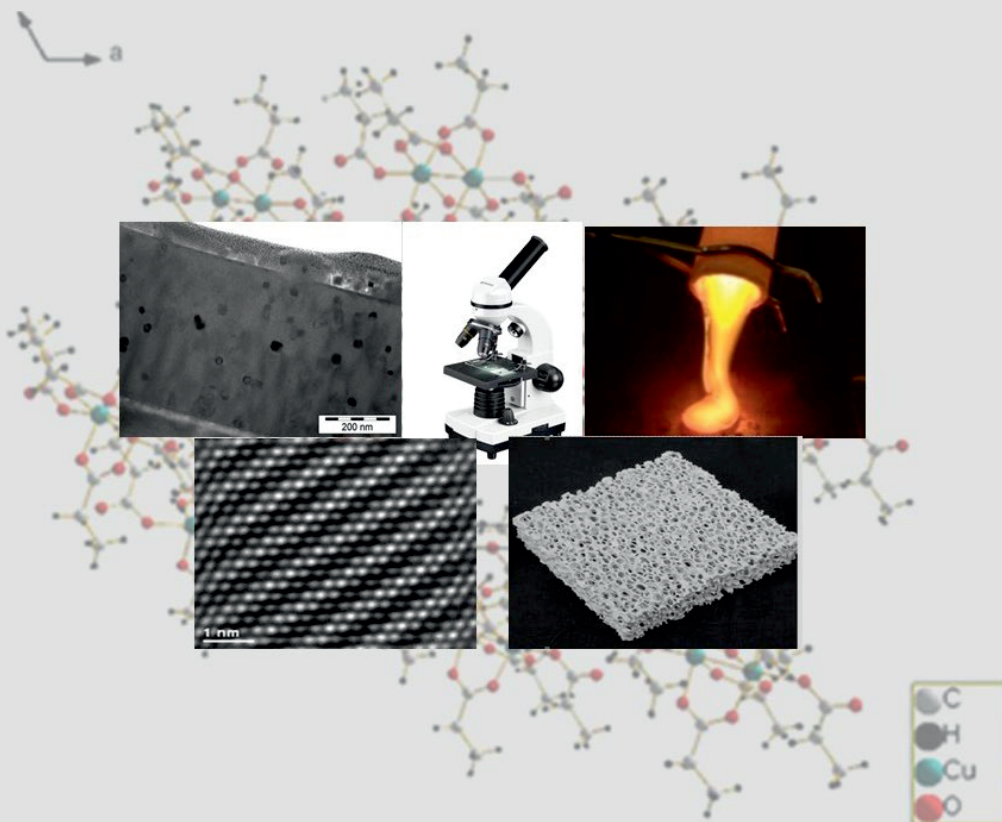


Mircea NĂSUI  
Ramona-Bianca ȘONHER  
Amalia-Zorica MESAROȘ

---

# SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR CERAMICE MULTIFUNCȚIONALE

Îndrumător de laborator



UTPRESS  
Cluj-Napoca, 2022  
ISBN 978-606-737-594-7

---

Mircea NĂSUI

Ramona-Bianca ȘONHER

Amalia-Zorica MESAROS

**SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA  
MATERIALELOR CERAMICE  
MULTIFUNCȚIONALE**

**Îndrumător de laborator**



UTPRESS

Cluj-Napoca, 2022

ISBN 978-606-737-594-7



Editura U.T.PRESS  
Str. Observatorului nr. 34  
400775 Cluj-Napoca  
Tel.: 0264-401.999  
e-mail: [utpress@biblio.utcluj.ro](mailto:utpress@biblio.utcluj.ro)  
<http://biblioteca.utcluj.ro/editura>

Director: Ing. Dan Colțea

Recenzia: Prof.dr.ing. Lelia Ciontea  
Conf.dr.ing. Adina Miclăuș

Pregătire format electronic: Gabriela Groza

Copyright © 2022 Editura U.T.PRESS

Reproducerea integrală sau parțială a textului sau ilustrațiilor din această carte este posibilă numai cu acordul prealabil scris al editurii U.T.PRESS.

ISBN 978-606-737-594-7

Bun de tipar: 30.09.2022

## Cuvânt înainte

Deși primele obiecte ceramice confecționate de om datează de acum 24.000 de ani, doar în ultimul sfert al secolului trecut evoluția ceramicii a fost spectaculoasă prin constituirea ei ca știință aplicată, depășind empirismul inițial și caracterul ei exclusiv experimental. Baza de date acumulate în decursul timpului a permis generalizări cu valoare de principii și legi, care se regăsesc în legile de bază ale fizicii și chimiei. Contrar prejudecăților, materialele ceramice prezintă o gamă largă de proprietăți care variază în limitele casant-superplastic, izolator-supraconductor, opac-transparent, izolator termic-conductor termic etc. Complexitatea domeniului ceramicii se datorează caracterului interdisciplinar, implicând cunoștințe de chimie, fizică, tehnologie și, uneori, medicină. La ora actuală, pe plan mondial, între țările puternic industrializate se desfășoară o adevărată competiție pentru a exploata pe deplin potențialul materialelor ceramice. Practic nu există domenii în care materialele ceramice să nu-și găsească utilizări. Spre deosebire de ceramica clasică, ceramica avansată este orientată cu precădere spre obținerea de materiale cu proprietăți prestabilite pentru electronică, telecomunicații, conservarea energiei, reactoare nucleare, placarea navetelor spațiale, scule așchietoare, motoare ceramice, supraconductibilitatea de temperatură înaltă, fibre optice, optică avansată, aplicații biomedicale, etc. Fiecare dintre aceste aplicații a avut un impact deosebit asupra dezvoltării tehnologiilor moderne.

Structura acestui îndrumător de laborator reflectă și completează programa analitică a cursurilor de Materiale Ceramice, Materiale și Tehnologii Avansate, Ceramici avansate, Știința materialelor, Chimia ceramicii. Lucrarea se adresează studenților de la secțiile de Știința și Ingineria Materialelor, Inginerie Fizică, Tehnologia Silicaților și Compușilor Oxidici, doctoranzilor, inginerilor. Autorii mulțumesc colegilor pentru analiza materialului și sugestiile făcute. De asemenea, considerăm binevenite observațiile critice din partea cititorilor acestei lucrări.

## Cuprins

### *Lucrarea 1*

**Obținerea filmelor ceramice orientate supraconductoare de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) prin metode chimice.....4**

### *Lucrarea 2*

**Obținerea filmelor subțiri policristaline de ZnO dopate cu Co prin metode chimice.....12**

### *Lucrarea 3*

**Comportarea reologică a suspensiilor argiloase.....15**

### *Lucrarea 4*

**Studiul unor materiale oxidice prin microscopie optică.....20**

### *Lucrarea 5*

**Elaborarea unor mase ceramice poroase.....31**

### *Lucrarea 6*

**Realizarea unei sticle oxidice- obținerea de fibre optice.....38**

### *Lucrarea 7*

**Sinteza chimică a nanoparticulelor de magnetită,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....44**

### *Lucrarea 8*

**Sinteza oxidului de zinc la scară nanometrică.....49**

### *Lucrarea 9*

**Sinteza chimică a materialului luminescent pe bază de tantalat/ niobat de ytriu.....54**

## Lucrarea 1

### **Obținerea filmelor ceramice orientate supraconductoare de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) prin metode chimice**

#### **1.1 Introducere**

Filmele subțiri sunt în primul rând importante datorită necesității de integrare și miniaturizare a dispozitivelor electronice și sunt din ce în ce mai căutate pentru aplicații în optică și electronică. Aceste filme au structuri bidimensionale cu grosimi de la câțiva Ångstromi la câțiva microni. Ca urmare, efectele de suprafață influențează în mod semnificativ proprietățile masivului. Astfel, proprietățile filmelor subțiri sunt destul de diferite de ale monocristalelor și de cele ale masivelor policristaline.

De asemenea, filmele subțiri au multiple aplicații în industria optică la fabricarea filmelor interferențiale, a straturilor reflectorizante, a straturilor de protecție, etc. Din cauza grosimii lor foarte mici (de la câțiva Ångstromi până la micron), filmele subțiri se apropie de o structură bidimensională. Ca urmare, efectele de suprafață influențează în mod semnificativ proprietățile filmului. Din această cauză, proprietățile filmelor subțiri sunt diferite de ale monocristalelor și de ale masivului policristalin.

Din punct de vedere structural filmele subțiri pot fi monocristaline, policristaline sau amorfe. În funcție de condițiile de fabricație/ și de substratul folosit este posibil să se obțină toate cele trei tipuri de filme subțiri. Cele trei tipuri de filme pot fi obținute prin modificarea atât a parametrilor experimentali de creștere/ depunere precum și a naturii chimice a substratului utilizat. Filmele subțiri amorfe sunt importante în special ca straturi de protecție, iar filmele subțiri policristaline, cu un grad avansat de orientare, sunt utilizate ca materiale magnetice și dielectrice.

Un caz special îl reprezintă filmele crescute pe substraturi de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  etc. În funcție de condițiile de depunere și de relația dintre structura cristalină a substratului și cea a filmului, există posibilitatea ca rețeaua cristalină a filmului să fie o continuare, mai mult

sau mai puțin perfectă, a rețelei cristaline a substratului (Figura 1.1). În acest caz, filmul este orientat cu axele cristaline paralele cu cele ale substratului. Procesul de creștere orientată poartă denumirea de epitaxie, iar filmul este epitaxial.

Creșterea epitaxială este posibilă numai dacă nepotrivirea relativă,  $\delta$ , dintre parametrul reticular al filmului ( $a$ ) și cel al substratului ( $b$ ) este mai mică de 10%.

$$\delta = \frac{(a - b)}{a} * 100$$

În cazul în care  $\delta=0$ , creșterea se numește homoepitaxială (Figura 1.1 a), iar pentru  $\delta \neq 0$ ,  $\delta < 10\%$  - oare e bine? avem o creștere heteroepitaxială (Figura 1.1 b).

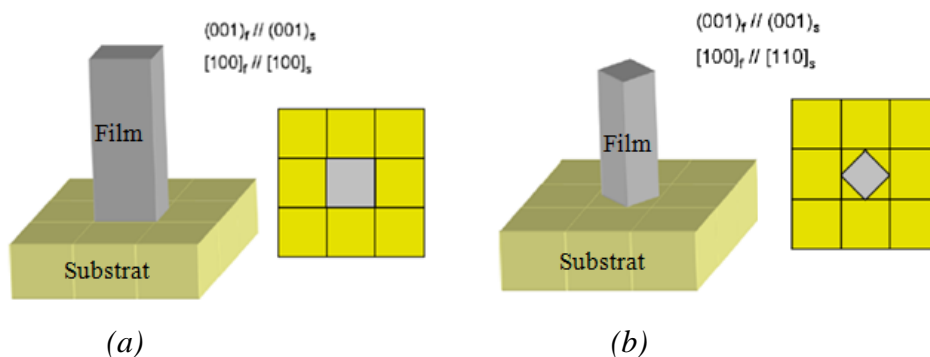


Figura 1.1 Reprezentarea schematică a structurilor epitaxiale

Elaborarea/ creșterea filmelor monocristaline se realizează pe substraturi monocristaline cum sunt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$  și mică, formula. Aceste filme pot crește orientat față de substratul monocristalin. Existența orientării cristalografice a filmului în raport cu substratul poartă numele de epitaxie. În prezenta lucrare se vor obține filme subțiri de YBCO orientate/ epitaxiale pe substraturi monocristaline de  $\text{SrTiO}_3$ .

Compusul  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) este cel mai studiat dintre supraconductorii oxidici, fiind primul supraconductor cu temperatura critică  $T_c$  mai mare decât punctul de fierbere al azotului lichid (77 K). Diagrama de fază ternară a acestui sistem oxidic  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{BaO}$ - $\text{CuO}$  (Fig. 1.2) arată multitudinea de compuși care pot fi obținuți în cazul unor amestecuri stoechiometrice care nu sunt suficient de omogene. Astfel, se explică prezența/ formarea unor faze suplimentare nesupraconductoare ternare și binare cum sunt  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  și  $\text{BaCuO}_2$ , în filmele supraconductoare.

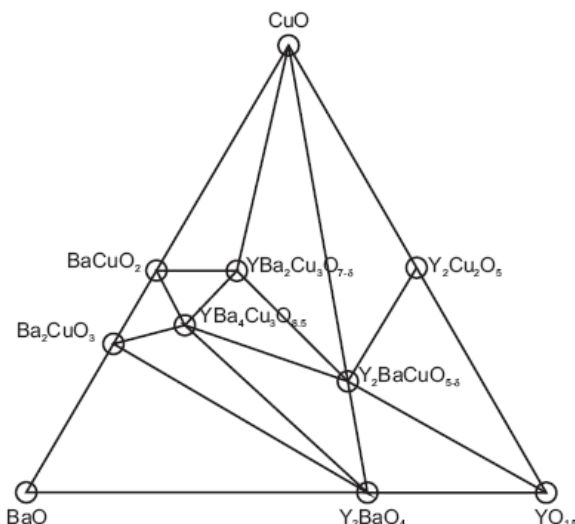


Figura 1.2 Diagrama de fază a sistemului  $Y_2O_3$ -BaO-CuO

Din punct de vedere structural compușii de tipul "123" pot fi considerați ca fiind triplu-perovskiți sau perovskiți stratificați cu formula  $ABO_3$  (cubică), cu deficit de oxigen.

Structura de tip perovskit este prezentată în forma ei ideală în figura 1.3. Perovskiții formează una din principalele grupe/ clase de structuri cristaline. Numele lor provine de la mineralul  $CaTiO_3$ , care prezintă o structură cristalină omoloagă. Perovskiții simpli au formula generală  $ABO_3$ , unde A reprezintă un cation cu volum mare, din grupa metalelor alcaline, alcaline-pământoase sau chiar lantanide, iar B, un cation mic, care poate fi cationul unui metal tranzițional. Ionii metalici formează împreună cu ionii de oxigen o structură compactă. Structura perovskitică ideală  $ABO_3$  are o celulă elementară cubică, cu parametrul celulei  $a = 3,9 \text{ \AA}$ , care este descrisă de grupul spațial  $Pm\bar{3}m$ .

În funcție de conținutul de oxigen (x) din formulă,  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  suferă transformări de fază, asociate cu tranziția tetragonal-ortorombic figura 1.3 (a-b). Doparea cu oxigen este puternic corelată cu proprietățile supraconductoare, precum și cu valorile temperaturii critice ( $T_c$ ). Având în vedere formula  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , pentru un conținut de oxigen de  $x=1$  compusul are o structură tetragonală ( $a=b$ ) și, din punct de vedere al conducției electrice, este izolator (Fig. 1.3a). Structura tetragonală este stabilă doar la temperaturi cuprinse între  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  și  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cu scăderea temperaturii și creșterea conținutului de oxigen la  $x = 0.5$  compusul suferă o transformare de fază de la structura tetragonală la cea ortorombică ( $a \neq b$ ) care este supraconductoare (Fig. 1.3b). Pentru  $x = 0.05$  se obține o temperatură critică maximă, în jur de  $92 \text{ K}$ . În tabelul 1.1 sunt prezentați parametrii cristalini de rețea ai fazei tetragonale și ortorombice.



Ambele structuri au patru plane conținând ioni de  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{O}^{2-}$  între care sunt intercalate două plane conținând ioni de  $\text{Ba}^{2+}$  și  $\text{O}^{2-}$  și unul conținând ionul de  $\text{Y}^{3+}$ . Această structură poate fi considerată, din punct de vedere al conducției electrice, ca fiind constituită din două blocuri: unul conductor și altul izolator. Blocul conductor conține două plane conductoare de  $\text{CuO}_2$  separate de planul atomic conținând ionul de  $\text{Y}^{3+}$ ; blocul izolator constă din două plane conținând  $\text{BaO}$  separate de un plan de  $\text{CuO}$ . După cum se poate observa și din figura 1.3, structura cristalină a YBCO este anizotropă, aceasta reflectându-se și în proprietățile sale fizice.

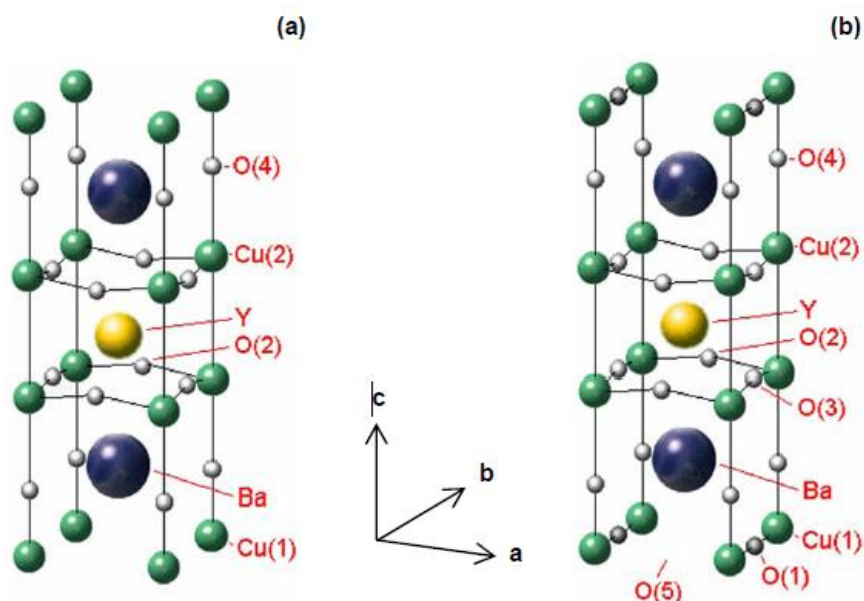


Figura 1.3 Structura de tip triplu-perovskit a compusului  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ; (a) tetragonal; (b) ortorombic

Tabelul 1.1 Parametrii de rețea la YBCO –faza tetragonală și ortorombică

Parametrii de rețea	Tetragonal $x=1$	Ortorombic $x\approx 0.1$
a (Å)	3.865	3.823
b (Å)	3,865	3,886
c (Å)	11,852	11,684

## 1.2 Descriere

Pentru a obține filme oxidice prin metode chimice trebuie să avem în vedere următoarele patru etape (prezentate schematic în figura 1.4):

- prepararea soluției precursorare;
- alegerea substratului și relația de compatibilitate dintre substrat și filmul depus;
- metoda de depunere- centrifugare, imersare, etc.;
- temperatura de tratament termic pentru cristalizare.

