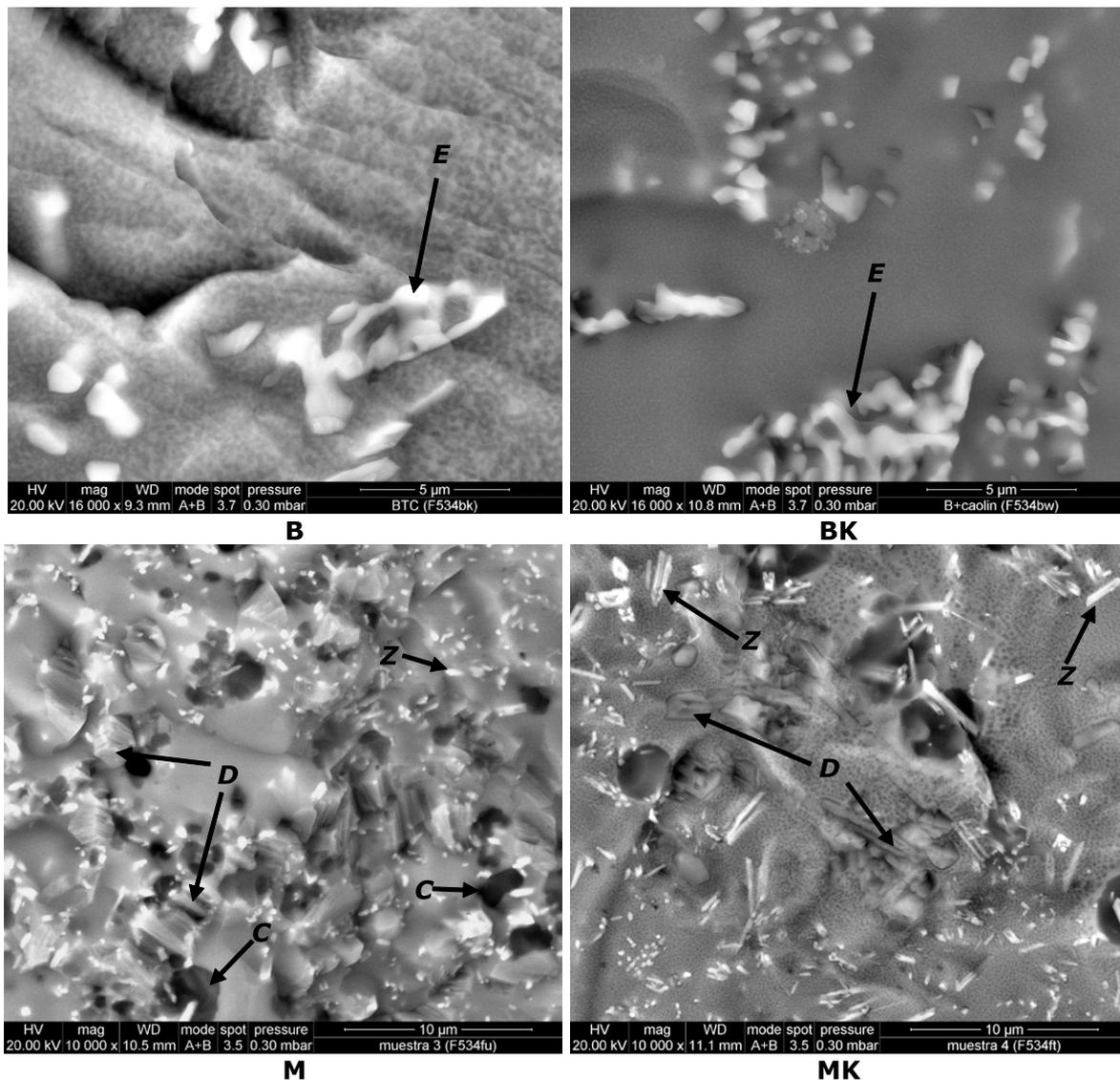


Figura 1. Observación de los vidriados brillantes y mates preparados con fritas de titanio.

