



***Marioara Abrudeanu  
Radu Robert Piticescu  
Roxana Mioara Piticescu***

***Sinteza pe cale umedă  
a pulberilor ceramice  
ultradisperse***

Colecția  
Știința și tehnologia  
materialelor

M. Abrudeanu, R.R. Piticescu, R.M. Piticescu

**SINTEZA PE CALE UMEDĂ A  
PULBERILOR CERAMICE  
ULTRADISPERSE**

*Domnului profesor Claude Monty, cercetător la CNRS  
Institutul de Știința și Ingineria Materialelor, FRANȚA*

*In memoriam*

**Profesor universitar doctor inginer Tudor Segărceanu**

fondator de școală românească în domeniul materialelor avansate

## Știința și tehnologia materialelor

Colecția de față își propune să găzduiască acele cărți și materiale care să îmbogățească informația celor care lucrează și studiază într-un domeniu atât de dinamic și bogat în consecințe, un domeniu eminent interdisciplinar, cum este cel al materialelor, prilejuind, astfel, și o eficientă comunicare între specialiștii din domeniu, o informare reciprocă asupra unor rezultate de marcă și, de ce nu, un transfer de ștafetă între generații.

Intenția editorului este aceea de a oferi cititorilor săi o reflectare fidelă și sugestivă a triplei interdependențe, fundamente fizico-chimice – microstructură – proprietăți macroscopice de material, premisă a exigențelor impuse de sinteza și proiectarea noilor materiale.

Pe lângă aspectele teoretice, o direcție importantă a colecției va fi consacrată tehnologiei de obținere a unor materiale cu proprietăți deosebite, tehnologii de scară largă ori tehnologii de laborator.

Avem convingerea că printr-o promptă, corectă și judicioasă alegere a lucrărilor din acest domeniu vom putea construi un cadru conceptual solid, ce se poate afirma ca o bază teoretică la nivelul cercetărilor și specialiștilor și de asemenea, să creeze premisele unei gândiri corecte a lumii materialelor, ca o cerință a viitorului.



Lucrare editată în cadrul programului  
5PMUR JEP 11243/96 cu sprijinul  
financiar al EC TEMPUS



Prof. univ. dr. ing. Marioara ABRUDEANU  
Dr. ing. Radu Robert Piticescu      Dr. ing. Roxana Mioara Piticescu

# **SINTEZA PE CALE UMEDĂ A PULBERILOR CERAMICE ULTRADISPERSE**



**EDITURA TEHNICĂ**  
București – 1999



Copyright © 1999, S.C. Editura TEHNICĂ S.A.  
Toate drepturile asupra acestei ediții sunt rezervate editurii

Adresa: S.C. Editura TEHNICĂ S.A.  
Piața Presei Libere, 1  
33 București, România  
cod 71341

Coperta colecției: **Andrei Mănescu**

Redactor: **R. R. Piticescu**  
Tehnoredactor: **Andreea Staicu**  
Coperta: **Simona Dumitrescu**  
**Vlad Oancea**

---

Bun de tipar: 15.12.1999; Coli de tipar: 7,5  
C.Z.U: 666.3

**ISBN 973-31-1381-6**

---

Tipărit SEMNE '94

## PREFAȚĂ

În prezent, pe plan mondial, se depune un efort considerabil în vederea sintezei și procesării materialelor nanocristaline. Acest interes este bazat pe proprietățile unice, dependente de dimensiune ale acestora și, prin urmare, pe potențialul ridicat pentru o largă varietate de aplicații industriale.

Ceramica nanocristalină s-a dezvoltat în ultimii ani ca urmare a înțelegerii profunde a corelației dintre caracteristicile pulberilor nanometrice inițiale și proprietățile speciale, prestabilite, ale produșilor de sinterizare, care nu pot fi atinse de ceramica tradițională. Proiectarea ceramicii avansate depinde, deci, de existența pulberilor cu proprietăți deosebite în termenii compoziției, purității, dimensiunii și distribuției dimensionale.

Metodele chimice de sinteză permit obținerea pulberilor oxidice care răspund acestor deziderate

Lucrarea de față își propune să expună stadiul actual din domeniul preparării pulberilor ceramice prin metode chimice, autorii bazându-se totodată și pe o bogată experiență proprie, acumulată în cercetările efectuate de-a lungul ultimilor ani. Această experiență se reflectă desigur în expunere, astfel încât sunt explicabile unele preferințe și accentuări, cât și faptul că nu toate aspectele problemei au fost analizate în mod egal.

Ținând cont de volumul mare de material bibliografic apărut mai ales în ultima perioadă, țelul propus a fost dificil. Este clar că un asemenea material vast nu a putut fi redat fără unele omisiuni, care nu umbresc însă efortul de sinteză și sistematizare realizat de autori în cadrul lucrării.

Cartea se adresează deopotrivă chimiștilor și inginerilor chimiști a căror activitate este consacrată cercetării și producerii de materiale ceramice avansate.

**Dr. Maria Zaharescu**  
Institutul de Chimie Fizică „I.G.Murgulescu”  
al Academiei Române

# CUPRINS

<b>1. MATERIALE CERAMICE</b> .....	<b>9</b>
1.1. Definiția, clasificarea și proprietățile materialelor ceramice .....	9
1.2. Procedee de sinteză a materialelor ceramice .....	14
1.2.1. Procedeele ceramice tradiționale de sinteză a pulberilor ceramice .....	16
1.2.2. Ceramica nanocristalină .....	17
1.2.3. Caracterizarea fizico-chimică a nanoceramicii. Proprietăți și aplicații .....	23
1.3. Concluzii .....	25
<b>2. SINTEZA HIDROLITICĂ A PULBERILOR CERAMICE ULTRADISPERSE</b> .....	<b>26</b>
2.1. Sinteza prin hidroliză convențională (precipitare, coprecipitare) .....	26
2.1.1. Mecanismul hidrolizei ionilor metalici .....	26
2.1.2. Echilibrul reacțiilor de hidroliză în soluții diluate .....	29
2.1.3. Hidroliza cationilor metalici în soluții reale .....	32
2.1.4. Factorii care influențează compoziția și morfologia produșilor de hidroliză .....	36
<b>3. SINTEZA PULBERILOR CERAMICE PRIN PROCEDURE SOL-GEL ALE COLOIZILOR ANORGANICI</b> .....	<b>44</b>
<b>4. PROCEDURE SOL-GEL ALE ALCOXIZILOR</b> .....	<b>50</b>
<b>5. SINTEZA HIDROTERMALĂ A PULBERILOR CERAMICE</b> .....	<b>56</b>
5.1. Mecanismul, termodinamica și cinetica reacțiilor hidrotermale .....	58
5.2. Principalii factori care influențează procesele de sinteză hidrotermală a pulberilor ceramice .....	61
5.2.1. Influența temperaturii .....	61
5.2.2. Influența presiunii .....	61
5.2.3. Influența mineralizatorilor și a agenților superficiali .....	62
5.2.4. Natura agenților de hidroliză .....	63
5.2.5. Natura agenților redox .....	63
5.2.6. Aplicații ale proceselor hidrotermale în sinteza pulberilor ceramice ultradisperse .....	65
<b>6. COMPACTAREA ȘI SINTERIZAREA PULBERILOR CERAMICE ULTRADISPERSE</b> .....	<b>66</b>
6.1. Compactarea prin presare uscată .....	67
6.2. Presarea izostatică la rece .....	68
6.3. Sinterizarea pulberilor ceramice .....	69



6.3.1. Sinterizarea în prezența fazei lichide .....	70
6.3.2. Sinterizarea în fază solidă .....	71
6.3.3. Presarea la cald (HP) .....	72
6.3.4. Presarea izostatică la cald (HIP) .....	73
6.3.5. Sinterizarea sub presiune de gaz (SINTER-HIP) .....	74
6.4. Factorii care influențează proprietățile produselor ceramice sinterizate .....	74
6.4.1. Influența aglomeratelor de pulberi .....	75
6.4.2. Influența atmosferei de sinterizare .....	75
6.4.3. Influența tratamentului termic .....	75
6.4.4. Influența vitezei de sinterizare .....	75
6.5. Caracterizarea ceramicii sinterizate .....	75
6.6. Concluzii .....	77
<b>7. APLICAȚII ALE SINTEZEI PE CALE UMEDĂ A PULBERILOR CERAMICE SUBMICRONICE ȘI NANOCRISTALINE .....</b>	<b>79</b>
7.1. Aplicații ale sintezei pe cale umedă la obținerea ceramicii din dioxid de zirconiu .....	79
7.1.1. Sinteza $ZrO_2$ dopat prin coprecipitare .....	82
7.1.2. Sinteza $ZrO_2$ prin procedeul hidrotermal .....	85
7.2. Aplicații ale metodelor chimice de sinteză la obținerea pulberilor nanometrice din sistemul $Al_2O_3 - ZrO_2$ .....	91
7.2.1. Procedeul sol-gel .....	93
7.2.2. Coprecipitarea .....	94
7.2.3. Procedeul hidrotermal .....	95
7.2.4. Depunerea electrochimică .....	96
7.3. Sinteza chimică a pulberilor ceramice pe bază de titanat și zirconat de plumb .....	98
7.4. Sinteza chimică a pulberilor ceramice ultradisperse pe bază de titanat de bariu .....	104
7.5. Sinteza chimică a pulberilor ceramice și compozite cu structură „miez-înveliș” .....	108
<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>115</b>



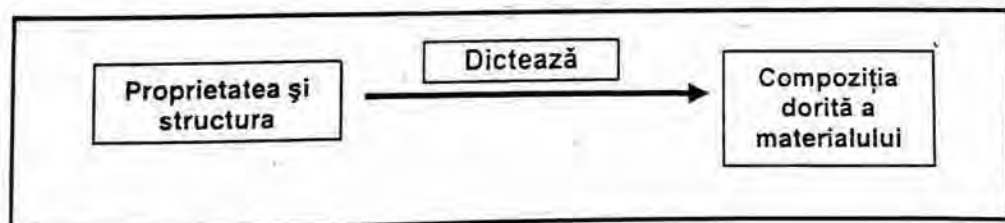
# 1

## MATERIALE CERAMICE

### 1.1. DEFINIȚIA, CLASIFICAREA ȘI PROPRIETĂȚILE MATERIALELOR CERAMICE

Dacă la început ceramica a însemnat doar argila și caolinul (materiale calcogene), astăzi prin materiale ceramice înțelegem o clasă largă de compuși anorganici cristalini (oxizi, carburi, nitruri, siliciuri, boruri) puri sau în amestec, care se obțin și se prelucreează până la produse finite printr-o serie de operații specifice.

Din această definiție ar rezulta un prim criteriu de clasificare al materialelor ceramice, după structura și compoziția lor. Cu toate că acest criteriu pare cel mai rațional, în practică s-a impus clasificarea ceramicii după domeniul specific de utilizare (destinație) [1] deoarece majoritatea materialelor ceramice utilizate sunt în fapt amestecuri de compuși astfel proiectate încât să satisfacă o cerință tehnologică precisă [2]:



Compoziția și structura pot fi descrise total luând în considerare criteriile atomic, microstructural și macrostructural:

$$C_T = C_A + C_U + C_M \quad (1.1)$$

unde [2]:  $C_A$  – parametrii de caracterizare la nivel atomic al unei faze cristaline;  
 $C_\mu$  – parametrii microstructurali (forma și dimensiunile cristalelor, orientarea grăunților cristalini și ale limitelor intergranulare etc.);  
 $C_M$  – parametrii macroscopici (formă, dimensiune, porozitate etc.).  
 Din acest punct de vedere, materialele ceramice sunt clasificate în două mari grupe [1, 3, 4].

**A. Ceramica structurală (cu vocație termomecanică)**, utilizată sub formă de produse monolitice, acoperiri sau compozite, singure sau împreună cu metalele, acolo unde este necesară atingerea unui complex de proprietăți de rezistență mecanică, refractaritate și stabilitate chimică și dimensională la acțiunea mediului de lucru care nu pot fi satisfăcute prin folosirea metalelor și aliajelor tradiționale.

În funcție de microstructură și parametrii macrostructurali, aceste materiale pot fi:

- ceramici cu funcții termice (super-refractare, izolatori termici, materiale rezistente la șoc termic);
- ceramici cu funcții mecanice (componente pentru mașini termice, scule așchietoare, componente rezistente la uzură);
- ceramici cu funcții biologice (bioinerte, resorbabile, pentru aparatura medicală);
- ceramici cu funcții nucleare (combustibili ceramici).

Câteva dintre principalele proprietăți ale unor materiale frecvent utilizate sub forma de produse ceramice structurale sunt prezentate în tabelul 1.1.

**B. Ceramica funcțională**, utilizată sub formă de produse compacte, fibre sau acoperiri care valorifică proprietățile electrice sau/și magnetice ale materialelor. Acestea cuprind:

- ceramici cu funcții electrice și magnetice, dielectrici, feroelectrici (piezoelectrici), termoelectrici, semiconductori, conductori ionici, supraconductori de temperaturi ridicate;
- ceramici cu funcții optice: transparente, electronoptice, electromagnetice;
- senzori și catalizatori ceramici.

Principalele proprietăți ale materialelor ceramice cu utilizări funcționale sunt prezentate în tabelul 1.2.

În prezent, ponderea cea mai mare în producția de materiale ceramice avansate o au materialele ceramice funcționale.

Datorită structurii preponderent iono-covalente a legăturilor chimice, materialele ceramice se deosebesc fundamental de materialele metalice.

O comparație între principalele proprietăți ale materialelor ceramice și ceramice este prezentată în tabelul 1.4.

Avantajele utilizării materialelor ceramice în numeroase aplicații speciale de înaltă tehnicitate sunt bine cunoscute și se bazează pe proprietățile de rezistență deosebită a acestora în condiții de temperatură ridicată (tabelul 1.4) și la coroziune (tabelul 1.5).

Tabelul 1.1.

## Proprietățile materialelor ceramice cu utilizări structurale [1,5,6,7]

PROPRIETATE	U.M.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		SiC	
			S	PSZ	SSN	HPSN	SSiC	HPSiC
Structura cristalină (grup spațial) [5,6]		R D <sup>6</sup> 3a	M <sup>o</sup> P2 <sub>1</sub> /C a = 0,5156 b = 0,5191 c = 0,5304 β = 80,80°	$\frac{C+I}{C:F_m:3m}$ a = 0,5124 T:P4 <sub>2</sub> /nmc a = 0,5094 c = 0,5177	H.C. a=0,7600nm c=0,2908nm		6H; 15H;4H a = 0,307 c = 1,508	
Densitate [7]	g·cm <sup>-3</sup>	3,98	5,40	6,00	3,08	3,18	3,10	3,21
Punct de topire [6]	°C	2050	2680	2680				
Rezistența la rupere, la - 25°C	MPa	350	186	1020	650	845	400	930
- 1000°C		340	-	400	470	680	475	820
Modul elastic [7]	GPa	360	160	205	230	310	395	440
Tenacitate [7]	MN·m <sup>-3/2</sup>	4,5	11,0	>10	5,3	7,0	3,0	4,4
Modul Weibull [7]	-	>10	>20	>20	>10	>20	>10	15
Duritate [6]	HKO.1	1930		1200		2600		2500
Coefficient de dilatare liniară (20-1000°C) [7]	x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	8,10	10,90	10,5	3,30	3,28	4,30	4,80
Conductivitate termică [6] 25-100°C	Wm <sup>-1</sup> x K <sup>-1</sup>	38	1,80		110			

Notații: HC – hexagonal compact; M – monoclinic; C – cubic; T – tetragonal; R – romboedric.



Tabelul 1.2.

Proprietățile materialelor ceramice funcționale

PROPRIETATEA	U.M.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	Y-ZrO <sub>2</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	PZT	LiNbO <sub>3</sub>
Structura cristalină		R D <sup>6</sup> 3a	2H a = 0,3114 c = 0,4986	C F m 3 m	(tranziii – tetragonal – rombic)	perovskite	
Densitate [6]	g·cm <sup>-3</sup>	3,98	3,25	5,40		7,98	
Coefficient dilatare termică	x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	8,10	6,00	10,90			
Conductivitate termică	Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	38	36	1,8			
Permitivitate relativă	ε/ε <sub>0</sub>	9,0–9,5	3,3	–	10000	200–5000	30–80
Temperatura Curie	K	–	–	–			
Factor de cuplaj	%	–	–	–		30–80	330
Funcții		Dielectrics	termoelectrics conductori ionici	termoelectrics conductori ionici	– dielectrics semiconduc- tori – feroelectrics – senzori	– feroelectrics – electro- optice – senzori	– feroelec- trics – electro- optice – senzori



## Proprietățile fizice ale ceramicilor și metalelor

Proprietăți	Ceramică tehnică	Metale	Raportul proprietăți ceramică/ proprietăți metale
Ductilitate	Foarte scăzută	Înaltă	(0,001-0,01)/1
Densitate	Scăzută	Înaltă	0,5/1
Rezistență la rupere	Scăzută	Înaltă	(0,01-0,1)/1
Modulul Young	Înalt	Scăzut	(1-3)/1
Duritate	Înaltă	Scăzută	(3-10)/1
Dilatare termică	Scăzută	Înaltă	(0,1-0,3)/1
Conductivitate termică	Scăzută	Înaltă	(0,05-0,2)/1
Rezistență electrică	Înaltă	Scăzută	(10 <sup>5</sup> -10 <sup>10</sup> )/1

## Punctele de topire și temperaturile maxime de lucru pentru o serie de materiale ceramice

Material	Punct de topire sau descompunere [K]	Temperatura maximă de lucru [K]	
		In atmosferă oxidantă	In atmosferă reductoare
alumină	2323	2173	2173
ZrO <sub>2</sub> stabilizat	2823	2473	-
SiC	2873	1923	2593
B <sub>4</sub> C	2723	873	2273
WC	3023	823	2273
B <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	2573	1473	2473
TiB <sub>2</sub>	3523	1073	>2273-

Tabelul 1.5

Rezistența la coroziune față de acizi și baze a câtorva materiale ceramice

Material	Rezistență față de acizi	Rezistență față de baze
MgO, ThO <sub>2</sub> BeO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , SiC, B <sub>4</sub> C, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Cea mai scăzută  ↓ Cea mai ridicată	Cea mai ridicată  ↓ Cea mai scăzută

Tabelul 1.6

Segmentele pieții de materiale ceramice avansate în S.U.A. între 1992 și 2000 [8]

Domeniul	Anul	1992 mil.S	1995 mil.S	2000 mil.S	Medie anuală de creștere %
Ceramica structurală		385	530	1020	13,0
Ceramica funcțională		3370	4318	6490	8,5
Acoperiri ceramice		445	587	940	9,8
TOTAL		4200	5435	8450	9,1

Aceste proprietăți, precum și nevoia de noi materiale care să satisfacă cerințele tot mai ridicate ale industriei moderne, explică creșterea într-un ritm fără precedent a producției și consumului de materiale ceramice avansate. Ele au devenit indispensabile în electronică și în construcția de componente structurale, ca înlocuitoare ale metalelor.

Evoluția pieței de materiale ceramice în S.U.A., țara cu cele mai ridicate cheltuieli de cercetare în domeniu, este prezentată în tabelul 1.3. și figura 1.1.[8].

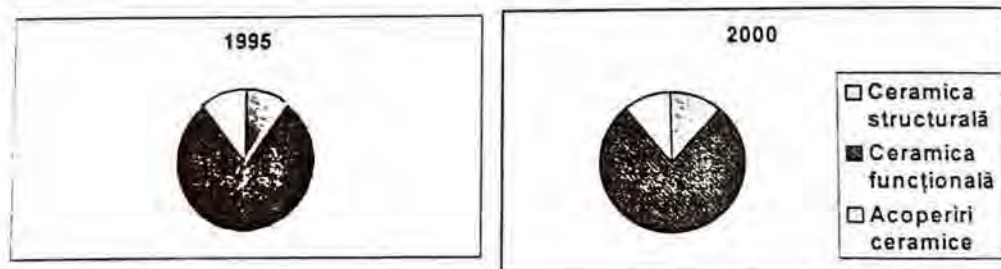


Fig.1.1. Evoluția pieței americane de ceramică tehnică.

## 1.2. PROCEDEE DE SINTEZĂ A MATERIALELOR CERAMICE

Obținerea materialelor ceramice cuprinde în mod obișnuit trei operații principale:



- obținerea pulberilor inițiale;
- formarea (fasonarea) pulberilor cu obținerea unor produse semifabricate crude;
- sinterizarea produselor crude conducând la obținerea produselor finite.

Studiul teoretic al proceselor de formare și sinterizare a pulberilor ceramice a demonstrat că toate acestea sunt rezultatul acțiunii unor forțe de natură capilară, având energii de activare mult mai mici decât forțele motrice de natură electrică ce determină solidificarea sau deformarea metalelor.

Unul din cei mai mari ceramiști moderni, prof. W.D.Kingery, afirmă în consecință că esența științei ceramicii poate fi considerată în cele trei ecuații de bază care descriu fenomenele capilare [9];

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.2)$$

unde:  $\Delta p$  este diferența de presiune necesară pentru a echilibra creșterea ariei suprafeței sistemului;

$\gamma$  - tensiunea superficială;

$r_1, r_2$  - razele principale de curbura.

Această ecuație arată că orice suprafață tinde să se modifice spre centrul său de curbura.

Cea de a doua ecuație prevede modificarea presiunii de vapori în sistemele capilare:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{M\gamma}{\rho kT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.3)$$

unde:  $p$  este presiunea de vapori a lichidului deasupra suprafețelor curbate;

$p_0$  - presiunea de vapori deasupra suprafeței plate;

$R$  - constanta gazelor ideale ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ );

$k$  - constanta lui Boltzmann;

$\rho$  - densitatea lichidului;

$V$  - volumul molar al lichidului;

$M$  - masa moleculară a lichidului;

Ultima ecuație

$$\Gamma_2(1) \equiv - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C_2} \quad (1.4)$$

unde:  $\Gamma_2(1)$  este excesul concentrației superficiale a componentului 2 din faza lichidă pe suprafața solidului (1);

$C_2$  - concentrația componentului 2 în volumul fazei lichide

descrie adsorbția superficială a unor componente din faza lichidă pe suprafața solidului.

Importanța celor trei ecuații în studiul proceselor tehnologiei ceramice poate fi ușor sesizată. Astfel, în operația de formare, presiunea de compactare a pastelor ceramice depinde de conținutul de apă care determină presiunea capilară ce menține particulele legate (1.2) și poate fi redusă prin adaosul de substanțe tensioactive (de ex. alcool polivinilic), conform relațiilor (1.3) și (1.4).

În cursul proceselor de uscare a compactelor crude, lichidul capilar dintre particule este sursa de presiune care induce contracția și dacă procesul nu este astfel condus încât  $\Delta p$  să fie minim, pot apare fisuri și goluri în produsul finit. Dimpotrivă, în cursul proceselor de sinterizare,  $\Delta p$  trebuie să fie maxim astfel încât peliculele de fază lichidă formate între particule să conducă la umplerea cât mai completă a porilor închiși și deschiși.

Ceea ce a fost însă mai greu de observat a fost că din aceste trei ecuații rezultă rolul covârșitor al operației de obținere a pulberilor, deoarece forțele capilare depind în principal de razele de curbură și tensiunea superficială a sistemului, deci în ultimă analiză de dimensiunile și caracteristicile superficiale ale pulberilor inițiale.

Ignorarea sau minimalizarea acestor parametri explică eșecul inițial al ceramiștilor în obținerea de materiale ceramice cu proprietăți speciale și mai ales cu fragilitate redusă, pornind de la materii prime (pulberi) naturale sau sintetice utilizate de ceramica tradițională.

Dacă se ține seama că un material ceramic avansat este aproape întotdeauna un material policomponent, rezultă că etapa determinantă a tehnologiei ceramice o reprezintă *sinteza pulberilor inițiale*, care trebuie să asigure cu o cât mai mare reproductibilitate:

- compoziție chimică riguros exactă;
- dimensiuni de particule cât mai mici și uniforme ( $\Delta p$  fiind invers proporțional cu dimensiunea  $r$ )
- energie superficială controlată

### 1.2.1. PROCEDEUL CERAMIC TRADIȚIONAL DE SINTEZĂ A PULBERILOR CERAMICE

Primul procedeu elaborat în scopul obținerii unor mase ceramice complexe constă în principiu din reacția în fază solidă a oxizilor componenți (sau după caz carbonați, azotați, acetati etc.) la temperaturi suficient de ridicate pentru a asigura formarea fazei solide (compusului) noi la o viteză convenabilă din punct de vedere tehnologic. Alegerea proporției oxizilor dozați inițial și a temperaturii de reacție presupune cunoașterea diagramelor de echilibru binare sau ternare ale sistemului respectiv. Pentru a asigura un contact cât mai avansat între componenți, aceștia sunt omogenizați prin măcinare umedă sau uscată și uneori chiar presați.

Amestecul de oxizi astfel pregătit este introdus într-un cuptor și încălzit la temperatura de reacție. Produsul obținut este din nou măcinat pentru a obține pulberea ceramică utilizată în continuare în procesul de fasonare și sinterizare.

Este evident că procedeu tradițional are marele avantaj că permite dozarea simplă și exactă a componenților, deci permite obținerea unor compoziții chimice riguros exacte. Aceasta explică și generalizarea sa rapidă în practica industrială.

Nevoia îmbunătățirii proprietăților materialelor ceramice și cercetările aprofundate efectuate pe materialele obținute prin procedeu tradițional de sinteză au evidențiat însă serioase neajunsuri și dezavantaje.



Principalul dezavantaj este legat de distanțele mari de difuzie ale reactanților în fază solidă care au ca efecte:

a. *Apariția neomogenităților chimico-structurale*, îndeosebi pentru sistemele cu mai mult de trei componenți oxidici, fiind dificil de realizat o omogenizare avansată [10].

b. *Temperaturi ridicate de reacție* conducând la pulberi cu granulație mare și neuniformă și la suprafețe cu proprietăți superficiale variabile. În plus, temperaturile ridicate utilizate în sinteză conduc și la o serie de dezavantaje tehnologice majore: consum ridicat de energie, posibilitatea apariției de pierderi ale unor componenți cu presiune de vapori ridicată.

c. În timpul operațiilor succesive de omogenizare – măcinare pot apare *impurificări cu materialele din care sunt confecționate morile și corpurile de măcinare*. De asemenea, *operația de măcinare poate induce transformări de fază nedorite* ca rezultat al energiei mecanice mari eliberate prin impactul cu granulele de pulbere. De exemplu, cristalitele de  $ZrO_2$  tetragonal care conferă produsului finit o rezistență mecanică ridicată, se pot transforma parțial în timpul măcinării în  $ZrO_2$  monoclinic, reducând proprietățile produsului finit.

d. De asemenea, din punct de vedere al costului, materiile prime utilizate, oxizi de puritate ridicată, obținute printr-o serie de operații anterioare, costisitoare, au ca rezultat creșterea nejustificată a costului produsului finit.

## 1.2.2. CERAMICA NANOCRISTALINĂ

Înțelegerea corelațiilor dintre caracteristicile pulberilor ceramice inițiale și proprietățile produselor sinterizate, definite prin cele trei ecuații fundamentale (1.2 – 1.4) și numeroasele încercări efectuate pentru a obține produse cu proprietăți prestabilite au condus începând cu anii '90 la dezvoltarea materialelor ceramice nanocristaline (nanostructurale, nanofazice).

Aceste materiale asociază proprietăților specifice materialelor ceramice o serie de proprietăți legate de principala caracteristică a nanomaterialelor: dimensiunile foarte mici, nanometrice, ale microstructurii.

Aceasta înseamnă că interfețele, limitele intercristaline, suprafețele, dizlocațiile, heterogenitățile compoziționale, sunt definite prin dimensiuni nanometrice care influențează numeroase proprietăți ale materialului [13].

O trăsătură comună importantă a nanomaterialelor este valoarea mare a suprafeței interfețelor (suprafețe libere, limitele de grăunți și interfazice) și deci a energiei interfazice. Un material devine nanostructural când raportul dintre aria suprafeței interfazice și volum devine foarte mare, respectiv când raportul între numărul atomilor de pe suprafață și din volum este suficient pentru a modifica o proprietate a materialului:

$$v = \frac{n_f}{n} = \frac{V_f}{V} \quad (1.5)$$

unde:  $n_f, n$  este numărul de atomi pe interfață, respectiv în volum;

$V_f, V$  – volumul interfeței dintr-un volum  $V$  de material.

Pentru o pulbere de particule sferice de dimensiuni nanometrice relația (1.5.) devine:

$$v = \frac{4\pi \frac{d_g^2}{4} \cdot \delta}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_g}{2}\right)^3} = \frac{6\delta}{d_g} \quad (1.6)$$

iar pentru un policristal format din cuburi cu împachetare perfectă:

$$v = \frac{3\delta}{d_g} \quad (1.7)$$

unde:  $d_g$  este diametrul mediu al granulelor;

$\delta$  – grosimea interfeței.