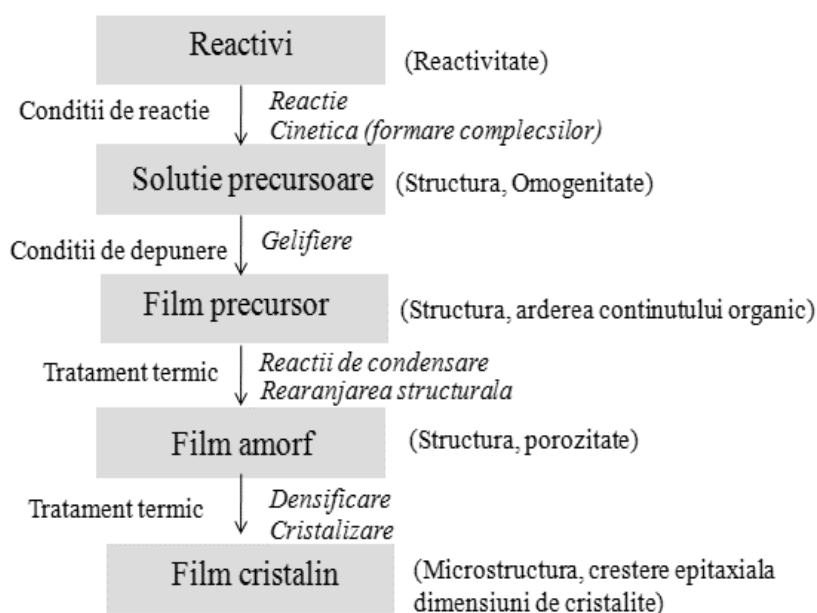


Figura 1.4 Etapele utilizate pentru obținerea filmelor oxidice epitaxiale prin metode chimice; în stânga sunt prezentați parametrii de control pe parcursul elaborărilor filmelor; în dreapta procesele care au loc pe fiecare etapă și aspectele structurale și morfologice

## 1.3 Modul de lucru

Se utilizează ca și reactivi acetății de ytriu -  $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ , cupru-  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ , respectiv de bariu -  $Ba(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  în raportul corespunzător stoichiometriei 1:2:3. Pentru aceasta, acetății se dispersează în metanol ( $CH_3OH$ ). În dispersiile astfel preparate se adaugă în exces, sub agitare pe baia de ultrasunete, acid propionic  $C_2H_5COOH$ . În cazul precursorului de cupru se adaugă soluție de amoniac -  $NH_4OH$  până la limpezirea completă. În soluția finală se adăugă glicerol -  $CH_2OHCHOHCH_2OH$  10 % vol., pentru a crește vâscozitatea și implicit, grosimea filmelor după tratamentul termic de cristalizare.

În vederea obținerii filmelor subțiri supracoductoare, soluția precursoră de YBCO cu o concentrație optimă și un conținut de 10% vol. glicerol a fost depusă prin centrifugare pe substraturi monocristaline de SrTiO<sub>3</sub> (STO).

Substraturile monocristaline de STO sunt curățate în prealabil cu metanol timp de 10 min. Această spălare are rolul de a elimina posibilele impurități sau contaminări de pe suprafață.

Centrifugarea este o metodă de depunere de straturi subțiri, uniforme pe un substrat plan. Schema de principiu este prezentată în figura 1.5 (a). O cantitate de soluție în exces este depusă pe un substrat care se rotește cu o viteză ridicată în vederea eliminării excesului de soluție datorită forței centrifuge. Spinner-ul este prevăzut cu un sistem de fixare a substratului. Rotirea se continuă până când soluția acoperă marginile substratului obținându-se astfel un strat de grosimea uniformă.

Spinner-ul permite atingerea a maxim 1000-5000 rotații/ minut și durate de timp (urcare/coborâre) prestabilite cu ajutorul unui releu de timp. Aplicarea fluidului pe substrat se poate face cu ajutorul unui dispenser (seringă) sau pipetă. În general se aplică mai multă soluție decât este necesară în mod real pentru acoperirea substratului.

În timpul centrifugării pot să apară defectele tipice de centrifugare: particule de praf, soluția precursoră nu acoperă în totalitatea suprafața substratului (datorită volumului mic de soluție depus pe substrat sau datorită gradului de udare prea mic a soluției utilizate). Aceste defecte sunt prezentate în figura 1.5(b).

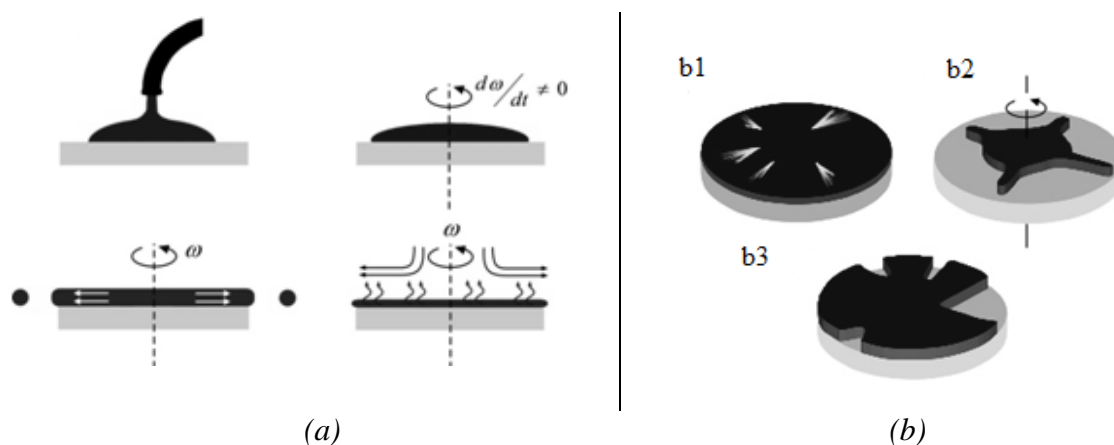


Figura 1.5 (a) Schema de principiu a depunerii prin centrifugare; (b) Defecte tipice de centrifugare: b1- particule de praf pe suprafața filmului depus, b2- soluția precursoră care nu acoperă uniform suprafața substratului, b3- substratul nu este acoperit în totalitate datorită volumului prea mic de soluție (modificată după Biblio.)

Filmele astfel obținute au fost supuse unui tratament termic într-o singură etapă conform diagramei de tratament termic prezentată în figura 1.5.

Tratamentul termic într-o singură etapă cuprinde trei regiuni principale:

- *prima regiune* de piroliză (temperatura joasă, 600 °C), în timpul căreia soluția precursoră se descompune în compuși intermediari necesari pentru obținerea filmelor de YBCO;
- *a doua regiune* de cristalizare sau tratamentul termic de temperatură înaltă în care cristalizează compusul YBCO și
- *a treia regiune* – regiunea de oxigenare. Acest palier la 450 °C se face pentru a asigura necesarul de oxigen pentru formarea fazei ortorombice (supraconductoare) a filmului de YBCO.

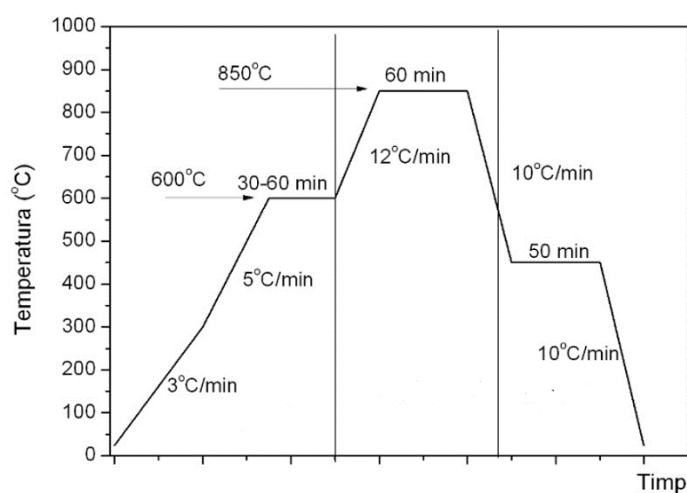


Figura 1.6. Diagrama de tratament termic a filmelor de YBCO

#### 1.4 Interpretarea rezultatelor

- Se calculează cantitățile fiecărui precursor conform raportului stoechimetric;
- Calculul concentrației molare a soluției precursoră de depunere;
- Cu ajutorul pH-metrului se măsoară pH soluției de depunere;

Tabelul 1.2 Parametrii determinați pentru soluția precursoră de depunere

YBCO-Prop	
[Metal]	[Y]=.... M [Ba]=....M [Cu]=.... M
pH-ul	.....

- vizualizarea la microscopul optic a suprafeței filmului după uscare, respectiv după tratamentul termic;
- măsurarea rezistenței filmului obținut cu multimetru.

**Notă:** *Toate observațiile se notează în portofoliul de laborator*

### **Bibliografie**

1. N. Roma, S. Morlens, S. Ricart, K. Zalamova, J. M. Moreto, A. Pomar, T. Puig și X. Obradors, "Acid anhydrides: a simple route to highly pure organometallic solutions for superconducting films," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 521-527, 2006.
2. A. Malecki, J. Oblankowski și S. Labus, "The role of BaCO<sub>3</sub> in high-temperature synthesis of electronic materials," *Mater. Res. Bull.*, vol. 30(6), p. 731, 1995.
3. M. Nasui, T. Petrisor Jr., R.B. Mos, M.S. Gabor, A. Mesaros, F. Goga, L. Ciontea, T. Petrisor, *Fluorine-free propionate route for the chemical solution deposition of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> superconducting films*, *Ceramics International*, 41 (2015) 4416–4421
4. M. Nasui, R. B. Sonher, T. Petrisor, S. Varodi, C. Pop, and L. Ciontea, "Development of a Fluorine-Free Polymer-Assisted-Deposition Route for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Superconducting Films," *Coatings*, vol. 10, Oct 2020.

## Lucrarea 2

### Obținerea filmelor subțiri policristaline de ZnO dopate cu Co prin metode chimice

#### 2.1 Introducere

Oxidul de zinc, datorită performanțelor specifice datorate proprietăților electrice, optice și a aplicațiilor bazate pe capacitatea lui de a exista sub forme și dimensiuni diferite, aparține clasei materialelor nanostructurate. Interesul reînnoit pentru acest material se datorează dimensionalității reduse pe care o poate atinge. Astfel, datorită reducerii dimensiunii și a efectelor de la suprafață și interfață, sunt generate noi proprietăți electrice, optice, magnetice, chimice, etc. Dezvoltarea tehnologiilor de depunere a filmelor subțiri în vederea realizării dispozitivelor pe bază de ZnO pentru electronică și optoelectronică justifică preocuparea față de acest material.

În condiții normale de temperatură și presiune ZnO prezintă o structură de tip wurtzit în care fiecare ion de Zn este înconjurat tetraedric de patru ioni de O și fiecare ion de oxigen este înconjurat tetraedric de patru ioni de Zn (Figura 2.1). Această dispunere conduce la definirea unor straturi alternative de zinc, respectiv oxigen (Figura 2.1).

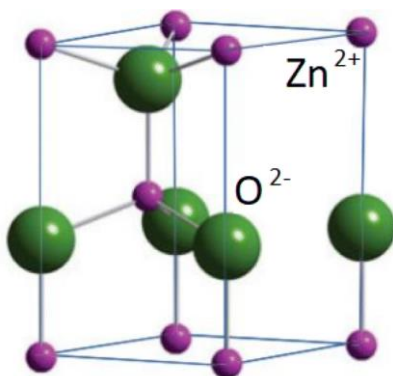


Figura. 2.1 Structura cristalină a ZnO (modificată după bibliografie)

## 2.2 Descriere

Pentru a obține filme oxidice prin metode chimice trebuie să avem în vedere următoarele patru etape (prezentate schematic în Lucrarea nr. 1 din prezentul îndrumător):

- prepararea soluției precursorare;
- alegerea substratului de pentru depunere;
- metoda de depunere;
- temperatura de tratament termic pentru cristalizare.

## 2.3 Modul de lucru

Obiectivul lucrării este obținerea filmelor de ZnO dopate cu ioni de  $\text{Co}^{2+}$ . Pentru prepararea soluției precursorare de ZnO s-au folosit ca și surse de metal acetati zinc și cobalt în raportul stoichiometric corespunzător ionilor metalici Zn:Co de 0.99:0.01.

Soluția precursorare de oxid de zinc dopat cu cobalt pentru depunerea filmelor subțiri a fost preparată prin dizolvarea a 1,185 g acetat de zinc dihidrat,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99,5% (Merck) și a 0,15 g acetat de cobalt tetrahidrat,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  99,9%, (Merck) în apă distilată. S-au folosit 7,5 ml de acid propionic  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ , 99% (Alfa Aesar) ca agent de complexare pentru a menține ionii metalici într-o soluție omogenă. pH-ul soluției a fost ajustat la 6 cu o soluție de amoniac,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (~7 ml).

Filmele subțiri au fost depuse prin acoperire prin centrifugare pe substraturi de 10 mm × 10 mm Si (111) la o viteză de centrifugare de 1000 - 3000 rpm timp de 20 s până la 60 s în aer. Pentru depunerea filmelor subțiri de ZnO, s-a adăugat trietanolamină,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ , la soluția concentrată de precursor. Procedura de acoperire a fost repetată de mai multe ori pentru a crește grosimea filmului.

Filmele uscate au fost încălzite până la 400 °C pentru a asigura cristalizarea ZnO. Toate straturile de ZnO depuse pe Si (111) și tratate termic sunt distribuite uniform pe suprafața substratului.

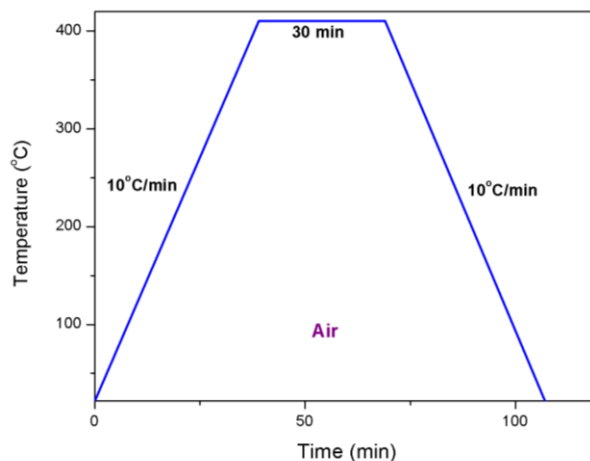


Figura 2.2 Diagrama de tratament termic pentru obținerea filmelor de ZnO

#### 2.4 Interpretarea rezultatelor

- calculul concentrație molară a soluției precursorare de depunere;
- vizualizarea la microscopul optic a suprafeței filmului după uscare respectiv după tratamentul termic și identificarea defectelor de depunere;
- măsurarea rezistenței filmului obținut cu multimetru.

**Notă:** Toate observațiile se notează în portofoliul de laborator

#### Bibliografie

1. Azeez Abdullah Barzinjy & Himdad Hamad Azeez , „Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using Eucalyptus globulus Labill. leaf extract and zinc nitrate hexahydrate salt,” *SN Appl. Sci.* , vol. 2, p. 991, 2020
2. K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Transparent Conductive Zinc Oxide. Basic and Application in Thin Film Solar Cells, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2008).
3. U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, A comprehensive review of ZnO materials and devices *Journal of Applied Physics*, 98 (2005).



## Lucrarea 3

### Comportarea reologică a suspensiilor argiloase

#### 3.1 Introducere

**Reologia** este știința deformării și curgerii materialelor (în limba greacă: rheos – curgere, logos – știință). Studiile reologice pot fi abordate teoretic, pe baza unor modele matematice și experimentale, sau experimental, pe baza unor determinări calitative și cantitative care corelează interdependența dintre solicitările mecanice, răspunsul corpurilor sau al fluidelor la aceste solicitări și proprietățile lor. Expresiile matematice între tensiuni, deformații sau viteze de deformare și proprietățile corpului/ fluidului se numesc **ecuații reologice** și stau la baza **modelării reologice**.

Există două tipuri de deformare:

- **deformări volumice** – comprimarea și dilatarea - care implică modificarea dimensiunilor cu păstrarea formei;
- **deformări de forfecare** - care implică modificarea formei și păstrarea dimensiunilor.

Orice deformare finită a unui corp/ fluid real poate fi privită ca rezultat al celor două tipuri de deformare. Astfel, **curgerea** este deformarea fluidelor a cărei valoare crește continuu și nu încetează după îndepărtarea solicitărilor. Datorită **vâscozității** - proprietatea specifică fluidelor de a opune rezistență la schimbarea ireversibilă a poziției elementelor de volum, în interiorul fluidelor aflate în mișcare - iau naștere **tensiuni tangențiale de frecare**, care se manifestă între straturile de fluid ca urmare a deplasării acestora cu viteze diferite. Sub acțiunea solicitărilor, viteza de deformare crește până se stabilește echilibrul dinamic cu forțele de frecare, după care viteza de deformare rămâne constantă.