Estos resultados, junto con la información encontrada en la bibliografía, permiten plantear como posibles causas del fotocromismo en estos vidriados la presencia de esfena y de impurezas de hierro, dado que la introducción de caolín en la composición no modifica prácticamente el contenido en esfena pero aumenta el contenido en hierro en el vidriado. Debido a ello este estudio se centró en el estudio de la influencia de estas dos variables.

### 3. EXPERIMENTAL

Para la realización del trabajo se ha tomado como base una frita cerámica basada en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_2$ , que da lugar a vidriados opacos por desvitrificación de esfena, y cuya composición es (% en peso): 50-60  $\text{SiO}_2$ , 15-20  $\text{CaO}$ , 4-8  $\text{TiO}_2$ , 4-8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4-8  $\text{B}_2\text{O}_3$ -4-8  $\text{K}_2\text{O}$ , 1-3  $\text{MgO}$ .

Las fritas ensayadas fueron obtenidas a escala piloto, mediante fusión a 1500°C. A partir de las fritas se prepararon piezas esmaltadas las cuales fueron cocidas en horno piloto empleando un ciclo de 50 minutos y una temperatura máxima de 1100°C. Las piezas obtenidas tras la cocción fueron utilizadas para la realización de los ensayos que se indican a continuación.

### 3.1. Cuantificación del efecto fotocromico

Para llevar a cabo la cuantificación del efecto fotocromico se ha empleado un método de ensayo que asemeja el cambio de color que sufren las piezas vidriadas al ser sometidas a la luz solar. Las piezas vidriadas se exponen, durante tres horas, a una fuente de luz ultravioleta, procedente de una lámpara de vapor de mercurio de 400W de potencia. Para determinar de forma fácil si la luz ultravioleta produce un cambio de color en el vidriado, a las piezas se les oculta la mitad de su superficie.

Transcurrido el tiempo de exposición, se dejan las piezas durante 30 minutos en el interior de la cámara, en la oscuridad, con el fin de que alcancen una temperatura adecuada para realizar la medida de color. La diferencia de color entre la pieza antes y después de ser sometida a la irradiación con ultravioleta se ha utilizado como variable para la cuantificación del fotocromismo.

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_R^*)^2 + (a^* - a_R^*)^2 + (b^* - b_R^*)^2}$$

Siendo:

$L_R^*$ ,  $a_R^*$ ,  $b_R^*$ : coordenadas cromáticas correspondientes al vidriado previamente a ser sometido al ensayo de exposición a la luz ultravioleta.

$L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ : coordenadas cromáticas correspondientes al vidriado tras la realización del ensayo de irradiación.

### 3.2. Determinación del contenido en $Fe_2O_3$

La determinación de  $Fe_2O_3$  se ha llevado a cabo por espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda, utilizando patrones de referencia que garantizan la trazabilidad de las medidas.

### 3.3. Caracterización microestructural

#### 3.3.1. Identificación y cuantificación de las fases presentes en los vidriados

Las fases cristalinas se identificaron por difracción de rayos X en muestras en forma de polvo, las cuales fueron obtenidas mediante la cocción de probetas de esmalte, en horno eléctrico de laboratorio a 1100°C y su posterior molienda. Las fases cristalinas presentes se cuantificaron por el método de Rietveld, utilizando un patrón interno para cuantificar la fase amorfa. Como patrón interno se utilizó la fluorita.

### 3.3.2. Observación por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las piezas cocidas en horno piloto se observaron mediante MEB, acoplado a un equipo de microanálisis de rayos X por energía dispersiva (EDXA). Las observaciones se realizaron sobre fracturas frescas de los vidriados.

## 4. INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN HIERRO

A partir de la frita tomada como referencia se han preparado composiciones de esmalte modificando el contenido en hierro de tres formas:

- Utilización de una frita preparada con materias primas más puras.
- Adición de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  al esmalte: se ensayaron dos proporciones 0,01 y 0,03 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Preparación de esmaltes con y sin caolín.

Para cada composición de esmalte se determinó el contenido en hierro (apartado 3.2). A partir de los esmaltes se prepararon piezas vidriadas en horno de laboratorio mediante la cuantificación del cambio de color al ser expuestas a la luz ultravioleta fue posible obtener la figura 2.