Notând cu  $\rho_A$  raportul dintre aria interfeței și volum, relațiile (1.6) și (1.7)

devin:

$$v = \delta \cdot \rho_A \quad (1.8)$$

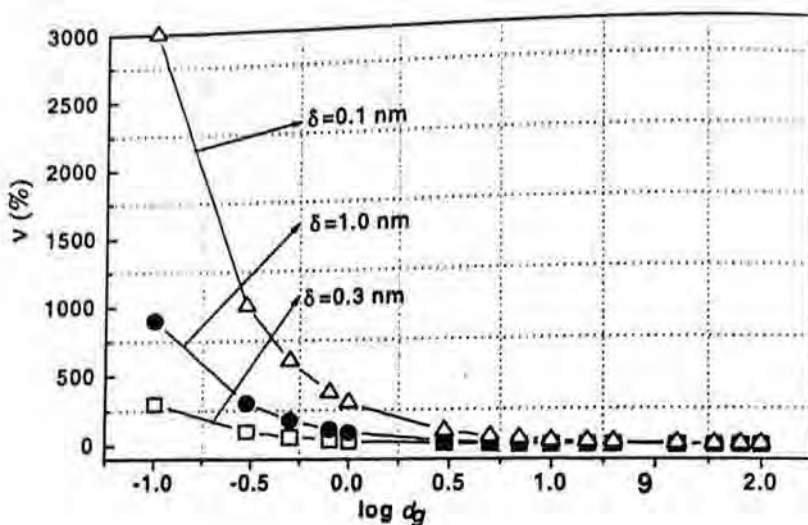


Fig.1.2. Frația volumului interfacial într-un policristal cu structură cubică nanocrystalină ideală ( $d_g$  variază între 0,1 și 100 nm)

În figura 1.2 se prezintă variația factorului  $v$  (în %) funcție de  $d_g$  și  $\delta$ , calculat pentru un policristal cu împachetare cubică perfectă (pentru pulberi sferice se va înmulții cu 2).

O primă încercare de clasificare a nanomaterialelor a fost făcută în [13], funcție de structură și orientarea în spațiu (tabelul 1.4 și figura 1.3). Această clasificare face distincție între nanomaterialele elementare (de ex. nanocrystaline sau nanofaze amorse) și complexe, nanostructurate (policristaline, compozite,



materiale conținând o densitate ridicată de dislocații, precipitate sau gradiente compoziționale la scară mică).

Funcție de dimensionalitatea exterioară și cea interioară a componentelor nanofazice complexe, materialele pot fi notate ca 2D [0D] nano, 2D [1D] nano, 3D [1D, 2D] nano. Nanomaterialele tridimensionale (3D) pot exista numai ca nanomateriale complexe formate din componente elementare sau complexe 0D, 1D sau 2D. Această distincție este importantă în studiul corelațiilor dintre structura și proprietățile nanomaterialelor.

Clasificarea nanomaterialelor [13]

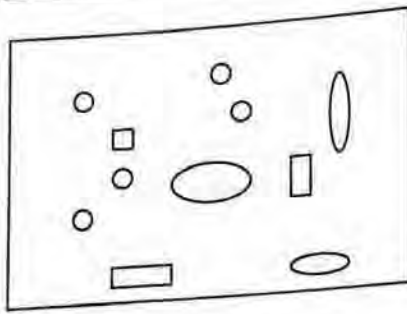
Tabelul 1.7

0 D – nano	1 D – nano	2 D – nano	3 D – nano
Nanomateriale elementare			
<ul style="list-style-type: none"> <li>- agregate sau clusteri izolați (liberi)</li> <li>- monocristale nanometrice izolate (libere)</li> <li>- nanofaze izolate (amorf sau cristaline cu structură nanoomogenă)</li> <li>- granule de pulberi monocristaline nanometrice</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nanocristale sau nanofaze (omogene) izolate elongate</li> <li>- fibre (whiskers) monocristaline izolate (cu diametru nanometric)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- cristale plate izolate nanometrice</li> <li>- filme subțiri monocristaline (considerate independente de substrat)</li> </ul>	-
Nanomateriale complexe			
0 D [0D] – nano	1 D [0D] nano 1 D [1D] nano	2 D [0D] nano 2 D [1D] nano 2 D [2D] nano	3 D [0D] nano 3 D [1D] nano 3 D [2D] nano
- nanofaze nanostructurate	- nanomateriale nanostructurate elongate (1D): fibre subțiri policristaline, dislocații (independente de volum)	- nanofaze nanostructurate plate, filme subțiri policristaline - suprafețe și interfețe	- materiale nanostructurate policristaline conținând în volum anormale elementare 0D, 1D sau 2D

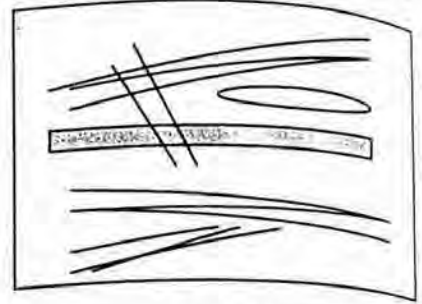
### 1.2.2.1. Elaborarea nanoceramicii 0D

Ceramicele nanofazice (0D) pot fi sintetizate ca nanomateriale elementare (pulberi nanocristaline sau amorf) sau complexe 0D [0D] sub formă de faze policristaline cu dimensiuni nanometrice.

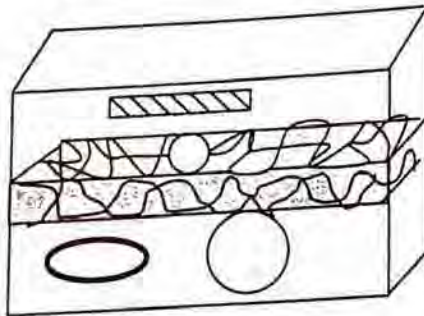
Procedeele utilizate pot fi chimice, fizice, mecanice sau combinate (mecano-chimice, procese fizice reactive).



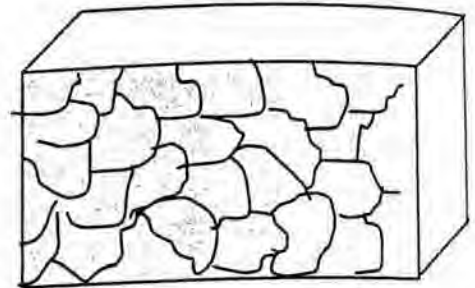
a. 0D-nano  
(pulberi nanocristaline)



b. 1D-nano  
(fibre nanocristaline, whiskers)



c. 2D-nano  
(filme subțiri, dislocații)



d. 3D[0D]-nano  
(materiale nanostructurate sinterizate)

Fig.1.3. Clasificarea nanomaterialelor[13]

#### 1.2.2.1.1. Procese fizice de sinteză

Vaporizarea termică urmată de condensarea pe pereți reci a vaporilor din soluții suprasaturate de vapori permite obținerea de nanocristale de puritate avansată cu grad ridicat de ordonare. Ca surse termice pot fi utilizate, funcție de temperatura necesară, cuptoare clasice, cuptoare de înaltă frecvență, cuptoare cu arc sau cuptoare solare. Atmosfera de lucru poate fi oxidantă, reducătoare sau neutră.

Alte metode fizice menționate sunt ionizarea în plasmă de gaz, „magnetron sputtering” și eroziunea prin scânteiere.

#### 1.2.2.1.2. Procese chimice de sinteză

Aceste procese constau în reacții de sinteză din soluții apoase de electroliti sau din soluții organice.

a. Soluțiile de electroliti sunt precursorii cei mai accesibili care stau la baza sintezei compușilor oxidici, prin diverse procedee de precipitare a amestecurilor omogene de hidroxizi, sulfatați bazici, oxalați, citrați, acetati etc. În unele cazuri, în anumite condiții de concentrație și pH pot precipita săruri duble, cu stoechiometrie precisă (de ex. oxalați sau citrați dublii de bariu și titan).



Prin calcinarea acestor precursori solizi cu structură amorfă nanofazică, se obțin pulberi nanocristaline de compoziție chimică omogenă, a căror dimensiuni de granule și omogenitate dispersională depind în principal de concentrația și pH-ul soluției inițiale precum și de natura agenților de hidroliză.

Prezența apei ca solvent, favorizând formarea legăturilor superficiale prin punți de hidrogen între particule, conduce la obținerea de pulberi aglomerate, cu forme și dimensiuni neomogene, care sinterizează preferențial, producând microrstructuri poroase, neomogene dispersional, greu sinterizabile la densitate maximă (teoretică).

Pentru a reduce gradul de asociere a pulberilor, obținând pulberi nanoceramice, sunt menționate diverse procedee printre care:

- îndepărtarea apei din precursorul solid amorf nanofazic prin spălare cu solvenți organici (alcooli, acetonă, toluen);
- uscarea crioscopică;
- controlul proprietăților superficiale ale particulelor din suspensie apoasă prin ajustarea pH-ului (acidității) și al tensiunii superficiale cu formarea de suspensii coloidale stabilizate electrolitic și / sau steric, din care prin destabilizare termică sau în prezența unor catalizatori se obțin geluri amorf slab asociate (proces sol - gel coloidale). Prin calcinarea acestora se obțin pulberi nanocristaline ușor sinterizabile.
- tratamentul hidrotermal al soluțiilor de precursori sau al precursorilor amorf nanostructurali, la temperaturi de 100 - 300°C și presiuni de 5 - 50 atm., conducând la obținerea directă, fără calcinare, a unor pulberi oxidice cu dimensiuni de cristalit nanometrice uniforme, cu reactivitate mare, ușor sinterizabile.

b. Prin hidroliza controlată a unor soluții organice de precursori organo-metalici, în mod uzual alcoizi, se pot obține suspensii coloidale omogene din care prin gelifiere în condiții de concentrații și pH controlat se obțin pulberi mono-disperse nanocristaline. Acest procedeu, cel mai frecvent citat în literatură, este numit procedeul sol - gel.

În alte procedee un solvent organic nepolar (toluen, alcooli superiori) sunt utilizați ca mediu de reacție pentru hidroliza controlată a unor soluții de electroliți, în scopul controlului formei și granulației pulberilor ceramice.

#### 1.2.2.1.3. *Procese mecanice de sinteză*

Diverse procedee de măcinare în mori cu energie înaltă (vibratoare, atritoare, planetare) sunt frecvent utilizate în obținerea de pulberi metalice aliate („aliere mecanică”) sau ceramice. Pulberile inițiale (cu diametrul sub 50 μm) sunt supuse ciocnirii cu bile dure (WC, ceramice) până la obținerea de granulații nanometrice.

#### 1.2.2.1.4. *Procedee mixte*

Unele procedee utilizează procese fizice și chimice sau chimico-mecanice de sinteză. Dintre aceste procedee se pot menționa:

- sinteza pulberilor nanoceramice din diverse sisteme (ex. Si/C/N, Pb/Ti/Zr/O etc.) prin piroliza compușilor organo-metalici;
- sinteza reactivă din fază de vapori în plasmă (sinteza plasmă-chimică) sau în flacără.

### 1.2.2.2. Elaborarea nanoceramicii 1D și 2D

Nanoceramici 1D (fibre și whiskers) pot fi obținute prin procedee chimice din soluții sau fizice din vapori, prin controlul creșterii cristalelor.

Nanoceramicile 2D sub formă de filme subțiri pot fi de asemenea obținute prin procedee fizice (creșterea epitaxială a nanocristalelor) sau chimice (prepararea de filme amorfă prin procedee sol – gel care pot fi cristalizate în condiții controlate).

### 1.2.2.3. Elaborarea nanoceramicii 3D

Principala metodă de elaborare a nanoceramicii 3D constă în sinterizarea nanofazelor (nanopulberilor).

Punctele cheie în obținerea de produse sinterizate nanocristaline cu proprietăți avansate sunt:

- menținerea dimensiunilor granulelor cât mai mici posibile;
- obținerea densității maxime.

În materialele pure, aceste criterii sunt antagoniste, de aceea, pentru a limita tendința de creștere a cristalelor în timpul sinterizării, se utilizează procedee de sinterizare sub presiune (izostatică, presare la cald, forjarea – sinterizarea).

Filme groase sau membrane 3D - nano pot fi de asemenea obținute prin procedee de turnare de benzi subțiri („doctor Blade”), depunere electroforetică, depunere din fază gazoasă.

Schema de principiu a unora din cele mai frecvente procedee de obținere a nanoceramicii sunt prezentate în figura 1.4.

O măsură obiectivă și exactă a avantajelor procedeelelor de sinteză chimică poate fi considerată valoarea energiilor de activare ale reacțiilor de sinteză.

Considerând că procesul de sinteză are loc la interfața oxizilor componenți și că într-o anumită etapă difuzia prin stratul de produs nou format devine etapa limitativă de viteză, în [11] s-au calculat energiile de activare la formarea  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$  prin calcinarea amestecului mecanic comparativ cu amestecul coprecipitat. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 1.8.

Tabelul 1.5

Energia de activare la formarea  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$  [11]

Procedeeul	$E_a$
	[Kcal·mol <sup>-1</sup> ]
amestec mecanic	60,8 – 61,7
coprecipitat	45,0 – 46,8



În cazul în care același compus se poate obține din diverși precursori, calcularea pentru fiecare caz în parte a datelor cinetice poate indica modul cel mai avantajos de obținere.

### 1.2.3. CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A NANOCERAMICII. PROPRIETĂȚI ȘI APLICAȚII

Caracterizarea microstructurală a materialelor nanoceramice se poate realiza prin mijloace de investigare moderne: microscopie electronică de transmisie (TEM) în varianta clasică și analitică sau de înaltă rezoluție (HREM), spectroscopia de raze X a fotoelectronilor (XPS), spectroscopia de pierdere de electroni (PEELS). Pentru a obține informații la nivel atomic sunt utilizate microscopia atomică de forță (AFM), microscopia magnetică de forță (MFM), difracția de raze X și/sau a neutronilor (EXAFS).

Toate aceste metode furnizează informații privind distribuția dimensiunilor cristalitelor, fazele cristaline, variația compozițională, defectele de structură (îndeosebi superficiale și la limita intergranulară).

Nanostructura nanomaterialelor depinde de modul de elaborare. De exemplu nanomaterialele 0D obținute prin procedee de vaporizare - condensare se prezintă sub forma de cristale de formă regulată, în timp ce procedeele chimice conduc la cristale cu structuri superficiale complexe [13].

Procedeele mecanice (măcinare) conduc la nanostructuri cu concentrații ridicate de defecte structurale și faze metastabile.

Ca urmare a acestor caracteristici ale nanostructurii, sunt de așteptat efecte importante asociate cu creșterea capilarității interfaciale. Descreșterea dimensiunilor granulelor conduce la creșterea presiunii interne (ecuațiile 1.2 și 1.3), putând induce eforturi interne și modificări de fază.

Concentrația ridicată a defectelor de rețea influențează de asemenea unele mărimi termodinamice cum ar fi căldura specifică, temperatura de topire, constanta de elasticitate. S-a demonstrat [13] că în timpul tratamentului termic al nanomaterialelor se eliberează o cantitate de căldură înmagazinată în operația de preparare, sub formă de energie internă la interfață.

Materialele ceramice nanocristaline prezintă de asemenea o serie de proprietăți deosebite, care le conferă statutul de materiale avansate. Dintre acestea sunt de remarcate:

#### 1.2.3.1. Proprietăți electronice, magnetice și optice

Odată cu scăderea dimensiunilor particulelor de materiale cu proprietăți magnetice s-au evidențiat puternice modificări ale forței coercitive, forței remanente și relaxării magnetice. Corelația între nanostructură (îndeosebi la nivelul suprafețelor) și proprietățile magnetice nu sunt încă bine stabilite.

Fibrele magnetice subțiri cu structură nanocristalină prezintă proprietăți magnetotransportoare foarte mari, cu potențial în domeniul stocării magnetice a informației.



Materialele nanogranulare și nanocompozite cu proprietăți optice permit absorbția selectivă a radiațiilor luminoase și prezintă un potențial ridicat în dezvoltarea unor noi tehnici de conversie a energiei solare, în tratamentul geamurilor pentru construcții, în echipamentele aerospațiale.

În cazul conductorilor ionici ceramici reducerea volumului de difuzie și fenomenele de scurtcircuit interfacial observate în cazul nanostructurilor conduc la creșterea conductivității ionice și prin difuzie la temperaturi joase.

### 1.2.3.2. Reactivitatea chimică

Proprietățile catalitice ale nanoceramicii sunt studiate intens în ultimii ani. Posibilitatea modificării energiei de legătură și a structurii benzilor de conducție cu scăderea dimensiunilor nanofazelor la clusteri de câțiva atomi a deschis un câmp vast de studiu în fizica corpului solid și al cercetărilor interdisciplinare.

### 1.2.3.3. Proprietăți mecanice

În cazul nanoceramicii s-au observat rezistențe la tracțiuni îmbunătățite, această comportare fiind explicată prin dificultatea de a genera și deplasa dislocațiile. De asemenea duritatea este superioară, Hall și Petch propunând o creștere a durității cu  $d_g^{-1/2}$ . În cazul nanoceramicilor 3D, la temperaturi  $T > T_{top} / 2$  ( $T_{top}$  = temperatura de topire), viteza de deformare observată este proporțională  $d_g^{-2}$  când deformarea este controlată de difuzia în volum (relația Nabarro-Herring) sau  $d_g^{-3}$  când deformarea este controlată de difuzia la limita intergranulară (relația Coble). Ca urmare, aceste materiale se comportă ca materiale plastice la temperaturi joase, iar în cazuri favorabile, ele devin superplastice.

Dimensiunile nanometrice, forma echiaxială a granulelor cristaline și puritatea avansată (lipsa fazelor sticloase intergranulare) sunt principalele condiții pe care trebuie să le îndeplinească ceramica superplastică.

Viteza de deformare superplastică a fost calculată pe baza relației

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A\sigma^n d^{-p} D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1.9)$$

unde:  $\sigma$  este efortul aplicat;

$d$  – dimensiunea granulelor la momentul  $t$ ;

$D_0$  – dimensiunea inițială a granulelor;

$T$  – temperatura absolută;

$Q$  – energia de activare a deformării superplastice;

$n$  – exponentul efortului ( $n = 2$ );

$p$  – exponentul dimensiunilor granulelor ( $p = 2-3$ ).

Descoperirea acestei proprietăți este pe cale să revoluționeze tehnologia materialelor, făcând posibilă obținerea de produse ceramice cu forme și dimensiuni exacte prin procedee de deformare la cald, similare tehnologiilor metalurgice (tabelul 1.6).

Materiale ceramice superplastice

Tabelul 1.6

Materialul	$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$T$ [K]	Mod de deformare	Viteza de deformare [ $\text{s}^{-1}$ ]	Deformare maximă [%]
$\text{Al}_2\text{O}_3(0,25\% \text{MgO})$	1,0	1693	Compresiune	$10^{-4}$	$\geq 45$
$\alpha - \text{SiC}$	1,5-2,8	2173	Compresiune	$10^{-4}$	$\geq 40$
$\text{Al}_2\text{O}_3(50 \text{ ppm } \text{Y}_2\text{O}_3)$	0,7	1823	Întindere	$10^{-4}$	65
$\text{Al}_2\text{O}_3(20\% \text{ZrO}_2)$	$< 0,9$	1723	Întindere	$10^{-4}$	120
3 YTZP (20% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	0,5	1923	Întindere	$- 10^{-3}$	500
3 YTZP	0,3	1823	Întindere	$10^{-4}$	800
3 YTZP	0,5	1723	Întindere	$10^{-5}$	355
4 YTZP	0,5	1723	Întindere	$10^{-4}$	160
2 YTZP	0,55	1723	Întindere	$10^{-4}$	200
$\text{TiO}_2$	0,8	950	Întindere	$10^{-5}$	40
Hidroxiapatita	0,04	950	Întindere	$10^{-3}$	- 100
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	0,7	1323	Întindere	$10^{-4}$	- 153

### 1.3. CONCLUZII

Datorită spectrului extraordinar de larg al proprietăților specifice nano-materialelor ceramice, acestea prezintă potențial de utilizare în numeroase domenii ca materiale avansate.

Există încă numeroase corelații de stabilit între proprietăți și nanostructura lor.

Studiul acestora a devenit un domeniu interdisciplinar important care va conduce în viitorul apropiat la dezvoltarea unor noi tehnici de vârf.



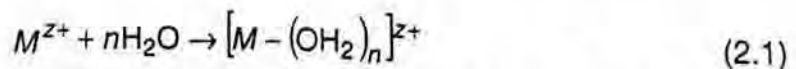
# 2

## SINTEZA HIDROLITICĂ A PULBERILOR CERAMICE ULTRADISPERSE

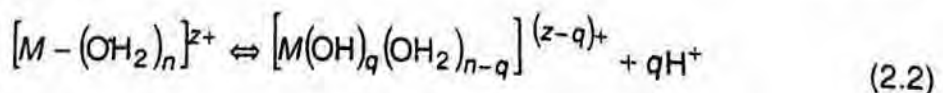
### 2.1. SINTEZA PRIN HIDROLIZĂ CONVENȚIONALĂ (PRECIPITARE, COPRECIPITARE)

#### 2.1.1. MECANISMUL HIDROLIZEI IONILOR METALICI

În soluții apoase de electroliți, ca rezultat al proprietăților de solvent excepționale ale apei (moment dipolar  $M_{H_2O}^d = 1,87 \cdot 10^{-18}$  s.i., constantă dielectrică ridicată,  $\epsilon_{H_2O}^{25^\circ} = 78,30$ ; formarea de legături de hidrogen, (distanța H – O = 1,76Å), cationii metalici  $M^{z+}$  sunt puternic hidratați de moleculele dipolare de apă, formând specii hidratate [12–14]:



În legăturile M – OH formate are loc un transfer de electroni de la orbitalii moleculari  $3a_1$  ai apei spre orbitalii neocupați ai cationului central  $M^{z+}$ . Ca urmare a acestui transfer „ $\sigma$ ” legăturile O – H pot fi rupte și are loc ionizarea moleculelor de apă conform echilibrului:



Acest mecanism prin atac nucleofil este specific speciilor cationice.

Cationii hidratați se comportă ca acizi, iar moleculele de apă coordonate se comportă ca un acid mai tare decât moleculele solvent și pH-ul soluției scade [15].

Gradul de hidroliză  $q$  care determină compoziția speciei hidratate poate fi estimat dacă se ține seama de ipoteza lui Sanderson „într-un compus atomii



participanți își egalează electronegativitatea" și de legea conservării sarcinii, respectiv rezolvând sistemul de ecuații:

$$\chi_i = \chi_i^0 + 1,36\delta_i \sqrt{\chi_i^0} \quad (2.3)$$

$$z = \sum \rho_i \delta_i \quad (2.4)$$

unde:  $\chi_i^0$  este electronegativitatea atomului neutru;  
 $\chi_i$  – electronegativitatea atomului în compus;  
 $\delta_i$  – sarcina parțială a atomului în compus;  
 $\rho_i$  – coeficientul stoichiometric al atomului „i” în compus;  
 $z$  – sarcina totală a unei molecule.

$$\chi = \frac{\sum_i \rho_i \sqrt{\chi_i^0 + 1,36Z}}{\sum_i \rho_i / \sqrt{\chi_i^0}} \quad (2.5)$$

$$\delta_i = \frac{\chi - \chi_i^0}{1,36 \sqrt{\chi_i^0}} \quad (2.6)$$

Conform modelului propus de Livage și Henry [15] reacția (2.2.) decurge în sensul hidrolizei doar atâta timp cât sarcina parțială  $\delta_{OH^-} > 0$ , deoarece în caz contrar sarcina negativă ar atrage protonii  $H^+$  și reacția nu mai poate avea loc. La echilibru,  $\delta_{OH^-} = 0$ , speciile  $[M(OH)_q(OH_2)_{n-q}]^{(z-q)+}$  devin stabile și electronegativitatea medie va avea valoarea:  $\chi = \chi_{OH} = 2,71$ .

Ținând cont de conservarea sarcinii

$$z - q = \delta_M + q\delta_{OH} + (n - q)\delta_{OH_2}$$

rezultă gradul de hidroliză:

$$q = 1,45z - 0,45n - \frac{1,07(2,71 - \chi_M^0)}{\sqrt{\chi_M^0}} \quad (2.7)$$

unde:  $\chi_M^0$  este electronegativitatea metalului în scara Allred-Rochow.

Se observă că gradul de hidroliză depinde în principal de starea de oxidare  $Z$  a cationului metalic, numărul de coordinare  $n$  al cationului central și electronegativitatea sa  $\chi_M^0$ .

Valorile calculate pentru gradul de hidroliză  $q$  și structura unor specii cationice formate este prezentată în tabelul 2.1.

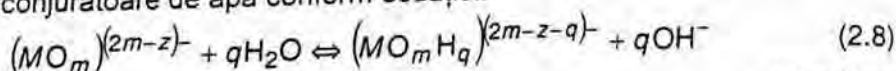
Pentru unele metale, speciile ionice formate în soluții apoase sunt prezentate în diagramele Pourbaix (sarcină, pH), evidențiind intervalele de pH în care  $H_2O$ ,  $OH^-$  sau  $O^{2-}$  sunt liganzii cationului metalic central  $M^{z+}$ .

Tabelul 2.1

Structura unor specii cationice hidratate, calculată conform [15]

Ionul $Z$	Raza ionică Å	Electro- negativitate $\chi_{(m)}^0$	Număr de coordinare $n$	Grad de hidroliză $q$	Structura speciilor hidrolizate
$Mg^{2+}$	0,74	1,23	6	1,2	$[Mg(OH)(OH_2)_5]^{+}$
$Ca^{2+}$	1,04	1,04	6	1,5	$[Ca(OH)(OH_2)_5]^{+}$
$Ba^{2+}$	1,17	0,90	6	1,8	$[Ba(OH)_2(OH_2)_4]$
$Pb^{2+}$	1,26	1,55	6	0,8	$[Pb(OH)_2(OH_2)_4]$
$Al^{3+}$	0,57	1,47	6	2,8	$[Al(OH)_3(OH_2)_3]$
$Fe^{3+}$	0,68	1,64	6	2,5	$[Fe(OH)_2(OH_2)_4]^{+}$
$La^{3+}$	1,22	1,08	6	3,3	$[La(OH)_3(OH_2)_3]$
$Y^{3+}$	0,93	1,33	6	2,9	$[Y(OH)_3(OH_2)_3]$
$Ti^{4+}$	0,68	1,32	6	1,8	$[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$
$Zr^{4+}$	0,88	1,22	8	0,8	$[Zr(OH)(OH_2)_7]^{3+}$

Unii cationi (îndeosebi cu  $Z \geq 4$ ) pot forma în soluții specii anionice neprotonate  $(MO_m)^{(2m-z)-}$  care hidrolizează prin atac nucleofil prin atragerea protonilor din moleculele înconjurătoare de apă conform ecuației:



Tabelul 2.2

Structura calculată a unor specii anionice

Ionul	$m$	Electro- negativitatea $\chi_{(m)}^0$	Sarcina $Z$	$q$ calc.	Structura speciilor anionice
$Pb^{2+}$	6	1,55	2	3	$[Pb(OH_2)_3(OH)_3]^{-}$
$Al^{3+}$	4	1,47	3	3,2	$[Al(OH_2)_2(OH)_4]^{-}$
$Si^{4+}$	5	1,22	4	3,8	$[Zr(OH_2)(OH)_5]^{-}$
$Ti^{4+}$	6	1,32	4	5,2	$[Ti(OH_2)(OH)_5]^{-}$
$Zr^{4+}$	4	1,70	4	2,0	$[SiO_2(OH)_2]^{2-}$
$V^{5+}$	4	1,50	5	1,1	$VO_3(OH)]^{3-}$
$Mo^{6+}$	4	1,30	6	2,1	$Mo_7O_{23}(OH)]^{5-}$

Protonarea are loc atât timp cât sarcina parțială  $\delta_{(H^+)} \leq 0$  (în caz contrar ar atrage grupările  $OH^-$  și reacția se oprește).

Tinând cont de legea conservării sarcinii

$$q = 2m - z + m\delta_{(0)} + \delta_{(m)}$$

$$\chi = \chi_{(H)}^0 = 2,1$$

rezultă gradul de protonare:

$$q \cong 1,45m - z + \frac{0,74(2,1 - \chi_{(m)}^0)}{\sqrt{\chi_{(m)}^0}} \quad (2.9)$$

Rezultatele calculelor, conform [15] sunt prezentate în tabelul 2.2.

## 2.1.2. ECHILIBRUL REACȚIILOR DE HIDROLIZĂ ÎN SOLUȚII DILUATE

Pentru reacția generală de hidroliză (2.2) constanta de echilibru corespunzătoare este:

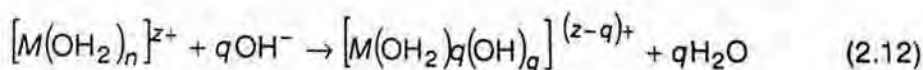
$$K_{h,q} = \frac{[H^+]^q [M(OH_2)_q(OH)_q^{(z-q)+}]}{[M(OH_2)_n]} \cdot \frac{\gamma_{M(OH)_q} \gamma_{H^+}^q}{\gamma_{M(OH_2)_n}} \quad (2.10)$$

unde în paranteze drepte s-au notat concentrațiile molare sau molale iar prin  $\gamma$  coeficienții de activitate.