Relația între forța aplicată (forfecare simplă) și gradientul de viteză perpendicular fata de direcția de curgere este descrisă de ecuația sau **legea de frecare a lui Newton**:

$$\tau_{xy} = \frac{F}{A} = -\eta \frac{dw_x}{dy} = -\eta \dot{\gamma}_{xy} \quad (1)$$

În general, răspunsul corpurilor la o solicitare în funcție de proprietățile acestora poate fi:

- **rigid** – deformarea este egală cu zero (solidul lui Euclid),
- **perfect elastic** – deformarea este temporară, reversibilă sau recuperabilă (Hooke),
- **pur vâscos** – deformarea este permanentă, irecuperabilă (fluidul lui Newton),
- **perfect plastic** – deformarea este permanentă, irecuperabilă după ce efortul de tensiune a egalat pragul de tensiune (plasticul lui St. Venant),
- **simultan elastic și vâscos** – deformarea este parțial temporară și/ sau parțial permanentă (corpuri elastovâscoase Voigt-Kelvin),
- **sucsesiv elastic și vâscos** – deformarea este temporară sau/ și permanentă (corpuri vâscoelastice Maxwell),
- **nevâscos sau inviscid** - deformarea este permanentă pentru solicitare egală cu zero (fluidul lui Pascal), un fluid incompresibil care nu opune nici o rezistență la deformare (curgere) și deci are vâscozitate nulă.

Diversitatea comportării corpurilor/ fluidelor reale este consecința asocierii mai multor proprietăți fundamentale: vâscozitate, elasticitate, plasticitate specifice corpurilor cu comportare unitară în proporții diferite, așa cum se evidențiază în figura 3.1.

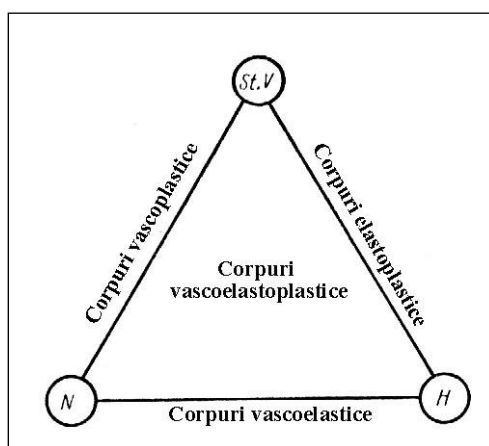


Fig. 3.1 Triunghiul comportărilor reologice.

**Elasticitatea** este proprietatea specifică corpurilor solide de a recupera deformarea, după suprimarea solicitărilor externe. Corpurile la care sub acțiunea forfecării se manifestă concomitent atât proprietățile de elasticitate cât și proprietățile de vâscozitate se numesc **vâscoelastice** sau **elastovâscoase**. Atunci când elasticitatea și vâscozitatea se manifestă

succesiv, la o solicitare continuu crescătoare, corpul se numește **plastic**. Corpul plastic se deformează elastic la solicitări reduse, iar peste o valoare critică a solicitării, se deformează ireversibil.

### 3.2 Descriere

Aparatul VISCO STAR R – figura 3.2 - este un vâscozimetru rotational digital capabil să realizeze măsuratori de vâscozitate rapide. Aparatul conține seturi de discuri, și 19 trepte de viteze, permitând astfel alegerea unei scale optime pentru măsurarea vâscozității. Discul se alege în funcție de domeniul de vâscozitate prezentat în tabelul 1.



Figura 3.2 Vâscozimetru VISCO STAR R utilizat pentru determinările de vâscozitate

### 3.3 Modul de lucru

Se prepară un volum de 500 ml soluție de barbotină cu diferite concentrații: 30%, 40% și 50%. Soluție obținută trebuie să aibă o omogenitate adecvată.

Se introduce discul rotativ în materialul de analizat, se selectează tipul discului, turația și apoi se porneste măsuratoarea. Vâscozitatea este măsurată în centipoise ( $1 \text{ cP} = 0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ).

Se pregătesc 3 probe a câte 500 ml de suspensii argiloase de concentrații diferite: 40%, 50%, 60%. Se măsoară vâscozitatea pentru fiecare probă în parte cu cel puțin două discuri la vitezele: 5, 10, 20, 50 rotații pe minut, RPM.

Pentru ultima proba, de concentrație 60%, se măsoară vâscozitatea și în funcție de volumul de fluidifiant ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – sticla solubilă, soluție 30%). Se adaugă pe rând câte 5, 10, 20 ml de fluidifiant.

### 3.4 Interpretarea rezultatelor

Se notează în tabele toate valorile vâscozităților obținute, se reprezintă grafic și se interpretează rezultatele. Trasarea graficelor,  $\eta = f(\text{concentrație, turatie})$ ,  $\eta = f(\text{concentrație, disc})$ ,  $\eta = f(\text{vol. fluidifiant, turatie})$  - pentru o concentrație dată.

Influența Conc.		
rpm	$\eta$ [cP]	
5	_____	
10	_____	
15	_____	
30	_____	
50	_____	
Conc 50%		
rpm	$\eta$ [cP]	
5	_____	
10	_____	
15	_____	
30	_____	
50	_____	
Conc 40%		
rpm	$\eta$ [cP]	
5	_____	
10	_____	
15	_____	
30	_____	
50	_____	
Conc 60%		

Influența fluidifiantului (c = ...)		
5 ml $\text{Na}_2\text{SiO}_3$		
rpm	$\eta$ [cP]	
5	_____	
10	_____	
15	_____	
30	_____	
50	_____	
10 ml $\text{Na}_2\text{SiO}_3$		
rpm	$\eta$ [cP]	
5	_____	
10	_____	
15	_____	
30	_____	
50	_____	

**Notă:** Toate observațiile se notează în portofoliul de laborator

Tabelul 1. Valori maxime orientative

RPM / SP	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
0,3	33,3K	133,3K	333,3K	666,6K	1,3M	3,33M	13,3M
0,5	20K	80K	200K	400K	800K	2M	8M
0,6	16,6K	66,6K	166,6K	333,3K	666,6K	1,6M	6,6M
1	10K	40K	100K	200K	400K	1M	4M
1,5	6,6K	26,6K	66,6K	133,3K	266,6K	666,6K	2,6M
2	5K	20K	50K	100K	200K	500K	2M
2,5	4K	16K	40K	80K	160K	400K	1,6M
3	3,3K	13,3K	33,3K	66,6K	133,3K	333,3K	1,3M
4	2,5K	10K	25K	50K	100K	250K	1M
5	2K	8K	20K	40K	80K	200K	800K
6	1,6K	6,6K	16,6K	33,3K	66,6K	166,6K	666,6K
10	1K	4K	10K	20K	40K	100K	400K
12	833	3,3K	8,3K	16,6K	33,3K	83,3K	333,3K
20	500	2K	5K	10K	20K	50K	200K
30	333	1,3K	3,3K	6,6K	13,3K	33,3K	133,3K
50	200	800	2K	4K	8K	20K	80K
60	166	660	1,6K	3,3K	6,6K	16,6K	66,6K
100	100	400	1K	2K	4K	10K	40K
200	50	200	500	1K	2K	5K	20K
Increment	1 cP	1 cP	10 cP	10 cP	10 cP	100 cP	100 cP

**ATTENTION:**

K indicates thousands  
M indicates millions

Example: 7,8K = 7.800  
Example: 1,56M = 1.560.000

**NOTE:**

The minimum recommended reading is 15% of full scale.

**Bibliografie**

1. A. Ghirișan, Separarea fizico-mecanică a sistemelor eterogene solid-lichid, Ed. Casa Cărții de Știință, 2005.
2. R. Z.Tudose, T.Volintiru, N. Asandri, M. Lungu, E. Merica, G. Ivan, , Reologia compușilor macromoleculari, Reologia starii lichide, Ed. Tehnică, 1987.

## Lucrarea 4

### Studiul unor materiale oxidice prin microscopie optică

#### 4.1 Introducere

Microscopia optică este o metodă importantă de studiu a materialelor oxidice cristaline și vitroase, naturale sau sintetice. Formarea imaginii în microscopul optic este determinată de absorbția inegală, de reflexia și împrăștierea razelor de lumină de diferitele faze prezente în preparatul expus sau porba supusă investigației.

Cu ajutorul microscopului se poate realiza atât studiul calitativ cât și cantitativ al fazelor prezente (natura și cantitatea). Se poate astfel investiga structura, respectiv forma și dimensiunile speciilor minerale, textura, respectiv modul de distribuire sau de dispunere a componentilor, a porilor, hotărâtoare la stabilirea tehnologiei, a materiilor prime selectate, a proprietăților produselor finite, deoarece între aceste proprietăți și microstructură există o strânsă dependență.

Observațiile furnizate de microscopul optic se pot constitui în indicii clare cu privire la transformările care au loc în materiile prime și în masele oxidice pe parcursul fluxului tehnologic și mai ales în timpul arderii.

#### 4.2 Descriere

Examinarea secțiunilor subțiri din unele materiale oxidice sintetice la microscopul optic furnizează date interesante care trebuie interpretate prin aprecierea proprietăților de care structura și textura investigate sunt strâns legate.

##### 4.2.1 *Materiale ceramice brute pentru construcții*

Cărămizile și țiglele, materiale ceramice brute (a caror particule constitutive sunt grobe, cu dimensiuni care pot atinge 5 mm) au o structură heterogenă, compusă în principal din faze criptocristaline și vitroase, faze cristaline grosiere și numeroși pori deschiși.

Examinate la microscop, ceramicile brute de construcții (cărămizi și țigle) prezintă o matrice de tipul unui ciment bazal, provenită prin transformarea la încălzire a materialelor

argiloase conținute în masa argilei comune – figura 4.1. În aceasta se află distribuite granule bine individualizate, în general colțuroase, cu limitele granulelor neatacate, bine trasate, ca urmare a slabei interacțiuni la ardere la temperaturile relativ reduse de 850-1050 °C.

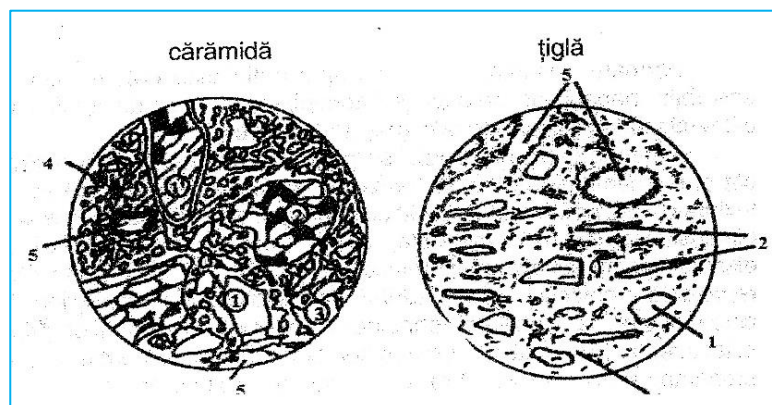


Figura 4.1. Analiza morfologică comparativă dintre o cărămidă și o țiglă realizată cu microscopul optic: 1-cuarț; 2-cuarțit; 3-mică; 4-masa bazală; 5-pori

Matricea este puternic pigmentată în brun-roșcat datorită hematitului provenit prin transformarea la ardere a limonitului, prezent în cantitate însemnată în argile, atât sub formă fin diseminată cât și aglomerat în granule.

Între granule se remarcă cele de cuarț, colțuroase și luminoase, care predomină, apoi cele de feldspați (plagioclazi, ortoză și microclin) precum și fragmente subțiri și alungite de biotit netransformate la ardere. Atât granulele de cuarț cât și cele de feldspat prezintă fisuri puternice.

Local, unele cristale prezintă un contur dublat, ca urmare a formării unor coroane de fază vitroasă apărută datorită topiturilor eutectice.

Porii prezintă un contur neregulat, complicat, mărginit de formațiuni microcristaline, uneori conținând impurități pătrunse cu ocazia realizării secțiunii microscopice.

Țiglele prezintă sub microscop un aspect heterogen. Textura lor este mai fină și ceva mai compactă decât a cărămizilor, cu toate că și ele fac parte din grupa ceramicilor brute de construcții. În matricea *de bază* argiloasă se remarcă fragmente bine individualizate de cuarț, de forme colțuroase și slab corodate la limita granulelor. Alături de acestea apar mineralele feldspatice și micacee, ultimile reprezentate mai ales de biotit. Biotitul, sub forma unor fragmente fine, înguste, își păstrează granulele nealterate de tratamentul termic la care a fost supus produsul în timpul fabricației. Dispunerea acestora este orientată paralel la fețele pe care

s-a aplicat forța de presare.

Țiglele se ard la temperaturi cu 50-100°C mai ridicate decât cărămizile și aceasta face ca prezența fazei vitroase să fie mai evidentă, iar porii mai mici și mai reduși ca volum. Cantitatea mare de oxizi de fier conținuți în argilele utilizate ca materie primă imprimă și matricei *bazale* a țiglelor o culoare brun-roșcată asemănătoare cu a cărămizilor.

Textura și structura evidențiată prin investigația microscopică dă indicații asupra unor proprietăți caracteristice cărămizilor și țiglelor, anume:

- sunt ceramici brute, cu masa colorată
- sunt permeabile la lichide și gaze
- prezintă rezistențe mecanice relativ reduse
- se pot fabrica din argile puțin pretențioase corespunzătoare pentru industria ceramica.

#### 4.2.2. *Produse ceramice brute termorezistente (materiale refractare)*

Produsele refractare sunt acelea care rezistă fără a se topi sau deforma la temperaturi mai mari de 1500 °C. Ele sunt utilizate cu succes ca materiale de protecție, ca piese principale sau auxiliare în numeroase și variate domenii ale tehnicii.

După compoziția chimică-mineralogică se deosebesc mai multe tipuri de materiale refractare:

- silica (cu conținut de peste 93 %  $\text{SiO}_2$ );
- silico-aluminoase (conțin peste 90 %  $\text{SiO}_2$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- magnezitice (cu conținut înalt de  $\text{MgO}$ );
- calcice (cu conținut ridicat de  $\text{CaO}$ );
- carbonice (constituite în principal din carbon);
- zirconice (alcătuite preponderant din  $\text{ZrO}_2$  și  $\text{SiO}_2$ );
- din oxizi puri;
- carborundice (pe baza de  $\text{SiC}$ ).

Desigur există și numeroase materiale cu compoziții intermediare sau complexe constituite din două sau mai multe componente refractare.



#### 4.2.4 Materiale refractare pe baza de silica

Fazele mineralogice principale care se pun în evidență în compoziția unui material refractar de tip silica sunt diferitele modifiții cristaline ale  $\text{SiO}_2$ : cuarțul, tridimitul, cristobalitul. Granulele acestora pot avea un diametru de pâna la 3 mm.

Predominant este cuarțul, în cristale bine dezvoltate, de formă neregulată, de mărimi diverse, în general alungite, lentilizate. Granulele au un grad avansat de fisurare care uneori le poate fragmenta.

Tridimitul este componentul cel mai valoros al produselor silica deoarece prezintă forma polimorfă cu cea mai redusă variație dilatometrică. Cristalele de tridimit au formă prismatică, unele bine dezvoltate, lamelare, altele cu aspect fin solzos. În cristalele bine dezvoltate se observă *maele* în formă de vârf de lance, pană sau ic.

Faza vitroasă, prezentă în cantități reduse, apare în fisurile granulelor de cuarț sau la limita granulelor, legând particulele între ele. Se remarcă în toată masa granule mărunte, de culoare roșu-brun, constituite din oxizi de fier. Sunt prezenți pori reduși ca volum și în general închiși, refractarele silica având compactitate ridicată.

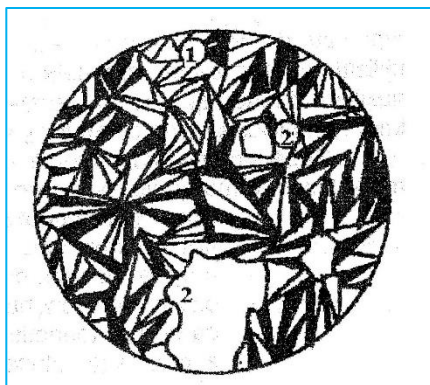


Figura 4.2. Imaginea la microscop a unei cărămizi pe bază de silica:  
1 – cristale de tridimit cu macle în formă de vârf de lance; 2 - pori

#### 4.2.5 Materiale refractare magnezice

Refractarul este alcătuit în majoritate din  $\text{MgO}$  (peste 85 %) sub formă de periclaz, alături de care apar ca faze secundare ferit de magneziu, forsterit, sticlă în proporție redusă și pori. Periclazul, forma stabilă a  $\text{MgO}$ , cubic se prezintă sub formă de granule dezvoltate, rotunjite, cu limite ale granulelor bine marcate.

Uneori granulele de periclaz prezintă incluziuni de ferit de magneziu ( $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), un mineral din grupa spinelilor, cu care formează o serie izomorfă continuă de soluție solidă. Acesta apare sub formă lamelară, brun sau verde-brun. Forsteritul ( $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ) are rol de liant al

granulelor de periclaz. Identificarea sa este dificilă datorită dimensiunilor reduse și a formei neregulate, fiind situat în zonele de contact ale granulelor de periclaz.