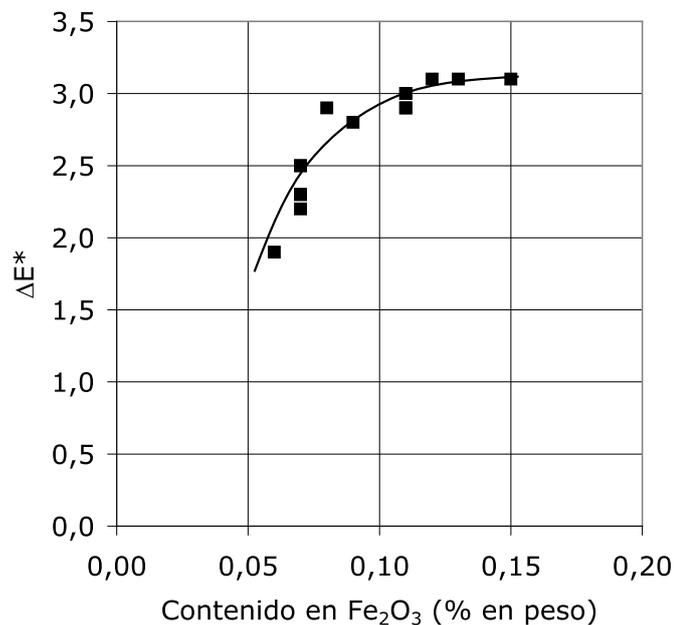


Figura 2. Variación del cambio de color con el contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de los esmaltes

La utilización de fritas preparadas a partir de materias primas más puras permitió la obtención de esmaltes con un contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del 0,06% en peso. La adición de caolín incrementa el contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un 0,04%. Haciendo combinaciones de las tres formas de modificación, fue posible obtener un intervalo de trabajo del 0,06% al 0,15% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En la figura 2 se puede observar que para contenidos en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el esmalte superiores al 0,1% la variación de color se estabiliza alrededor de un valor de 3,0.

Estos resultados ponen de manifiesto que para reducir el efecto fotocromico en los vidriados estudiados se debe trabajar con contenidos en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lo más bajos posibles, lo cual implica la utilización de fritas preparadas con materias primas más puras y caolines con menor contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## 5. INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN ESFENA

A partir de la frita tomada como referencia, la cual da lugar a esmaltes con un contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del 0,08% en peso, se han preparado fritas cerámicas modificando su composición con vistas a disminuir la proporción de esfena en los vidriados. Se han ensayado dos series en las cuales se han reducido, teniendo en cuenta la estequiometría de la esfena, los óxidos que forman esta fase cristalina ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ):

- Serie A: reducción del contenido en  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  a costa de aumentar proporcionalmente el resto de óxidos (A4 y A8).
- Serie B: reducción del contenido en  $\text{CaO}$  y  $\text{TiO}_2$ , a costa de aumentar el contenido en  $\text{SiO}_2$ , dado que este último no es limitante en la formación de la esfena (B4 y B8).

A partir de las nuevas fritas se han preparado esmaltes con y sin caolín (a las muestras con caolín se ha añadido a la referencia una K), habiéndose conseguido ocho nuevas composiciones con distintos contenidos en la fase cristalina esfena. En la tabla 4 se muestran los resultados de la cuantificación de las fases realizada a los nuevos vidriados, incluyéndose también los resultados correspondientes a los vidriados de partida (B y BK). Para los ocho nuevos vidriados se han identificado las mismas fases que en los vidriados de partida.

Ref.	Fases cristalinas (%)				Fase Amorfa (%)
	E	W	D	Q	
B	15	13	<0,5	<0,5	75
BK	15	<0,5	<0,5	<0,5	85
A4	8	<0,5	5	<0,5	87
A4K	10	<0,5	2	<0,5	88
A8	2	<0,5	5	<0,5	93
A8K	4	<0,5	2	<0,5	94
B4	12	<0,5	4	<0,5	74
B4K	11	<0,5	2	<0,5	87
B8	6	12	4	<0,5	78
B8K	6	<0,5	2	<0,5	92

Tabla 4. Resultados de la cuantificación de fases realizada mediante DRX a los vidriados con titanio.