Deoarece coeficienții de activitate nu se cunosc iar determinarea lor experimentală este posibilă numai în câteva sisteme simple, la concentrații mici și forțe ionice reduse, se consideră de obicei valoarea constantei de hidroliză la forța ionică  $\mu \rightarrow 0$ , când coeficienții de activitate  $\gamma \rightarrow 1$ :

$$K_{h,q}^G = \frac{[H^+]^q [M(OH_2)_q(OH)_q^{(z-q)+}]}{[M(OH_2)_n]} \quad (2.11)$$

Calculul constantei de echilibru se poate face pornind de la constantele de formare ( $\beta_q$ ), respectiv constantele de echilibru ale reacțiilor de formare [16].



$$\beta_q = \frac{[M(OH_2)_q(OH)_q^{(z-q)+}]}{[M(OH_2)_n] [OH^-]^q} \quad (2.13)$$

sau simplificat

$$\beta_q = \frac{[M(OH)_q^{(z-p)+}]}{M^n [OH^-]^q} \quad (2.14)$$

Inversul constantei de formare se numește constanta de bazicitate

$$K_b = 1/\beta_q \quad (2.15)$$

Se observă că:



$$K_{h,q}^G = \beta_q \cdot K_w \quad (2.16)$$

unde:  $K_w$  este produsul ionic al apei.

Funcție de pH-ul soluției, procesul de hidroliză are loc în trepte și ca urmare, la un anumit pH, în soluții pot coexista două sau mai multe specii hidrolizate (fig.2.1).

Ținând seamă că reacțiile de hidroliză ale cationilor metalici sunt reacții de protoliză, asemănător ionizării în trepte a acizilor trebuie să existe relația:

$$K_{1h} > K_{2h} > K_{3h} > \dots > K_{nh} \quad (2.17)$$

De asemenea s-a arătat că [16], exceptând cazurile în care se formează polimeri hidrolitici sau se modifică net geometria complexului prin combinarea grupării hidroxilice următoare, între constantele succesive de formare a speciilor hidrolizate există relația statistică:

$$\frac{\beta_i}{\beta_{i+1}} = \frac{i+1}{i} \frac{(n-i)+1}{n-i} \quad (2.18)$$

unde:  $n$  este cifra maximă de coordinație.

În acest caz, gradul mediu de hidroliză (funcția de formare Bijerrum) este:

$$\bar{q} = \left( C_{OH^-} [OH^-] \right) / C_M = \frac{\sum_1^n q \beta_q [OH^-]^q}{1 + \sum_1^n \beta_q [OH^-]^q} \quad (2.19)$$

unde:  $C_{OH^-}$  și  $C_M$  reprezintă concentrațiile totale ale ionilor hidroxil și ale metalului.

Capacitatea de formare a complecșilor hidrolizați a fost definită de Froneus:

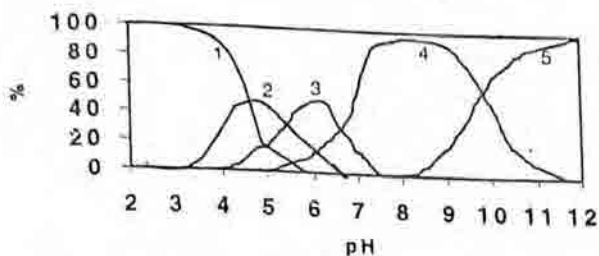
$$\begin{aligned} \Phi = C_M / [M] &= 1 + \beta_1 [OH^-] + \beta_2 [OH^-]^2 + \dots + \beta_q [OH^-]^q = \\ &= 1 + \sum_1^q \beta_q [OH^-]^q \end{aligned} \quad (2.20)$$

Fracția molară a unei specii hidrolizate este:

$$\alpha_q = \frac{[M(OH)_q(OH_2)_{n-q}]}{C_M} = \beta_q / \sum_1^q \beta_q [OH^-]^{q-1} \quad (2.21)$$

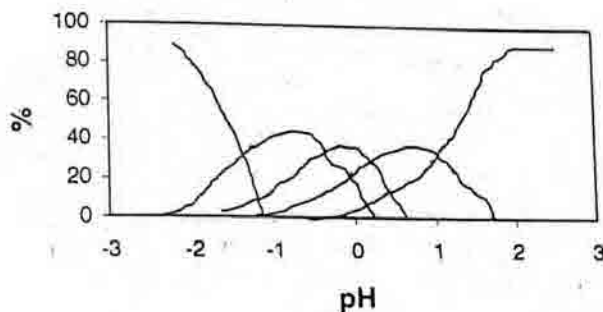
Pentru determinarea constantelor de hidroliză sunt utilizate diverse metode experimentale, ca de exemplu: potențiomtrică, spectrofotometrică, a solubilității, a schimbătorilor de ioni sau prin migrație electronică [16]. Valorile recomandate sunt prezentate în tabelul 2.3.

## Domeniile de hidroliza ale Al(III)



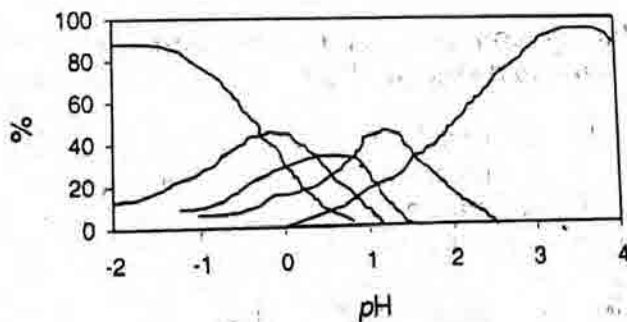
1.  $\text{Al}^{3+}$ ; 2.  $\text{AlOH}^{2+}$ ; 3.  $\text{Al(OH)}_2^+$ ; 4.  $\text{Al(OH)}_3$ ; 5.  $\text{Al(OH)}_4^-$

## Hidroliza cationilor Ti(IV)



2.  $\text{Ti}^{4+}$ ; 3.  $\text{TiOH}^{3+}$ ; 4.  $\text{Ti(OH)}_2^{2+}$ ; 5.  $\text{Ti(OH)}_3^+$ ; 1.  $\text{Ti(OH)}_4$

## Hidroliza cationilor Zr(IV)



3.  $\text{Zr}^{4+}$ ; 2.  $\text{ZrOH}^{3+}$ ; 3.  $\text{Zr(OH)}_2^{2+}$ ; 4.  $\text{Zr(OH)}_3^+$ ; 5.  $\text{Zr(OH)}_4$

Fig. 2.1. Domeniile de hidroliză în trepte ale unor cationi metalici cu utilizări în ceramica tehnică.

Tabelul 2.3

Constantele de hidroliză în trepte ale unor cationi metalici la 25°C [16]

Nr. crt.	Cation	$pK_{1h}$	$pK_{2h}$	$pK_{3h}$	$pK_{4h}$	$pK_{5h}$	$pK_{6h}$
1.	$Al(H_2O)_6^{3+}$	5,0	5,5	6,0	9,4	—	—
2.	$Y(H_2O)_6^{3+}$	7,81	16,80		40,15	55,73	71,20
3.	$La(H_2O)_6^{3+}$	9,0					
4.	$Ce(H_2O)_6^{3+}$	$\leq 9,0$					
5.	$Ce(H_2O)_6^{4+}$	0,7	1,1				
6.	$Ti(H_2O)_6^{3+}$	2,0-2,5					
7.	$Ti(H_2O)_6^{3+}$	0,098+ 0,6065 $\mu$	-0,314+ 0,706 $\mu$	-0,643+ 0,706 $\mu$	-0,954+ 0,726 $\mu$		
8.	$Zr(H_2O)_6^{4+}$	0,0489+ 0,246 $\mu$	-0,2807 +0,2 $\mu$	-0,4327 +0,11 $\mu$	-0,8035 +0,143 $\mu$		
9.	$Pb(H_2O)_6^{2+}$	6,15	10,7	11,02			
10.	$Pb(H_2O)_6^{4+}$	0,08+ 0,42 $\mu$	-0,323 +0,4 $\mu$	-0,624 +0,38 $\mu$	-1,04 + 0,58 $\mu$		
11.	$Sn(H_2O)_6^{2+}$	1,7	5,0	9,55			
12.	$Fe^{2+}$	9,22	18,83	31,78			
13.	$Fe^{3+}$	2,43	4,72	5,61			

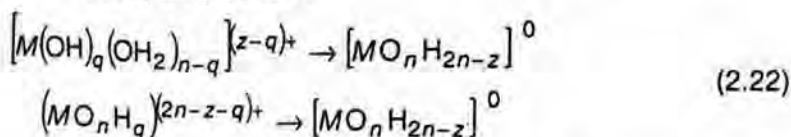
### 2.1.3. HIDROLIZA CATIONILOR METALICI ÎN SOLUȚII REALE

În soluții neideale trebuie avute în vedere cel puțin:

- influența concentrației metalului asupra mecanismului de hidroliză (ca urmare a modificării coeficientului de activitate  $\gamma_M \neq 1$ );
- influența concentrației electrolitului suport (tăria ionică  $\mu \neq 0$ ).

#### 2.1.3.1. Influența concentrației inițiale a cationului metalic din soluții. Fenomene de polimerizare

La concentrații ale cationilor metalici peste o anumită valoare critică, în soluțiile de electroliti apare fenomenul de polimerizare spontană a complexilor cationici sau anionici, în principal ca rezultat al atacului nucleofil al grupelor  $(OH)^-$  asupra cationilor, conform ecuațiilor generale:



Echilibrul procesului corespunde punctului de sarcină zero (p.s.z.) și conform modelului Livage [15], sunt necesare condițiile:



$$\begin{aligned} \delta_{(\text{OH})} &\leq 0 \\ \delta_{(\text{OH}^-)} &= -1 \\ \bar{\chi} &= \bar{\chi}(\text{OH}^-) = 2,71 \\ \delta_{(M)} + n\delta_{(O)} + (2n - z)\delta_{(H)} &= 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Tinând seama de relația:

$$\delta_M = \frac{\bar{\chi} - \chi_M^0}{1,36\sqrt{\chi_M^0}} \quad (2.24)$$

și înlocuind în relația (2.21.) rezultă două valori critice ale electronegativității:

$$\sqrt{\chi_A^0} = 0,21(n - z) \pm [2,71 + 0,04(z - n)^2]^{1/2} \quad (2.25)$$

$$\sqrt{\chi_B^0} = 0,14(z + 4) + [2,49 + 0,02(z + 4)^2]^{1/2} \quad (2.26)$$

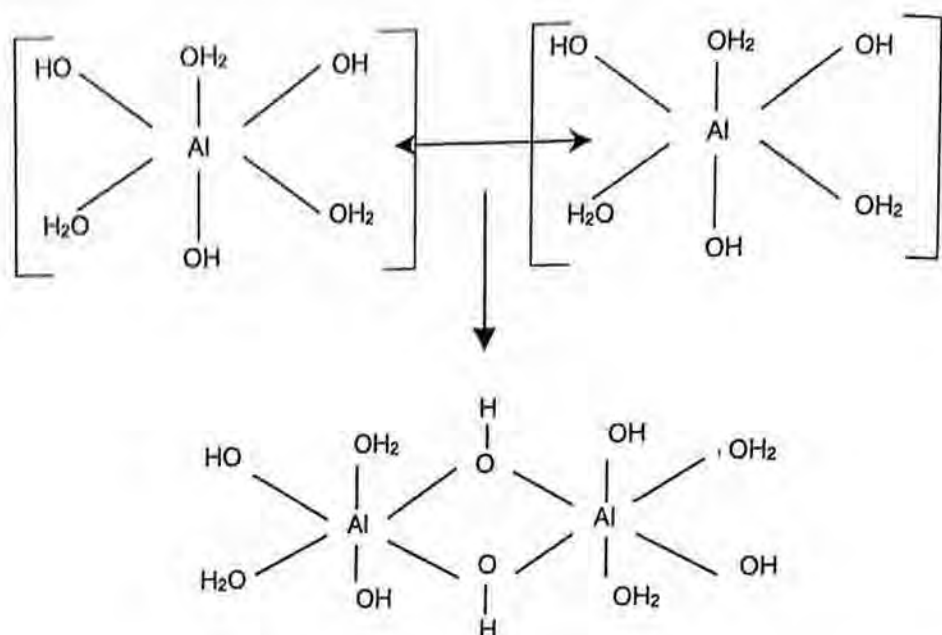
- Elementele cu  $\chi_M^0 > \chi_A^0$  ( $\delta_{\text{OH}} > 0$ ) nu polimerizează, ci formează oxoanioni
- Elementele cu  $\chi_M^0 < \chi_A^0$  nu polimerizează ci speciile formează ioni hidratați care se comportă ca baze
- $\chi_M^0 < \chi_A^0 < \chi_B^0$  formează specii polimerizate.

Tabelul 2.4

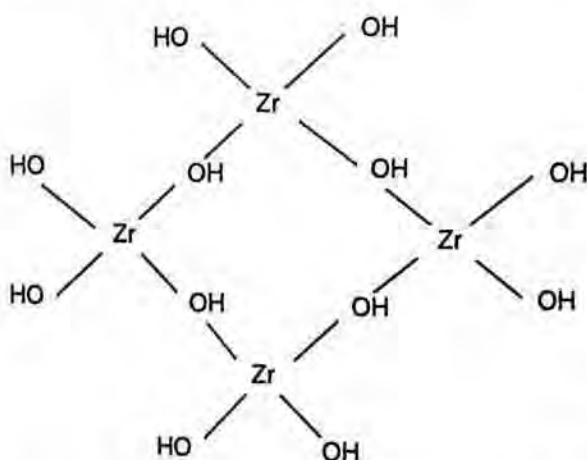
Clasificarea elementelor funcție de capacitatea de a forma specii polimerizate [15]

Z	Ioni hidratați	$\chi_B^0$	Specii polimerizate	$\chi_A^0$	n	Oxoanioni
1.	Li, Na, K	1,04	Ag, Cu, Au	3,50	2	-
2.	-	0,96	Hg, Cd, Co, Ni, Zn	2,71	2	-
3.	-	0,89	B, Cr, Fe, Al	2,10	2	-
4.	-	0,83	Si, Ge, Sn, Ti, Zr	2,71	4	S
5.	-	0,77	Sb, V, Nb, Ta	2,10	4	N, Cl, I, As
6.	-	0,72	Cr, Mo, W	1,63	4	S, Se
7.	-	0,68	-	2,70 1,28 2,10	6 4	Cl, Mn

Când hidroliza are loc prin substituția nucleofilă produsă de atacul grupării (HO) din hidroxizi asupra cationului metalic central, polimerizarea are loc prin formarea de punți olare (OH), de exemplu:



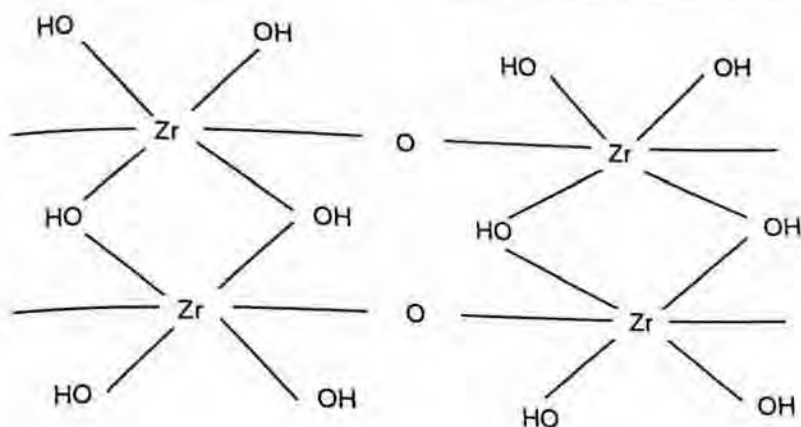
În cazul Zr(IV) structura inițială de coordinare octaedrică demonstrată prin difracție de raze X în soluțiile de clorură de zirconiu, respectiv  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_6]Cl_8$  [21], în cazul hidrolizei din soluții diluate conduce la formarea de tetrameri în care cei patru atomi de  $Zr^{4+}$  sunt legați prin punți olare [40]:



În timp sau la încălzire are loc oxolarea (expulzarea de molecule de apă și înlocuirea grupelor hidroxo, OH, cu grupe oxo = O), fenomen cunoscut și sub numele de îmbătrânire a precipitatelor, deoarece prin formarea de legături metal-oxigen (M-O) scade solubilitatea precipitatelor în acizi sau baze [21].

În acest caz, prin atacul nucleofil al grupării oxo puternic donoare asupra cationului central se obțin structuri extinse, corespunzând la  $[MO(OH_2)]_n$  [17,23]. În cazul  $Zr^{4+}$  se obțin structuri de forma:





Controlul concentrației  $Zr^{4+}$  și a acidului clorhidric liber în soluție influențează puternic gradul de polimerizare și în final structura și dimensiunile pulberilor de  $ZrO_2$  obținute prin procedee de hidroliză termică.

S-a demonstrat că dimensiunile de granule scad cu scăderea concentrației  $Zr(IV)$  și a acidului clorhidric liber în soluție [41], putându-se obține pulberi monodisperse cu granulație și proprietăți de curgere, controlate [41–43], optime utilizării în producerea acoperirilor ceramice prin depunere în plasmă.

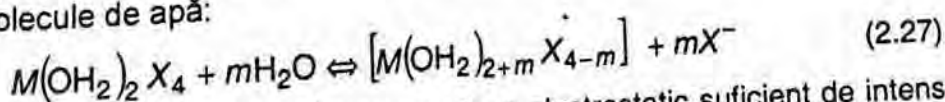
O comportare asemănătoare cu a  $Al(III)$  și  $Zr(IV)$  o au și alți cationi precum  $Si(IV)$ ,  $Ti(IV)$  sau lantanidele.

### 2.1.3.2. Influența electrolitului suport

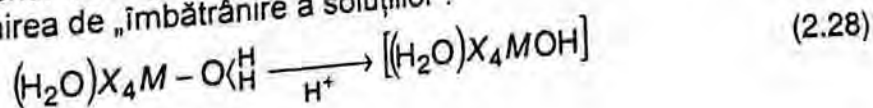
La concentrații mari ale electrolitului suport apa din sfera de coordinare a cationului metalic poate fi înlocuită parțial sau total de anioni, formând asociații ionice. Formarea acestora este favorizată de scăderea constantei dielectrice cu creșterea concentrației sau blocarea moleculelor de apă de unii ioni puternic hidratați dar slab hidrolizabili ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ).

Structura asociațiilor ionice depinde de tipul de hibridizare din sfera de coordinare. Structura cea mai frecventă este cea octaedrică corespunzătoare hibridizărilor  $sp^3d^2$  sau  $d^2sp^3$  [17]. Aceasta conduce la asociații ionice de tipul  $M(OH_2)_3X_3$ ,  $M(OH_2)_2X_4$ , unde  $X = NO_3^-$ ,  $Cl^-$  sau  $M(OH_2)_2(SO_4)_2$  și care au putut fi evidențiate prin extracție cu solvenți organici [18].

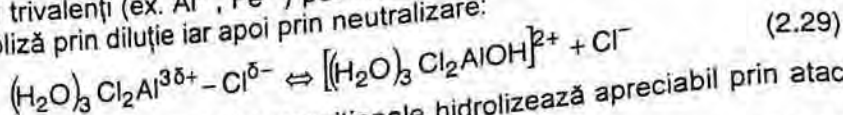
Compușii solvatați se formează numai la acidități sau concentrații saline mari. La diluare sau neutralizarea acidului suport are loc substituția nucleofilă a anionilor cu molecule de apă:



Cationii tetravalenți ( $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ) au un câmp electrostatic suficient de intens pentru a provoca heteroliza apei din sfera de coordinare înainte de înlocuirea totală a anionului. Fenomenul decurge lent la temperatura ambiantă și este accelerat la cald, purtând denumirea de „îmbătrânire a soluțiilor”:



Cationii trivalenți (ex.  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) pot hidroliza spontan în prima sau a doua treaptă de hidroliză prin diluție iar apoi prin neutralizare:



Cationii bivalenți ai metalelor tranziționale hidrolizează apreciabil prin atac nucleofil.

Intensitatea fenomenului de asociere poate fi cuantificată prin constanta de asociere  $K_{as}$ .

Tabelul 2.4

Constanta de asociere  $M$  - anion

Anion	$\log K_{as}$				
	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Fe^{3+}$	$La^{3+}$	$Th^{4+}$
$Cl^-$	-0,24	0,2	1,5	-0,12	1,38
$NO_3^-$	-	-	1,0	0,261	-0,30
$CH_3COO^-$	0,42	-	3,2	complecși	complecși
$SO_4^{2-}$	2,32	2,31	4,2	3,62	-

## 2.1.4. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ COMPOZIȚIA ȘI MORFOLOGIA PRODUȘILOR DE HIDROLIZĂ

### 2.1.4.1. Criterii generale de alegere a precursorilor

Când se are în vedere dezvoltarea unui anumit procedeu de sinteză, trebuie să se țină seama de câteva criterii de alegere a precursorilor solubili, dintre care menționăm:

- Solubilitate suficient de ridicată pentru a obține o soluție de concentrație programată. În general pentru sărurile anorganice ale unui același metal solubilitatea crește în ordinea: clorură < sulfat < perclorat < azotat.
- Stabilitatea în condiții atmosferice. Dacă o sare a unui metal este instabilă în condiții atmosferice (higroscopică, descompunere), ea trebuie ambalată și manipulată în atmosferă inertă (de regulă azot). De exemplu, tetraclorura de zirconiu  $ZrCl_4$  utilizată la sinteza pe cale umedă a dioxidului de zirconiu reacționează ușor cu umiditatea din atmosferă formând oxiclorigura bazică  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , cu degajare de  $HCl$  gazos. Ca urmare, dozarea acestei sări este dificilă și mulți cercetători preferă utilizarea clorurii bazice sau azotatului obținute prin cristalizare, deși sunt mult mai scumpe. O comportare similară o au clorurile anhidre ale  $Ti(IV)$  și  $Al(III)$ . În cazul utilizării lor ca precursori sunt necesare măsuri specifice de ventilație și analiza soluției obținute pentru a se cunoaște concentrația ei reală.
- Interacțiunile cu alți ioni din soluție. Sarea precursoră nu trebuie, după dizolvare, să reacționeze cu alți ioni din soluție într-un mod care să conducă la devieri compoziționale. Astfel, formarea de carbonați greu solubili prin reacția cationului cu  $CO_2$  din soluție (sub forma unui alt carbonat solubil) poate scoate din sistem o parte din cationul metalic, cu efect negativ datorită formării de carbonați stabili, greu de îndepărtat (de



exemplu formarea  $PbCO_3$  la sinteza titanatilor și zirconotitanatilor de plumb sau a  $BaSO_4$  insolubil la sinteza precursorilor ceramicii supra-conductoare din sistemul Y-Ba-Cu-O).

### 2.1.4.2. Influența agentului de hidroliză

Este factorul cel mai important care implică în mare măsură și influența celorlalți. Funcție de natura speciei hidrolizabile se folosesc agenți nucleofili (hidroliza speciilor cationice) sau electrofili (hidroliza speciilor anionice).

Agentii nucleofili tari generează direct și cu viteză mare ioni  $HO^-$ , iar cei electrofili ioni  $H_3O^+$ .

Agentii nucleofili tari cel mai frecvent utilizați sunt soluțiile de hidroxizi alcalini, amoniac și amine solubile. Ei determină hidroliza neomogenă cu viteză mare generând structuri dezordonate, înglobând 80 – 95% apă, greu filtrabile [23,24].

La anumite concentrații critice ale metalului din soluție (~ 0,2 M Zr și Ti, ~ 0,8 M  $Ln^{3+}$  pentru soluții azotice sau clorhidrice) se obțin geluri.

Dacă soluția conține un singur cation, la precipitarea cu soluții  $NH_3$  se pot obține geluri stabile. De exemplu, dintr-o soluție 10 M  $Al(NO_3)_3$  prin neutralizare la  $pH = 8$  se obține un gel translucid stabil 6 luni [34].

În cazul coprecipitării, se pot obține precipitate omogene dacă factorul cinetic atenuază între anumite limite diferențele de  $pH$  de hidroliză. De exemplu în cazul unor soluții de lantanide ( $pH$  hidroliză = 6,8 – 7,8) și Th ( $pH$  hidroliză = 3,5) cu raportul  $Ln^{3+}/Th^{4+} = 20$  se obțin precipitate cu raportul molar 1 – 4 [35].

Pentru cationi cu diferențe mari între  $pH$ -urile de hidroliză, coprecipitarea se realizează prin introducerea sub agitare a unei soluții de săruri (ex. Zr + Y, Zr + Ca, Ti + Sr) în soluție apoasă 10 – 12 M  $NH_4OH$  având  $pH$  mai mare decât  $pH$ -ul de hidroliză cel mai mare.

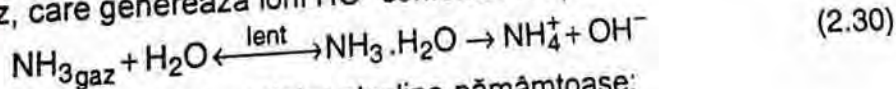
Se obțin coprecipitate cu compoziție riguroasă, fine, cu grad mic de polimerizare, relativ omogene, din sisteme diverse:  $ZrO_2$  stabilizat cu CaO, MgO sau  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3 - ZrO_2$ ,  $ZrO_2 - SnO_2$ ,  $In_2O_3 - SnO_2$ ,  $Ln_2O_3 - ZrO_2$ , BaO –  $Al_2O_3$ , CaO –  $ZrO_2 - TiO_2$  etc. [22–25, 36, 44–48].

Agentii de hidroliză nucleofili de tărie medie și slabă generează cu viteză mică ioni  $HO^-$  sau alți agenți de hidroliză slabi.

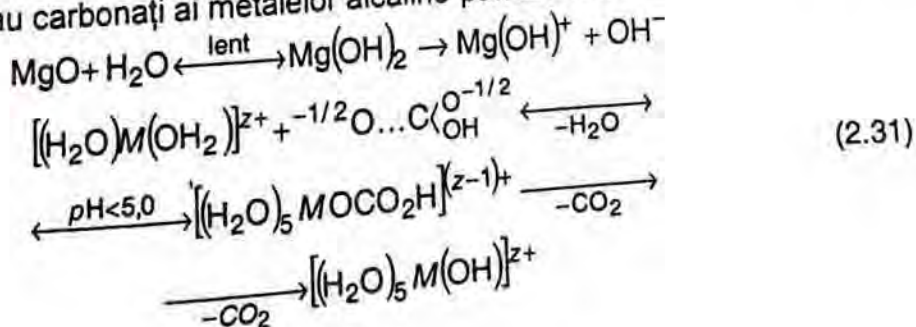
Aceasta permite controlul vitezei procesului de nucleație, cu obținerea unor precipitate cu structuri mai ordonate și o selectivitate a procesului de hidroliză pentru cationi cu  $pH$  de hidroliză apropiat [23].

Cei mai utilizați agenți nucleofili slabi sunt:

–  $NH_3$  gaz, care generează ioni  $HO^-$  conform reacției:

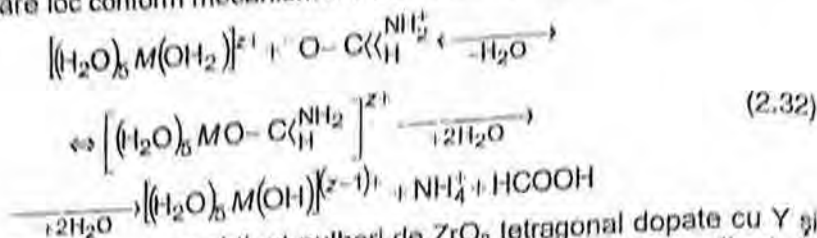


– oxizi sau carbonați ai metalelor alcalino-pământoase:



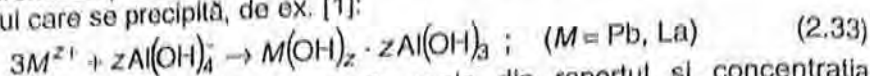


- ureea și formaldehida, care generează prin descompunere la cald  $\text{NH}_3$  gazos. Hidroliza are loc conform mecanismului de substituție nucleofilă:



Prin acest procedeu s-au obținut pulberi de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal dopate cu Y și Ce de compoziție chimică riguroasă și suprafață specifică mare [24], pulberi de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și pulberi de  $\text{CeO}_2$  în înveliș de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prin „gelifiere internă” produsă de descompunerea ureei [25,26].

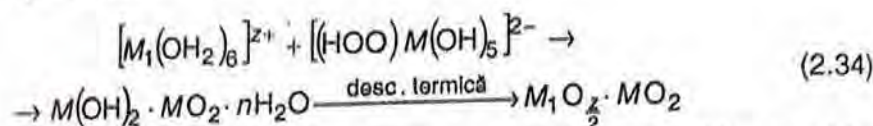
- hidroxocomplecși anionici al unor metale având pH de hidroliză apropiat de al metalului care se precipită, de ex. [1]:



Compoziția precipitatelor se poate regla din raportul și concentrația reactanților și din conținutul de NaOH liber.