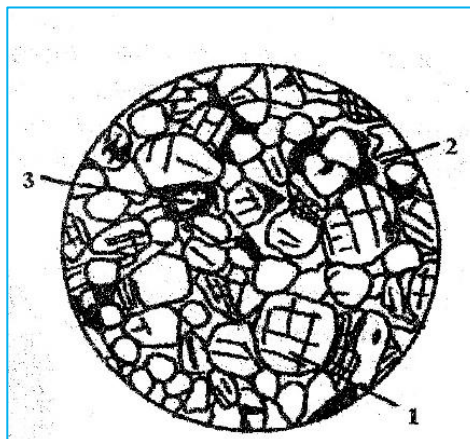


Figura 4.3. Imaginea la microscop a unui refractar magnezitic:  
1 – periclaz; 2 – sticlă; 3- por

#### 4.2.6 Materiale refractare silico-aluminoase

Produsul este alcătuit din două componente bine distincte:

- matricea argilo-silicioasă, provenită prin arderea la temperaturi ridicate a argilelor refractare;
- granule de șamot (argilă arsă și măcinată), cu funcție de degresant în masa ceramică a refractarului;

Matricea prezintă o împâslire de microcristale în care se individualizează clar granule de cuarț, atacate și fisurate.

Șamotul se prezintă sub forma unor fragmente colțuroase, de dimensiuni mari (de ordinul milimetrilor), de culoare cenușie. Adeseori șamotul se prezintă, datorită arderii a doua oară, cristalizat sub formă de mulit. Caracteristică este prezența, în cantitate apreciabilă, a unor sferule constituite din mulit care devin vizibile la puteri de mărire importante.

Mulitul este bine cristalizat sub formă prismatică sau aciculară, cu dispoziție în toate direcțiile. Aceasta dezvoltare a sferulelor de mulit în masa de bază formată din microcristale de mulit conferă refractarului o rezistență foarte bună și o comportare termică corespunzătoare. Sunt prezenți numeroși pori deschiși

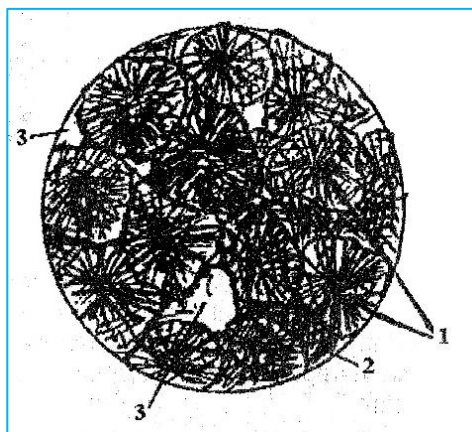


Figura 4.4. Imaginea la microscop a unui refractar silico-aluminos:  
1 – sferule de mulit; 2 – mulit bazal; 3 - pori

#### 4.2.7 Betoane

Betonul reprezintă un conglomerat artificial, obținut în urma întăririi unui amestec bine omogenizat, alcătuit din trei componente:

- ciment (liant);
- agregat;
- apă.

Betoanele au din această cauză un aspect de macrocompozit neuniform, cu o compoziție heterogenă.

Din punct de vedere mineralogic, în compoziția agregatului predomină fragmentele de cuarț și cuarțite, feldspați, apatite, mice și granați.

Se remarcă prezența liantului care leagă granulele de agregat. Sunt prezenți numeroși pori.

Liantul este alcătuit din ciment Portland, dar prin reacția cu apa recrystalizeaza granule fine de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , alături de geluri de silicați de calciu hidratați.

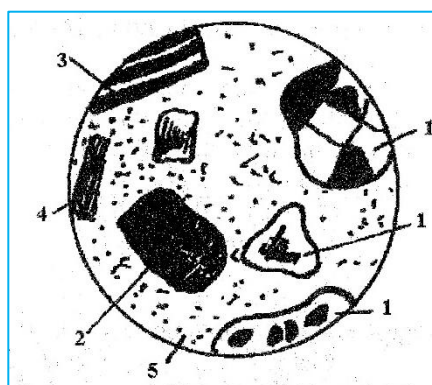


Figura 4.5. Imaginea la microscop a unui beton:  
1 – cuarțit; 2 – calcar; 3 – feldspat; 4 – mică; 5 – liant

#### 4.2.8 *Produse din ceramică fină*

Produsele oxidice din ceramică fină sunt mase cu textura mult mai fină, a caror particule constitutive au dimensiunea maximă de 0,06 mm și ciobul în general alb sau de culoare deschisă.

În funcție de compactitate produsele pot fi:

- faianțe (când capacitatea de absorbție a apei este 8-20 %);
- semiportelan (când capacitatea de absorbție a apei este de maxim 6 %);
- gresii fine și porțelanuri (produse vitrificate), primele cu o cantitate redusă de fază vitroasă, ultimele cu peste 60 % fază vitroasă în structură.

##### a. Faianța

Servește pentru producerea articolelor de menaj și decorative, precum și a plăcilor pentru placaje interioare. Pentru buna întreținere a produselor, suprafața lor se acoperă cu glazură (un strat sticlos, compact, aderent la masa poroasă).

Examinarea la microscop a faianței evidențiază aspectul heterogen al masei acesteia, în textura căreia se remarcă prezența unor faze microcristaline și vitroase precum și a unor minerale granulare. Apar numeroși pori cu conturul mai mult sau mai puțin rotunjit, mărginiți de mici granule incolore, luminoase de cristobalit.

În masa de bază cristalele de mulit sunt absente sau rare. Din loc în loc se individualizează granule neregulate, mărunte de spinel, ușor colorate în cenușiu-brun. Mineralele micacee sunt rare și de dimensiuni reduse.

În masă apar numeroase cristale de cuarț colțuroase, cu marginile slab atacate. Rar, dar totuși evident, se remarcă aglomerări de hematit, ca urmare a prezenței în materiile prime a unor impurități cu conținut de fier.

##### b. Gresiiile

Sunt materiale oxidice ceramice de granulație fină, cu ciob compact, foarte rezistente la uzură și la acțiunea agenților chimici, practic impermeabile la lichide și gaze. Din gresii se fabrică placaje pentru pardoseli interioare și exterioare, tuburi de canalizare, produse antiacide (cărămizi și articole de laborator pentru industria chimică).

Examinarea la microscop indică existența unei mase de bază sticloasă în care se distribuie cristale de cuarț cu limita granulelor puternic atacată.

Granulele de cuarț prezintă numeroase fisuri. Frecvent în masa sticloasă se observă tendința de cristalizare: agregate de cristale fine de mulit, aciculare, incolore, cu dispunere divergentă, precum și cristale fine, izolate, ca niște picături, de cristobalit cubic.

Din loc în loc apar lamele de biotit și granule grosiere de culoare brună de hematit.

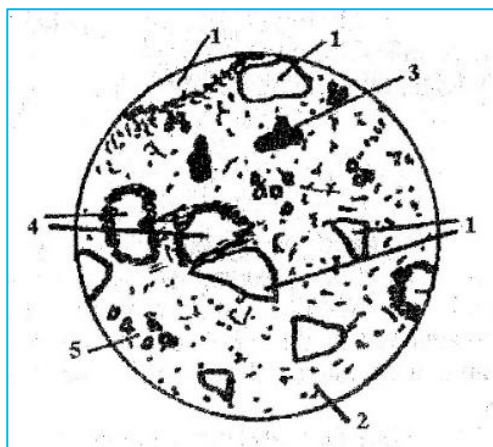


Figura 4.6. Imaginea la microscopul optic a unui fragment de gresie:  
1-cuarț; 2-masa sticloasă; 3-hematit; 4-pori

#### c. Porțelanuri

Sunt mase compacte, vitrificate, obținute din caolinuri (ca materii prime plastice) și feldspat (ca degresant). Din punct de vedere structural, porțelanurile sunt constituite dintr-o matrice vitroasă, suficient de însemnată ca proporție pentru a asigura nu numai închiderea completă a porozității ci și mediul de separare a fazei cristaline distribuită în sticla de baă. Excesul de fază vitroasă prezent în structura porțelanului este responsabil de una din calitățile fundamentale ale porțelanurilor și anume transluciditatea. Aceasta reprezintă proprietatea unor corpuri de a lăsa lumina să treacă, fără a permite însă distingerea imaginii sau a detaliilor obiectului luminat aflat în spatele corpului.

Masa porțelanului este alcătuită din sticlă, în care sunt distribuite cristale de cuarț, puternic corodate de topitura formată la ardere. În masa sticloasă se observă numeroase cristale fine, aciculare, întrepătrunse, incolore de mulit. Prin forma sa, mulitul acicular (așa-zis secundar) provenit prin cristalizare din topitură se deosebește de mulitul primar rezultat din transformarea caolinitului (trecând intermediar prin metacaolinit).

Cristalele de mulit secundar sunt fine și se pot remarca numai cu obiective cu putere mare de mărire.

Spineli pot apare sub formă de granule cu contur neregulat de culoare cenușie, ușor brună. Porii sunt închiși și puțini ca număr.

Porțelanul se deosebește la microscop de faianța și de gresie prin granulația fină și prin lipsa structurii poroase.

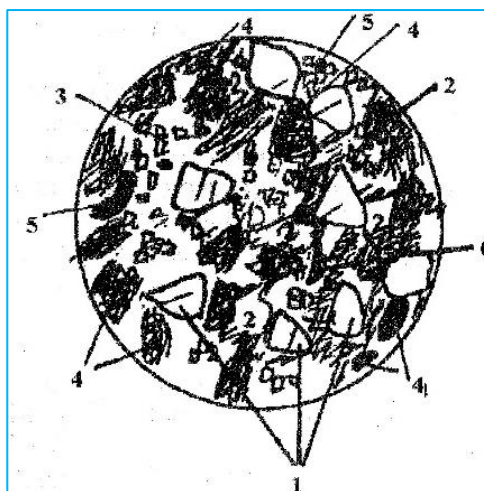


Figura 4.7. Imaginea la microscop a unei gresii ceramice: 1 – cuarț; 2 – masă sticloasă; 3 – hematit; 4 – mulit; 5 – formațiuni spinelice; 6 - cristobalit

#### d. Glazurile ceramice

Stratul sticlos de 0,1-0,3 mm format pe suprafața produselor ceramice fine contribuie la reducerea capacității de absorbție a apei pentru produsele ceramice poroase, la îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice și a aspectului și la o mai ușoară întreținere igienică a produselor.

În masa sticloasă a glazurii se remarcă numeroase bule de aer de diametre variabile, resturi de cuarț nedizolvat, alte incluziuni cristaline nedizolvate sau recristalizate (opacizanti, pigmenți, etc.). Suprafața exterioară a glazurii nu este perfect netedă, se remarcă ușoare denivelări, uneori craterice ca urmare a degajării unor bule. La interfața masă/ glazură se formează un strat intermediar în care glazura pătrunde în golurile masei, iar masa ancorează glazura prin dezvoltarea unor cristale aciculare de mulit. Stratul intermediar influențează în măsură importantă proprietățile produsului, mai ales cele mecanice și acordul glazură/masă.

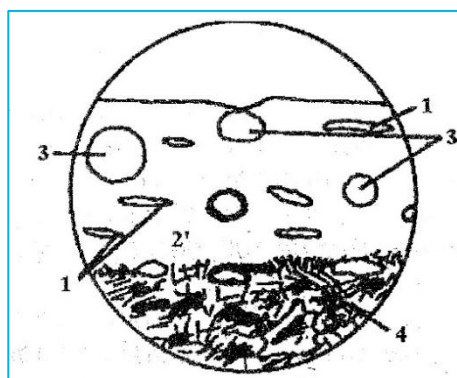


Figura 4.8. Imaginea la microscop a unei glazuri ceramice: 1 - cuarț nedizolvat; 2 - masa sticloasă; 3 - bule; 4 - strat intermediar

#### e. Vitroceramuri

Vitroceramul este un material cu caracteristici remarcabile: rezistențe mecanice deosebite, stabilitate chimică înaltă, rezistență foarte mare la șoc termic. Este obținut prin cristalizarea controlată a unui material elaborat prin tehnologia caracteristică produselor de sticlă.

Produsele se realizează din mase vitroase în care se introduc agenți de nucleație (fluoruri,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ). În masele vitroase se dezvoltă, printr-un tratament termic controlat, o fază cristalină (în proporție de 90 %) care conferă proprietăți superioare atât față de sticle cât și față de ceramici. Masele prezintă o compactitate excelentă.

Structura cristalină este foarte fină și uniformă, cu o granulație de ordinul micronilor și lipsită de pori.

### **4.2 Modul de lucru**

Microscopul optic utilizat este un microscop optic cu achiție de imagine. Se vor studia părțile componente și după ce familiarizarea cu modul de operare al microscopului se va trece la examinarea în detaliu, la diferite mărimi, a cel puțin 4 secțiuni pentru probele disponibile în laborator.

La microscop se va atașa camera foto cu ajutorul căreia se vor vizualiza și culege imagini ale microstructurilor examinate, folosind un software pentru achiziție, vizualizare, prelucrare de imagini de microscopie optică. Imaginile microstructurilor vor fi inserate în Tabelul 34.1. Se vor identifica constituenții structurali a probelor analizate.

### **4.4 Interpretarea rezultatelor**

Studentii se vor familiariza cu microscopul optic dedicat acestei lucrări (părți componente, mod de operare, specificații tehnice, elemente de siguranță) și vor completa tabelul 4.1. Se va identifica microstructura unei ceramici după prelucrarea imaginilor achiziționate.

*Tabelul 4.1 Imaginile colectate cu ajutorul microscopului pentru diferite materiale*

Material	Imagine microstructurii analizate	
	<b>Mărire (zoom): ..... X</b>	<b>Mărire (zoom): ..... X</b>
	<b>Mărire (zoom): ..... X</b>	<b>Mărire (zoom): ..... X</b>

**Notă:** *Toate observațiile se notează în portofoliul de laborator*

### **Bibliografie**

1. W.E. Lee, W.M. Rainforth, Ceramic Microstructures Property control by processing, Springer 2005, SBN: 978-0-412-43140-1
2. C. Patzig, T. Höche, Microstructure Analysis of Glasses and Glass Ceramics, <https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch2.3>



## Lucrarea 5

### Realizarea unor mase ceramice poroase

#### 5.1 Introducere

Nici un material ceramic sinterizat nu este complet lipsit de pori. Porii pot fi deschiși, în cazul în care comunică cu exteriorul, sau închiși, izolați (Figura 5.1). În faza inițială a sinterizării toți porii sunt deschiși. În timpul sinterizării fracția volumică a porilor deschiși scade și crește numărul porilor închiși. Porii deschiși sunt dovada unei slabe sinterizări. În cazul presării la cald se formează predominant pori închiși. În majoritatea materialelor ceramice se întâlnesc însă ambele tipuri de pori, fiecare tip fiind răspunzător pentru anumite grupe de proprietăți.

Porozitatea totală a unui material ceramic este dată de suma porozității închise și deschise (se poate exprima în % greutate sau în % volum). Compoziția gazelor din porii deschiși este identică cu compoziția mediului ambiant. Compoziția gazelor din porii închiși este determinată de atmosfera de sinterizare și de produșii gazoși de descompunere ai materialului de sinterizat.

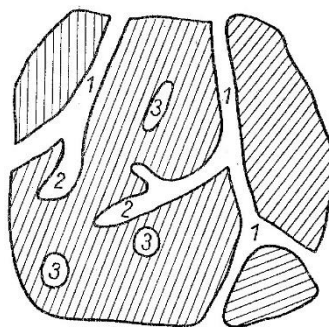


Figura 5.1. Tipuri de pori (1) deschiși care comunică cu exteriorul; (2) deschiși care nu comunică direct cu exteriorul; (3) pori închiși.

Porii influențează negativ proprietățile maselor ceramice sinterizate. Este însă posibil să se realizeze mase ceramice cu porozitate controlată pentru anumite aplicații. Efectele negative datorate prezenței porilor sunt:

- creșterea rezistenței electrice în zona din jurul porilor
- scăderea rezistenței mecanice
- scăderea conductivității termice
- creșterea dispersiei optice

Progresele înregistrate în ultimul timp în tehnica sinterizării a făcut posibilă realizarea unor mase ceramice cu o porozitate foarte mică. De exemplu, alumina sinterizată la o porozitate apropiată de zero este translucidă pentru că dispersia optică datorată porilor este practic eliminată.

Porii pot avea, însă, și un rol pozitiv la împiedicarea propagării fisurilor.

## 5.2 Descriere

Masele ceramice poroase sunt cercetate datorită funcțiilor lor unice, prezentate în Tabelul 5.1. O primă categorie de funcții (I) se datorează prezenței porilor fini, cu o suprafață specifică mare. Pentru această categorie de funcții, controlul dimensiunii și distribuției porilor nu este critic. Pentru cea de-a doua categorie (II) de funcții controlul formei și dimensiunii porilor sunt esențiale. Tabelul 2. cuprinde principalele tipuri de materiale ceramice poroase și dimensiunea porilor.