Se puede observar (tabla 4) que con las modificaciones realizadas se han conseguido vidriados con distintos contenidos en esfena. Al añadir caolín a las composiciones se obtienen vidriados con una mayor proporción de fase vítrea, es decir, inhibe la formación de fases cristalinas. También se puede comprobar que se consiguen mayores reducciones de la esfena en la serie A, donde se disminuye la proporción de los elementos que contienen dicha fase ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ) a costa de aumentar el resto de elementos.

En la figura 3 se observa el seno de los vidriados cerámicos ensayados en los que se puede observar que la fase cristalina mayoritaria es la esfena. Los vidriados preparados sin caolín presentan una clara separación de fases. El caolín inhibe la formación de dicha separación de fases. En el vidriado A8 no se observa la fase cristalina esfena, únicamente se observa una separación de fases, causante de la opacidad en este vidriado.

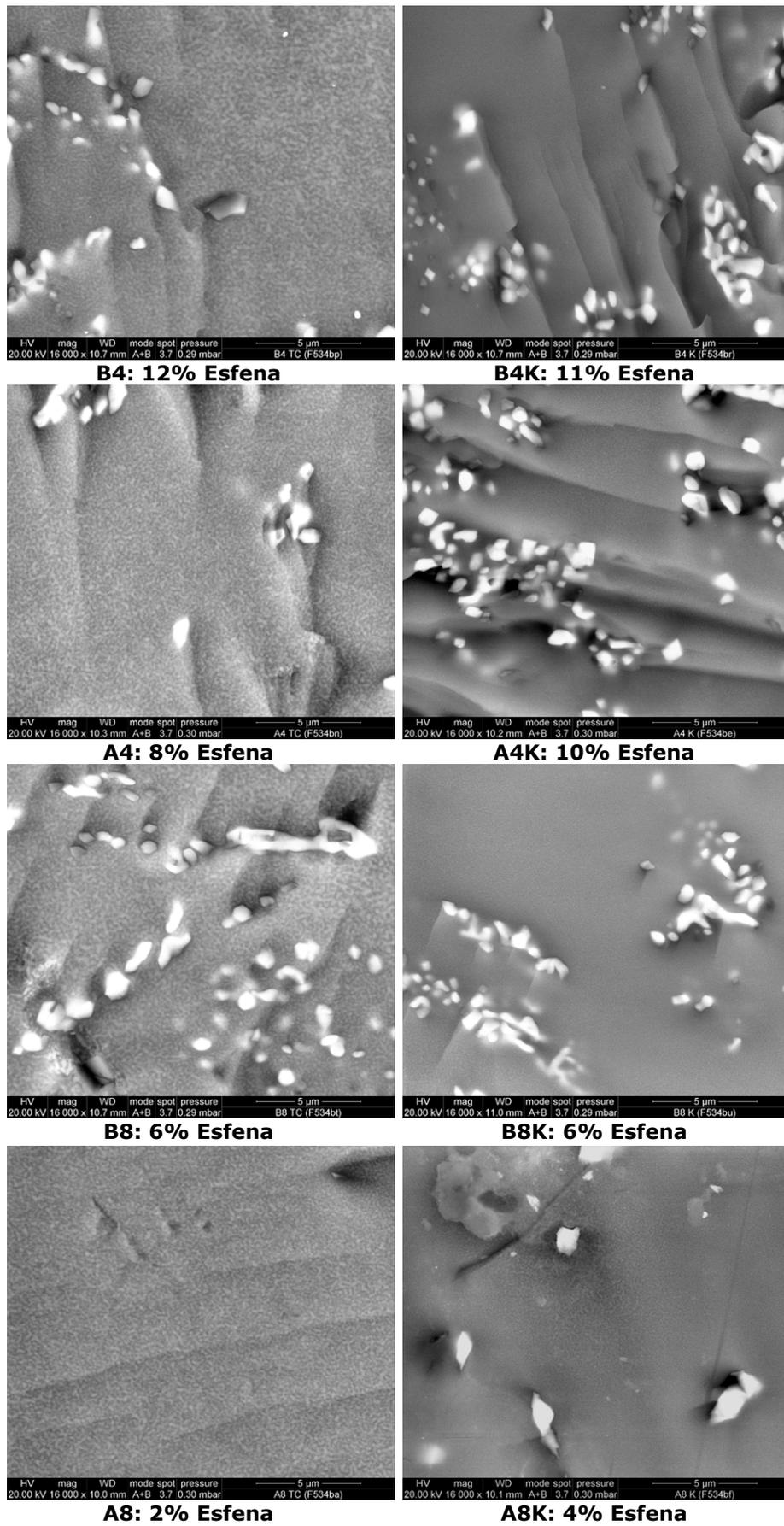


Figura 3. Observación de una fractura fresca de los vidriados

Ref.	Iniciales				UV (3 horas)				$\Delta E^*$
	$L^*_R$	$a^*_R$	$b^*_R$	$Ib_R$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$Ib$	
B	93,9	-0,27	0,95	80,7	93,1	0,15	2,66	71,0	1,9
BK	92,8	-0,17	1,77	74,4	91,8	0,41	4,04	61,4	2,6