Acest tip de reacții, deosebit de interesant când se dorește obținerea unor compuși oxidici micști, este greu de aplicat în cazul  $\text{Ti}^{4+}$  și  $\text{Zr}^{4+}$  din cauza pH-ului de hidroliză foarte acid. Stabilitatea  $\text{Ti}^{4+}$  și  $\text{Zr}^{4+}$  poate fi mărită prin adăos de perhidrol când se formează complecși anionici peroxidați de tipul  $[(\text{HOO})\text{M}(\text{OH})_5]^{2-}$ .

Complexul pentahidroxiperhidroxil titan(IV) este stabil la  $\text{pH} \geq 6,7$ , în mediu amoniacal, complexul corespunzător al Zr(IV) fiind stabil la  $\text{pH} > 10$  în mediu alcalin. Acești complecși au fost utilizați la sinteza unor compuși micști, conform reacției generale:



S-au obținut compuși cu  $\text{M}_1 = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{La}$ , cu compoziție stoichiometrică exactă, sub formă de pulberi fine, reactive [23,27-30,50-58].

- extracția acidului liber din soluție cu solvenți organici din clasa aminelor, până la atingerea pH-ului de hidroliză al cationului. Procedeu permite reducerea consumului de reactivi prin regenerarea solventului și îndepărtarea mai avansată a anionilor din produsul finit ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Prin reglarea raportului  $\text{M}^{z+} / \text{NO}_3^-$  s-au obținut pulberi de  $\text{ZrO}_2$  [31],  $\text{CeO}_2$  [32],  $\text{TiO}_2$  [33] și alți oxizi, ușor dispersabili, cu structură controlată, care prin compactare ating densități foarte ridicate [34].

Influența raportului molar  $\text{NO}_3^- / \text{Ce}(\text{OH})_4$  asupra densității oxidului  $\text{CeO}_2$  este prezentată în tabelul 2.5. [32].

Tabelul 2.5

Influența raportului molar  $\text{NO}_3^- / \text{Ce}(\text{OH})_4$  asupra densității oxidului  $\text{CeO}_2$

$\text{NO}_3^- / \text{Ce}(\text{OH})_4$	densitate gel [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	densitate oxid [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
lipsă $\text{NO}_3^-$	2000	2300
0,32	2400	3000
0,53	3600	5400
1,00	4000	6200



## 2.1.4.3. Influența pH-ului

S-a arătat anterior că pH-ul joacă un rol important în deplasarea echilibrului reacțiilor de hidroliză, determinând gradul de hidroliză și natura speciei hidrolizate.

Valoarea pH-ului de hidroliză, considerând reacția de formare a hidroxidului



având produsul de solubilitate

$$K_s = a_{M^{z+}} (a_{OH^{-}})^z \quad (2.36)$$

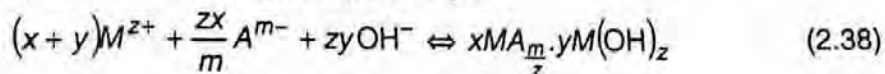
poate fi calculată din:

$$pH = -\lg a_{H^+} = \frac{1}{z} \lg K_s - \lg K_W - \frac{1}{z} \lg a_{M^{z+}} \quad (2.37)$$

unde:  $K_W = a_{H^+} \cdot a_{OH^{-}}$  este produsul ionic al apei

Folosind ec. (2.37.) se pot calcula pH-ul de hidroliză la  $a_M = 1$ , pH-ul de început și sfârșit al precipitării (tabelul 2.6) sau concentrația remanentă a cationului la un pH dat [19]. Un calcul mai exact se poate face ținând cont de valorile  $K_h$  și tăria ionică.

Când în soluție sunt prezenți și alți anioni, de ex.  $SO_4^{2-}$  sau  $CO_3^{2-}$ , prin hidroliză pot precipita săruri bazice, conform ecuației:



$$(pH)_{\text{săruri bazice}} = -\lg a_{H^+} = \quad (2.39)$$

$$= \frac{1}{zy} \lg K_s - \lg K_W - \frac{x+y}{zy} \lg a_{M^{z+}} - \frac{x}{my} \lg a_{A^{m-}}$$

Tabelul 2.6

pH-ul de precipitare al unor hidroxizi metalici cu utilizări ceramice [19,20]

Hidroxidul	$K_s$	$(pH)_{a_M=1}$	$(pH)_{10^{-2}}$	pH redizolvare
Mg(OH) <sub>2</sub>	$5,5 \cdot 10^{-12}$	8,4		14
Ca(OH) <sub>2</sub>	$3,1 \cdot 10^{-5}$			
Pb(OH) <sub>2</sub>	$2,8 \cdot 10^{-16}$		7,20	13
Al(OH) <sub>3</sub>		3,10	4,80	10
Fe(OH) <sub>2</sub>		6,70	5,80	14
Fe(OH) <sub>3</sub>		1,60	2,50	
La(OH) <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-19}$	7,82		
Y(OH) <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-23}$		$\geq 1,00$	
Ce(OH) <sub>4</sub>	$1,5 \cdot 10^{-20}$	0,80	1,00 – 1,20	
Ti(OH) <sub>4</sub>		0,50	0	14
Zr(OH) <sub>4</sub>		2,30	1,00	14

Dependența produsului de solubilitate  $K_s$  funcție de electronegativitate este prezentată în figura 2.2 [19].

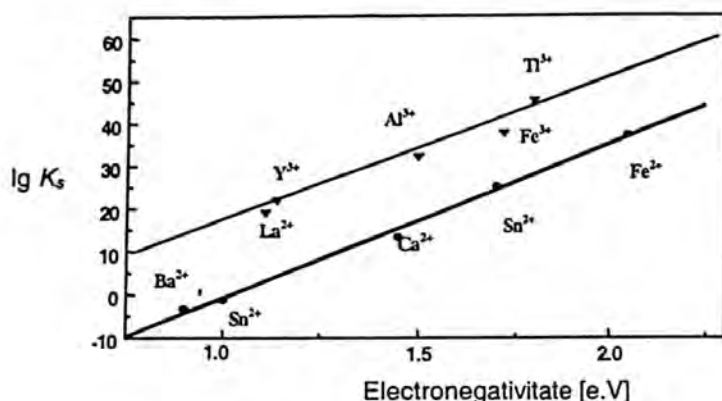


Fig.2.2. Dependenta  $\lg K_s$  de electronegativitate.

Rezultă că  $pH$ -ul de precipitare are valori cu atât mai acide cu cât sarcina  $Z$  și electronegativitatea cationului cresc;  $pH$ -ul de precipitare al sărurilor bazice este mai scăzut decât al hidroxizilor, datorită influenței activității anionului.

Aceasta permite separarea mai bună a unor cationi din soluții complexe, de exemplu a Zr sub formă de sulfați și carbonați bazici ( $Zr(SO_4)_x \cdot yH_2O$ ), a lantanidelor sub formă de  $Ln(OH)CO_3 \cdot nH_2O$  etc.

Ecuatiile (2.37) și (2.39) permit controlul atât al separării totale din soluție al cationilor sub formă de hidroxizi sau săruri bazice cât și al compoziției precipitatelor în sisteme mono sau multicomponente.

Controlul  $pH$ -ului permite totodată și controlul morfologiei precipitatelor. Astfel, pentru hidroxizii cationilor ușor hidrolizabili ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$ ) se obțin precipitate fine, slab aglomerate și cu o bună filtrabilitate la  $pH \geq 8$  [19,21–23].

#### 2.1.4.4. Influența anionilor și cationilor din soluție

Posibilitatea legării anionilor în rețeaua hidroxilică a precipitatelor poate modifica atât compoziția chimică cât și morfologia și proprietățile pulberilor ceramice. De exemplu se cunoaște că din medii sulfurice se pot obține particule sferice iar din medii fosfatice particule anizotrope [59].

În procesele de spălare – calcinare a precipitatelor obținute prin hidroliză, ionii  $SO_4^{2-}$  și  $Cl^-$ , nu pot fi îndepărtați complet, în timp ce urmele de C din anionii acetat, oxalat sau citrat nefiind eliminați total, formează prin oxidare carbonați [25].

De asemenea, cationii solubili, de exemplu ai metalelor alcaline, se elimină dificil prin spălarea precipitatelor. Din aceste considerente este de dorit să se folosească ca agenți de hidroliză soluțiile amoniacale, uree, formamidă etc., care sunt ușor volatile sau se descompun ușor în timpul tratamentului termic.



Anionii ( $\text{HO}^-$ ) pot influența de asemenea proprietățile produselor ceramice, ca rezultat al formării de aglomerate dure în timpul procesului de calcinare [60], care produc o densificare insuficientă [61].

Pentru îndepărtarea anionilor ( $\text{HO}^-$ ) și formarea de aglomerate moi, ușor dispersabile, s-au propus diverse metode de spălare finală, printre care menționăm spălarea cu alcool [62] sau acetonă - toluen - acetonă [63].

Mecanismul propus presupune înlocuirea grupării ( $\text{HO}^-$ ) dintre particule cu etanol și influența asupra calcinării este prezentată în [62].

În cazul spălării cu acetonă - toluen - acetonă, se ajunge în final la transformarea unui gel hidratat într-un organogel [63].

#### 2.1.4.5. Influența temperaturii

Creșterea temperaturii influențează procesele de hidroliză atât termodinamic cât și cinetic.

Creșterea temperaturii mărește apreciabil caracterul acid al cationilor hidratați simultan cu produsul ionic al apei [64-66] (tabelul 2.11).

Tabelul 2.10

Variația caracterului acid al cationilor hidratați funcție de variația temperaturii

Temperatura [°C]	$p K_w$	$pK_m = -\lg K_m$		
		$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$
25	14,00	7,44	6,15	5,19
50	13,26	6,44	5,66	4,06
90	12,42	-	-	3,47
100	12,53	4,85	4,86	-
150	11,66	3,62	4,26	-
300	-	1,26	3,03	-

$$K_m = \frac{[M(\text{OH}_2)_5(\text{OH})][\text{H}^+]}{[M(\text{OH}_2)_6][\text{H}_2\text{O}]}$$

Prin ridicarea temperaturii se poate realiza hidroliza spontană, totală sau parțială a cationului, fără adaos de neutralizant.

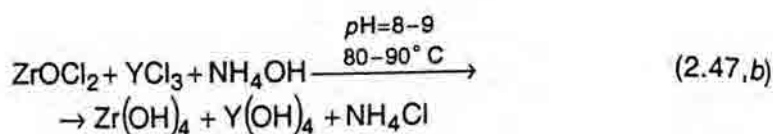
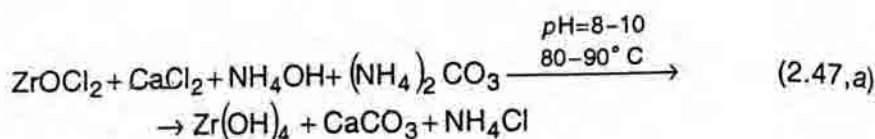
De exemplu, prin refluxarea la fierbere a soluțiilor de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  de concentrație 0,2 - 0,5 M pentru a provoca hidroliza parțială, apoi prin evaporarea la sec (145°C) rezultă un precipitat cu raport  $\text{ZrO}_2 / \text{HNO}_3 = 1:1$ , ușor dispersabil în apă, cu formarea de soli [67]. Același procedeu poate fi folosit la obținerea de precipitate de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  [25, 32, 33].

Din punct de vedere cinetic, la creșterea temperaturii, crește viteza de hidroliză, nivelând influența diferențelor de pH de hidroliză.



De aceea se preferă realizarea coprecipitării prin introducerea soluțiilor de cationi în neutralizant la cald [21–23,68,69,70].

De exemplu coprecipitarea la cald a pulberilor de  $ZrO_2$  dopat cu  $Y_2O_3$  sau  $CaO$  au loc conform reacției [22]:



#### 2.1.4.6. Aplicațiile procedeeilor de sinteză a pulberilor ceramice prin hidroliză neomogenă

Prin procedee hidrolitice convenționale (precipitare și coprecipitare) se pot obține pulberi monocomponente sau din sisteme binare ( $ZrO_2$  stabilizat sau parțial stabilizat cu  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ , etc.;  $ZrO_2 - Al_2O_3$ ,  $In_2O_3 - SnO_2$ ,  $Al_2O_3 - TiO_2$  etc.), ternare sau chiar foarte complexe (de ex. holandit  $BaAl_2Ti_6O_{16}$ , zirconolit  $CaZrTi_2O_7$ ), cu compoziție chimică și structurală precisă și omogenă, care nu pot fi atinse utilizând procedeul ceramic tradițional. Diametrul mediu al pulberilor obținute prin aceste procedee se încadrează de regulă între 5 – 20  $\mu m$ , iar densitatea după sinterizare este de regulă 93 – 96% din valoarea teoretică (de ex. pentru  $ZrO_2$  stabilizat cu 13% mol.  $CaO$ , având  $d = 5 \mu m$ ,  $\rho = 95,6\%$  din valoarea teoretică după sinterizare 3 h la  $1600^\circ C$ ).

Densitatea produselor obținute din aceste pulberi poate crește prin eliminarea aglomeratelor tari (densitatea produselor după tratarea precipitatelor de  $ZrO_2$  dopat cu  $Y_2O_3$  prin spălare cu acetonă – toluen – acetonă atinge 97,3% din teoretic, după tratament 30 min. la  $1300^\circ C$ ).

Produse cu caracteristici superioare pot fi obținute prin condiționarea pulberilor utilizând procedee sol – gel coloidal. În acest caz densitatea poate atinge circa 98% din valoarea teoretică, iar controlul pH-ului de gelifiere prin utilizarea unor catalizatori specifici permite utilizarea procedeeului la obținerea de produse direct prin turnarea suspensiilor coloidale, așa cum se va arăta în capitolul următor.

În figura 2.3 se prezintă schema tehnologică de principiu la sinteza pulberilor ceramice din sisteme complexe oxidice prin coprecipitare.

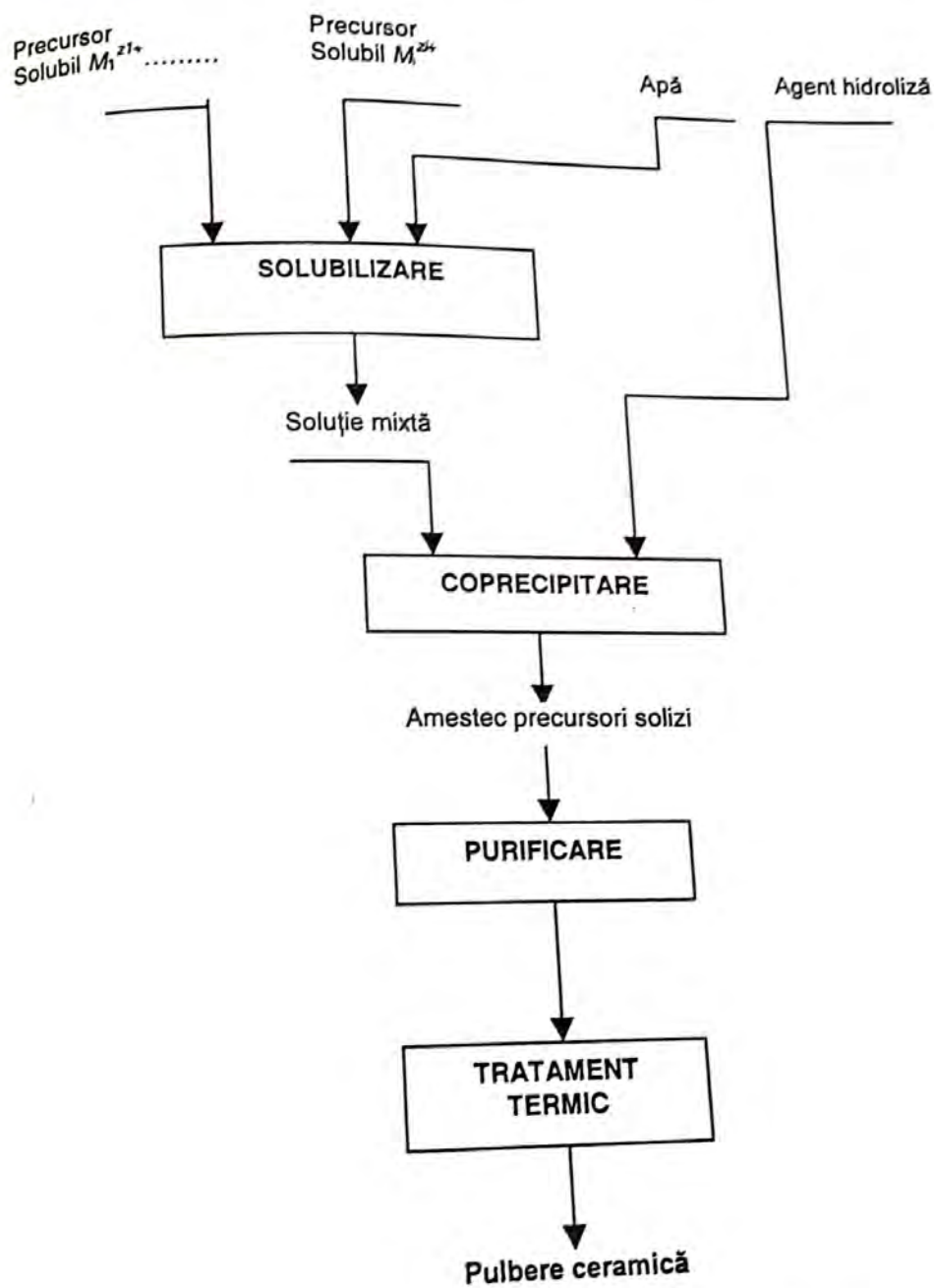


Fig. 2.3. Schema tehnologică de principiu la sinteza pulberilor ceramice prin coprecipitare.

# 3

## SINTEZA PULBERILOR CERAMICE PRIN PROCEDEE SOL-GEL ALE COLOIZILOR ANORGANICI

Metoda sol-gel, cea mai investigată metodă chimică de sinteză a pulberilor nanometrice constă în principiu în obținerea de soluri concentrate, suprasaturate în oxizi sau hidroxizi, care mai apoi se gelifică fie prin creșterea pH-ului, fie prin deshidratare termică lentă.

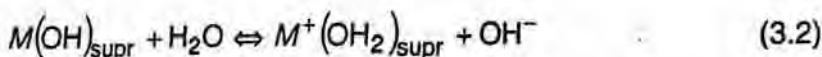
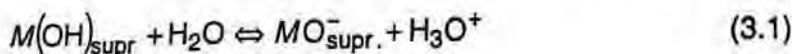
Solul (definit ca o dispersie de particule solide într-un mediu lichid în care cel puțin una dintre dimensiunile particulelor este cuprinsă între 1 nm și 1 μm) trebuie întâi stabilizat pentru a împiedica sedimentarea dispersantului și după aceea procesat la faza de gel. Gelul format este apoi uscat și prelucrat, ca o ceramică: membrană, fibre, acoperiri etc., în funcție de aplicație.

S-au dezvoltat două direcții de abordare a tehnicilor sol-gel, funcție de natura formatorilor de geluri:

- tehnici sol-gel folosind ca precursori soluții apoase ale sărurilor metalice;
- tehnici sol-gel având soluție precursoră formată din alcoxi.

Faza de formare a solului este deosebit de importantă, este o fază strict controlată de puritatea materiilor prime, de gradul de dizolvare a acestora în soluție, de pH și temperatură, pentru că toți acești factori influențează realizarea unei viscozități optime a solului de care va depinde realizarea microsferelor.

La pH-uri puternic acide sau puternic bazice, hidroxizii precipitați sau oxizii dispersați în soluție, adsorb superficiali ionii hidroxil sau oxidril din soluție conform reacțiilor [1,34]:



Prezența sarcinilor superficiale conduce la apariția de soli, particule coloidale stabile, datorită echilibrului dintre forțele de repulsie dintre particulele încărcate și forțele de atracție, care tind să reducă suprafața liberă a sistemului prin aglomerare.

Acest echilibru este prezentat în figura 3.1 [1,35,37].



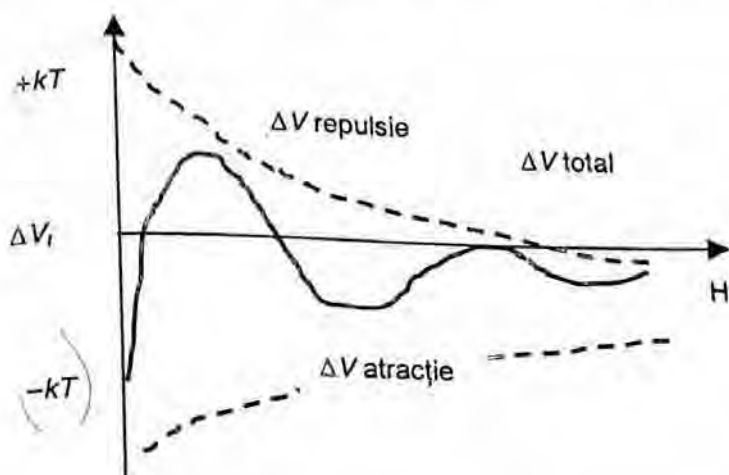


Fig.3.1. Stabilizarea electrostatică a colozilor.

Conform teoriei DLVO pentru colozii liofobi

$$V_T = V_A + V_R \quad (3.3)$$

unde:  $V_T$  este potențialul total al sistemului;  
 $V_A$  – potențialul de atracție între particule produs de atracții de tip dipol-dipol și prin efect London [1,36]

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{D^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{D^2} + \ln \left( \frac{D^2 - 4a^2}{D^2} \right) \right] \quad (3.4)$$

$V_R$  = potențialul de respingere dintre straturile dublu electrice ale particulelor coloidale.

$$V_R = 64ckT(\tanh(z e \psi_0) / 4kT)^2 \exp(-\chi D) / \chi \quad (3.5)$$

unde:  $A_1$  este constanta Hamaker pentru două particule coloidale  $A_1 = \Pi^2 q \lambda$ ;  
 $q$  – numărul de molecule pe unitatea de volum de material;  
 $\lambda$  – coeficientul de proporționalitate London;  
 $a$  – raza particulei (considerată sferică);  
 $D$  – distanța dintre particule;  
 $C$  – concentrația soluției în ioni de sarcină  $Z$ ;  
 $k$  – constanta lui Boltzmann;  
 $T$  – temperatura absolută, K;  
 $e$  – sarcina electrică a electronului;  
 $\psi_0$  – potențialul stratului dublu electric, respectiv diferența între potențialul superficial al particulei și al soluției;  
 $\chi$  – grosimea stratului dublu electric;  
 $\chi = (2000 N e^2 \mu / \epsilon_0 \epsilon k T)^{1/2}$ ;  
 $N$  – numărul lui Avogadro;  
 $\mu$  – tăria ionică a soluției;  
 $\epsilon_0, \epsilon$  – permitivitatea vidului și a mediului.

Valorile constantelor Hamaker pentru unele materiale ceramice sunt prezentate în tabelul 3.1 [36].

Tabelul 3.1

Constantele Hamaker

Material	Constanta Hamaker [ $\times 10^{-20}$ J]		
	Vid	Apă	N-dodecan
ZrO <sub>2</sub> tetragonal	20,0	8,80	6,80
$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,0	5,20	3,60
SiO <sub>2</sub>	6,5	0,83	0,15
MgO	12,0	3,20	1,90
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,0	3,50	2,10
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,0	4,00	2,60
6 H - SiC	25,0	13,00	10,00
$\beta$ - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	18,0	7,00	5,00

Principalele specii care se comportă în soluții ca particule coloidale sunt prezentate în tabelul 3.2 [1].

Tabelul 3.2

Principalele specii cationice care se comportă ca soli

Specia	Cationi
[M <sub>2</sub> (OH)] <sup>3+</sup>	Be <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> ,
[M <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>(2z+2)+</sup>	Cu <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , VO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , VO <sup>2+</sup> , NpO <sub>2</sub> , P <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , Al <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Ln <sup>3+</sup> , Ti <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Th <sup>4+</sup>
[M <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	Be <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>
[M <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> ] <sup>(3z-4)+</sup>	Sn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> ,
[M <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> ] <sup>(3z-5)+</sup>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , NpO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> , Ln <sup>3+</sup>
[M <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ] <sup>4+</sup>	Mg <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>
[M <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> ] <sup>6+</sup>	Zr <sup>4+</sup> , Th <sup>4+</sup>
[M <sub>6</sub> (OH) <sub>8</sub> ] <sup>8+</sup>	Be <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>
[M <sub>6</sub> (OH) <sub>12</sub> ] <sup>6+</sup>	Bi <sup>3+</sup>

Sarcina  $Z$  și pH-ul soluției determină dacă H<sub>2</sub>O, HO<sup>-</sup> sau O<sup>2-</sup> acționează ca liganzi ai cationului central, în timp ce raportul anion / cation determină gradul de polimerizare și stabilitatea solilor prin influența asupra  $V_R$ .

Influența diferiților liganzi din structura speciilor hidrolizate formate prin coprecipitare asupra polimerizării în soluție cu formarea de soli stabili poate fi explicată pe baza modelului Livage - Henry. Calculele efectuate pentru cationul central Zr<sup>4+</sup>, prezentate în tabelul 3.3, evidențiază faptul că majoritatea anionilor hidroxi și liganzilor acizi rămân încărcăți cu sarcini parțiale negative și de aceea posedă caracter nucleofilic, conducând la catalizarea procesului de polimerizare.

Pentru a controla morfologia pulberilor, suspensiile coloidale sunt destabilizate cu obținerea de geluri (rețele anorganice polimerice continue semirigide), ca rezultat al legării particulelor formate prin nucleație hidrolitică (pentru diametre ale particulelor  $a < 3$  nm se formează geluri polimerice, iar pentru  $a > 3$  nm geluri coloidale). Punctul critic unde apare rețeaua infinită tridimensională este numit „punct de gelificare”. În acest punct viscozitatea  $\eta \rightarrow \infty$  și modului elastic  $E$  devine măsurabil.



Tabelul 3.3

Influența liganzilor asupra caracterului nucleofil al speciilor cationice ale  $Zr^{4+}$ 

Specia hidrolizată	Sarcina parțială		
	$\delta_M$	$\delta_X$	$\delta_{OH}$
$[Zr(OH)_2(NO_3)(OH_2)_2]^{2+}$	0,9721	-0,2402	0,036
$[Zr(OH)_2(SO_4)(OH_2)_2]$	0,8916	-0,1483	-0,0196
$[Zr(OH)_2Cl(OH_2)_2]^{2+}$	0,8631	-0,0777	-0,0392
$[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$	0,9072	-	-0,0088

Formarea gelurilor se realizează prin îndepărtarea apei, cel mai adesea termic.

Un procedeu convenabil este extracția apei cu un solvent organic nemiscibil (alcooli, esteri, cetone, eteri) [38,39].

Destabilizarea termică a solilor poate fi explicată dacă ecuația (3.3) este rescrisă sub forma potențialelor termodinamice Gibbs:

$$\Delta G_T = \Delta G_A + \Delta G_R = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (3.6)$$

$\Delta H_T$	$\Delta S_T$	$\frac{T_A \Delta S_A}{\Delta H_S}$	$\Delta G$	Tipul de stabilizare	Metoda de destabilizare
+	+	< 1	+	entalpic	încălzire
-	-	> 1	+	entropic	răcire

Procesul de stabilizare a solilor și de gelifiere poate fi controlat de prezența unor adaosuri cu proprietăți superficiale sau catalitice.

Suspensiile coloidale pot fi stabilizate prin adaosul unor surfactanți care produc stabilizarea sterică [35]. În acest caz:

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (3.7)$$

$$\Delta G_T = \Delta G_A + \Delta G_R + \Delta G_S \quad (3.8)$$

Se utilizează surfactanți solubili în apă, cu formula generală  $RX$ , unde radicalul organic  $R$  poate fi polietilen oxid  $[-(CH_2CH_2O)_n-]$ , dodecileter, hexa-etilenoxid ș.a., iar  $X$  - un metal alcalin.

Dimopotrivă, unii catalizatori pot produce gelifierea controlată a solilor stabilizați prin descompunerea agentului de hidroliză la un pH constant (prin tamponare), corespunzător punctului de sarcină zero (p.s.z.).

Pentru un amestec de oxizi sau hidroxizi pentru care nu se cunoaște valoarea punctului de sarcină zero, acestea pot fi determinate experimental prin metode potențimetrice, care permit evaluarea cu exactitate a condițiilor de obținere a unor soli sau geluri cu compoziție constantă și controlată.

În anumite condiții, prin utilizarea catalizatorilor și controlul pH-ului de gelifiere se pot obține prin turnarea directă a suspensiei în matrice absorbante, piese ceramice cu forme complexe și tenacitate ridicată [49]. Acest procedeu deschide noi posibilități în procesarea ceramicelor nanocristaline.