*Tabelul 5.1. Funcțiile maselor ceramice poroase*

<b>I</b>	<b>II</b>
reducerea greutateii	absorbție chimică selectivă
izolare termică	schimbător de ioni
izolare fonică	filtrare selectivă
absorbția vibrațiilor	transmisie selectivă
preluarea șocurilor	Descompunere
absorbție chimică	

*Tabelul 5.2. Materiale ceramice poroase. Pulberi cu pori fini*

Materiale poroase	Dimensiunea porilor (Å)
Zeoliți	3-15
Gel de silice	15-200
Gel de alumina	40-400
Cărbune activ	10-80
Catalizator silice-magnezie	10-100
Catalizator silice-alumina	70-250
Diatomită	3000-10μm

*\Tabelul 5.3 Mase sinterizate*

Materiale poroase	Dimensiunea porilor ( $\mu\text{m}$ )
Alumină sinterizată	200 Å-12
Diatomită sinterizată	1-8
Filtru de sticlă	5-200
Alumino-silicați sinterizați	14-500
Carbon sinterizat	15-170
Silicați sinterizați	100-600

*Tabelul 5.4 Sticle/Fibre*

Materiale poroase	Dimensiunea porilor (Å)
Sticlă poroasă	15-2500
Fibre de sticlă	1000-
(Fibre de $\text{K}_2\text{TiO}_3$ )	3-

Este important de subliniat că porii nu se datorează numai canalelor cristalografice preexistente (cum este cazul zeoliților), ei se formează prin sinterizare (porozitate deschisă), prin tratamentul chimic al sticlelor separate în faze sau prin alte metode.

În continuare, se vor prezenta câteva exemple de mase poroase și aplicațiile lor.

#### **a) Suporturi de catalizatori**

Masele ceramice poroase, cu suprafață specifică mare, se utilizează din ce în ce mai mult pentru a crește activitatea, selectivitatea și rezistența termică a catalizatorilor. Masele ceramice poroase disponibile comercial au compoziții pe bază de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (aluminosilicați), zeoliți, cărbune activ și  $\text{MgO}$ . În general, aceste mase poroase au o distribuție largă a dimensiunilor porilor. Zeoliții au distribuții neobișnuit de înguste ale dimensiunilor porilor din cauza prezenței canalelor cristalografice, așa cum s-a prezentat la structurile silicatică.

Unul dintre cei mai importanți factori care controlează activitatea și selectivitatea unui catalizator este distribuția catalizatorului pe suport. Dimensiunile porilor influențează distribuția catalizatorului, precum și vitezele de adsorbție și desorbție ale moleculelor gazoase. În consecință, pentru a optimiza funcționarea catalitică este important să se controleze dimensiunea și distribuția porilor.

#### **b) Sticle poroase**

Sticlele borosilicatică tratate termic se separă într-o fază de borat alcalin și de  $\text{SiO}_2$ . Masele poroase pe bază de  $\text{SiO}_2$ , numite sticle poroase, se obțin dizolvând faza de borat alcalin într-un acid. Variind tratamentul termic este posibil să se obțină sticle poroase cu o suprafață

specifică mare și cu dimensiunea porilor cuprinsă între 10-3000 Å (Figura 2.).

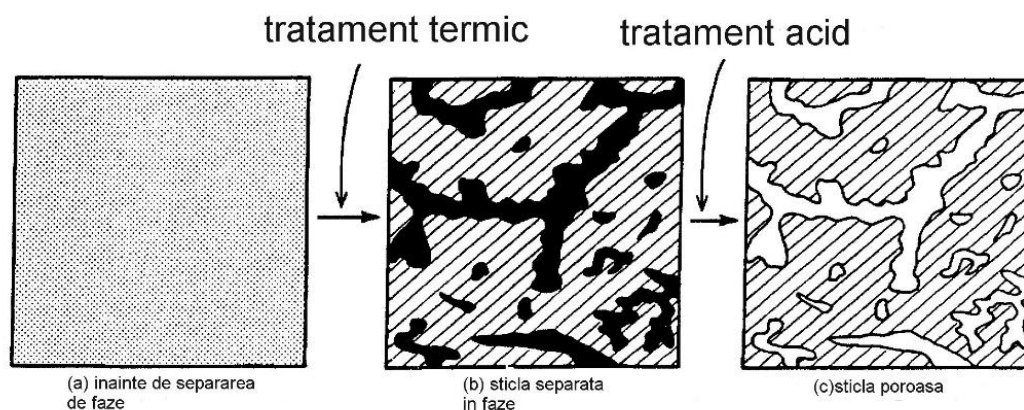


Figura 5.2. Dezvoltarea microstructurii sticlei poroase

Sticlele poroase au fost utilizate ca și site moleculare pentru separarea  $H_2$  dintr-un amestec gazos de  $H_2$  și  $H_2S$ . Drumul liber mediu al moleculelor de  $H_2$  și de  $H_2S$ , la  $25^\circ C$  și 1 atmosferă, este de 1230 Å și respectiv 430 Å. Astfel, este posibil să se separe aceste două gaze după dimensiunea controlată a porilor sitei. Se pot obține sticle compozite organice - anorganice prin infiltrarea porilor sticlei poroase cu un monomer organic urmată de polimerizarea in-situ a acestuia. Aceste compozite reprezintă exemple de aplicații utile ale sticlelor poroase.

### c) Materiale ușoare/ materiale izolatoare

În materialele ușoare dimensiunea golurilor variază de la câțiva Ångstromi la câțiva mm, iar morfologia lor variază de asemenea în limite largi. Materialele ușoare se utilizează cu precădere în construcții. Ele au fost elaborate cu scopul de a reduce greutatea materialelor de construcții. În această categorie intră betonul autoclavizat, materialele structurale ușoare, sticla sau cenușa expandată. În paralel s-au dezvoltat materiale cu o bună izolație termică, rezistență mare la temperatură și izolație fonică. În Figura 5.3 se prezintă microfotografia SEM (Scanning Electron Microscopy, microscopie electronică cu baleiaj) a unei alumine globulare utilizată ca material de izolație.

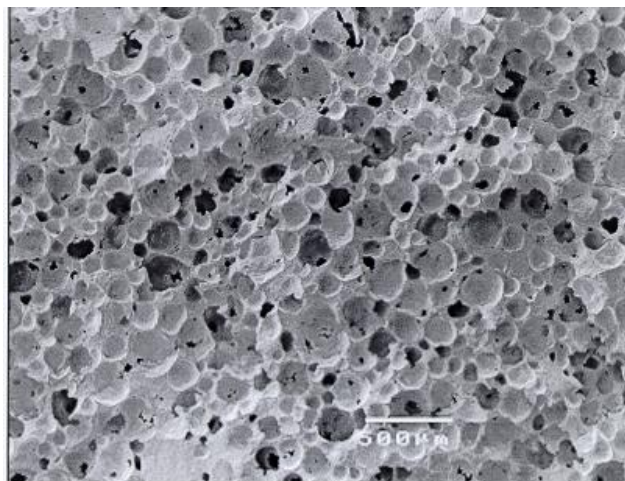


Figura 5.3. Microstructura aluminei globulare

### 5.3 Modul de lucru

Se obține o masă ceramică expandată cu o porozitate de 70-90 % prin impregnarea spumelor poliuretanică (Figura 5.4) cu barbotine ceramice. Materialul astfel obținut se tratează termic, având loc descompunerea și/ sau vaporizarea polimerului și se sinterizează pentru a forma ceramică poroasă. Astfel, este elaborată ceramica aluminoasă sau aluminosilicatică poroasă pentru aplicații la tratarea apelor, ca izolator termic, la filtrarea gazelor de la motoarele diesel etc.

Masele ceramice cu structuri de tip fagure se fac prin extrudare urmată de sinterizare. Structurile tip fagure din mase cordieritice au un coeficient foarte mic de dilatare termică și se utilizează ca și suport de catalizator pentru NO<sub>x</sub>, la conversia hidrocarburilor și la controlul emisiilor auto.

Au fost dezvoltate și alte metode pentru a produce mase ceramice poroase. Unele dintre ele se bazează pe reacția de gelificare a polizaharidelor.

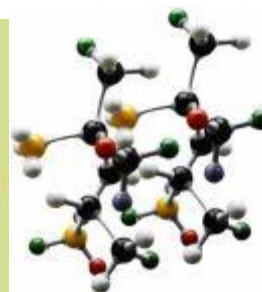
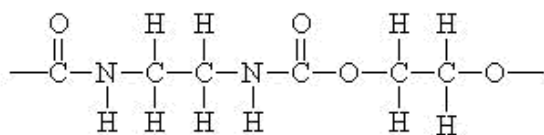


Figura 5.4 Formula și structura poliuretanului



a)

b)

Figura 5.5 Mase ceramice poroase pe bază de a) SiC; b) MgO

- Se pregătesc 3 cuburi de poliuretan (burete) cu latura de 15 mm cu pori diferiți
- În prealabil se pregătește o suspensie de barbotină (conc.=50 %) în care se impregnează bureții până la eliminarea completă a aerului;
- Probele astfel obținute se așază pe o placă de ipsos ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) pentru îndepărtarea excesului de apă; impregnarea se repetă de trei ori cu uscare intermediară pe placa de ipsos; cuburile se usucă în etuvă la temperatura de 100 °C, timp de 3 ore;

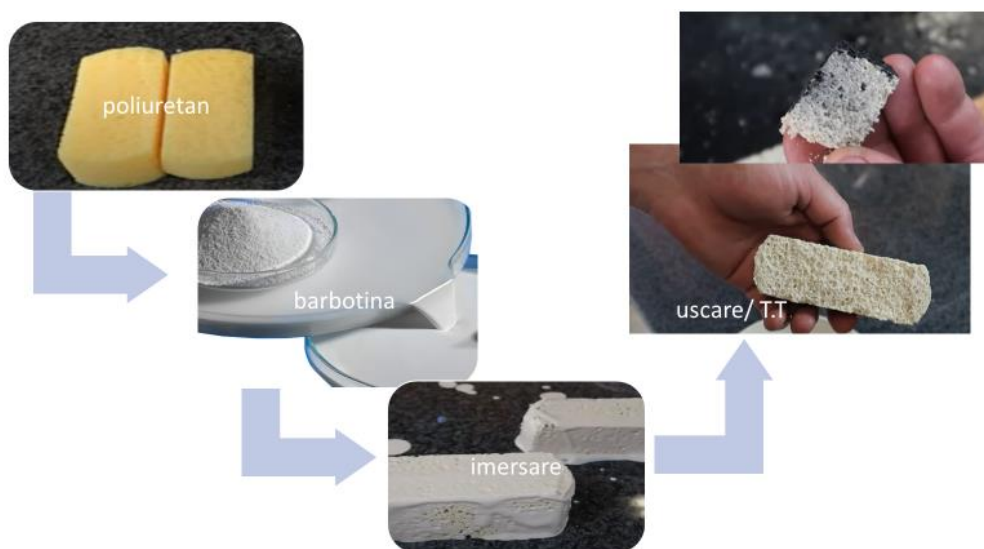


Figura 5.6 Etapele obținerii unei mase ceramice poroase

- Probele uscate se tratează termic (piroliză) în cuptorul electric tip cameră la  $T=400$  °C cu o viteză de încălzire de 5 °C/ min cand are loc descompunerea și/sau vaporizarea polimerului;

- Sinterizarea, pentru o densificare avansată a probelor se face la  $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  cu o rata de încălzire de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  timp de 2 ore;

#### 5.4 Interpretarea rezultatelor

1. Se va calcula contracția la uscare și la ardere folosind formula:

$$\%C = \frac{L_i - L_f}{L_i} \cdot 100$$

$C$  = contracția la uscare/ ardere/ contracție totală

$L_i$  = lungimea inițială a laturii cubului

$L_f$  = lungimea finală a laturii cubului

2. se va schița diagrama de piroliza și sinterizare.
3. se va scrie ecuația globală a arderii poliuretanului
4. Se vor determina: dimensiunea porilor, adâncimea și suprafața specifică prin prelucrarea imaginii din figura de mai jos în programul Gwyddion (transmisă în format electronic) - <http://gwyddion.net/download.php>.

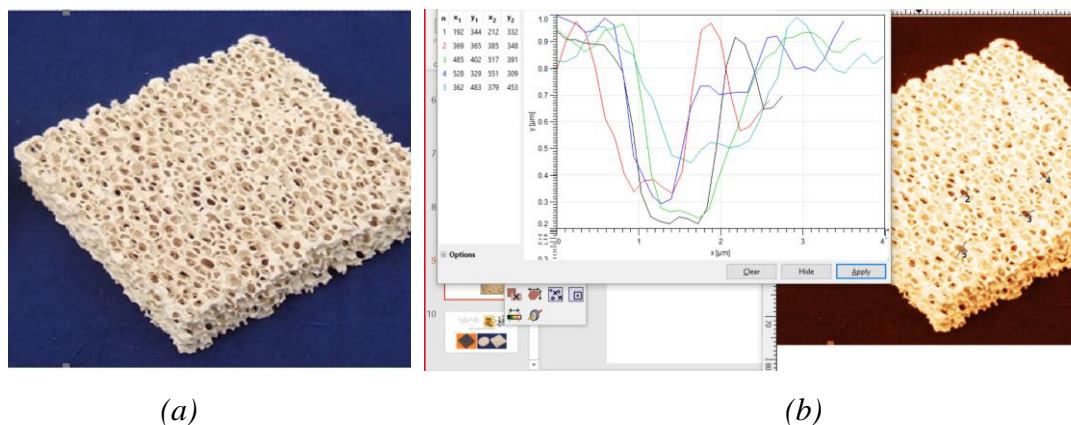


Figura 5.7 (a) Imaginea optică utilizată pentru analiză utilizând programul Gwyddion; (b) Profilul porilor indicați în imaginea optică/ Un exemplu de determinare a dimensiunii porilor;

5. Se va calcula densitatea ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) maselor ceramice cu porozități diferite
6. Se vor nota observațiile pe tot parcursul desfășurării experimentului

**Notă:** Toate observațiile se notează în portofoliul de laborator



## Lucrarea 6

### Realizarea unei sticle oxidice- obținerea de fibre optice

#### 6.1 Introducere

Sticlele sunt materiale ceramice amorfe. Starea amorfă (sau vitroasă) apare atunci când unei substanțe nu i s-a lăsat suficient timp pentru a cristaliza. În mod obișnuit sticlele se obțin prin răcirea rapidă a unei topituri. Aceasta înseamnă că atomii constituenți nu se mai pot deplasa în pozițiile care le conferă o periodicitate cristalină datorită faptului că în stare lichidă fiecare atom este puternic legat de atomii adiacenți și că structurile cristaline sunt foarte complexe. Una dintre caracteristicile notabile ale sticlelor este felul în care are loc trecerea din stare solidă în stare lichidă. Spre deosebire de cristale, care se transformă dintr-o dată la o anumită temperatură (temperatura de topire), sticlele suferă o tranziție treptată. Între temperatura de topire ( $T_t$ ) a unei substanțe și așa numita temperatură de tranziție ( $T_g$ ), substanța este considerată un lichid sub/suprarăcit

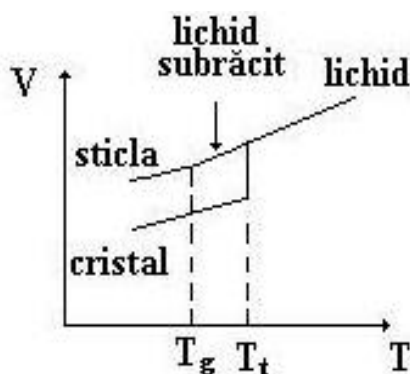


Figura 6.1 Temperaturile de tranziție a sticlelor și cristalelor

Atunci când sticla se prelucrează între  $T_g$  și  $T_t$ , se poate realiza în mod virtual orice formă. Tehnica de suflare a sticlei este o demonstrație a incredibilei capacități a sticlei de a se deforma. În domeniul dintre  $T_g$  și  $T_t$  materialul cristalin rămâne solid. Materialul amorf, sticla, trece printr-o fază cunoscută sub numele de lichid supra-răcit. Aceasta se întâmplă atunci când sticla poate fi ușor deformată, dacă tensiunile aplicate sunt suficient de mari.



Avantajul principal al fasonării sticlei este că produsul rămâne întreg, cu o structură continuă și fără suprafețe interne. Acesta este motivul pentru care fibrele optice se trag din sticlă. În acest caz nu apare fenomenul de dispersie a luminii la limita granulelor. Anumite sticle au proprietăți optice neliniare care pot fi utilizate la aplicații precum comutatoare optice care permit dezvoltarea microprocesoarelor optice.

În general, tehnica de preparare a materialelor oxidice joacă un rol esențial datorită faptului că, în funcție de alegerea materiilor prime și a condițiilor de lucru (temperatura de topire, durata menținerii la această temperatură), se pot modifica proprietățile fizice ale acestor materiale. În condiții de laborator, pentru a avea reproductibilitate, trebuie ca materiile prime să nu prezinte compoziții variabile, iar amestecul de materii prime să nu reacționeze cu creuzetul. De obicei, materiile prime se aleg astfel încât la descompunere (carbonați, hidroxizi), la temperatură cât mai joasă, să se obțină oxizii care se impun a fi conținuți în materialul respectiv. Pentru topire se aleg acele creuzete care reacționează în cea mai mică măsură cu amestecul de materii prime (neglazurate, de alumina).

În prealabil se aleg materiile prime corespunzătoare, se mojarază și se usucă pentru a nu avea erori la cântărire. Dacă rețeta în materii prime nu este disponibilă se fac calculele în vederea stabilirii ei, pornind de la compoziția oxidică a sticlei care se intenționează a se obține. Apoi se efectuează cântărirea materiilor prime conform rețetei. Materiile prime se omogenizează și se pregătesc în vederea topirii.