A4	92,3	-0,74	-0,16	82,1	91,7	-0,34	1,36	73,6	1,7
A4K	91,5	-0,59	0,65	76,5	90,6	-0,18	2,88	63,9	2,4
A8	90,9	-1,07	-1,21	84,0	90,8	-1,01	-0,90	82,1	0,4
A8K	85,9	-0,44	0,42	65,7	85,7	-0,35	1,11	61,8	0,7
B4	94,1	-0,72	-0,22	86,5	93,2	-0,33	1,87	74,8	2,3
B4K	93,0	-0,60	0,32	81,6	92,0	-0,15	2,95	66,9	2,9
B8	92,7	-0,81	-0,44	84,2	92,1	-0,52	0,87	76,8	1,5
B8K	90,7	-0,51	0,17	77,0	89,9	-0,12	2,00	66,5	2,0

Tabla 5. Color de partida de los vidriados y variación de dicho color ( $\Delta E^*$ ) tras la irradiación con luz ultravioleta durante un periodo de 3 horas.

En la tabla 5 se muestran los resultados de la determinación del color y de los cambios que se producen al someter estas muestras a la luz ultravioleta. En la figura 4 se ha representado la variación de color que presentan los vidriados con la luz ultravioleta en función de su contenido en esfena. Puede comprobarse que al aumentar el contenido en esfena se acentúa el fotocromismo de los vidriados. Asimismo, los vidriados preparados empleando caolín presentan, para el mismo contenido en esfena, un fotocromismo mayor, lo cual se explica por el mayor contenido en  $Fe_2O_3$  de éstos.

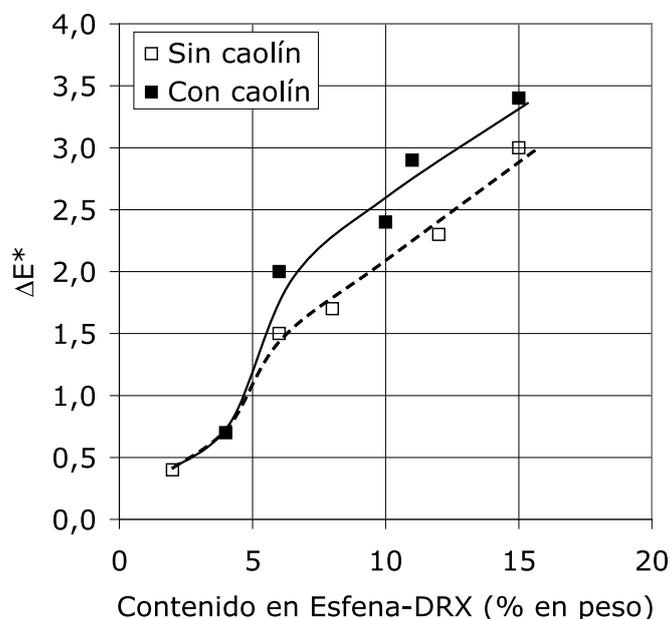


Figura 4. Variación del cambio de color con el contenido en esfena de los vidriados