Tabelul 3.4

## Punctul de sarcină zero ale unor oxizi

Oxidul	Coordinarea M-O	pH la p.s.z.	Structură	Valori la 25°C
M <sub>2</sub> O	2-4	≥11,5	Octaedrică	Cu <sub>2</sub> O
MO	6-6	8,5-12,5	Cubic	MgO(12,4); CdO(10,4); NiO(10,3); CuO (9,5)
	4-4		Hexagonal	ZnO (9-10)
M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6-4	6,5-10,4	Hexagonal	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> corindon (6,5-9,5) α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8,5); α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7,0),
			Romboedric	
MO <sub>2</sub>	8-4	0-7,5	Cubic	UO <sub>2</sub> (3,5-6,5); ThO <sub>2</sub> (8,5-11) ZrO <sub>2</sub> (4-6,7) TiO <sub>2</sub> (4,7); SnO <sub>2</sub> (5,5); β-MnO <sub>2</sub> (7,0) α-SiO <sub>2</sub> (2,2)
	6-3		Monoclinic	
	4-2		Tetragonal	
			Hexagonal	
MO <sub>3</sub>	6-2	≤0,5	Romboedric	WO <sub>3</sub> (0,5)

Tabelul 3.5

## Coagularea prin modificarea pH-ului [49]

Reacții autocatalitice	Condiții		Domeniul de variație al pH-ului
Hidroliza ureei	T > 80°C		3 → 7
Hidroliza foramidei	T > 60°C		3 → 7 sau 12 → 7
			11 → 7
Hidroliza esterilor			9 → 4
Hidroliza lactozei			
Reacții catalizate enzimatic	Agent hidroliză	Catalizator	Domenii de variație pH
Hidroliza ureei	uree	urează	4 → 9 sau 12 → 9
Hidroliza amidelor	amide	amidază	3 → 7 sau 11 → 7
Hidroliza esterilor	esteri	esterază	10 → 25
Oxidarea glucozei	glucoză	glucozo-oxidază	10 → 24

Există numeroase aplicații ale proceselor de sinteză de tip sol-gel coloidal, cele mai multe referindu-se la sinteza de pulberi cu granulație controlată utilizate în tehnica nucleară sau obținerea de materiale ceramice dure. Față de tehnologia sol-gel din alcoxiți, frecvent citată în ultima vreme în literatură, aceste procedee au avantajul utilizării unor materii prime mai ieftine și accesibile.

Schema tehnologică de principiu pentru sinteza pulberilor ceramice prin procedee sol-gel coloidal este prezentată în figura 3.2.



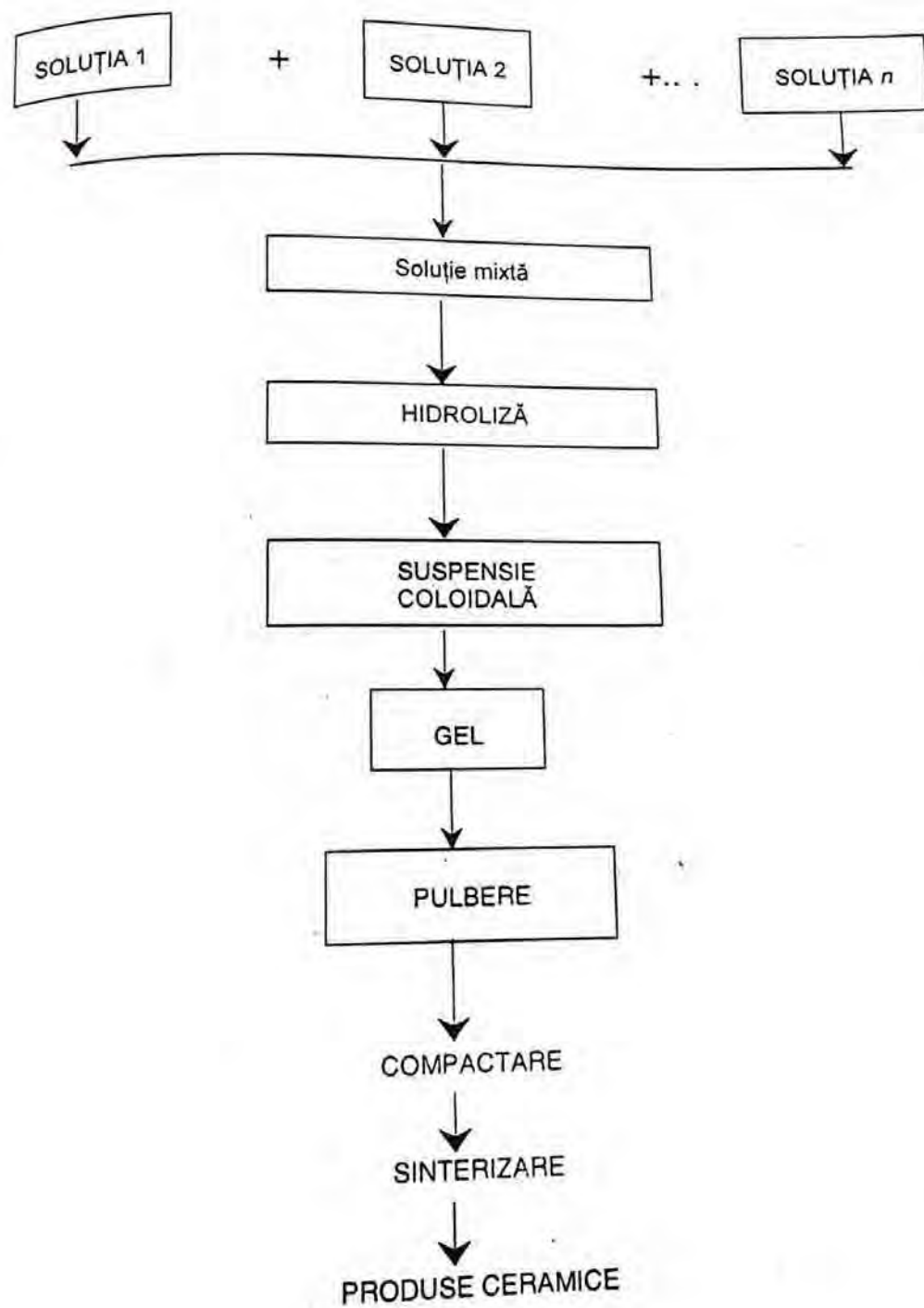


Fig.3.2. Schema generală a sintezei sol-gel.

# 4

## PROCEDEE SOL-GEL ALE ALCOXIZILOR

Procedeele sol-gel ale compușilor organo-metalici au la bază hidroliza controlată a precursorilor, cu formarea în primă etapă a suspensiilor coloidale (soli) din care se formează ulterior gelul.

Spre deosebire de procesele hidrolitice de precipitare și sol-gel coloidal, unde formarea fazei noi are loc printr-un proces de nucleație neomogenă, în cazul hidrolizei compușilor organo-metalici viteza de nucleație poate fi mai ușor controlată iar faza solidă se formează printr-un mecanism de nucleație omogenă.

Dintre compușii organo-metalici utilizați pentru sinteza pulberilor ceramice ultradisperse și nanocristaline, în literatura de specialitate cel mai adesea sunt menționați alcoxizii metalici.

Alcoxizii metalici cu formula  $M(OR)_z$  pot fi considerați fie derivați ai unui alcool  $ROH$ , fie ai unui hidroxid metalic  $M(OH)_z$ ,  $R$  fiind un radical alchil (saturat sau nesaturat).

Proprietățile și procedeele de obținere a alcoxizilor sunt determinate de electronegativitatea și structura electronică a metalului. Pentru metalele tranziționale „ $d$ ” stabilitatea alcoxizilor scade de la stânga spre dreapta, deoarece grupele  $-OR$  sunt donori  $\pi$  puternici care stabilizează starea de oxidare maximă a metalului [71,72].

Alcoxizii sunt cel mai adesea solide ionice (Na), lichide covalente (Ge, Al, Si, Ti, Zr) sau solide covalente (Ln, Y) [46] și pot fi obținute în stare ultrapură prin distilare, sublimare sau recristalizare. Solubilitatea și volatilitatea lor depinde de polaritatea legăturii  $M-OR$  și de gradul de polimerizare ( $m$ ).

Energia de legătură  $M-OR$  este 305 – 418 kJ [71].

Structura și principalele proprietăți ale unor alcoxizi sunt date în tabelul 4.1.

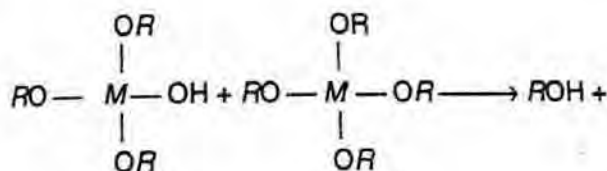
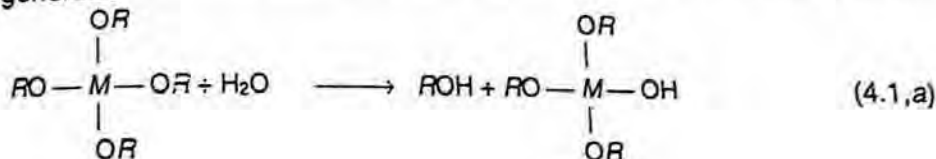


Structura și principalele proprietăți ale unor alcoxizi

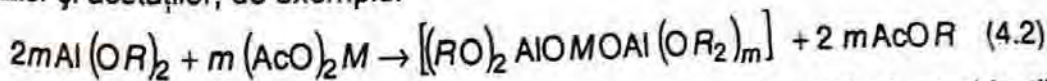
Tabelul 4.1

Alcoxizul metalic	Grad de condensare	Stereochimia	p.f. sau p.s. (k) (presiunea)
$M(OR)_4$ ; $M = K, Rb, Cs, Te$ etc.	4	piramidă tetraedrică	
$M(OR)_2$ ; $M = Co, Ni$	2	piramidă tetraedrică	
$M(OR)_3$ ; $M = Al, Fe$	2	tetraedrică	$Al(OC_4H_9)_3$ 445 (67 Pa)
	3	tetraedrică	$Fe(OC_2H_5)_3$ 428 (13 Pa)
	4	octaedric	$Al_2(OR)_6$
$M(OR)_4$ ; $M = Ti, Zr, Si$	4	octaedric	$Si(OC_2H_5)_4$ 441 (p.a.) $Ti(OC_3H_7)_4$ 32 (13 Pa)
$M(OR)_5$ ; $M = Nb, Ta$	2	octaedric	

Alcoxizii formează ușor alcoxizi dubli sau heterometalici prin simplă amestecare, chiar și în cazul metalelor cu electronegativitate comparabilă prin reacții de coordinare, auto-coordinare sau coordinare transversală, conform reacțiilor generale:

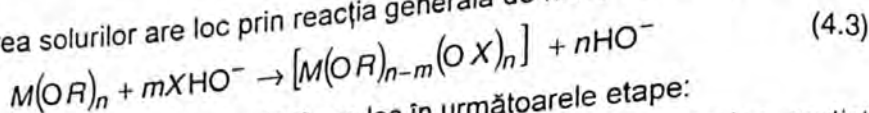


Combinatii heterometalice pot fi obtinute și prin condensarea termică a alcoxizilor și acetatilor, de exemplu:

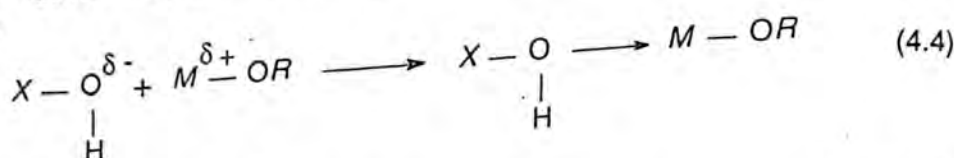


Deși încă puțin studiate, prin aceste procese s-au obținut combinații heterometalice de tipul  $M(OR)_4 \cdot M'(OR)_6 \cdot M''_2(OR)_9$ , unde:  $M = Al$ ;  $M' = Nb, Ta$ ;  $M'' = Zr, Hf, V$ .

Formarea solurilor are loc prin reacția generală de hidroliză omogenă:

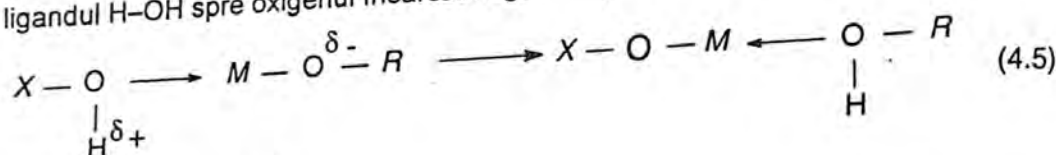


și conform modelului Livage - Henry [15] are loc în următoarele etape:  
- atacul nucleofil cu adiția grupelor  $HO^-$  la metalul cu sarcina parțial pozitivă



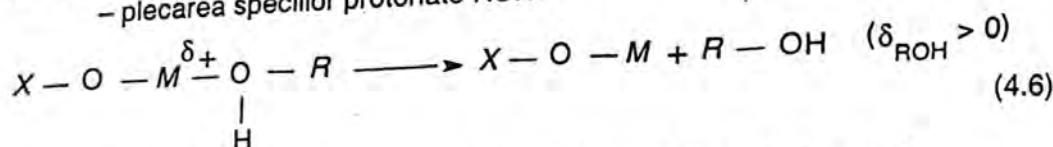
care presupune  $\delta_{HO} < 0$ ;  $\delta_M > 0$

- reorganizarea prototropică în starea de tranziție a unui proton de la ligandul H-OH spre oxigenul încărcat negativ al grupării OR adiacente:



care presupune  $\delta_{OR} < \delta_H$

- plecarea speciilor protonate ROH:



Rezultă că întregul proces are loc când  $\delta_M > 0$ ;  $\delta_{OR} < \delta_H$ ;  $\delta_{ROH} > 0$ .

În tabelul 4.2 sunt prezentate electronegativitatea medie a diferiților radicali alchil ( $\bar{\chi}$ ) și sarcinile parțiale ale grupărilor alcoxil și ale titanului.

Tabelul 4.2

Rezultatele calculelor după modelul Livage - Henry

R	$\bar{\chi}$	$\delta_{OR}$	$\delta_{Ti}$
Metil	2,34	-0,16	+0,63
Etil	2,30	-0,16	+0,63
Propil	2,28	-0,15	+0,61
Butil	2,27	-0,15	+0,61
Amil	2,26	-0,15	+0,60

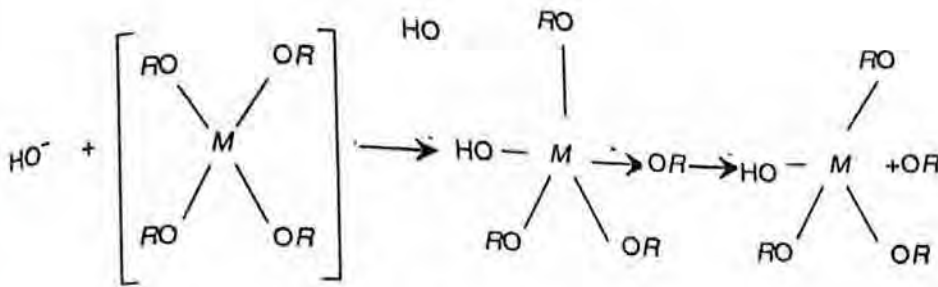
Ținând cont că hidroliza decurge cu atât mai ușor cu cât  $\delta_{(M)}$  este mai pozitiv, rezultă că alcoxizii de Zr și Ti hidrolizează mai ușor decât cei de Al și Si.

Pentru hidroliza alcoxizilor de Al și Zr, în speță a terț-butoxidului, s-a propus un mecanism de hidroliză în 4 trepte [73]. Prima etapă este cea mai lentă și de aceea viteza globală a reacției depinde de concentrația materialului inițial.

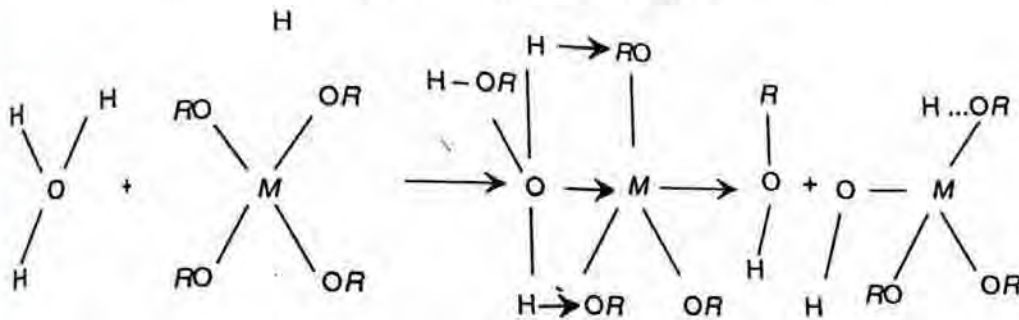
Destabilizarea (gelarea = formarea unui solid coloidal conținând componentul fluid dispersat într-o rețea tridimensională) poate fi obținută prin diluare cu apă sau hidroliza catalizată de acizi sau baze [1].



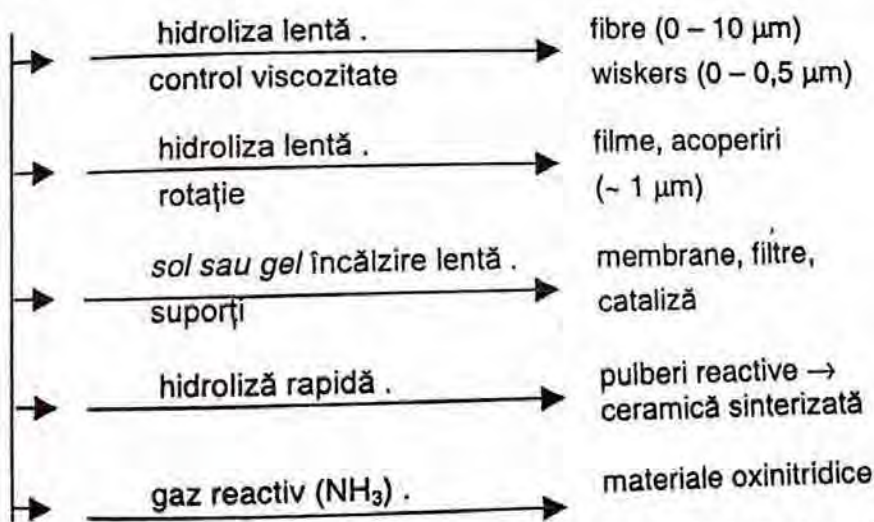
hidroliza catalizată de baze



hidroliza catalizată de acizi



Modul în care condițiile de hidroliză-gelifiere și concentrația inițială influențează structura produselor obținute este prezentată în schema următoare [72-74]:



Schema tehnologică de principiu utilizată la obținerea de pulberi ceramice și produse prin tehnologia sol-gel din precursori organo-metalici este prezentată în figura 4.1.

Datorită prețului ridicat al alcoizilor sau al altor materii prime organo-metalice (acetați, oxalați, citrați) utilizate în sinteză, procedeul sol-gel este aplicat industrial îndeosebi în obținerea de straturi și filme subțiri [75-77].

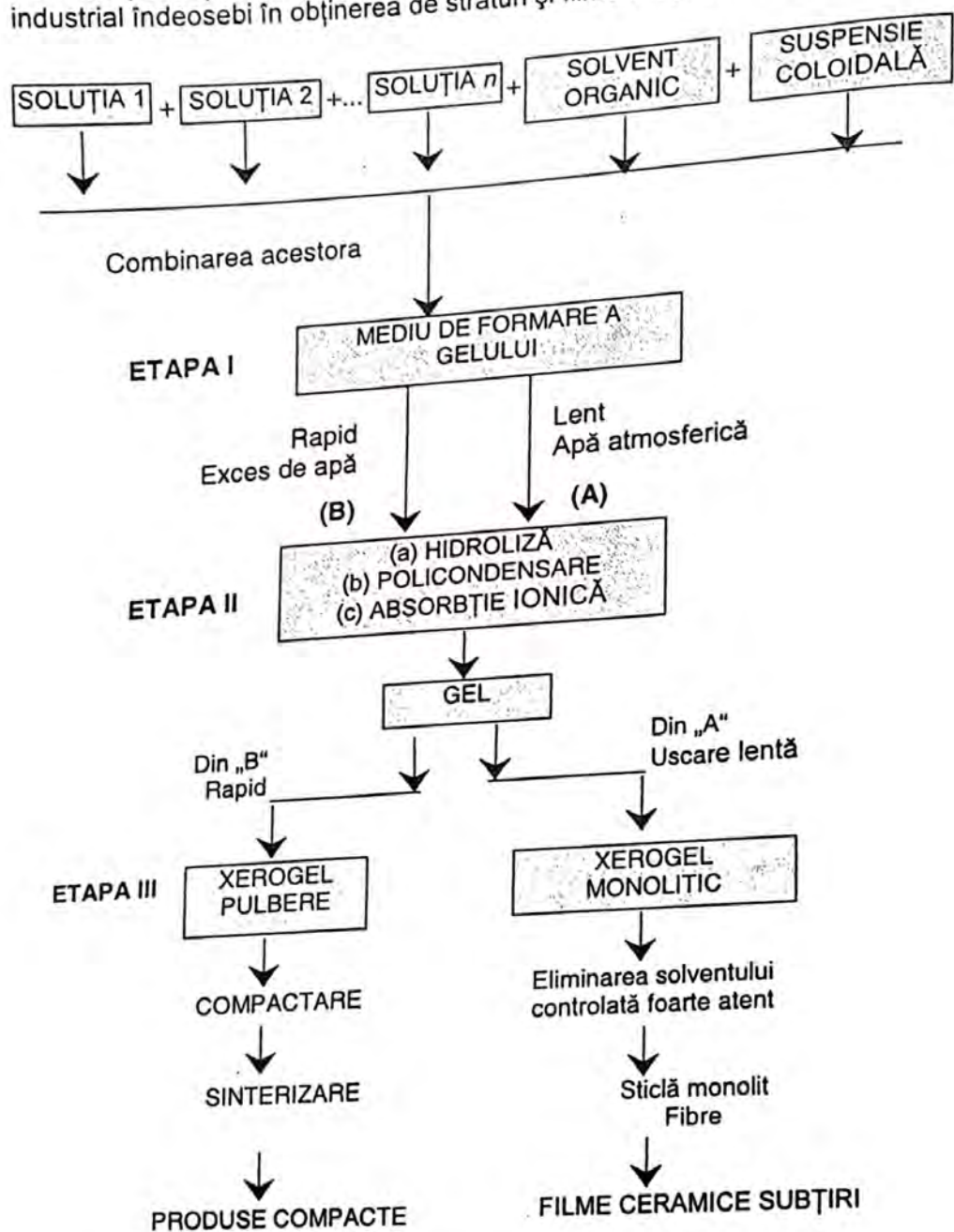


Fig.4.1. Schema generală a sintezei sol-gel.

Utilizând procedeul sol-gel din alcoizi s-au sintetizat pulberi ceramice reactive, îndeosebi pe bază de  $ZrO_2$  [78-86],  $TiO_2$  [87-94],  $Al_2O_3$  [95-99] sau alți

oxizi [100–106], nitruri sau carburi [107–111] pentru senzori și dispozitive electro-optice speciale.

Tabelul 4.3

Sinterizarea pulberilor obținute prin procedeul sol – gel din alcoxizi [2,72]

Oxidul	Diametrul mediu [ $\mu\text{m}$ ]		Temperatura de sinterizare [K]	
	inițial	final (granule)	monodisperse	convenționale
$\text{SiO}_2$	0,40		1373	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,25	0,5	1523	2023
$\text{TiO}_2$ (anatas)	0,20	0,5	1230	1873
$\text{ZrO}_2$	0,20	0,3	1273	1973

Datorită omogenității chimico-structurale, uniformității dispersionale și dimensiunilor submicronice ale pulberilor, sinterizarea lor are loc la temperaturi cu 400 – 600°C mai mici față de pulberile sintetizate prin procedeul tradițional.



# 5

## SINTEZA HIDROTERMALĂ A PULBERILOR CERAMICE

În natură, chimia hidrotermală este responsabilă de formarea multor minerale. În condiții hidrotermale, pe cale sintetică au fost obținute cristale mari de cuarț, cu proprietăți piezoelectrice pentru echipamente electronice.

Succesele cercetătorilor în obținerea de cristale mari prin procedee hidrotermale, au stimulat studiile aprofundate de chimie fizică asupra solvenților hidrotermali. Cele mai recente și evidente realizări ale chimiștilor sunt în domenii cum ar fi: chimia fizică hidrotermală, sinteza hidrotermală, creșterea cristalelor.

Totuși, chimia apei sau a altor solvenți la presiune și temperatură înaltă este astăzi de un real interes în geochimie, cromatografie, biologie și studii de separare.

În 1839, chimistul german Robert Wilhelm Bunsen a obținut pentru prima dată cristale de  $BaCO_3$  și  $SrCO_3$  prin procedeul hidrotermal din soluții apose. El a utilizat tuburi de sticlă cu pereți subțiri, temperaturi de  $200^\circ C$  și presiuni de 100 bar.

La începutul secolului, geochimiștii și mineralogii au studiat echilibrele de fază în sisteme hidrotermale.

Morey și colab., iar mai târziu Bridgman de la universitatea Harvard au efectuat o serie cercetări în domeniul de temperatură de la  $300-700^\circ C$  și presiuni de 1-3 kbar, condiții în care se desfășoară cele mai multe procese hidrotermale. Ei au proiectat autoclavele sub presiune înaltă cu care se lucrează și astăzi.

Cercetări recente în domeniul soluțiilor hidrotermale au fost efectuate la universitatea din Kalsruhe, Germania, de către E. Ulrich Franck și colab.

Rustum Roy și studenții săi de la Universitatea Statului Pennsylvania au studiat echilibrele de fază în sisteme hidrotermale, determinând multe diagrame critice oxizi-apă. Sistemele oxidice pe bază de pământuri rare au fost studiate de Stanley Mroczkowski de la universitatea Yale.

Viscozitatea apei în apropierea temperaturii critice ( $374^\circ C$ ) este cuprinsă între  $3 \times 10^{-1}$  -  $14 \times 10^{-4} P$ , fiind dependentă de presiune, în timp ce vâscozitatea apei la temperatura camerei este  $1 \times 10^{-2} P$ , iar la  $100^\circ C$  și 1 bar este aproximativ  $3 \times 10^{-3} P$ . Viscozitatea mai mică a apei la temperatura critică desigur că afectează comportarea acesteia ca solvent. Procesele de difuzie sunt mult mai rapide, astfel încât creșterea cristalelor din soluție se va desfășura cu o viteză mult mai mare. Cristalele cresc încet din soluție atunci când difuzia este lentă.

De asemenea, când difuzia este lentă, concentrația solutului (deci suprasaturarea) descrește în apropierea interfeței cristal - soluție. De aceea, variații mici ale concentrației pot conduce la formarea protuberanțelor cristaline. În apropierea protuberanțelor suprasaturarea este mai mare, deci și creșterea cristalului în această zonă este mai rapidă. Fenomenul se numește suprasaturare de constituție. Creșterea cristalelor dintr-o topitură în prezența impurităților se desfășoară după aceeași schemă, dar în acest caz fenomenul se numește suprarăcire de constituție.

Protuberanțele astfel formate produc o creștere dendritică, în care se formează totuși regiuni pe suprafața cristalului, deseori orientate dezordonat una spre cealaltă, înglobând totodată și impuritățile.

În cazul creșterii din soluție, solventul este deseori înglobat. Acest mecanism este responsabil de înglobarea lichidului în mineralele formate hidrotermal.

Scopul creșterii cristalelor sintetice este desigur obținerea unui monocristal mare sau a unui film monocristalin cât mai perfect posibil din punct de vedere chimic și fizic. De multe ori se adaugă un dopant (cu concentrația controlată) în vederea îmbunătățirii proprietăților fizice și electrice.

Creșterea cristalelor poate fi:

- creștere monocomponentă (este prezent în soluție un singur component);
- creștere policomponentă (sunt prezenți în soluție mai mulți componenți).

Creșterea cristalelor se poate realiza în solide, lichide sau gaze.

Cristalizarea hidrotermală se realizează din soluție. Ea diferă de creșterea convențională a cristalului din soluție deoarece viscozitatea solventului este mai mică. Astfel viteza de creștere este mai mare la temperaturi mai scăzute decât în cazul cristalizării convenționale.

Dacă la temperatura camerei o autoclavă este plină cu soluție aprox. 80% din volumul ei atunci la încălzire, o dată cu creșterea temperaturii presiunea vaporilor în interior crește, densitatea apei lichide scade în timp ce densitatea apei în stare de vapori crește (la presiune constantă). Aceasta determină creșterea nivelului soluției în autoclavă până ce aceasta este complet plină cu apă lichidă la 250°C.

Densitatea apei în aceste condiții este  $0,80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Deci, când temperatura și presiunea au valori astfel încât în autoclavă este prezent numai lichid sau numai gaz, densitatea apei se calculează împărțind procentajul inițial de umplere a autoclavei la 100. Cu cât procentajul de umplere este mai mare cu atât temperatura la care autoclava este complet plină cu lichid este mai mică.

În cazul în care se utilizează și alți solvenți fenomenul este același. Dacă lichidul substanțe dizolvate, trebuie luată în considerare și comportarea critică individuală a fiecărui component solid.