Metoda cea mai des utilizată la prepararea sticlelor oxidice constă în subrăcirea (suprarăcirea) topiturilor, adică răcirea acestora sub temperatura de solidificare și cristalizare, evitându-se nucleația și deci cristalizarea. În aceste condiții are loc un fel de "înghețare" a topiturii, astfel încât, în linii mari, să se păstreze în stare solidă structura dezordonată existentă în topitură. Aceasta se realizează prin topirea amestecului de materii prime, menținerii topiturii pe o durată determinată la o temperatură de echilibru stabilită și răcirea rapidă a acesteia în aer sau în apă (fritare). Temperatura de echilibru la topire se alege în funcție de natura materiilor prime și de dezordinea structurală pe care dorim să o prezinte sticla preparată, știind că aceasta determină proprietățile ei. Cu cât temperatura de topire este mai mare, prin subrăcire se obțin sticle cu structura mai dezordonată. Durata de menținere la temperatura de topire se alege în funcție de natura compușilor chimici ce intră în compoziția sticlei pentru a preîntâmpina volatilizarea acestora, dar și în funcție de timpul necesar pentru omogenizarea completă a topiturii. Răcirea topiturii în laborator se realizează prin turnarea ei pe o placă de cupru sau de oțel inoxidabil (sau matriță metalică de forma dorită), care se află la temperatura camerei și

eventual presarea acesteia cu o placă de aceeași natură. Răcirea topiturii se poate face direct în apă. Acest procedeu poartă numele de fritare, iar sticla răcită rapid în apă, care devine sfărâmiciasă datorită tensiunilor induse de șocul termic, și măcinată se numește frittă. Dacă din topitură se realizează obiecte cu forme bine determinate, este necesar ca ele să fie supuse unui tratament termic de recoacere, care să relaxeze tensiunile existente în sticlă, care apar în procesul de fasonare. Tensiunile care pot apare în sticle la fasonare pot atinge valori ce duc la fisurarea acesteia și, prin urmare, distrugerea obiectului pe care dorim să-l obținem. Acesta este motivul pentru care tratamentul de recoacere este obligatoriu. Temperatura de recoacerea depinde de natura sticlei.

La topire trebuie să se aibă în vedere cuptorul în care se realizează acest proces. Cuptoarele cu bare de carbură de siliciu întrețin o atmosferă reducătoare, în timp ce cuptoarele cu bare sau bobinaj de kanthal, superkanthal, platină întrețin o atmosferă oxidantă care pot schimba echilibrul reacțiilor de oxido-reducere în proba pe care dorim să o preparăm, mai precis modificarea stărilor de oxidare ale elementelor chimice din compoziția sticlei care permit acest lucru.

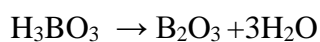
Boraxul este un mineral natural cu formula  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , ce se găsește sub forma unei pulberi albe (boraxul se utilizează ca fondant la prelucrarea metalelor pentru că acoperă și curăță metalul făcând posibilă sudarea). La încălzirea boraxului, apa de hidratare se evaporă, iar Na, B și O formează o sticlă. Sticla este limpede, dar se colorează după ionii prezenți (Co, Ni). Astfel, perlele de borax se utilizează la identificarea unor ioni metalici. Sticla de bor este însă instabilă în sensul că tinde să absoarbă umiditatea din atmosferă și să se rehidrateze, opacizându-se.

## 6.2 Descriere

**Se considera următoare rețetă de materii prime [% masice sau greutate]**

$\text{SiO}_2$	25
$\text{H}_3\text{BO}_3$	22
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	22
Dolomit	15
Feldspat potasic	15
$\text{Co}_2\text{O}_3$	1

Descompunerea materiilor prime:



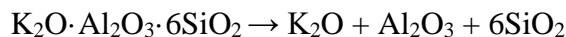
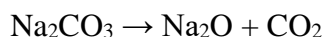


Diagrama de tratament termic:

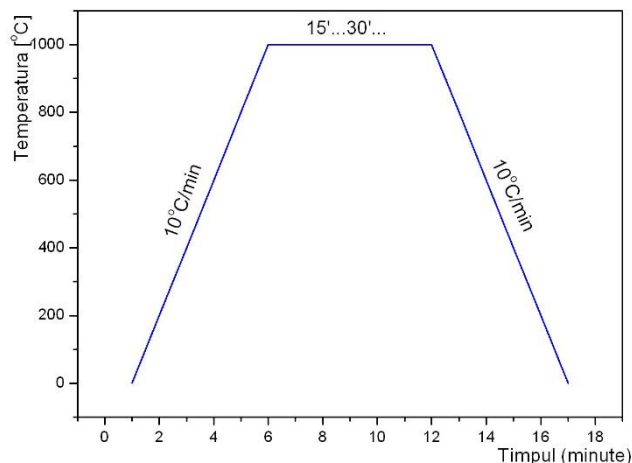


Figura 6.1. Diagrama tratamentului termic

### 6.3 Modul de lucru

- Calculați cantitatea din fiecare materie primă necesară pentru 20g amestec.
- Calculați compoziția oxidică a sticlei.
- Calculați pierderea în greutate la descompunerea materiilor prime. Exprimați în % masice pierderea de greutate.
- Umpleți creuzetele (3/4) cu amestecul de materii prime necesar pentru obținerea sticlei.
- Introduceți creuzetul în cuptorul electric. Verificați periodic topitura (dacă este completă topirea, dacă există bule-dacă da, care e dimensiunea lor, omogenitatea topiturii, etc.). Înregistrați temperatura și durata de menținere a sticlei în cuptor.
- Realizați fritarea topiturii prin răcirea rapidă în apă. Explicați.
- Turnați conținutul unui creuzet pe o placă metalică
- Lăsați unul dintre creuzete să se răcească lent, o dată cu cuptorul. Notați observațiile. Care este aspectul și culoarea sticlei? Creuzetul a rămas intact? Există vreo diferență între sticla răcită o dată cu cuptorul și sticla răcită rapid?
- Referat de o pagină - tipuri de sticlă.
- Pe baza tabelului de mai jos determinați densitatea sticlei.

#### 6.4 Interpretarea rezultatelor

- Perla de Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ );
- Sticla solubila ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ );
- Fritarea/Tragerea de fire de sticla;
- Calculul densitatii unei sticle de compozitie oxidica(%gr) data;
- Enumerarea metodelor de fasonare a sticlelor;
- Oxizi formatori de sticla:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$
- Calculul compozitiei oxidice (%gr.) pe baza unei retete de sticla in materii prime;
- Exemple de sticla.

#### 6.5 Concluzii

Densitatea sticlei poate fi determinată experimental prin metoda picnometrului dacă proba are o formă oarecare sau prin metoda cântăririi directe dacă proba are o formă determinată care permite măsurarea volumului acesteia. În decursul timpului, au fost propuse mai multe metode de calcul a densității pe baza compoziției chimice oxidice, cu scopul de a obține valori cât mai apropiate de cele determinate experimental.

Tabelul 1. Coeficienții  $d_i$  și  $V_i$  pentru oxizii utilizați pentru obținerea sticlelor

Oxidul	$d_i$	Coeficienții $V_i$ pentru diferite intervale de variație a valorii $N_i$			
		0,27-0,345	0,345-0,40	0,40-0,435	0,345-0,50
$\text{SiO}_2$	2,24	0,4063	0,4281	0,4409	0,4542
$\text{TiO}_2$	4.2	0,319	0,282	0,243	0,176
$\text{B}_2\text{O}_3$	1.83	0,791	0,727	0,661	0,546
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,75	0,462	0,418	0,373	0,294
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5.2	0,202	0,255	0,255	0,176
$\text{FeO}$	5.7	0,348	0,289	0,227	0,120
$\text{MgO}$	3,25	0,397	0,360	0,322	0,256
$\text{CaO}$	4,30	0,285	0,259	0,231	0,184
$\text{SrO}$	-	0,200	0,185	0,171	0,145
$\text{BaO}$	7,20	0,142	0,132	0,122	0,104
$\text{ZrO}$	5,94	0,205	0,187	0,168	0,135
$\text{CdO}$	8.23	0,138	0,126	0,114	0,0935
$\text{PbO}$	10,30	0,106	0,0955	0,0926	0,0807
$\text{LiO}_2$	-	0,452	0,402	0,350	0,261
$\text{Na}_2\text{O}$	3,20	0,373	0,349	0,324	0,281
$\text{K}_2\text{O}$	3,20	0,390	0,374	0,357	0,329
$\text{Rb}_2\text{O}$	-	0,266	0,258	0,250	0,235

Cea mai comodă, dar și cea mai puțin precisă metodă utilizează relația:

$$\frac{\sum_i c_i}{d_{st}} = \sum_i \frac{c_i}{d_i}$$

- $c_i$  reprezintă concentrația oxizilor în procente de greutate
- $d_i$  reprezintă coeficienții corespunzători fiecărui oxid
- $d_{st}$  este densitatea sticlei pe care vrem să o determinăm

Coeficienții  $d_i$  au fost determinați pentru o serie de oxizi pe baza datelor experimentale (Tabelul 1).

***Notă: Toate observațiile se notează în portofoliul de laborator***

### **Bibliografie**

1. James E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, Royal Society of Chemistry, ISBN 1839161418, 2020.
2. B. Karmakar, Functional Glasses and Glass-Ceramics: Processing, Properties and Applications, <https://doi.org/10.1016/C2015-0-04249-6>.

## Lucrarea 7

### Sinteza chimică a nanoparticulelor de magnetită, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

#### 1.1 Introducere

În ultimele decenii sinteza sistemelor magnetice cu dimensionalitate redusă ocupă un loc aparte în cercetarea științifică datorită potențialului aplicativ al acestora, care acoperă o gamă largă de domenii, cum ar fi: ferofluide, medii magnetice de înregistrare și stocare a datelor, rezonanța magnetică imagistică cu agenți de contrast, transportul medicamentelor, tratamentul cancerului prin hipertermie, tratarea apelor reziduale, etc. Caracteristicile structurale și morfologice sunt determinate de metoda/ parametrii de sinteză, obținerea nanoparticulelor magnetice fiind abordată atât prin metode chimice, fizice, electrochimice, cât și prin metode hibride/ combinate. De asemenea, caracteristicile structurale și morfologice ale nanoparticulelor precum și gradul lor de stabilizare, biocompatibilitatea, funcționalizarea suprafeței influențează direct proprietățile acestora și implicit determină tipul de aplicație.

În clasa materialelor magnetice un loc important îl ocupă oxizii fierului, care însă au tendința de a fi nestoichiometrici, formulele FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reprezentând compozițiile ideale ale acestor faze [1-3]:

- Monoxidul de fier (II), oxidul feros, FeO prezintă în stare cristalină o structură cubică de tip NaCl – figura 7.1 – (a). La temperatura obișnuită monoxidul este paramagnetic, iar la temperaturi sub 198 K este antiferomagnetic. Sub acțiunea oxigenului, a vaporilor de apă sau a oxizilor de azot, monoxidul se transformă în Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
- Oxidul feric sau oxidul de fier (III), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prezintă sub două forme cristaline:  $\alpha$  - romboedrică stabilă și  $\gamma$  - cubică (pseudocubică) instabilă - figura 7.1 – (b,c).  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se găsește în natură sub forma mineralului hematită și este izomorf cu corindonul (mineral care din punct de vedere al compoziției chimice este un oxid de aluminiu și care prezintă o duritate mare pe scara Mohs). Literatura de specialitate menționează, de asemenea, modificările  $\beta$  - cubică și  $\varepsilon$  - monoclinică instabilă figura - 7.1 – (d,e).

- Magnetita, cunoscută și sub denumirea de oxid fero-feric,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se găsește în natură ca mineral, sub formă de cristale negre. Este un oxid mixt, care conține atât ioni de fier divalenți,  $\text{Fe}^{2+}$ , cât și ioni de fier trivalenți,  $\text{Fe}^{3+}$  și care prezintă o rețea cubică cu fețe centrate (CFC) ușor distorsionată – figura 7.2. Ionii de  $\text{Fe}^{2+}$  prezintă o coordinare octaedrică, în timp ce ionii  $\text{Fe}^{3+}$  ocupă în mod egal interstițiile tetraedrice și octaedrice ale unei rețele cubice compacte de ioni de oxigen. Datorită proprietăților magnetice specifice, a toxicității reduse asupra organismului uman, a stabilității chimice ridicate, nanoparticulele de magnetita sunt printre cele mai studiate nanobiomateriale [4].

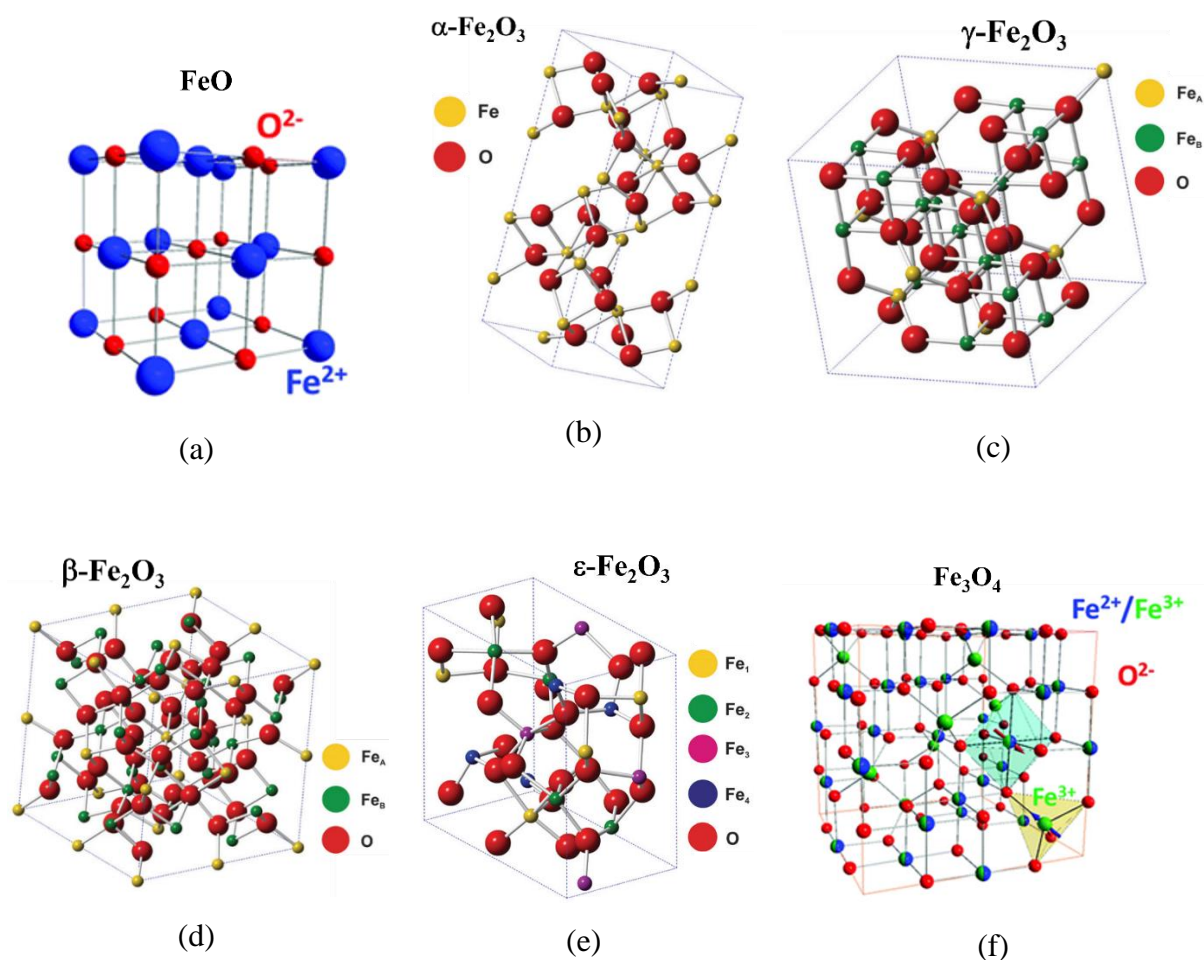


Figura 7.1 Structurile cristaline specifice oxidilor fierului: (a)  $\text{FeO}$  – cubică simplă, (b)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - romboedrică stabilă, (c)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - cubică (pseudocubică) instabilă, (d)  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – cubică, (e)  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – monoclinică instabilă, (f)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – cubică de tip spinel invers [2,3]

În cazul magnetitei, parametrul de rețea pentru materialul masiv este egal cu 8,39 Å, în timp ce parametrul de rețea pentru domeniul nanometric scade ușor la 8,35 Å [5]. În tabelul 7.1 sunt prezentate câteva dintre proprietățile fizice ale magnetitei.

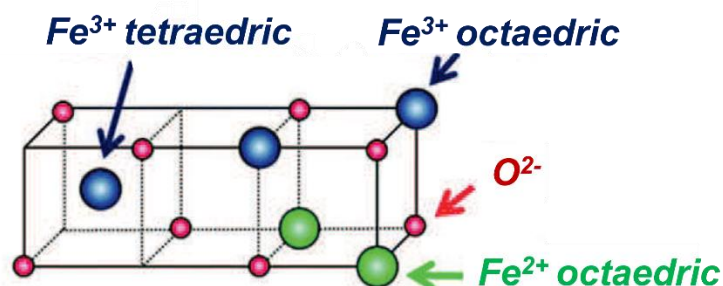


Figura 7.2 Structura  $Fe_3O_4$  – delimitarea pozițiilor octaedrice și tetraedrice

Datorită proprietăților optice și magnetice – prezintă valori ridicate ale magnetizării de saturație și susceptibilității magnetice – magnetita are numeroase aplicații în industrie (vopseluri, cerneluri, stocare de date, etc.), medicină, farmacie, putând fi utilizată și în remedierea mediului (depoluarea apelor reziduale, decontaminarea solurilor, etc.).