El vidriado A8 presenta una blancura aceptable y una variación de color con la luz ultravioleta prácticamente nula, equivalente a la presentada por los vidriados de circonio (STD) (tabla 6). La opacidad en este vidriado no está causada por la

presencia de esfena sino por la existencia de separación de fases y, debido a ello, aun siendo la opacidad ligeramente inferior (menores valores de la coordenada cromática  $L^*$ ), presenta una elevada blancura ocasionada por su tonalidad más azulada (valores inferiores de  $b^*$ ).

Ref.	Iniciales				UV (3 horas)				$\Delta E^*$
	$L^*_R$	$a^*_R$	$b^*_R$	$Ib_R$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$Ib$	
A8	90,9	-1,07	-1,21	84,0	90,8	-1,01	-0,90	82,1	0,4
STD	93,2	-0,07	0,30	82,1	92,6	0,10	0,67	79,0	0,7

Tabla 6. Color de partida de los vidriados y variación de dicho color ( $\Delta E^*$ ) tras la irradiación con luz ultravioleta durante un periodo de 3 horas.

## 6. CONCLUSIONES

Mediante la realización de este trabajo se ha puesto de manifiesto que el efecto fotocromático de los vidriados que contienen esfena depende del contenido en impurezas de  $Fe_2O_3$  y de la cantidad de esfena presente en el vidriado. A medida que aumentan estos dos parámetros aumenta la magnitud del efecto fotocromático.

Mediante la modificación de una composición de fritas con titanio ha sido posible obtener vidriados blancos, opacos y brillantes que no presentan efecto fotocromático. En dichos vidriados la proporción de esfena es prácticamente nula siendo la opacidad debida a la presencia de una separación de fases en el vidriado.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Chromism. <http://homepage.ntlworld.com/colin.pratt/Chromism.pdf>
- [2] VINCENZINI, P.; BIFFI, G.; ORTELLI, G. L'impiego del  $TiO_2$  come opacificante di smalti ceramici cuocenti nell'intervallo termico 900-1000°C [ $TiO_2$  as an opacifier of ceramic glazes firing in the range 900-1000°C]. *Ceramurgia*, 5(1), 3-12, 1975.
- [3] CHEN, G.K.; LIU, H.S. FTIR, DTA and XRD study of sphene ( $CaTiSiO_5$ ) crystallization in a ceramic frit and a non-borate base glass. *J. Mater. Sci.*, 29, 2921-2930, 1994
- [4] BOU, E.; MORENO, A.; ESCARDINO, A.; GOZALBO, A. Microstructural study of opaque glazes obtained from frits of the system:  $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-(P_2O_5)-CaO-K_2O-TiO_2$ . *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 1791-1796, 2007.
- [5] TEIXEIRA, S.; BERNARDIN, A.M. Development of  $TiO_2$  white glazes for ceramic tiles. *Dyes and Pigments* 80 (2009) 292-296.
- [6] PARMELEE, C.W. Ceramic glazes. 3rd ed. Boston: Cahners Books, 1973.

- [7] WILLIAMSON, W.O. The reversible darkening in daylight of some glazes containing titanium. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 39, 345-368, 1940
- [8] WINKLER, J. Titanium dioxide. Hannover: Vincentz verlag, 2003.
- [9] MCTAGGART, F.K.; BEAR, J. Phototropic effects in oxides I. Titanium dioxide. *Journal of applied chemistry* 5, 643-653, 1955
- [10] WEYL, W.A.; FÖRLAND, T. Photochemistry of rutile. *Ind. Eng. Chem.*, 42, 257-263, 1950.
- [11] SHISEIDO Co., Ltd. Photochromic flesh-colored pigment and process for producing the same. US5176905. 1993-01-05.
- [12] GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials. Berlin: Springer, 2005. Chap 4 Luminiscent Minerals, p.45-118.