Procesele hidrotermale utilizate în tehnologia sintezei precursorilor ceramici pot fi clasificate în [112-114]:

- reacții de sinteză hidrotermală, respectiv sinteza unui compus prin reacția unor precursori în soluție;
- tratamentul hidrotermal în scopul purificării sau transformării structurale de fază a unor materiale preparate prin alte procedee;



– creșterea hidrotermală a cristalelor, prin controlul mecanismelor de solubilizare – reprecipitare în soluții, în prezența unor adaosuri adecvate.

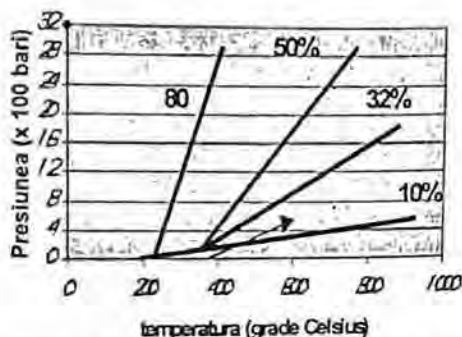


Fig.5.1. Variația gradului de umplere a autoclavei

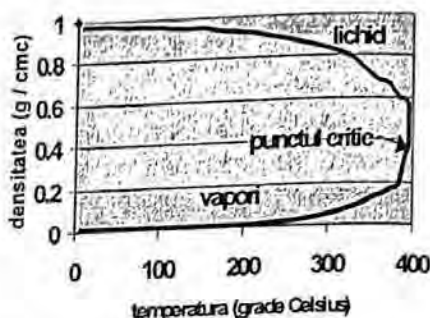
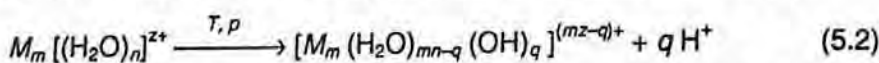


Fig.5.2. Densitatea soluției hidrotermale

## 5.1. MECANISMUL, TERMODINAMICA ȘI CINETICA REACȚIILOR HIDROTERMALE

Reacțiile de sinteză hidrotermală din soluții se caracterizează prin deprotonarea „in situ” a moleculelor de apă din prima sferă de coordinare a cationului metalic central, ca rezultat al temperaturilor și presiunilor ridicate [1]:



Hidroliza descrisă de această reacție reprezintă un proces de nucleație omogenă, iar speciile hidrolizate formate reprezintă germenii pe care au loc procesele de nucleație și creștere a particulelor submicronice monodisperse.

Din punct de vedere termodinamic, constantele de echilibru a reacțiilor de sinteză hidrotermală pot fi calculate din potențialele termodinamice Gibbs de formare

$$-RT \ln K_J = \sum_{i=1}^{n_j} \nu_i^{(j)} G_i^0(A_i^j) \quad (5.3)$$

unde:  $K_J$  este constanta de echilibru a reacției „J” din sistem;

$A_i^j$  – specia „i” participantă la reacția J;

$\nu_i^j$  – coeficientul stoichiometric al speciei  $A_i^j$ ;

$G_i^0$  – potențialul Gibbs de formare;

$n_j$  – numărul total de specii din sistem;

R – constanta gazelor ideale ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{ca}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );

T – temperatura absolută K.



Calculul compoziției de echilibru se poate face din:

$$K_J = \prod_{i=1}^{N_J} (m_{A_i^J} \gamma_{A_i^J})^{v_i^J} \quad (5.4)$$

unde:  $m_{A_i^J}$  este molaritatea speciei  $A_i^J$  în soluție;

$\gamma_{A_i^J}$  – coeficientul de activitate al speciei  $A_i^J$ .

Problema cea mai dificilă în cazul reacțiilor hidrotermale o reprezintă estimarea coeficienților de activitate. Cel mai recent model propus în acest scop, propune o ecuație de forma [115, 116]:

$$\log \gamma_i = \Delta H_i + B Z_i + P_i \quad (5.5)$$

unde:

$$\Delta H_i = \frac{-A |Z_i|^2 J^{1/2}}{1 + J^{1/2}} \quad (5.6)$$

reprezintă termenul Debye-Huckel cuprinzând interacțiunile electrostatice pe distanță lungă.

$$B Z_i = \sum_{j=1}^{N_0} \left[ \frac{|Z_i| - |Z_j|}{2} \right]^2 \beta_{ij} m_j \quad (5.7)$$

termenul Bromley-Zemaitis reprezentând interacțiunile ion - ion pe distanță scurtă:

$$P_i = \sum_{j=1}^{N_M} B P_{ij} m_j + \frac{Z_i^2}{4 J^2} S_J \quad (5.8)$$

este termenul Pitzer, reprezentând interacțiunile ion - molecule neutre.

Notațiile folosite:

$Z_i$  – sarcina electrică a ionului;

$J$  – tăria ionică a soluției;

$N_0$  – numărul total de ioni de sarcină opusă ionului  $i$ ;

$N_M$  – numărul total de specii moleculare neutre;

$\beta_{i,j}$ ,  $S_J$  – coeficienți dependenți de sarcină și temperatură;

Solubilitatea speciilor hidrolizate rezultate în urma reacțiilor hidrotermale poate fi prezisă din ecuația [112]:

$$\begin{aligned} R \ln K_{sp} = & D S_{(s)}^0 - \frac{D H_{(s)}^0}{T} + \\ & + D C_{p(s)}^0 \left[ \frac{298,15}{T} - 1 - \ln \frac{298,15}{T} \right] \end{aligned} \quad (5.9.)$$

unde:  $K_{sp}$  – produsul de solubilitate al speciei hidrolizate

$D H_{(s)}^0$ ,  $D S_{(s)}^0$ ,  $D C_{p(s)}^0$  – entalpia, entropia și capacitatea calorică de solubilizare

Cinetica proceselor de nucleație și creștere a pulberilor ceramice în condiții hidrotermale este foarte puțin studiată.

Din punct de vedere teoretic, procesul de nucleație omogenă din soluție presupune modificarea potențialului termodinamic Gibbs de suprafață, conform ecuației [117]:

$$\mu_C - \mu_\infty = \left( \frac{\partial \Delta G_l}{\partial l} \right)_{T,p} = \sum_J \sigma_J \frac{dO_J}{dl} \quad (5.10)$$

unde:  $\mu_C - \mu_\infty$  este potențialul chimic superficial de formare ( $c$  - cristal;  $\infty$  - volumul soluției);

$\Delta G_l = \sum_J \sigma_J O_J$  - funcția Gibbs superficială de formare a cristalului, conținând  $l$  molecule;

$\sigma_J$  - funcția specifică Gibbs pe unitatea de suprafață;

$O_J$  - aria feței  $J$  a cristalului format.

Forma particulelor poate fi dedusă conform teoriei Gibbs-Wulff:

$$h_J = \lambda \sigma_J \quad (5.11)$$

unde:  $h_J$  este lungimea vectorului de creștere perpendicular pe fața  $J$ ;

$\lambda$  - factor de proporționalitate.

$$\lambda = \frac{\mu_C - \mu_\infty}{2V} \quad (5.12)$$

unde:  $V$  este volumul molar al solidului.

Pentru studiul practic al cineticii procesului nucleației, se utilizează ecuația generală a lui Avrami [118]

$$x = 1 - \exp(-k t^m) \quad (5.13,a)$$

sau linearizată:

$$-\ln[-\ln(1-x)] = \ln k + m \ln t \quad (5.13,b)$$

unde:  $x$  este fracția de fază cristalină nou formată după timpul  $t$ .

Pentru  $m = 0,54 - 0,62$  este presupus un control difuzional. Ordinul zero sau unu presupune un mecanism de control la limita interfazică ( $m = 1,0 - 1,24$ ).

Controlul prin nucleație și creștere este acceptat pentru  $m = 2,0 - 3,0$ .

Constanta de viteză depinde de temperatură conform unei relații de tip Arrhenius:

$$k = v \exp(-E_C / RT) \quad (5.14)$$

unde:  $v$  este factorul de frecvență;

$E_C$  - energia de activare a cristallizării.

Creșterea particulelor pe nucleele formate prin nucleație este funcție de diferența între concentrațiile  $N_{A(\infty)}$  la saturație și  $N_{A(S)}$  pe suprafața solidului  $A$ , viteza de creștere fiind dată de [117]:

$$J = k f [N_{A(S)} - N_{A(\infty)}] \quad (5.15)$$

Experimental se determină fluxurile molare



$$J_M = k (DC)^n = k (C_{A(S)} - C_{A(\infty)})^n \quad (5.19)$$

unde constantele  $k$  și  $n$  se pot determina experimental prin metoda celor mai mici pătrate.

În cazul reacțiilor însoțite de transformări de fază, procesele de nucleație și creștere sunt influențate de o serie de alți factori precum: prezența anionilor ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ș.a.), existența unor similitudini structurale între faza inițială și cea nou formată, existența unor „dimensiuni critice” pentru stabilizarea unor faze considerate metastabile în condițiile date (de exemplu, se consideră că  $\text{ZrO}_2$  tetragonal este metastabil la dimensiuni de cristalit mai mici decât dimensiunea critică Garvie = 30 nm). Se consideră ca fiind în general valabilă regula lui Ostwald: „când un compus prezintă mai multe modifiții, prima care apare este cea metastabilă” [119]. Această regulă poate fi fundamentată prin faptul că o fază metastabilă poate fi reținută la temperaturi joase atunci când energia asigurată este mai mică decât energia de activare ( $k_T \triangleq \Delta G_a$ ) [120].

De asemenea, concentrația tensiunilor elastice din cristal, influențată de compoziție, preistoria fizico-chimică a cristalului și de factorii externi (temperatură, presiune), pot conduce la formarea fazelor metastabile [22].

## 5.2. PRINCIPALII FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ PROCESSELE DE SINTEZĂ HIDROTERMALĂ A PULBERILOR CERAMICE

### 5.2.1. INFLUENȚA TEMPERATURII

Creșterea temperaturii favorizează deplasarea echilibrului reacției de hidroliză spre formarea produșilor hidratați sau direc a oxizilor, prin ruperea legăturilor  $M-OH$  (domeniul de „hidroliză forțată”).

Totodată, cu creșterea temperaturii, crește randamentul de precipitare hidrotermală (tabelul 5.1).

### 5.2.2. INFLUENȚA PRESIUNII

Creșterea presiunii favorizează apariția modifițiilor care în diagrama structurală de fază au un număr de coordinare mai mare, respectiv sunt mai dese.

De exemplu, în cazul ceramicii pe bază de  $\text{ZrO}_2$ , funcție de temperatura și presiunea de lucru se pot obține modifițiile monoclinică, tetragonală și chiar cubică [22].



Tabelul 5.1

Influența temperaturii asupra randamentului de precipitare hidrotermală a  $ZrO_2$  din soluții de cloruri [121]

Temperatura [°C]	Timp [min.]	Concentrația Zr [g·L <sup>-1</sup> ]		Randament hidroliză [%]
		inițială	în filtrat	
220	15	9,2	1,38	85,2
	30		1,28	86,1
	60		1,16	87,4
260	20	9,2	0,07	99,2
	30		0,04	99,6
	40		0,04	99,6
	60		0,02	99,8
300	10	9,2	0,04	99,6
	20		0,03	99,7

### 5.2.3. INFLUENȚA MINERALIZATORILOR ȘI A AGENȚILOR SUPERFICIALI

Acțiunea acestora se poate manifesta prin:

– înlocuirea metalului de bază din rețeaua produsului de hidroliză, cu modificarea structurii cristaline (de exemplu, înglobarea ionilor de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  în rețeaua  $ZrO_2$  conduce la obținerea modifațiilor tetragonale sau cubice);

– modificarea tensiunii superficiale la suprafața cristalelor, care poate accelera sau inhiba mecanismul și cinetica proceselor de nucleație și creștere.

Există din păcate foarte puține date care să permită atât estimarea efectului mineralizatorilor și mai ales a agenților tensioactivi asupra nucleației și creșterii particulelor nanometrice de pulberi ceramice în condiții hidrotermale deși, având în vedere mecanismele care conduc la formarea hidrotermală a cristalelor, este de așteptat ca acestea să aibă o influență puternică asupra formei și dimensiunilor de cristalit. Un exemplu este prezentat în tabelul 5.2.

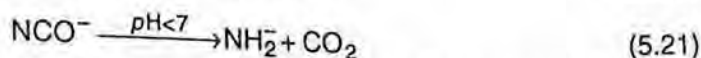
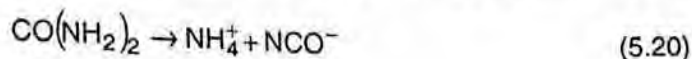
Tabelul 5.2

Influența mineralizatorilor la cristalizarea hidrotermală a  $ZrO_2$  din precursori amorfi [119]

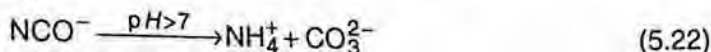
Mineralizator	Faze și dimensiuni de cristalite [nm]		Mecanism de cristalizare
	Tetraogonal	Monoclinic	
KF (8% gr)	–	16	dizolvare – reprecipitare
NaOH (30% gr)	–	40	
LiCl (15% gr)	15	19	cristalizare topotactică
KBr (10% gr)	13	15	pe nucleele de oxid
H <sub>2</sub> O	15	17	amorf hidratat

### 5.2.4. NATURA AGENȚILOR DE HIDROLIZĂ

Ca și în cazul precipitării hidrolitice convenționale, utilizarea unor agenți „blânzi” de hidroliză avantajează formarea de pulberi monodisperse. De exemplu, prin descompunerea în condiții hidrotermale a ureei, conform reacțiilor [1]:



se pot obține precipitate oxidice, iar la  $\text{pH} > 7$ , când are loc formarea  $\text{CO}_3^{2-}$  în soluție se pot forma carbonați:



Foarte avantajos pentru controlul morfologiei este utilizarea metodei de descompunere hidrotermală a unor complecși cu eliberarea controlată a ionilor metalici care sunt apoi oxidați, de exemplu Fe – trietanol – amina [122], acetat de Ni – EDTA [122], tioacetamidă de Cd [123].

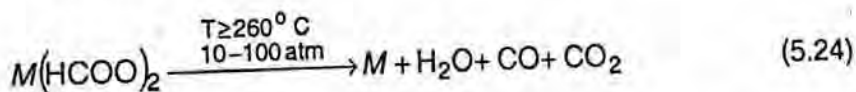
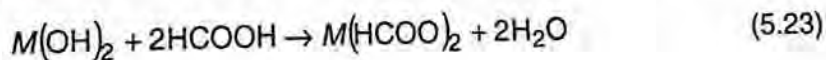
Adaosul de  $\text{H}_2\text{O}_2$  poate de asemenea influența morfologia produselor, favorizând formarea de discuri plate [122].

În această categorie intră și descompunerea hidrotermală a complecșilor peroxidici ai Zr(IV), cu formarea de pulberi nanometrice de  $\text{ZrO}_2$  cubic [124–127].

### 5.2.5. NATURA AGENȚILOR REDOX

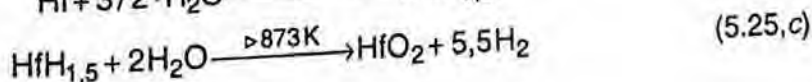
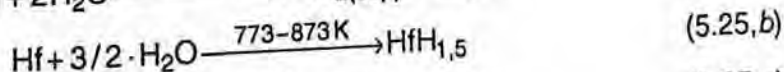
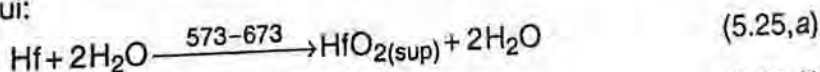
Prezența reducătorilor în soluție poate influența mecanismul transformărilor de fază a gelurilor amorse tratate hidrotermal.

De exemplu, acidul formic reduce unele metale tranziționale la metal iar hidroxizii metalelor alcalino-pământoase sunt transformați în carbonați [123], conform reacțiilor:



unde:  $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Pd}$ .

Dimpotrivă, apa poate constitui (la 537 – 973 K și 50 – 150 MPa) un puternic agent de oxidare hidrotermală a pulberilor metalice (de Cr, Zr, Hf) [128]. Procedeele permite recuperarea cheapurilor deșeu de Hf metalic ( $V = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ ) conform mecanismului:



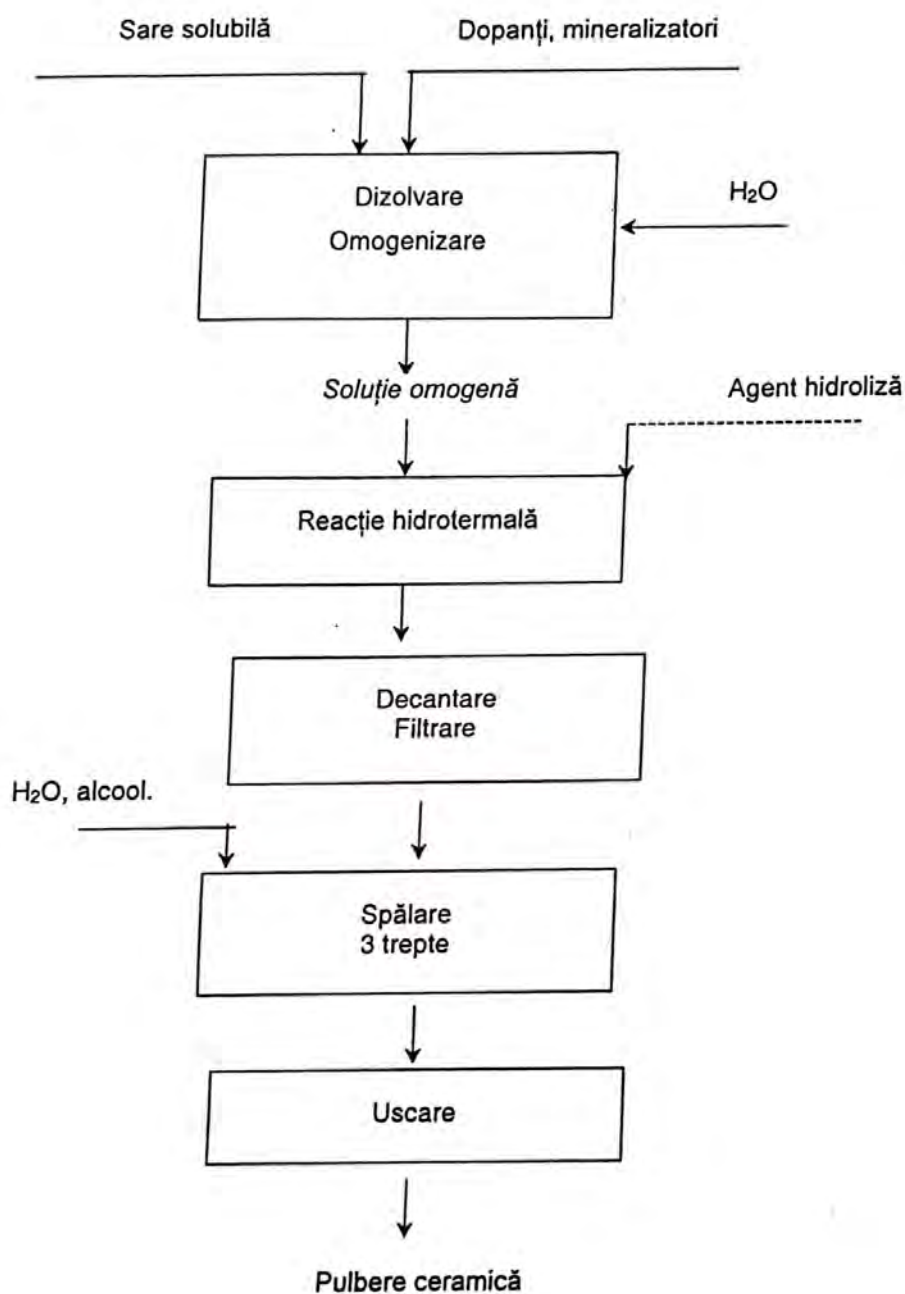


Fig.2.4. Schema de principiu la sinteza hidrotermală a pulberilor ceramice.



### 5.2.6. APLICAȚII ALE PROCESELOR HIDROTERMALE ÎN SINTEZA PULBERILOR CERAMICE ULTRADISPERSE

Procedeul de sinteză hidrotermală prin reacția precursorilor în soluție sau transformarea structurală de fază a precursorilor amorfii a fost studiat pentru sinteza unor sisteme ceramice complexe de importanță deosebită în știința și ingineria materialelor actuale. Schema tehnologică de principiu la sinteza hidrotermală este prezentată în figura 5.3.

Dintre acestea se pot aminti:

- sinteza  $ZrO_2$  nanocristalin cu structură tetragonală sau cubică, dopat cu Y și / sau Ce [24,41,123-137]..;
- sinteza unor oxizi puri ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $SnO_2$ ) sub formă de pulberi sau acoperiri, cu structură cristalină controlată [130-145];
- sinteza titanaiților de Ba și Pb și a zirconotitanatului de plumb (PZT) [112,118,146-161];
- sinteza unor oxizi micști complecși de tipul xonolitului  $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$  pentru inertizarea deșeurilor radioactive [112,161,162].

Principalele avantaje ale procedeelor de sinteză hidrotermală, izvorând din mecanismul și cinetica omogenă a reacțiilor hidrotermale, constau în:

- versatilitate, procedeul putând fi utilizat pentru sinteza unor sisteme variate și complexe, din materii prime diverse;
  - reducerea numărului de operații tehnologice și a consumului de energie și agenți chimici;
  - eliminarea sau reducerea considerabilă a efluenților cu efect nociv asupra mediului ambiant;
  - obținerea de pulberi nanocristaline, monodisperse, cu reactivitate ridicată, sinterizabile la temperaturi joase.
- Toate acestea fac din procedeul hidrotermal o metodă deosebit de atractivă în cercetarea și dezvoltarea noilor materiale ceramice.



## COMPACTAREA ȘI SINTERIZAREA PULBERILOR CERAMICE ULTRADISPERSE

Obținerea produselor ceramice sinterizate cu proprietăți prestabilite din pulberi ultradisperse implică cunoașterea și modelarea mecanismelor și a cineticii proceselor de compactare și sinterizare astfel încât să se obțină produse cu microstructură și proprietăți programate.

În practică porozitatea unui material din pulberi de aceleași dimensiuni este mai mare de 40% și corespunde unei combinații de împachetări cubice și tetragonale[163].

Forța motrice a proceselor de compactare și sinterizare o reprezintă tendința naturală de scădere a energiei libere interfaciale prin reducerea porozității ca rezultat al forțelor de natură capilară ce acționează în sistemele pulverulente disperse. Trecerea de la starea de sistem dispers la produs compact – sinterizat este dependentă de concentrația solidului și temperatură și poate fi reprezentată prin diagrama de fază generalizată din figura 6.1[164].

Trecerea de la un sistem dispers (care în cazul pulberilor ceramice ultradisperse poate fi considerat coloidal) la o împachetare compactă, se realizează în practică prin diverse procedee care pot fi clasificate în [165]:

- *procedee de compactare (formare):*

- presare în matrice metalice (uniaxiale, biaxiale);
- presarea izostatică la rece;
- turnarea de barbotine ceramice (suspensii ceramice apoase cu

pH și proprietăți reologice controlate);

- injectarea (la presiuni mici, <1,34 MPa sau mari, 2,07–2,76 MPa)

a amestecurilor termoplastice (de regulă pe bază de parafină).

- *procedee de sinterizare*

- în atmosferă obișnuită;
- în atmosferă controlată;
- sub presiune de gaz

- *o serie de procedee moderne pot asigura compactarea și sinterizarea*

*pulberilor ceramice într-o singură etapă:*

- presare la cald;
- presare izostatică la cald;
- formarea superplastică.

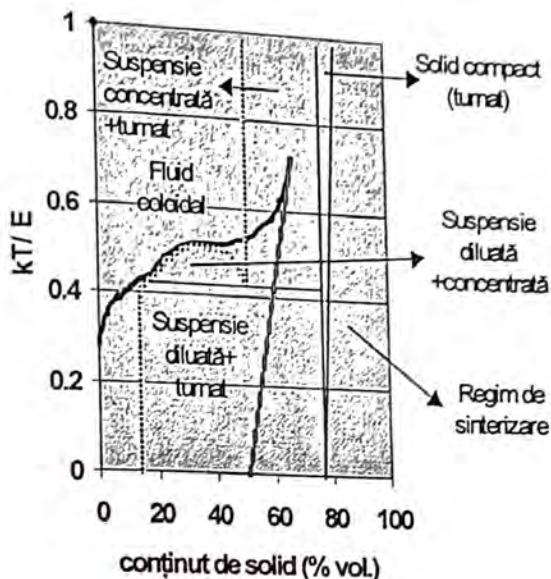


Fig.6.1. Influența temperaturii și concentrației asupra regimului de compactare – sinterizare [164].

## 6.1. COMPACTAREA PRIN PRESARE USCATĂ

Presarea uscată presupune compactarea unor pulberi ceramice uscate și preferabil granulată (pentru o curgere mai bună), cu ajutorul unei matrițe metalice, la presiuni care să asigure coeziunea particulelor pentru a putea fi manevrate și supuse operației ulterioare de sinterizare.

Variația densității la un moment  $t$  funcție de presiunea  $P$  și dimensiunile pulberilor inițiale, la o temperatură dată, se poate calcula din relația [166]:

$$\ln \frac{1}{1-\rho} = \frac{\sqrt{2}}{\sigma_c \cdot R} \gamma \left( \frac{\rho}{1-\rho} \right)^{1/3} + \frac{P}{2 \cdot \sigma_c} \quad (6.1)$$

unde:  $\rho$  este densitatea;  
 $\gamma$  – tensiunea superficială a pulberii;  
 $\sigma_c$  – efortul de comprimare;  
 $r$  – raza porilor;  
 $R$  – raza particulei inițiale.



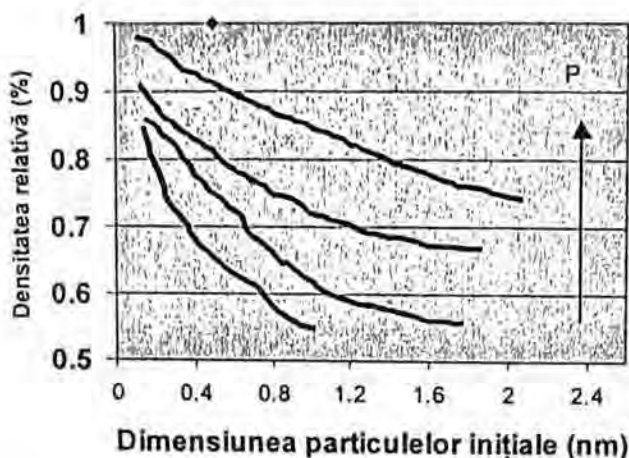


Fig. 6.2. Variația densității cu dimensiunea particulelor la presare [166].

Deși procedeul are avantajul simplității constructive, el tinde să fie abandonat în ceramica avansată deoarece:

- presiunea se distribuie neuniform în interiorul matriței, producând neomogenități ale densității pe rază, favorizând apariția stratificărilor la valori mari ale forței de presare [167];
- piesele obținute au abateri mari de la dimensiunile finale și necesită prelucrarea mecanică ulterioară de finisare.

## 6.2. PRESAREA IZOSTATICĂ LA RECE

O distribuție uniformă a forțelor de presare în interiorul produsului se poate obține prin utilizarea presării izostatice. În acest procedeu presiunea  $P$  este asigurată de un fluid ce se repartizează uniform, conform principiului lui Pascal, asupra cămășii elastice (în mod uzual un elastomer) și se transmite normal pe suprafața interioară asigurând comprimarea uniformă a pulberii [168].

La alegerea fluidului trebuie să se țină seama de randamentul de transmisie a presiunii, acțiunea corozivă asupra utilajului și preț.

Amestecurile apă - ulei sunt cele mai folosite ca mediu hidrostatic, iar la presiuni mai mari amestecul glicerină - etilenglicol asigură randamente maxime de transmisie.

În procesul de presare izostatică la rece, pulberea trece prin mai multe stadii. La presiuni mici, predomină frecarea între particule, iar porozitatea depinde în principal de forma suprafeței și natura peliculelor superficiale (de liant). La presiuni mijlocii și mari are loc deformarea elastică și apoi plastică la interfața pulberilor, particulele tind să devină din sferice dodecaedrice, iar porozitatea depinde în principal de natura pulberilor.

Dependența dintre micșorarea relativă a volumului pulberii ( $C$ ) și presiunea ( $P$ ) este dată de relația lui Kawakita [168].

$$\frac{P}{C} = (ab)^{-1} + \frac{P}{a} \quad (6.2)$$

unde:  $\frac{1}{a} = \lg \alpha$  reprezintă o măsură a porozității inițiale;

$b =$  constantă depinzând de geometria și plasticitatea pulberii.

Cinetica procesului de presare izostatică este conform ecuației de ordinul I Heckel-Schapiro:

$$-\ln(1 - \rho\rho) = KP + A \quad (6.3)$$

Valoarea  $A = -\ln(1 - \rho_0)$  reprezintă o măsură a regrupării particulelor, depinzând de dimensiunea și geometria particulelor, iar  $K$  este invers proporțional cu limita de curgere a materialului pulverulent.