Tabelul 7.1 Principalele proprietăți fizice ale magnetitei

Proprietate	Unitate de măsură	Valoare
<i>Culoare</i>	-	Neagră
<i>Structura cristalină</i>		<i>Cubică (CFC)</i> <i>Spinel invers</i>
<i>Parametrul de rețea (domeniul nanometric)</i>	nm	0,835
<i>Densitatea</i>	$g/cm^3$	5,17
<i>Punct de topire</i>	$^{\circ}C$	1597
<i>Punct de fierbere</i>	$^{\circ}C$	2623
<i>Conductivitatea</i>	$\Omega/m$	$10^2 - 10^3$
<i>Temperatura Curie (domeniul nanometric)</i>	K	738
<i>Proprietăți magnetice (domeniul nanometric)</i>	-	superparamagnetism
<i>Duritate – scara Mohs</i>	-	5,5 – 5,6
<i>Indice de refracție</i>		2,42



Datele din literatură indică faptul că sinteza nanopulberilor de  $Fe_3O_4$  s-a realizat printr-o serie de metode, cum ar fi: precipitare/ co-precipitare, metoda sol-gel, metoda hidrotermală, piroliza prin pulverizare în flacără, vaporizarea cu laser, depunere chimică din faza de vapori, sinteza prin combustie, etc. Caracteristicile structurale și morfologice precum și proprietățile magnetice ale nanopulberilor de  $Fe_3O_4$  diferă în funcție de metoda de sinteză utilizată. De asemenea, o serie de factori, cum ar fi temperatura, atmosfera și durata tratamentului termic, pH-ul, agentul de gelifiere influențează proprietățile optice și magnetice ale magnetitei.

## 1.2 Descriere

În cadrul prezentului experiment pentru sinteza  $Fe_3O_4$  la scară nanometrică s-a ales metoda precipitării, care se bazează pe oxidarea controlată a unei sări a ionului de fier divalent,  $Fe^{2+}$  dizolvată în soluție, în mediu alcalin, la temperaturi de 90 – 100 °C, în prezența unui agent oxidant.

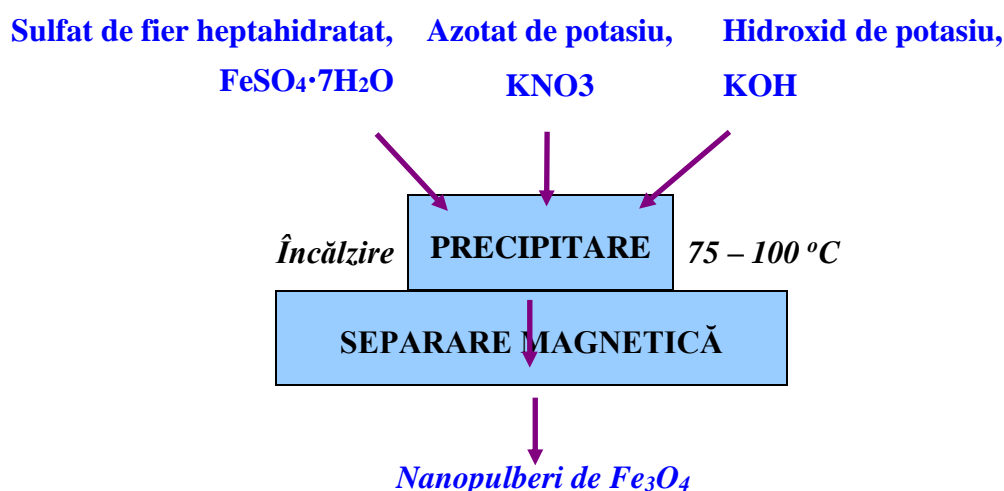


Figura 8.3 Schema de preparare a nanopulberilor de  $Fe_3O_4$

## 1.3 Modul de lucru

Toti reactivii sunt utilizati ca atare, fără o purificare prealabilă.

Într-un pahar Berzelius de 50 -100 ml se dizolvă 15 mmoli de sulfat de fier heptahidratat,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  în 30 ml apă deionizată, obținându-se o soluție limpede. Se cântăresc 12.5 mmoli de azotat de potasiu,  $KNO_3$  și 40 mmoli hidroxid de potasiu,  $KOH$ , se introduc într-un pahar Berzelius și se dizolvă în 10 ml apă distilată. Cele doua soluții se încălzesc până la aproximativ 75°C, apoi se amestecă sub agitare continuă, observându-se formarea unui gel de culoare verde.

Amestecul se încălzește apoi până la o temperatură de 90 - 100°C sub agitare continuă timp de 10 minute, masa de gel verde transformându-se într-un precipitat fin de culoare neagră. Se răcește amestecul până la temperatura camerei și se adaugă apoi câteva picături de soluție HCl 6M (cca. 25%) pentru a corecta pH-ul soluției spre domeniul acid, la o valoare de minim 4 . Se separă apoi precipitatul negru prin separare magnetică și se spală până la liber de ioni sulfat  $[\text{SO}_4]^{2-}$  (test cu soluție de  $\text{BaCl}_2$ ). Se usucă în etuvă la 110 °C, timp de 1 h. Se cântărește produsul final și se calculează randamentul procesului de sinteză.

#### 1.4 Interpretarea rezultatelor

- Se scrie reacția chimică corespunzătoare procesului de sinteză;
- Se calculează masele moleculare ale reactivilor de start;
- Se calculează cantitățile corespunzătoare fiecărui reactiv conform raportului stoechiometric;
- Se calculează cantitatea teoretică de magnetită ce poate fi obținută;
- Se determină experimental masa de nanopulberi de magnetită sintetizată;
- Se calculează randamentul procesului de sinteză.
- Caracteristicile structurale și morfologice vor fi investigate prin Difracție de Raze X (DRX), respectiv prin Microscopie Electronică de Baleiaj (SEM).

**Notă:** *Toate observațiile se notează în portofoliul de laborator*

#### Bibliografie

1. P. Spacu, M. Stan, C. Gheorghiu, M. Brezeanu, *Tratat de Chimie Anorganică*, Editura Tehnică, București, 1978
2. M.H. Hamed, D.N. Mueller, M. Muller, *Journal of Materials Chemistry C* 8 (2020) 1335-1343
3. L. Machala, J. Tucek, R. Zboril, *Chemistry of Materials* 23(14), 2011, 3255-3272
4. C. Barry Carter, M. Grant Norton, *Ceramic Materials –Science and Engineering*, Ed. Springer, 2007, ISBN: 0387462708
5. A. Cervellino, R. Frison, G. Cernuto, A. Guagliardi, N. Masciocchi, *Journal of Applied Crystallography* 47 (2014) 1755-1761

## Lucrarea 8

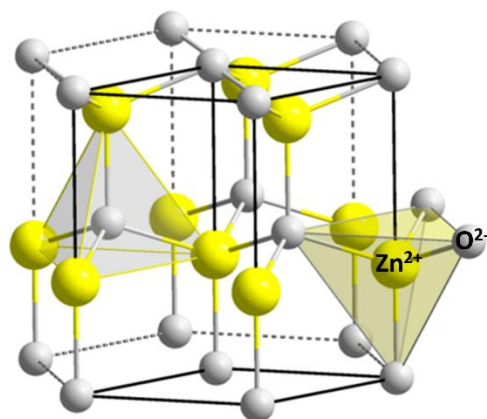
### Sinteza oxidului de zinc la scară nanometrică

#### 8.1. Introducere

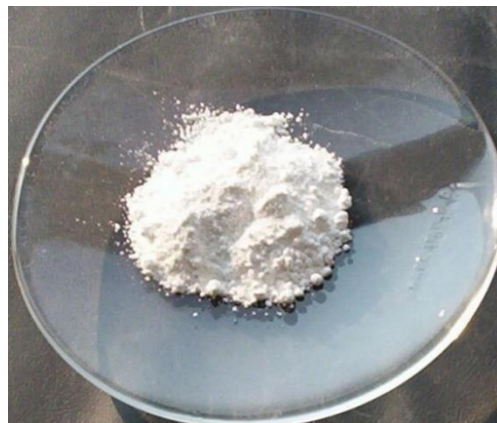
Oxidul de zinc este un material cu o istorie îndelungată a aplicațiilor practice ce continuă să se afle în centrul interesului științific. Dacă inițial, principalele aplicații ale oxidului de zinc au fost în domeniul industriei chimice și farmaceutice, în zilele acestea se îndreaptă în domeniul electronicii, spintronicii, optoelectronicii, datorită proprietăților sale, cum ar fi: conductivitate ridicată, constantă dielectrică medie, rezistivitate mare. Datorită capacității de absorbție a radiațiilor ultraviolete și de difuzie a acestora, oxidul de zinc este utilizat și cu rol de acoperire protectoare pentru diverse tipuri de materiale suport. Formele sub care se prezintă oxidul de zinc pot fi: pulbere, monolit, filme subțiri, fibre, nanostructuri (fire, flori, bare, etc.). Sub formă de pulbere, în aplicațiile comune acesta se folosește ca pigment pentru vopsele, în medicină/farmacie (tratarea răcelilor, erupții cutanate, prepararea materialelor antiseptice, protecție solară), cataliză, varistori (noua electronică bazată pe manipularea spinului, rezistori ne-ohmici). Relativ recent, sub formă de filme subțiri oxidul de zinc este utilizat și în spintronică, optoelectronică (electrozi transparenti, display-uri), senzor de gaz, celule solare. Nanomaterialele pe bază de ZnO prezintă potențial aplicativ în domeniul dispozitivelor laser în ultraviolet și a markerilor biomedicali.

Structura cristalină a ZnO este de tip wurtzit (HC) (figura 8.1) caracterizată prin întrepătrunderea a două sub-rețele de ioni de  $Zn^{2+}$  și  $O^{2-}$ , astfel încât fiecare ion divalent de zinc este înconjurat tetraedric de ioni de oxigen. La rândul lor ionii de oxigen sunt înconjurați tetraedric de ioni de zinc. Anionii prezintă un aranjament de tip hexagonal compact, cu jumătate din interstițiile tetraedrice ocupate de ionii de zinc. Datorită diferenței dintre valorile electronegativităților zincului și oxigenului,  $\Delta\chi = 1.9$  ( $\chi_{Zn} = 1.65$ ,  $\chi_{O} = 3.44$ ) caracterul ionic al legăturii Zn-O, conform relației lui Pauling, este aproximativ 60%, și implicit caracterul covalent este de aproximativ 40%. Parametrii de rețea ai celulei elementare hexagonale sunt: a

= 3.2495 Å și  $c = 5.2069$  Å. În tabelul 8.1 sunt prezentate câteva dintre proprietățile fizice ale oxidului de zinc.



(a)



(b)

Figura 8.1 Oxidul de zinc: a) structura cristalină; b) pulbere.

Tabelul 8.1 Principalele proprietăți fizice ale oxidului de zinc

Proprietate	Unitate de măsură	Valoare
<i>Structura cristalină (300 K)</i>		<i>Hexagonală / wurtzit</i>
<i>Parametrii rețelei cristaline (300 K)</i>		
<i>a</i>	nm	0,32495
<i>c</i>		0,52069
<i>Raportul parametrilor de rețea c/a</i>	-	1,602
<i>Densitatea</i>	$\text{g/cm}^3$	5,606
<i>Punct de topire</i>	$^{\circ}\text{C}$	1975
<i>Conductivitatea termică</i>	$\text{W/m K}$	57 - 113
<i>Constanta dielectrică relativă</i>		8,656
<i>Indice de refracție</i>		2,008
<i>Banda interzisă (300 K)</i>	eV	3,37
<i>Banda interzisă (4 K)</i>	eV	3,437
<i>Energia de legătură</i>	meV	60

Din punct de vedere electric, la temperatura camerei oxidul de zinc este un semiconductor caracterizat printr-o bandă interzisă de 3,37 eV, ceea ce permite încadrarea lui în clasa

semiconductorilor de tip „n” extrinseci prin dopare sau tratament termic. În funcție de metoda de sinteză utilizată și de natura dopanților, se pot modifica proprietățile oxidului de zinc implicit prin modificarea valorii benzii interzise. Proprietățile optice ale unui semiconductor sunt generate atât de efecte intrinseci, cât și de efecte extrinseci. Tranzițiile optice intrinseci apar odată cu deplasarea electronilor din banda de conducție și a golurilor din banda de valență.

Pentru probe de puritate ridicată având o concentrație scăzută de impurități, nivelele de energie ale electronilor liberi pot fi observate comparativ cu tranzițiile de bază. Proprietățile extrinseci sunt generate de prezența dopanților/ impurităților sau a defectelor.

Proprietățile optice ale ZnO sunt influențate atât de structura benzii interzise, cât și de dinamica rețelei cristaline. Prin dopare, oxidul de zinc este încadrat în clasa de oxizi conductori transparenți (TCO). Dacă se dopează cu cantități mici de diferiți ioni metalici, acesta prezintă proprietăți luminescente. Atunci când nu sunt implicate procese datorate impurităților sau defectelor de orice tip, spectrul de emisie este asociat cu procesele intrinseci. Atât procesele intrinseci cât și cele extrinseci pot fi studiate prin investigații de fotoluminescență prin înregistrarea spectrelor de excitare și emisie.

Sinteza ZnO la scara manometrică s-a realizat printr-o serie de metode, cum ar fi: precipitare/ co-precipitare, metoda sol-gel, metoda hidrotermală, piroliza prin pulverizare în flacără, vaporizarea cu laser, depunere chimică din faza de vapori, sinteza prin combustie, etc. În general, aceste metode necesită echipamente specifice și set-up-uri experimentale riguroase. Caracteristicile structurale și morfologice precum și proprietățile optice ale nanopulberilor de ZnO diferă în funcție de metoda de sinteză utilizată. De asemenea, o serie de factori, cum ar fi temperatura, atmosfera și durata tratamentului termic, pH-ul, agentul de gelifiere influențează proprietățile oxidului.

## 8.2. Descriere

În cadrul prezentului experiment pentru sinteza ZnO la scară nanometrică s-a ales metoda precipitării, care presupune obținerea unui precursor de tip oxalat sau hidroxi-oxalat de zinc. Nanopulberile de oxid de zinc sunt obținute prin calcinarea precursorului la diferite temperaturi pentru diferite perioade de timp.

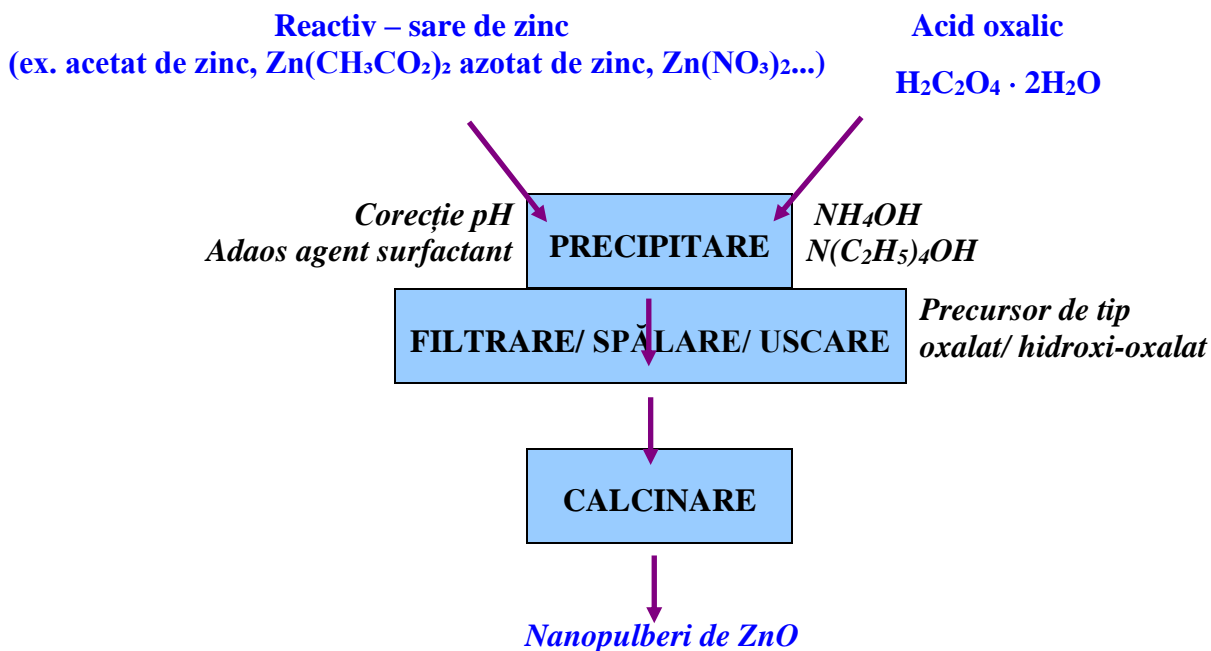


Figura 8.2 Schema de preparare a nanopulberilor de ZnO

### 8.3. Modul de lucru

Toți reactivii sunt utilizați ca atare, fără o purificare prealabilă.