Pătrunderea aerului în pulberea supusă presării izostatice la rece poate produce probleme prin apariția dilatărilor neuniforme și defecte prin împiedicarea eliminării lianților și a apei din pori. La piesele de  $Al_2O_3$  presate izostatic la rece s-a constatat o influență redusă asupra gradului de densificare, dar rezistența lor mecanică în stare sinterizată este inferioară [168]. De aceea uneori se practică degazarea matrițelor după încărcarea cu pulbere.

### 6.3. SINTERIZAREA PULBERILOR CERAMICE

Tendența de reducere a energiei superficiale cu creșterea temperaturii poate fi explicată prin principiul producerii entropiei minime: pentru un sistem deschis, echilibrul este atins prin dispariția entropiei în timp [166].

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{T} \cdot \frac{dG}{dT} \quad (G \sim kT) \quad (6.4)$$

Creșterea dimensiunilor particulelor cu timpul de sinterizare a fost explicată prin teoria WLS (Wagner-Lifshitz-Slyzov) și este exprimată printr-o ecuație de forma:

$$\bar{r}^{-n+1} - \bar{r}_0^{-n+1} = A(T) \cdot t \quad (6.5)$$

unde:  $\bar{r}_0$  este raza medie la momentul  $t = 0$ ;

$\bar{r}$  - raza medie la momentul  $t$ ;

$A(T)$  - coeficient funcție de temperatură și mecanismul de sinterizare.

Analiza proceselor de sinterizare a diverselor sisteme de pulberi ceramice a evidențiat că există două mecanisme fundamentale de sinterizare:

- sinterizarea în prezența fazei lichide;

- sinterizarea în fază solidă.

Exceptând cazul sinterizării unor pulberi metalice sau a unor cermeți, când prezența fazei lichide este evidentă, în majoritatea sistemelor ceramice ambele mecanisme acționează concomitent.



## 6.3.1. SINTERIZAREA ÎN PREZENȚA FAZEI LICHIDE

În sistemele de pulberi ceramice faza lichidă poate fi produsă:

- la temperaturi joase, de urmele de apă și lubrifianți organici de la presare;
- la temperaturi înalte de formarea compușilor eutectici, prin reacția pulberilor fie cu impuritățile concentrate superficial, fie cu adaosuri introduse special pentru inițierea procesului de sinterizare [169].

În acest caz cunoșterea diagramei de fază binare  $MO_{2/z} - MO_{2/z'}$  este foarte importantă [2].

Umplerea porilor și formarea zonelor de contact între particule are loc conform modelului propus de Kingery [170] în 3 etape:

- dizolvarea solidului de la interfață în fază lichidă până la saturație (durând de la câteva secunde la minute);
- reprecipitarea ca rezultat al gradientului de concentrație (minute la ore);
- etapa finală de atingere a echilibrului.

Deficiența modelului Kingery constă în neglijarea dependenței energiei superficiale de gradul de împachetare. În realitate există o rază critică peste care porii devin doar parțial umpluți de faza lichidă, în zona de contact între particule. Funcția de distribuție a volumului ocupat de lichid, conform modelului propus de Shaw este:

$$V_l = \frac{\int_0^{\infty} F(r) V_{por}(r) dr}{v_p} \quad (6.6)$$

unde:  $v_p$  este fracția volumetrică ocupată de pori.

Pentru o distribuție granulometrică dată se poate calcula contracția volumetrică a solidului din relația [171]:

$$\frac{d\varepsilon_s}{dt} = \frac{4\Omega\delta D_b \gamma_{lv}}{R^4 kT} \frac{\left[ \frac{r}{4} A_{lv} R + (v_l + v_s) \frac{R}{r_c} \right]}{N_c v_s \varepsilon_s^2} \quad (6.7)$$

unde:  $\varepsilon_s$  este contracția volumetrică a solidului;

$t$  - timpul;

$\Omega$  - volumul atomic;

$D_b$  - coeficientul de difuzie prin interfață;

$\gamma_{lv}$  - tensiunea interfacială lichid - vapori;

$A_{lv}$  - aria interfeței lichid - vapori;

$v_l, v_s$  - fracțiile volumetrice de fază lichidă și solidă;

$R$  - raza particulei;

$r_c$  - raza critică a porilor;

$N_c$  - numărul de coordinație;

$k$  - constanta lui Planck;

$T$  - temperatura absolută.

Relația (3.7) consideră creșterea vitezei de contracție cu scăderea razei particulelor la puterea a patra, evidențiind rolul important al granulației pulberilor inițiale în procesul de sinterizare.



## 6.3.2. SINTERIZAREA ÎN FAZĂ SOLIDĂ

În acest caz transportul de masă are loc prin difuzia sau autodifuzia limitelor intergranulare și translatarea rețelei cristaline precum și difuzia vacanțelor [172].

Elaborarea unui model matematic este în acest caz o sarcină mult mai dificilă deoarece toate aceste procese difuzionale sunt puternic influențate de distribuția granulometrică, mărimea particulelor și a porilor precum și geometria zonei de contact între particule [173].

Pentru etapa inițială a procesului au fost propuse mai multe ecuații care permit o estimare a evoluției dimensiunii zonei de contact între două particule în timp [173].

În etapele intermediare și finale ale procesului de sinterizare în fază solidă, un model recent a fost propus de Lange [174], plecând de la ipoteza distribuției unor pori sferici identici, separați de material dens policristalin, cu dimensiuni de cristalit variabile. De asemenea s-a considerat că transportul de masă depinde nu numai de raza de curbură ci și de vitezele relative de creștere a granulelor și contracție a porilor, obținându-se în final relația [174]:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{0,91\pi\delta_b D_b \gamma_s \Omega}{kT} \left\{ \frac{[1 - (1 - 2S_1^2)]^{1/2}}{S_1} \right\} \times$$

$$\times \left\{ \frac{\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} N_{V_0}^{1/3} \left(\frac{1-\rho}{1-\rho_0}\right)^{4m/3} \rho}{(1-\rho)^{1/3} [1 - (1-\rho)^{1/3}]} \right\} \quad (6.8)$$

unde:  $\delta_b$  este grosimea limitei intergranulare;

$S_1$  – fracția suprafeței porilor care intersectează granula;

$N_{V_0}$  – numărul inițial de pori pe unitatea de volum;

$m$  – coeficient de material (experimental).

Avantajul modelului propus constă în aceea că nu presupune menținerea constantă a caracteristicilor microstructurale în timpul sinterizării. De aceea s-a obținut o bună concordanță pentru studiul sinterizării pulberilor de  $ZrO_2$  dopate cu  $Y_2O_3$  (fig. 6.3) [174].

Limitele modelului apar când materialul are granule mari și viteza de densificare scade, limitele intergranulare intersectând fiecare por.

Atunci când lipsesc datele constantelor de difuzie sau geometrice necesare utilizării modelelor matematice, se pot utiliza diverse modele empirice sau fenomenologice, de forma generală [173]:

$$\frac{V_0 - V_t}{V_t - V_f} = (kt)^n \quad (6.9)$$

unde:  $V_0, V_b, V_f$  este volumul inițial, la momentul  $t$  și final al solidului (probei);  
 $k$  – constantă.

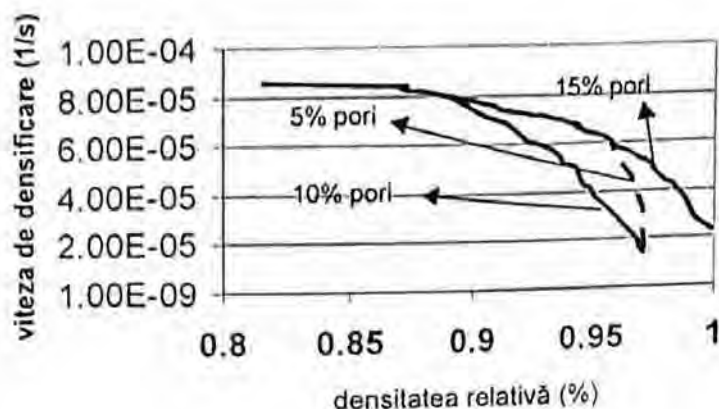


Fig. 6.3. Corelația vitezei de densificare funcție de densitate pentru ceramica  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , conform modelului Lange [174].

### 6.3.3. PRESARE LA CALD (HP)

Aplicarea concomitentă a presării axiale și temperaturii, utilizând matrițe de grafit încălzite cu ajutorul curenților de înaltă frecvență, permite creșterea vitezei de sinterizare și obținerea unor densități mai mari, apropiate de densitatea teoretică.

Creșterea vitezei de sinterizare este observabilă din ecuația cinetică a procesului de presare la cald [166]:

$$\ln(\rho - \rho_0) = \frac{3P}{4\eta} t + C \quad (6.10)$$

Pentru ceramica  $ZrO_2 - 3\% \text{ mol} \cdot Y_2O_3$  prin presare la cald creșterea grăunților cristalini poate fi calculată din [176]:

$$D^3 - D_0^3 = A \cdot t \cdot \exp(-Q/RT) \quad (6.11)$$

unde:  $A \sim 2,26 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

### 6.3.4. PRESAREA IZOSTATICĂ LA CALD (HIP)

Presarea izostatică la cald combină avantajele presării izostatice, uniformă direcțional, cu sinterizarea concomitentă, asigurând atât o creștere a vitezei de sinterizare a produselor și o mărire a productivității, cât mai ales o creștere a proprietăților finale ale produselor (densitatea aproape teoretică, creștere redusă a grăunților cristalini, proprietăți mecanice ridicate).

Agentul hidrostatic este un gaz inert, uzual argon, care la presiunea procesului (uzual 100 MPa) devine de circa 600 de ori mai dens decât în condiții atmosferice.



Dimensiunile capsulei (confecționată din metal sau sticlă) și respectiv ale corpului sinterizat obținut pot fi calculate din [177]:

$$C = (1 - S_a)(1 - S_b)(1 - S_c) \quad (6.12)$$

unde:  $S_x$  este contracția pe direcția  $x$  și este egală cu:

$$S_x = 1 - \frac{x_{in}}{x_0} \quad (6.13)$$

unde: indicele „o” indică valoarea inițială.

Pentru a obține abateri cât mai mici de obicei se efectuează un set de experimentări la valori cunoscute ale gradului de umplere, până la atingerea dimensiunii dorite. Principalele condiții la presarea izostatică la cald a unor materiale sunt prezentate în tabelul 6.2 [177].

Tabelul 6.2

Condiții de presare izostatică la cald

Material	T [°C]	P [MPa]	$\rho/\rho_{in}$ [%]	Material	T [°C]	P [MPa]	$\rho/\rho_{in}$ [%]
Fier	1000	98	100	Aliaj dur			
OL scule	1100	98	100	WC + C	1600	70	100
Nb	1260	70	99	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1350	145	100
Asstraloy	1150	118	100	ZrO <sub>2</sub>	1700	150	100

În cazul pulberilor ceramice ultradisperse de ZrO<sub>2</sub> parțial stabilizat sau tetragonal (dopat cu Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și CeO<sub>2</sub>) sau a compozitelor ceramice ZrO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obțin prin acest procedeu de presare tenacități maxime ( $K_{IC} \leq 21,5 \text{ MPa } \sqrt{m}$ ), rezistențe ridicate la rupere prin îndoire în 3 puncte (350-900 MPa), duritate ridicată ( $HRA = 91,5-93$ ), rezistență bună la șoc termic ( $DT_R = 630-680$ ) [178-188].

### 6.3.5. SINTERIZAREA SUB PRESIUNE DE GAZ (SINTER- HIP)

Ciclul termic utilizat în acest procedeu cuprinde următoarele etape [191]:

- deparafinarea compactului crud
- sinterizarea clasică având drept scop închiderea porozității exterioare
- sinterizarea sub presiune de gaz (uzual 10 MPa) când presiunea exterioară a gazului acționează asupra învelișului sinterizat al piesei similar capsulei din tehnologia HIP.

Etapele pot fi monitorizate continuu deoarece prin concepție, utilajul poate fi dotat cu un dilatometru diferențial. De asemenea funcție de materialul sinterizat se poate alege gazul de sinterizare (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>).

Se obțin produse ceramice cu densitatea apropiată de teoretic și rezistență la rupere prin flexiune maximă.



Condiții de sinterizare sub presiune [191]

Material	T [°C]	P [MPa]	Atmosferă	$\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]
SiC	2100	10	argon	3,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1550	10	argon	3,97
Y - TZP	1400	10	argon	6,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> - TiC	1520	10	argon	4,18

## 6.4. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ PROPRIETĂȚILE PRODUSELOR CERAMICE SINTERIZATE

### 6.4.1. INFLUENȚA AGLOMERATELOR DE PULBERI

Rhodes [61] în 1979 a fost primul care a arătat că întregul potențial al pulberilor fine, exprimat prin reactivitatea ridicată, nu poate fi atins dacă pulberile prezintă particule aglomerate.

Gradul de aglomerare poate fi determinat prin calcularea raportului între dimensiunile medii ale pulberilor determinate din măsurare directă (microscopie electronică de transmisie sau baleiaj) și calculată din măsurarea suprafeței specifice BET a pulberii.

Lange [189] a arătat că diferența între densitățile aglomeratelor și matricei înconjurătoare conduce la apariția deformărilor de întindere sau compresiune exprimate prin:

$$\Delta \varepsilon = \left( \frac{\rho_{0m}}{\rho_{0a}} \right)^{1/3} \left[ \left( \frac{\rho_{0a}}{\rho_{0m}} \right)^{1/3} \left( \frac{\rho_a}{\rho_m} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (6.14)$$

unde: indicii  $m$  și  $a$  se referă la matrice respectiv la aglomerat.

Se observă că deoarece  $\rho_a \rightarrow \rho_m \rightarrow \rho_{0m}$ , deci  $\rho_a / \rho_m \rightarrow 1$ , pe măsură ce sinterizarea are loc deformarea matricei apare întotdeauna când  $\rho_{0a} / \rho_{0m} \neq 1$ .

Porozitatea aglomeratelor este de asemenea importantă. Pentru pulberile de ZrO<sub>2</sub> dopate cu 6% mol. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prezența aglomeratelor poroase favorizează sinterizarea ca urmare a deformabilității lor la presare cu obținerea unei structuri mai omogene [190]. O porozitate prea mare a aglomeratelor nu permite pe de altă parte eliminarea rapidă a porilor, de aceea utilizarea pulberilor monodisperse constituie un avantaj.

## 6.4.2. INFLUENȚA ATMOSFEREI DE SINTERIZARE

Atmosfera de sinterizare nu trebuie să reacționeze chimic cu produsul sinterizat sau să producă descompunerea termică a acestuia. Pentru ceramica oxidică pe bază de  $ZrO_2$  nanocristalin sinterizarea în aer asigură densități cu 3–4% mai mari față de sinterizarea în vid [192]. Această comportare este explicată prin scăderea porozității superficiale a probelor densificate în aer.

## 6.4.3. INFLUENȚA TRATAMENTULUI TERMIC

În cazul ceramicii pe bază de  $ZrO_2$  dopat cu 3% mol.  $Y_2O_3$ , care suferă fenomenul de durificare prin dispersie, tratamentul termic al probelor sinterizate între 1650–1750°C conduce la creșterea rezistenței la rupere de la 968 la 1089 MPa și a tenacității de la 5,8 la 9,4  $MPa \cdot m^{1/2}$  [193]. Explicația constă în faptul că prin tratament termic se obține o creștere a granulelor de  $ZrO_2$  tetragonal la 5–6  $\mu m$  care asigură durificarea prin transformare de fază. La temperaturi mai mari creșterea granulelor și a proporției de  $ZrO_2$  cubic conduc la scăderea proprietăților mecanice.

## 6.4.4. INFLUENȚA VITEZEI DE SINTERIZARE

La sinterizarea pulberilor de  $ZrO_2$  dopate cu 3% mol.  $Y_2O_3$  de granulații submicronice densitatea și creșterea graunților cristalini nu sunt practic afectate de viteza de sinterizare. Pentru pulberile nanometrice o viteză mare de încălzire poate conduce la o densificare necorespunzătoare, deoarece viteza de creștere a granulelor depășește viteza de transfer termic și, ca urmare, interiorul probei nu suferă densificarea înainte de a fi constrâns interior de învelișul sinterizat format [194].

## 6.5. CARACTERIZAREA CERAMICII SINTERIZATE

Capacitatea pulberilor de a se comprima, adică de a-și micșora porozitatea și de a forma un corp rezistent depinde în primul rând de plasticitatea particulelor.

Pulberea se comprimă la o presiune determinată și la temperatura mediului ambiant.

Comprimatele astfel obținute sunt măsurate și cântărite și se calculează densitatea gravimetrică a acestora.

**Factorul de compresibilitate** reprezintă raportul între densitatea aparentă a pulberii și densitatea comprimatului ( $d_a/d_c$ ). Acest raport determină mărimea spațiului de umplere a matrițelor.



**Densitatea aparentă a pulberii în stare liber vărsată** este dependentă de caracteristicile pulberii: dimensiune, starea suprafeței, formă și compoziție granulometrică și caracterizează densitatea de împachetare a particulelor. Dozarea pulberilor la comprimare se efectuează de obicei la volum constant și, deci realizarea produselor comprimate uniform, depinde de constanța densității aparente. Deoarece densitatea aparentă este influențată de distribuția granulometrică, valoarea ei va influența comportarea la sinterizare: cu cât densitatea aparentă este mai scăzută cu atât va fi mai mare contracția la sinterizare. Densitatea aparentă a unei pulberi în stare liber vărsată se determină astfel:

- pulberea se usucă în prealabil în etuvă în curent de aer;
- se răcește în exicator;
- se introduce pulberea într-un cilindru gradat cu ajutorul unui volumetru prevăzut cu șicane și se cântărește ( $G_1$ );
- se notează volumul pulberii (cu ajutorul cilindrului) ( $V$ );
- se cântărește cilindrul gol ( $G_2$ );
- se calculează densitatea aparentă a pulberii în stare liber vărsată:

$$d_a = (G_1 - G_2) / V \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (6.15)$$

Piesele pe bază de ceramică tehnică sunt caracterizate de:

- *densitatea corpului* = (masa materialului [g]) / (volumul corpului inclusiv porii interni)

- *densitatea reală* = (masa materialului [g]) / (volumul materialului exclusiv porozitatea deschisă)

Această densitate este echivalentă cu densitatea teoretică a materialului fără porozitate deschisă.

- *densitatea teoretică* - este densitatea materialului fără nici un fel de porozitate (ca și cum materialul ar fi complet compactizat)

Ea este media densităților fazelor cristaline și sticloase.

- *porozitatea totală* - reprezintă volumul golurilor și se exprimă fie în procente fie fracționar. Acest spațiu gol poate fi format din goluri izolate sau o parte din aceste goluri pot fi legate între ele.

- *porozitatea deschisă* - reprezintă golurile din materialul ceramic, accesibile din exterior.

- *porozitatea închisă* - reprezintă golurile din materialul ceramic, inaccesibile din exterior.

În general porozitatea deschisă este nedorită într-o serie de aplicații tehnice deoarece conferă materialului o suprafață internă mare, capabilă să absoarbă murdărie, să fie atacată de lichide corozive.

Desigur că toate aceste aspecte afectează proprietățile materialului ceramic. Cele mai multe standarde limitează porozitatea deschisă la 0 sau la valori foarte scăzute tocmai pentru a elimina aceste dezavantaje. Totuși în timpul procesării este destul de greu să se elimine porozitatea deschisă. Controlul porozității deschise se impune pentru a putea optimiza proprietățile materialelor ceramice (de ex. rezistența la șoc termic). Posibilitatea controlului nivelului porozității deschise în materialele ceramice este unul dintre cele mai mari avantaje ale acestora comparativ cu alte tipuri de materiale.

Porozitatea închisă (1-5%) este un real dezavantaj pentru proprietățile mecanice, dielectrice, calitatea finisării suprafeței.

Porozitatea închisă există în mod obișnuit în materialele ceramice și ea trebuie acceptată ca atare. Porozitatea închisă se prezintă de obicei ca goluri închise neregulate între grăunți. Dimensiunile acestor goluri sunt diferite ca și forma lor funcție de metoda de procesare. Dacă apar ca urmare a deficiențelor de procesare (de ex. exfolierea la presare) pot avea dimensiuni de ordinul mm. Asemenea goluri sunt totuși izolate în material, porii au o distribuție uniformă și dimensiuni egale sau mai mici decât cele mai mari particule din material. În timpul arderii se obține o porozitate închisă dacă densitatea este mai mare de 91–93 % din cea teoretică.

Se poate verifica indirect densitatea după arderea piesei: se evaluează contracția de ardere (aceasta trebuie să fie 15–18% pentru cele mai multe materiale ceramice).

Metoda de determinare a densității piesei din material ceramic este descrisă în standarde și se bazează pe principiul lui Arhimede: se cântărește piesa în aer și apoi imersată în apă. Porozitatea deschisă se măsoară asigurându-ne că apa penetrează total piesa prin porii deschiși.

Metodologia de determinare a densității este [6]:

– comprimatele se usucă în etuvă, în curent de aer, la 110°C;

– se răcesc în exicator;

– se cântăresc comprimatele ( $G_1$ );

– se fierb comprimatele în apă distilată, de obicei 30 de minute;

– se șterg comprimatele ușor pentru a îndepărta umezeala de la suprafață și se cântăresc ( $G_2$ );

– se cântăresc comprimatele imersate în apă ( $G_3$ );

– se repetă operațiile de cel puțin 3 ori pentru a verifica constanța cântăririlor;

– se calculează:

- Volumul real al piesei =  $(G_1 - G_2) / \rho_0$ , unde  $\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$  este densitatea apei
- Densitatea reală a piesei =  $G_1 / (G_1 - G_2) / \rho_0 = G_1 \rho_0 / (G_1 - G_2)$
- Volumul porozității deschise =  $(G_3 - G_1) / \rho_0$
- Volumul corpului (inclusiv porozitatea deschisă) =  $[(G_1 - G_2) / \rho_0] + [(G_3 - G_1) / \rho_0] = (G_3 - G_2) / \rho_0$
- Densitatea corpului (inclusiv porozitatea deschisă) =  $G_1 \rho_0 / (G_3 - G_2)$
- Frația volumetrică a porozității deschise =  $(G_3 - G_1) / (G_3 - G_2)$
- Densitatea relativă = (densitatea reală) / (densitatea teoretică)

Aceasta este o măsură a defectelor, a porozității, a contaminării piesei.

Metoda nu permite determinarea porozității închise.

## 6.6. CONCLUZII

Compactarea și sinterizarea pulberilor ceramice la valori ale densității cât mai apropiate de valoarea teoretică este dependentă de utilizarea unor pulberi cu dimensiuni reduse, monodisperse, reactive și lipsite de aglomerate.

Controlul atmosferei de sinterizare și al vitezei de densificare sunt de asemenea esențiale pentru atingerea unor densități maxime și trebuie selectate pentru fiecare tip de material funcție de proprietățile fizico-chimice specifice.



Proprietățile maxime de tenacitate, rezistență la rupere, duritate și la șoc termic sunt obținute în cazul sinterizării izostatice la cald sau sub presiune de gaz.

Tratamentul termic al produselor sinterizate în condiții de atmosferă obișnuită poate de asemenea conduce la îmbunătățirea tenacității.



## APLICAȚII ALE SINTEZEI PE CALE UMEDĂ A PULBERILOR CERAMICE SUBMICRONICE ȘI NANOCRISTALINE

Scopul acestui capitol este de a prezenta câteva aplicații specifice ale proceselor de sinteză chimice din soluții la obținerea unor materiale ceramice structurale și funcționale avansate, majoritatea acestora bazându-se pe experiența și rezultatele originale ale autorilor.

### 7.1. APLICAȚII ALE SINTEZEI PE CALE UMEDĂ LA OBȚINEREA CERAMICII DIN DIOXID DE ZIRCONIU

Între materialele ceramice avansate, dioxidul de zirconiu ocupă un loc important datorită complexului de proprietăți de rezistență termomecanică și chimică deosebită, îndeosebi:

– tenacitate ridicată (fragilitate redusă), exprimată prin modulul de tenacitate

$$K_{Ic} = 10 - 20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2};$$

– proprietăți de deformare superplastică la cald (coeficienți de deformare 300 – 800 % la 1673 – 1723 K), care vor revoluționa tehnologiile de obținere a produselor ceramice structurale.

De asemenea,  $\text{ZrO}_2$  este un material de bază în ceramica funcțională cu conducție ionică, utilizată ca electrolit solid în construcția senzorilor de oxigen, dispozitivelor de purificare a gazelor sau pilelor electrice de combustie.

Obținerea unor proprietăți optime este condiționată în principal de:

– utilizarea unor pulberi cu structură cristalină controlată, monodisperse și nanocristaline;

– utilizarea de pulberi de puritate avansată, care să evite apariția fazelor intergranulare fragilizante;



- controlul mecanismelor și proceselor de nucleație și creștere a cristalelor în cursul compactizării - sinterizării.

În prezent, specialiștii consideră că utilizarea nanoceramicii poate asigura eliminarea fragilității specifice materialelor ceramice [7]. Deoarece  $ZrO_2$  suferă pe parcursul tratamentului termic transformările poliforme de fază:

monoclinic ( $m$ )  $\rightarrow$  tetragonal ( $t$ )  $\rightarrow$  cubic ( $c$ )

cu modificarea volumului celulei elementare cu circa 4 %, ceea ce ar conduce la distrugerea termică a materialului compact, în practică se utilizează stabilizarea fazelor cubică și tetragonală prin doparea cu alți oxizi.

Cei mai utilizați dopanți sunt  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$  și  $CeO_2$ , diagramele de fază ale acestor sisteme fiind prezentate în [22,120], dar proprietăți interesante prezintă și  $ZrO_2$  stabilizat cu oxizii metalelor din grupa lantanidelor.

Pentru aplicații structurale în obținerea ceramicii cu tenacitate și rezistență mecanică ridicată sau cu proprietăți de superplasticitate se preferă utilizarea  $ZrO_2$  parțial stabilizat (PSZ), constând dintr-o matrice cubică conținând faza tetragonală fin dispersată sau  $ZrO_2$  tetragonal policristalin (TZP).

În aceste aplicații, faza tetragonală produce fenomenul de durificare prin dispersie, ca rezultat al transformării martensitice  $ZrO_{2t} \rightarrow ZrO_{2m}$ , cu creștere de volum, ceea ce favorizează blocarea (limitarea) propagării fisurilor în materialul supus șocului mecanic [22].

Așa cum rezultă, natura și concentrația dopanților au un rol important în controlul structurii cristaline și al dimensiunilor de cristalit ale ceramicii din  $ZrO_2$ . O încercare de generalizare este dificilă, totuși conform datelor prezentate în [198] se pot desprinde următoarele concluzii:

- Ca fază cu cel mai mic grad de simetrie,  $ZrO_2$  monoclinic ( $m$ ) este în general mai stabil la temperatura camerei. Totuși, prin scăderea dimensiunilor de cristalit, fazele tetragonală ( $t$ ) și cubică ( $c$ ) pot fi stabilizate la temperatura camerei. Conform analizei lui Garvie, aceasta se poate explica prin scăderea energiei superficiale ( $\gamma$ ), faza cu cel mai ridicat grad de simetrie având cea mai mică energie superficială:

$$\gamma_c < \gamma_t < \gamma_m \quad (7.1)$$

∞ - Dopanții conduc la creșterea stabilității fazelor cu simetrie mai mare.

∞ - Scăderea energiei superficiale afectează și cinetica proceselor de creștere a cristalitelor, conform ecuației

$$r^n - r^0 = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)(t - t_0) \quad (7.2)$$

unde:  $n$  este constantă ( $n = 2$  pentru materiale dense și 3-4 pentru materiale poroase);

$r, r^0$  - raza cristalitelor la un moment  $t$  și la momentul inițial  $t_0$ ;

$A$  - factor preexponențial proporțional cu tensiunea superficială sau interfacială.

Scăderea dimensiunilor medii de cristalit cu creșterea concentrației dopanților are loc în ordinea  $Y_2O_3 < CeO_2 < MgO$  (fig.7.1).

X Concentrația fazelor de temperatură ridicată (tetragonal și monoclinic) crește cu creșterea concentrației dopanților, în conformitate cu diagramele de fază ale sistemelor oxidice binare (fig. 7.2).

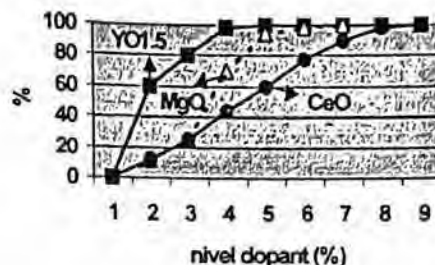
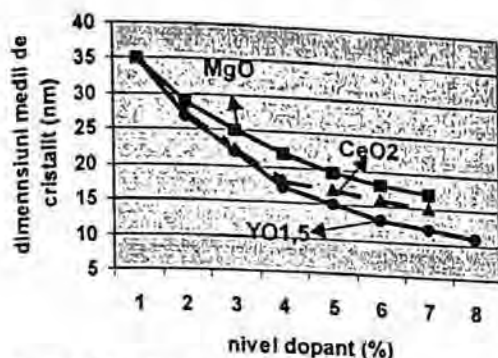
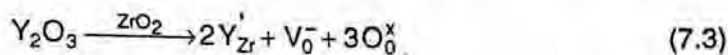


Fig.7.1. Efectul dopanților asupra dimensiunilor medii de cristalit ale ZrO<sub>2</sub>

Fig.7.2. Influența unor dopanți asupra fazelor cristaline ale ZrO<sub>2</sub>.