Într-un pahar Berzelius de 250 ml se dizolvă 30 mmoli de acetat de zinc dihidratat,  $Zn(CH_3-COO)_2 \cdot 2H_2O$  în 100 ml apă deionizată, obținându-se o soluție limpede. La soluția obținută se adaugă în picături, sub agitare continuă, cu ajutorul unei pompe peristaltice, cantitate echimoleculară de acid oxalic dihidratat,  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ , dizolvată în cantitatea minimă de apă distilată - aproximativ 50 ml. pH-ul soluției este menținut în intervalul 8–9 prin adaosul de soluție de amoniac,  $NH_4OH$  (în porții de maxim 1 ml, așteptându-se aproximativ 5 minute până la adăugarea altei porții). Pentru a facilita gelifierea/ precipitarea se adaugă alternativ porții de 0,5 ml hidroxid de tetraetilamoniu,  $N(C_2H_5)_4OH$  (HTEA) – volumul maxim fiind de 2 ml. Se continuă adăugarea până când soluția începe să devină tulbure, ceea ce ne indică începerea precipitării. Durata procesului de precipitare este de aproximativ 30–45 min, timp în care nu se întrerupe agitarea. În final se obține un precipitat foarte fin. Suspensia obținută este filtrată sub presiune, folosind o pâlnie Buchner și o pompă de vid, iar mai apoi, spălat în trei etape cu câte 50 ml de apă deionizată. Precipitatul este apoi uscat în etuvă la 120 °C timp de 3 ore (sau la temperatura camerei la 120 °C timp de o oră), mojarat și apoi calcinat în aer timp de 4 ore la 500 °C. Produsul obținut este o pulbere albă fin divizată.

### 8.4. Interpretarea rezultatelor

- Se scriu reacțiile chimice corespunzătoare tuturor proceselor implicate în sinteză;
- Se calculează masele moleculare ale reactivilor de start;
- Se calculează cantitățile corespunzătoare fiecărui reactiv conform raportului stoichiometric;
- Se calculează cantitatea teoretică de oxid de zinc ce poate fi obținută, considerând că precursorul obținut este de tip oxalat.
- Se determină experimental masa de nanopulberi de oxid de zinc sintetizată.
- Se calculează randamentul procesului de sinteză.
- Analiza termică a precursorului de tip hidroxi-oxalat va fi corelată cu spectrele FTIR înregistrate atât pentru precursor cât și pentru produsul final în vederea elucidării mecanismului de reacție ce guvernează această sinteză.
- Caracteristicile structurale și morfologice vor fi investigate prin Difracție de Raze X (DRX), respectiv prin Microscopie Electronică de Balaj (SEM).

**Notă:** *Toate observațiile se notează în portofoliul de laborator*

### **Bibliografie**

1. [https://www.researchgate.net/publication/323930012\\_Effect\\_of\\_Surface\\_Energy\\_on\\_Formation\\_of\\_Spin-Coated\\_ZnO\\_Seed\\_Layer\\_and\\_Hydrothermally\\_Grown\\_ZnO\\_Nanowires/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/323930012_Effect_of_Surface_Energy_on_Formation_of_Spin-Coated_ZnO_Seed_Layer_and_Hydrothermally_Grown_ZnO_Nanowires/figures?lo=1)
2. J.Zhang, F.Pan, W. Hao, T. Wang, Materials Science and Engineering 129 (2006) p. 93-95.
3. V.A. Coleman and C. Jagadish, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures – Basic Properties and Applications of ZnO, 1th Ed. Elsevier Ltd, ISBN 13: 978-0-08-044722-3 United Kingdom 2006.
4. C. Barry Carter, M. Grant Norton, Ceramic Materials –Science and Engineering, Ed. Springer, 2007, ISBN: 0387462708

## Lucrarea 9

### Sinteza chimică a materialului luminiscent pe bază de tantalat/niobat de ytriu

#### 9.1. Introducere

În cadrul materialelor luminescente o clasă distinctă o constituie materialele roentgeno-luminescente. În urma excitării cu raze X acest tip de materiale prezintă emisie în domeniul spectral vizibil, astfel principala lor aplicație este în domeniul imagisticii medicale de raze X: confecționarea ecranelor intensificatoare de raze X, a scintilatoarelor - sistemelor electronice - utilizate în radiografia/ tomografia computerizată. Rolul acestor materiale este de a reduce doza de radiații X la care este supus pacientul în timpul diagnozei medicale. În acest context, principalele cerințe ale unui material roentgeno-luminiscent sunt: absorbție mare de raze X, intensitate de luminiscentă ridicată, eficiență mare de conversie a energiei radiațiilor excitante în radiații utile, maxim de emisie corespunzător domeniului de sensibilitate al sistemului fotosensibil utilizat ulterior (film medical/ecran), distribuție granulometrică uniformă și dimensiuni controlate ale particulelor [1-13].

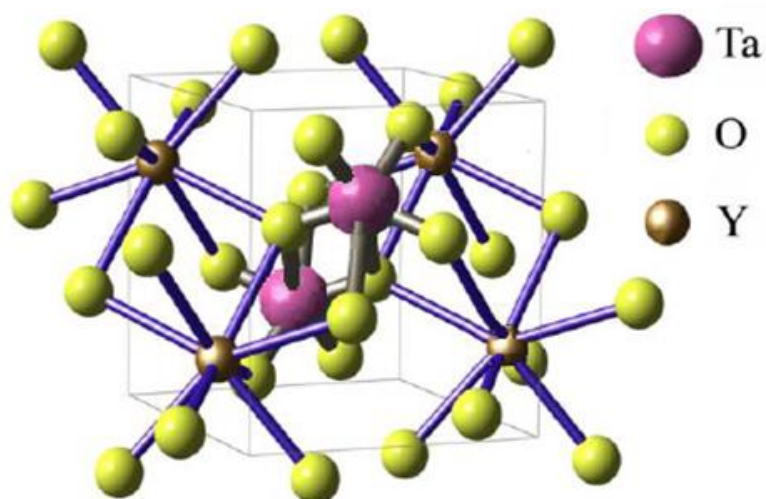
Așa cum este cunoscut, razele X au fost descoperite de către Wilhelm Conrad Roentgen în anul 1895 [14]. În anul următor, studiile efectuate asupra materialului luminiscent pe bază de wolfram de calciu,  $\text{CaWO}_4$  au relevat prezența maximului de emisie al acestuia în domeniul spectral albastru ca urmare a excitării cu radiație X. Astfel, timp de 70 de ani, wolframul de calciu a devenit cel mai utilizat pigment roentgeno-luminiscent [1-4, 14].

La începutul anilor '70 au fost publicat primele studii efectuate asupra unei noi generații de materiale luminescente – compuși cu structuri monoclinice de tip fergusonit -  $\text{RETaO}_4$ ,  $\text{RENbO}_4$  autoactivați (Rare Earth – RE = Y, Gd, Lu) sau activați cu ioni de  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , cu o bună absorbție a radiației X și cu maximul de emisie în domeniul spectral vizibil. S-a demonstrat că tantalatul de ytriu autoactivat,  $\text{YTaO}_4$ , poate fi excitat doar cu raze X sau radiație UV de lungime de undă scurtă (229 nm), în timp ce tantalatul de ytriu activat cu ioni de niobiu poate fi excitat și cu lungime de undă mai mare (254 nm). Ambele materiale prezintă o bună absorbție a radiației X, înscriindu-se astfel în clasa pigmentilor roentgeno-luminescenți.



Din punct de vedere structural tantalatul de ytriu,  $YTaO_4$ , prezintă un polimorfism complex:

- la temperatură scăzută (1200 °C-1300 °C) – structură monoclinică (de tip fergusonit), notată M- $YTaO_4$ ;
- la temperatură ridicată, peste 1400 °C – structură tetragonală (de tip scheelit) - T- $YTaO_4$ ;
- în condiții speciale de sinteză – temperatura, prezența unui agent de mineralizare - se poate obține o variație/ modificare a structurii monoclinice, forma M'- $YTaO_4$ ;
- structura metastabilă T', a fost evidențiată la o temperatură mai mică de 950 °C - structură de tip fluorit.



*Figura 9.1 Structura monoclinică M' a tantalatului de ytriu*

În tabelul 9.1 sunt prezentați comparativ parametrii celulelor elementare pentru cele patru faze structurale ale tantalatului de ytriu.

Tabelul 9.1 Parametrii de rețea ai structurilor cristaline specifice sistemului oxidic  $YTaO_4$

<b>Structura Parametrul</b>	<b>Monoclinică M</b>	<b>Monoclinică M'</b>	<b>Tetragonal ă T</b>	<b>Tetragonală T'</b>
<b>a (Å)</b>	<b>5,326</b>	<b>5,292</b>	<b>7,732</b>	<b>3,648</b>
<b>b (Å)</b>	<b>10,931</b>	<b>5,451</b>	<b>7,732</b>	<b>3,648</b>
<b>c (Å)</b>	<b>5,050</b>	<b>5,110</b>	<b>11,490</b>	<b>5,466</b>
<b><math>\beta</math> (°)</b>	<b>95,50</b>	<b>96,44</b>	<b>90</b>	<b>90</b>
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>292,65</b>	<b>146,48</b>	<b>686,92</b>	<b>69,152</b>

Analog, niobatul de ytriu,  $YNbO_4$  prezintă doar trei forme polimorfe, varianta M' nu a fost identificată:

- la temperatură scăzută (1200 °C - 1300 °C) – structură monoclinică (de tip fergusonit), notată M- $YNbO_4$ ;
- la temperatură ridicată (1400 °C) – structură tetragonală (de tip scheelit), notată T- $YNbO_4$ ;
- structura metastabilă T', obținută în urma sintezei prin metoda sol-gel, temperatură mai mică de 950 °C - structură de tip fluorit.

Intensitatea de emisie a tantalatului de ytriu poate fi mult îmbunătățită prin înlocuirea parțială sau totală a ionului de tantal cu ioni de niobiu și a ytriului cu alți ioni de pământuri rare conducând la obținerea de luminofoari de tipul :  $Y_xRE_{1-x}Nb_yTa_{1-y}O_4$ , unde  $x = 0 \div 1$ ,  $y = 0 \div 1$ . Prin înlocuirea parțială a ionilor de tantal cu ioni de niobiu se formează centre de niobat care determină deplasarea emisiei luminescente în domeniul spectral albastru. În ceea ce privește excitabilitatea acestor luminofoari sub acțiunea radiației UV, aceasta crește în prezența niobiului, iar banda de emisie are maximum situat la între 380-410 nm și are o eficiență de două ori mai mare decât a wolframului de calciu. Eficiența tantalatului de ytriu activat cu niobiu este direct influențată de omogenitatea structurii cristaline, dimensiunea particulelor, caracteristicile luminescente și morfologice. Pe de altă parte, în timpul sintezei pot apare faze cristaline secundare, ex.  $Y_3TaO_7$ , care acționează ca stingători ai luminescenței fazei M'- $YTaO_4$ .

## 9.2. Descriere

Scopul prezentei lucrări este obținerea prin reacție chimică în fază solidă a unui material luminescent pe bază de tantalat/ niobat de ytriu. În cadrul experimentului, sinteza probelor de tantalat/ niobat de ytriu se va realiza prin metoda clasică, convențională – prin reacție în fază solidă. Metoda presupune calcinarea directă a unui amestec omogen cu compoziție bine stabilită de oxizi: oxid de ytriu, oxid de tantal oxid de niobiu și agent de mineralizare. Sarea utilizată ca agent de mineralizare sau flux va fi sulfat de litiu într-o cantitate stabilită în prealabil cuprinsă între 30% sau 50% din masa amestecului de oxizi. Procesul de calcinare implică condiții de temperatură ridicată (aproximativ 1300 °C) și durată necesară (aproximativ 4 h) pentru formarea rețelei cristaline și a centrilor de luminiscentă [4-13].

Materiile prime utilizate la sinteza sistemelor oxidice:

- $Y_2O_3$  - oxid de ytriu (Merck; M = ... g/mol);
- $Ta_2O_5$  - oxid de tantal (Merck; M = ... g/mol);
- $Nb_2O_5$  - oxid de niobiu (Merck; M =... g/mol);
- $Li_2SO_4$  - sulfat de litiu (p.a. Reactivul; recristalizat după purificare);

Procesul de sinteză cuprinde trei etape principale succesive:

- omogenizarea,
- tratamentul termic,
- condiționarea finală.

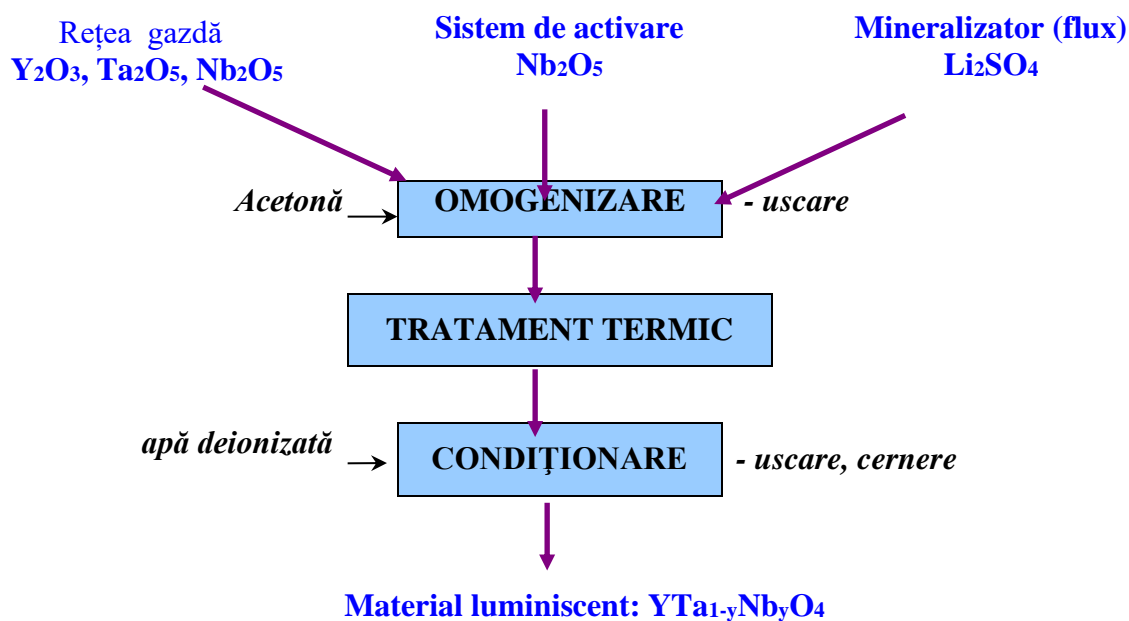


Figura 9.2 Schema de preparare a materialului luminescent pe bază de  $YTa_{1-y}Nb_yO_4$

### 9.3. Modul de lucru

Amestecul de sinteză utilizat va conține cantități riguros dozate de oxizi (oxid de ytriu, oxid de tantal, oxid de niobiu) și mineralizator (sulfat de litiu). Practic, vor fi cântărite cu exactitate cantitățile corespunzătoare de reactivi pentru amestecurile de sinteză necesare pentru prepararea a trei probe distincte: tantalat de ytriu,  $YTaO_4$ , tantalat de niobiu,  $YNbO_4$  și tantalat de ytriu activat cu niobiu,  $YTa_{1-x}Nb_xO_4$ . Pentru obținerea unor randamente ridicate și asigurarea unei încorporări corespunzătoare a activatorului în rețea este necesară realizarea unei cât mai bune omogenizări a amestecului de sinteză. Omogenizarea componentilor se va realiza pe cale umedă prin adăugarea unei cantități relativ mici de acetonă (10-30 ml). Pasta va fi omogenizată timp de 10 minute și apoi va fi uscată la  $70^\circ C$  în etuvă în curent de aer. După uscare, amestecurile vor fi omogenizate uscat și se vor introduce în creuzete de alumina în vederea calcinării realizării tratamentului termic. Tratamentul termic se va realiza prin calcinarea la temperaturi cuprinse în intervalul  $900^\circ C \div 1300^\circ C$  în aer, timp de 4 ore, a amestecurilor de sinteză. Viteza de creștere a temperaturii cuptorului va fi de  $5^\circ C/min.$ , iar răcirea probelor se va face brusc, prin scoaterea acestora din cuptor direct la temperatura camerei, fiind excluse astfel, transformările structurale favorizate de procesul de răcire lentă (transformări datorate polimorfismului complex).

### 9.4. Interpretarea rezultatelor

- Se scriu reacțiile chimice corespunzătoare tuturor proceselor implicate în sinteză;
- Se calculează masele moleculare ale reactivilor de start;
- Se calculează cantitățile corespunzătoare fiecărui reactiv conform raportului stoechiometric și pentru obținerea a 0,5 g material luminescent ;
- Se determină gravimetric masa de luminofor sintetizată;
- Se calculează randamentul procesului de sinteză.
- Identificarea structurii cristaline se va realiza prin măsurători de difracție de raze X.

**Notă:** *Toate observațiile se notează în portofoliul de laborator*

## Bibliografie

1. G. Blasse, B. C. Grabmaier – Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin-NewYork, 1994
2. S. L. Issler , C. C. Torardi, J. Alloys Comp. 229 (1995) 54-65
3. R.C. Ropp – Luminescence and the Solid State, Elsevier, Amsterdam–Oxford-New York–Tokyo, 1991
4. A. Kitai – Luminescent Materials , Applications, John Wiley & Sons, Ltd, London, 2008
5. W. M. Yen, M. J. Weber – Inorganic Phosphors: compositions, preparation and optical properties, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2004
6. R. P. Rao – Luminescence: Phenomena, Materials, Devices, Nova Science Publishers, Inc., New York, 1992
7. H.W. Leverentz – Introduction to Luminescence of Solids, New York, 1950
8. W. D. Callister, Jr. – Materials Science and Engineering. An Introduction, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2007
9. C. Feldmann, T. Justel, C. R. Ronda, P. Schmidt, Adv. Funct. Mater. 13 (2003) 511-516
10. D. Macarovici, Z. Hegedeus, E. J. Popovici, M. Aneculăese – Substanțe Luminescente, Ed. Tehnică, București, 1985
11. A. Mesaros, Materiale oxidice - de la sinteză la aplicații, UTPress 2016, ISBN 978-606-737-177-2