În aplicațiile funcționale, ca electrolit solid, se utilizează ZrO<sub>2</sub> stabilizat cubic, datorită conductiviei ionice ridicate prin vacanțe de oxigen conform mecanismului (Kröger - Vinck) :



unde:  $V_O^{\times}$  reprezintă vacanta de oxigen (sarcină negativă).

- De asemenea, concentrația vacanțelor de oxigen este dependentă de natura agentului de dopare și valența sa (tabelele 7.1 și 7.2).

Tabelul 7.1

Concentrația vacanțelor de oxigen pe mol de dopant adăugat [197]

Dopant	MgO	YO <sub>1,5</sub>	CeO <sub>2</sub>
$V_O^{\times}$	$6,02 \cdot 10^{-23}$	$3,01 \cdot 10^{-23}$	0

Tabelul 7.2

Razele ionice ale dopanților și diferența între razele ionice ale dopanților și ionul gazdă Zr<sup>4+</sup> [197]

Ion	Zr <sup>4+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup>
Raza ionică	0,87	0,78	1,06	1,02
Diferența dintre raza ionică a dopantului și Zr <sup>4+</sup>	0	0,09	0,19	0,15

Acestea afectează puternic conductivitatea ionică a ceramicii din ZrO<sub>2</sub>.



Tabelul 7.3

7 Influența unor dopanți asupra conductivității ionice a ceramicii din  $ZrO_2$  cubic

Dopant	Concentrație mol %	Conductivitate $\sigma$ (1000°C) $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot 10^2$	Energia de activare a conducției (kJ/mol)
$Y_2O_3$	8	10	96
$Nd_2O_3$	15	1,4	104
$Sm_2O_3$	10	5,8	92
$Yb_2O_3$	10	11	82
$Sc_2O_3$	10	25	62

Pentru sinteza materialelor pe bază de  $ZrO_2$  dopat cu structură cristalină și dimensiuni submicronice se folosesc deja pe scară industrială procesele hidrolitice convenționale prin coprecipitare. În tabelul 7.4 sunt prezentate caracteristicile unor astfel de sorturi de pulbere.

Tabelul 7.4

Caracteristici principale ale pulberilor comerciale de  $ZrO_2$   
(conform prospectelor firmelor TOSOH Zirconia și Zirconia Sales Ltd.)

Caracteristica	U.M.	Monoclinic	Parțial stabilizat	Total stabilizat
Compoziție chimică				
$ZrO_2$	%	99,7–99,94	94,2	85,9
$Y_2O_3$	%	–	5,15±0,20	13,3±0,60
$Al_2O_3$	% max	–	0,1	0,1
$SiO_2$	% max	0,02–0,17	0,02	0,02
$Fe_2O_3$	% max	0,0003–0,11	0,01	0,01
$TiO_2$	% max	0,05–0,15	0,01	0,01
$Na_2O$	% max	Nespecificat	0,04	0,12
Suprafață specifică	$m^2/g$	4,8–23,5	7–20	7–16
Proprietăți tipice după sinterizare (HIP)				
Densitate	$g/m^3$		6,05	5,90
Rezistență la rupere	MPa		1200–2400	300
Tenacitate	$Mpam^{0,5}$		5–6,5	1,5
Duritate	HV10		1250	1250

### 7.1.1. SINTEZA $ZrO_2$ DOPAT PRIN COPRECIPITARE

Modelarea matematică a procesului de obținere a pulberilor de  $ZrO_2$  dopat este deosebit de importantă pentru obținerea unor randamente maxime de coprecipitare și a unor pulberi cu compoziție și proprietăți controlate.

Problema constă în stabilirea relației funcționale  $y = f(x_1, \dots, x_n)$ , unde  $y$  reprezintă funcția obiectiv iar  $x_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) parametrii procesului. Deoarece  $y$  este o mărime aleatoare estimarea dispersiei punctelor experimentale față de curba de regresie calculată este dată de relația [197]

$$s_{\text{con}}^2 = \frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (Y_i - y_i)^2 \quad (7.4)$$

în care  $Y_i$  reprezintă valoarea calculată în punctul  $i$ ,  $y_i$  valoarea experimentală în același punct iar  $s_{\text{con}}^2$  dispersia de concordanță între valorile calculate și cele experimentale. Dintre toate curbele  $Y_i$ , cea care reprezintă cel mai bine datele experimentale va fi cea pentru care  $s_{\text{con}}^2 = \text{minim}$ . Considerând o dependență polinomială de forma generală

$$Y = \sum_{k=1}^N (b_k x_i^k) \quad (7.5)$$

În acest caz problema constă în determinarea coeficienților  $b_k$  pentru care  $s_{\text{con}}^2 = \text{minim}$ , prin utilizarea metodei celor mai mici pătrate, respectiv prin rezolvarea sistemului de ecuații obținut prin derivarea funcției  $Y$  în raport cu fiecare din coeficienții săi:

$$\frac{d}{db_j} \left[ \sum_{i=1}^N (Y_i - y_i)^2 \right] = 0 \quad (7.6)$$

Sistemul de ecuații astfel obținut poate fi cel mai simplu rezolvat prin metoda matriceală [197], utilizând calculatorul electronic, în programul MATHCAD.

Notând cu  $X$  matricea valorilor parametrilor experimentali, în coloană a valorilor experimentale ale funcției obiectiv și cu  $B$  matricea coeficienților de regresie, se obține:

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (7.7)$$

unde  $X^T$  este matricea transpusă iar  $(X^T X)^{-1}$  matricea informațională inversă.

Tabelul 7.5

Valorile factorilor, funcțiilor obiectiv și coeficienților de regresie pentru construirea matricelor  $X$ ,  $Y$  și  $B$

X					Y	B
$X_0$	$X_1$	$X_2$	...	$X_k$		
$X_{01}$	$X_{11}$	$X$	...	$X_{k1}$	$y_1$	$b_0$
$X_{02}$	$X_{12}$	$X$	...	$X_{k2}$	$y_2$	$b_1$
...	...	...	...	...	...	...
$X_{0n}$	$X_{1n}$	$X$	...	$X_{kn}$	$y_n$	$b_k$

Concordanța între valorile calculate  $Y_i$  și cele experimentale  $y_i$  poate fi estimată cu ajutorul criteriului Gauss:

$$\Omega = \frac{1}{N-k} \sum_{i=0}^{N-1} (y_i - Y_i)^2 \quad (7.8)$$

unde  $k$  este numărul de termeni ai ecuației de regresie.

Ecuațiile matematice astfel obținute pot fi utilizate în continuare la optimizarea proceselor modelate.

Pentru aceasta ecuația de regresie se aduce mai întâi la forma canonică





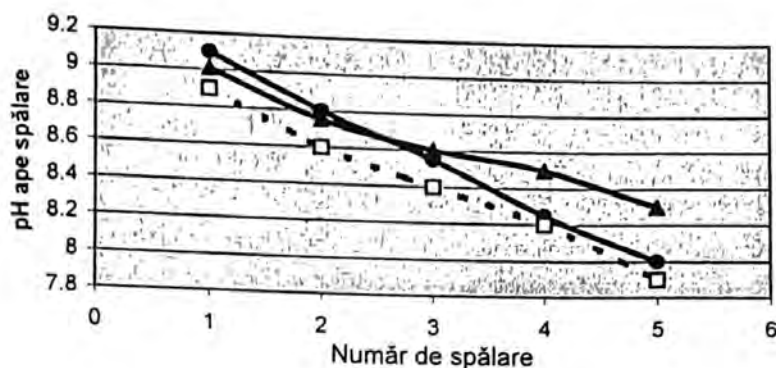


Fig 7.5. Influența numărului treptelor de spălare asupra pH-ului apelor de spălare.

Utilizând metoda de modelare și optimizare descrisă anterior s-au putut stabili următoarele ecuații care descriu procesul de obținere a pulberilor de  $ZrO_2$  prin coprecipitare:

- Dependența randamentului de precipitare funcție de pH:

$$\eta_{pp} = -2,802 + 1534 \text{ pH} - 301,966 (\text{pH})^2 + 26,139 (\text{pH})^3 - 0,838 (\text{pH})^4 \quad (7.12)$$

- Dependența pH-ului apelor de spălare și a conținutului de ioni  $Cl^-$  din coprecipitat funcție de numărul treptelor de spălare (n):

$$\text{pH} = 9,113 - 0,229 n \quad (7.13)$$

$$\% Cl = 6,644 - 4,776 n + 1,187 n^2 - 0,097 n^3 \quad (7.14)$$

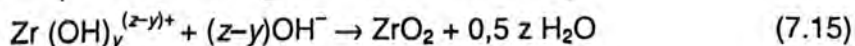
Utilizând aceste ecuații se poate controla procesul de coprecipitare pentru obținerea unor randamente maxime de coprecipitare și a unor precipitate cu un conținut minim de ioni clorură.

### 7.1.2. SINTEZA $ZrO_2$ PRIN PROCEDUREUL HIDROTERMAL

Sinteza prin reacții hidrotermale în soluții apoase prezintă avantajul unei nucleații omogene care conduce la dimensiuni de cristalit nanometrice.

Pentru estimarea condițiilor de obținere prin acest procedeu a unor precipitate cristaline s-a studiat termodinamica reacțiilor de formare a  $ZrO_2$  din speciile cationice nepolimerizate, funcție de temperatura de tratament hidrotermal.

Pentru evaluarea termodinamică a reacțiilor de sinteză hidrotermală s-au calculat variația cu temperatura a energiei libere Gibbs a reacțiilor:



unde:  $y = 1 \dots z$  – coeficienții stoichiometrici;  
 $z = 4$  – valența Zr (IV)



Tinând cont de relațiile:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7.16)$$

$$\Delta H = \Delta H^{\circ} + \Delta C_p^{\circ} (T - T_0) \quad (7.17)$$

$$\Delta S = \Delta S^{\circ} + \Delta C_p^{\circ} \ln(T/T_0) \quad (7.18)$$

care presupun că  $\Delta C_p^{\circ}$  este constant, rezultă relația de calcul a potențialului termodinamic Gibbs a reacțiilor de tipul (7.15) cu temperatura:

$$\Delta G_T = \sum v_i \Delta H_i^{\circ} + \sum v_i \Delta C_{pi}^{\circ} (T - T_0) - T \sum v_i S_i^{\circ} - T \sum v_i \Delta C_{pi}^{\circ} \ln(T/T_0) \quad (7.19)$$

unde:  $\Delta H_i^{\circ}$  – entalpia de formare a compusului  $i$ ;

$S_i^{\circ}$  – entropia de formare a compusului  $i$ ;

$C_{pi}^{\circ}$  – capacitățile calorice standard ale compusului  $i$  (la 298,15°C);

$T$  – temperatura absolută [K];

$T_0 = 298,15^{\circ} \text{C}$

$v_i$  – coeficienții stoechiometrici.

Valorile funcțiilor termodinamice de formare ale compușilor și speciilor ionice din reacțiile (7.15) sunt prezentate în tabelul 7.6.

Tabelul 7.6.

### Funcțiile termodinamice de formare

Funcția	UM	Compuși și specii ionice				
		H <sub>2</sub> O	OH <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	ZrO <sub>2</sub>	Zr <sup>4+</sup>
$\Delta G^{\circ}$	kjmol <sup>-1</sup>	-273,25	-157,30	0	-1039,724	-590,70
$\Delta H^{\circ}$	kjmol <sup>-1</sup>	-285,83	-230,03	0	-1094,80	-607,39
$S^{\circ}$	jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	70,0	-10,7	0	-184,72	-433,67
$C_p^{\circ}$	jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	75,3	-137,2	0	56,05	599,15
Ref.	-	[195]	[195]	[195]	[195]	[196]
Funcția	UM	Specii ionice				
		Zr(OH) <sup>3+</sup>	Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Zr(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Zr(OH) <sub>4</sub>	
$\Delta G^{\circ}$	kjmol <sup>-1</sup>	-737,81	-993,36	-1217,79	-1637,83	
$\Delta H^{\circ}$	kjmol <sup>-1</sup>	-787,50	-998,72	-1227,95	-1628,30	
$S^{\circ}$	jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-166,167	-17,97	34,07	31,97	
$C_p^{\circ}$	jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	461,95	324,75	178,55	50,35	
Ref.	-	[estimat]	[estimat]	[estimat]	[196]	

Deoarece pentru speciile  $Zr(OH)_y^{(2-y)+}$  nu există în literatură date privind valorile funcțiilor termodinamice, aceste valori au fost estimate după cum urmează:  $\Delta H^{\circ}$  și  $S^{\circ}$  prin corelație cu valorile speciilor similare ale Ti(IV) din [151], pe baza relației:

$$\Delta H^{\circ}_{Zr(OH)_y} - \Delta H^{\circ}_{Zr(OH)_4} = \Delta H^{\circ}_{Ti(OH)_y} - \Delta H^{\circ}_{Ti(OH)_4} \quad (7.20)$$

$$S^{\circ}_{Zr(OH)_y} - S^{\circ}_{Zr(OH)_4} = S^{\circ}_{Ti(OH)_y} - S^{\circ}_{Ti(OH)_4} \quad (7.21)$$

Această corelație este justificată prin proprietățile asemănătoare ale ionilor Ti(IV) și Zr(IV), iar pentru valorile  $S^{\circ}_{Ti(OH)_y}$  există o corelație liniară de forma:

$$S^{\circ} = -17,8 + 12,2(4 - y) \quad (7.22)$$

conform [196].

Capacitățile calorice s-au calculat pe baza relației indicată în [151]:

$$C_{pM(OH)_y} = C_{pM(OH)_4} - y C_{pO}^0 \quad (7.23)$$

Rezultatele calculului efectuate pe baza acestor date sunt prezentate în figura 7.6.

Principalele concluzii care se desprind sunt:

- formarea  $ZrO_2$  este favorizată de creșterea gradului de hidratare al atomului central de Zr;
- creșterea temperaturii favorizează, dar într-o măsură mai mică, transformarea speciilor hidratate amorse în speciile cristaline de  $ZrO_2$ .

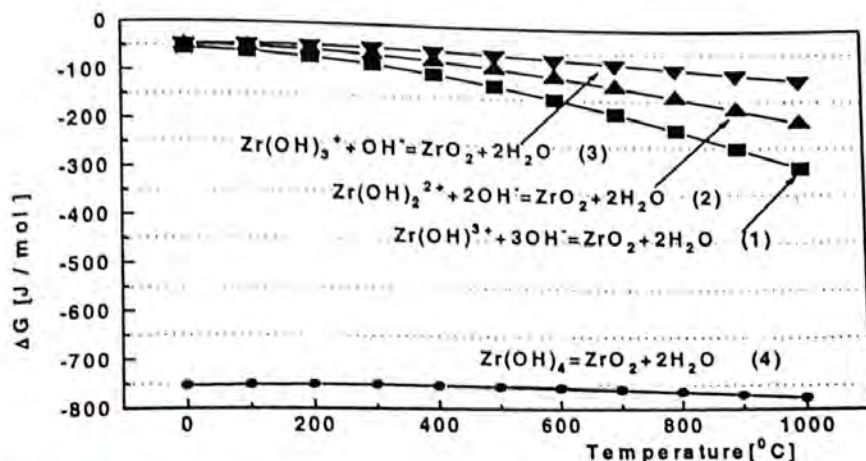
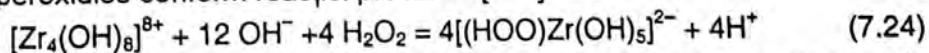


Fig.7.6. Potențialele termodinamice ale reacțiilor hidrotermale de formare a  $ZrO_2$  din specii hidratate monomerice ale ionului  $Zr(IV)$

Pentru a deplasa echilibrul reacțiilor de conversie a speciilor hidratate ale  $Zr(IV)$  în  $ZrO_2$  se recomandă de asemenea adăugarea în soluție a perhidrolului. Determinările pH-metrice și chimice efectuate conduc în acest caz la formarea unor specii peroxidice conform reacției probabile [198]



Soluția conținând precursorul peroxidic a fost supusă reacției de hidroliză la temperaturi de 100 – 200°C și presiunea corespunzătoare presiunii de vapori a soluției la temperatura de lucru, timp de o oră, într-o autoclavă din oțel căptușită cu teflon. Probele obținute după reacție și separare prin filtrare au fost analizate chimic, termogravimetric și termodiferențial și structural prin difracție de raze X.

Dimensiunile medii de cristalit au fost determinate cu ajutorul relației Scherrer

$$D_{111} = k \lambda / \beta_{(111)} \cos \theta_{(111)} \quad (7.25)$$

unde  $D_{111}$  reprezintă dimensiunea medie decristalit, în nm, a picului caracteristic [111],  $\lambda$  este lungimea de undă,  $\beta_{(111)}$  lărgimea la semiînălțime a picului caracteristic [111],  $\cos \theta_{(111)}$  este unghiul Bragg corespunzător iar  $k$  este o constantă geometrică ( $k=0,9-1$ ).



Rezultatele obținute au permis următoarele concluzii:

- pe tot intervalul de temperaturi și concentrații studiat, precipitarea Zr a fost practic totală (concentrația Zr în soluția mamă fiind  $<0,001 \text{ gL}^{-1}$ )
- principalul parametru care influențează sinteza  $\text{ZrO}_2$  din precursorii peroxidici este temperatura;
- pulberile obținute sunt amorse până la temperaturi de  $100^\circ\text{C}$ . Începând de la circa  $125^\circ\text{C}$ , pulberile devin cristaline, cu structură preponderent cubică, fazele amorse și monoclinică fiind prezente în urme (fig. 7.7). Faza amorfă dispare complet la temperaturi peste  $160^\circ\text{C}$ , remarcându-se creșterea gradului de cristalinitate al fazei cubice picurile având o intensitate mai mare.
- cu creșterea temperaturii de reacție se observă creșterea dimensiunilor medii de cristalit de la  $\sim 8,0 \text{ nm}$  (la  $125^\circ\text{C}$ ) până la  $\sim 12 \text{ nm}$  (la  $200^\circ\text{C}$ ) (fig. 7.8).

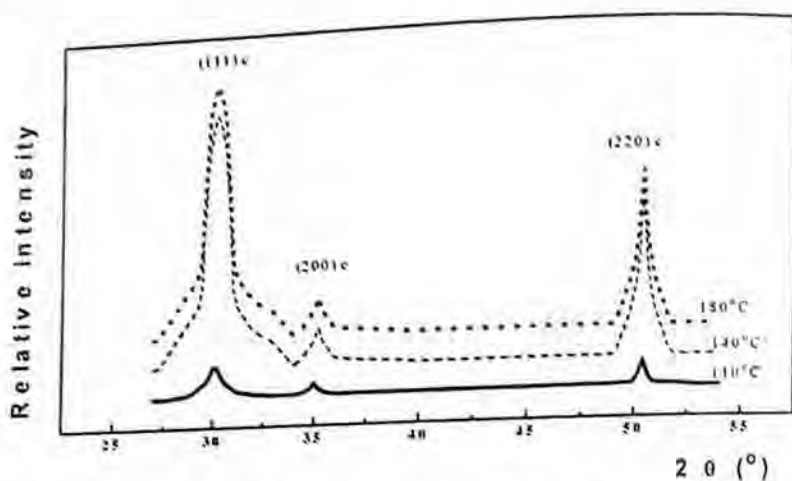


Fig. 7.7. Evoluția cu temperatura de sinteză hidrotermală a difractogramelor pulberii de  $\text{ZrO}_2$ .

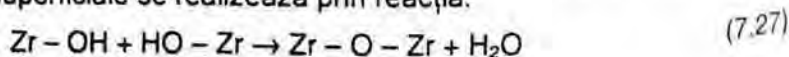
Dependența între dimensiunile de cristalit ale fazei cubice și principalii parametri de reacție poate fi calculată din ecuația:

$$d = 0,851 + 0,049T + 0,095 [\text{Zr}] \quad (7.26)$$

unde  $T$  este temperatura de reacție iar  $[\text{Zr}]$  concentrația inițială a Zr în soluție.

Parametrii de rețea ai fazei cubice sunt inițial departe de valoarea teoretică ( $a=0,507 \text{ nm}$ ) și scad de la  $a=0,516 \text{ nm}$ , calculat la timpi și temperaturi mici, la  $a=0,510 \text{ nm}$  cu creșterea temperaturii de reacție hidrotermale și a duratei de menținere. Dimensiunile medii de cristalit ale fazei cubice cresc cu temperatura și timpul de reacție de la circa  $9 \text{ nm}$  la  $22 \text{ nm}$  (fig. 7.8).

Apariția unor efecte exoterme slabe, la  $368^\circ\text{C}$  și  $438^\circ\text{C}$  fără transformare de fază, poate fi atribuită absorbției-desorbției umidității și gazelor ( $\text{CO}_2$ ) din atmosferă, datorită dimensiunilor reduse de cristalit și activității superficiale mari. Desorbția umidității superficiale se realizează prin reacția:



pe suprafața pulberilor.

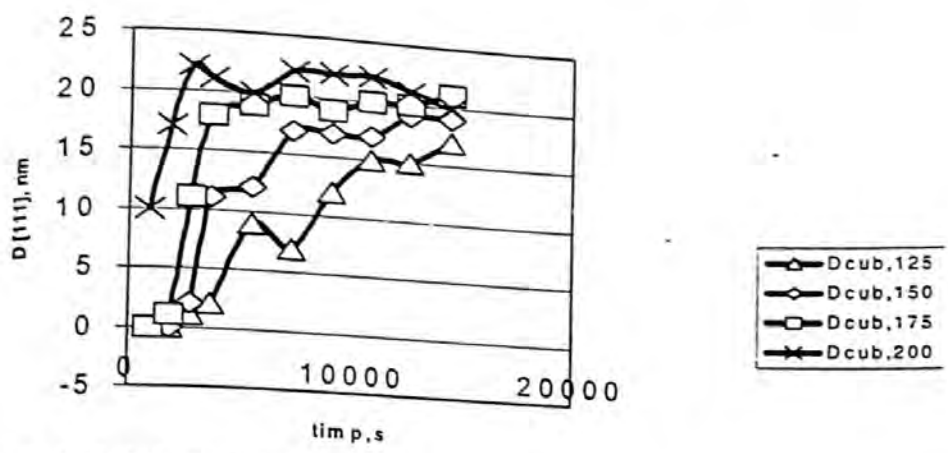


Fig. 7.8. Variația cu temperatura a dimensiunilor de cristalit pentru  $ZrO_2$  sintetizat hidrotermal din precursori peroxidici

Cristalizarea inițială din soluție a fazei cubice metastabile are loc direct din precursorii amorfii și poate fi explicată prin energia sa superficială mai redusă conform relației 7.2, în corelație cu dimensiunile foarte mici de cristalit obținute.

La creșterea temperaturii și timpului de reacție apare faza monoclinică termodinamic stabilă, de asemenea cu dimensiuni nanometrice, cuprinse între 10–34 nm (fig. 7.9). Nucleația acesteia este secundară celei cubice și are loc prin transformarea fazei cubice la temperaturi mici și direct din faza amorfă la temperaturi mari.

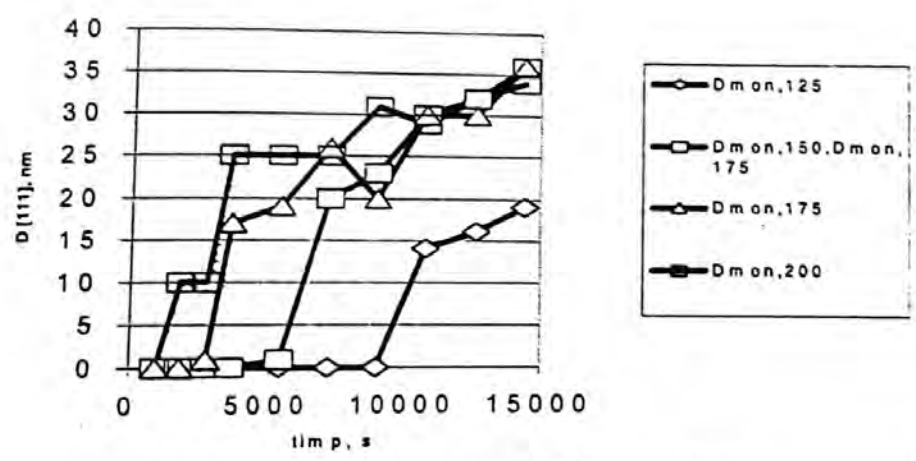


Fig. 7.9. Formarea secundară a  $ZrO_2$  monoclinic.

Pentru controlul proceselor de nucleație și creștere a cristalitelor, s-au determinat coeficienții cinetici pe baza ecuației lui Avrami linearizată:

$$-\ln [ \ln (1 - x) ] = \ln k + m \ln t \quad (7.28)$$



Din calculul efectuat s-au determinat coeficienții cinetici  $k$  și  $m$  pentru diferite temperaturi (fig.7.10).

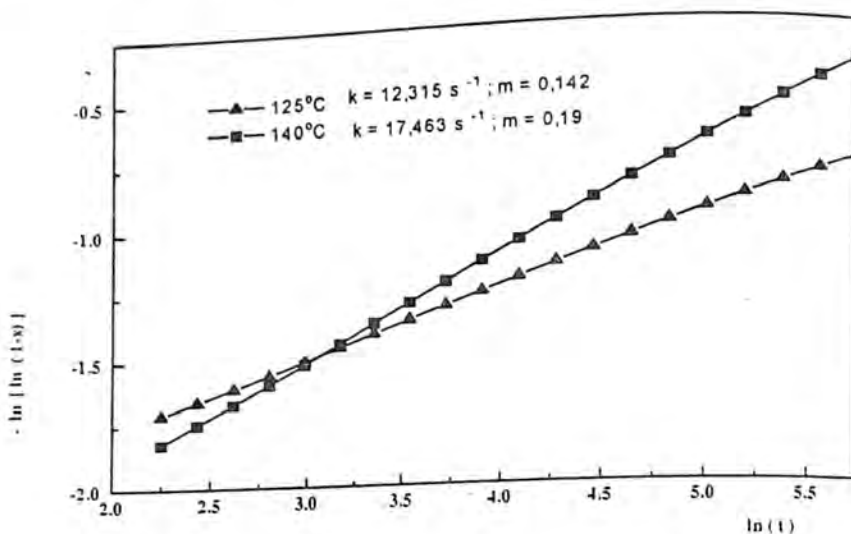


Fig. 7.10. Reprezentarea grafică a ecuației lui Avrami pentru calculul coeficienților cinetici  $k$  și  $m$ .

Din datele prezentate rezultă că formarea fazelor nanocristaline de  $ZrO_2$  prin procedeul hidrotermal are loc printr-un proces de solubilizare-reprecipitare, controlat de difuzia radicalilor  $OH^-$  prin interfața filmului de fază solidă nou formată. Drept consecință se obțin pulberi neaglomerate de formă neregulată, după cum se observă în microscopia electronică de baleiaj (fig.7.11, a).

Procedeul hidrotermal de descompunere controlată a precursorilor peroxidici poate fi utilizat și la obținerea de filme subțiri depuse pe diferite suporturi. Principalele etape prin care are loc nucleația și creșterea depunerii ceramice în condiții hidrotermale sunt:

1. Transportul speciilor la suprafața de creștere prin circulație convectivă.
2. Difuzia speciilor de-a lungul zonei adiacente de creștere unde concentrația acestora este mai mică decât în volumul suspensiei.
3. Adsorbția și chemosorbția speciilor pe suprafața de creștere.
4. Formarea speciilor de oxizi prin reacții hidrotermale.
5. Chemosorbția speciilor oxidice formate pe suprafața substratului.

S-a constatat că procesul de creștere nu poate avea loc decât dacă în rețeaua substratului există o serie de defecte cum sunt vacanțele sau dislocațiile.

În ambele cazuri s-au constatat următoarele:

- logarimul vitezei de creștere este aproximativ o funcție liniară de inversul valorii temperaturii absolute
- viteza depinde liniar de durata procesului și diferența de temperatură dintre regiunile de creștere și solubilizare

Depuneri hidrotermale de  $ZrO_2$  au fost obținute în autoclave de teflon, pornind de la soluții conținând suspensii de hidroxid de zirconiu ( $pH = 5 \dots 6$ ).

rezultate prin neutralizarea cu  $\text{NH}_4\text{OH}$  a unei soluții de  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  [199]. Drept substrat au fost utilizate plăcuțe de alumină ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tratate ultrasonic în soluții de  $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$  și  $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$  în raport volumetric 6:1:1. Tratamentul hidrotermal a fost realizat în domeniul  $100 - 240^\circ \text{C}$  pentru un timp de 6 - 20 ore. Depunerea obținută a fost caracterizată structural prin difracție de raze X. Singura fază prezentă a fost cea monoclinică. Dimensiunea medie a cristalitelor calculate conform relației Scherrer a fost de 18 nm, iar grosimea depunerii a fost de  $0,6 \mu\text{m}$ . Analiza termogravimetrică a arătat pierderi mici de  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{NH}_3$ .

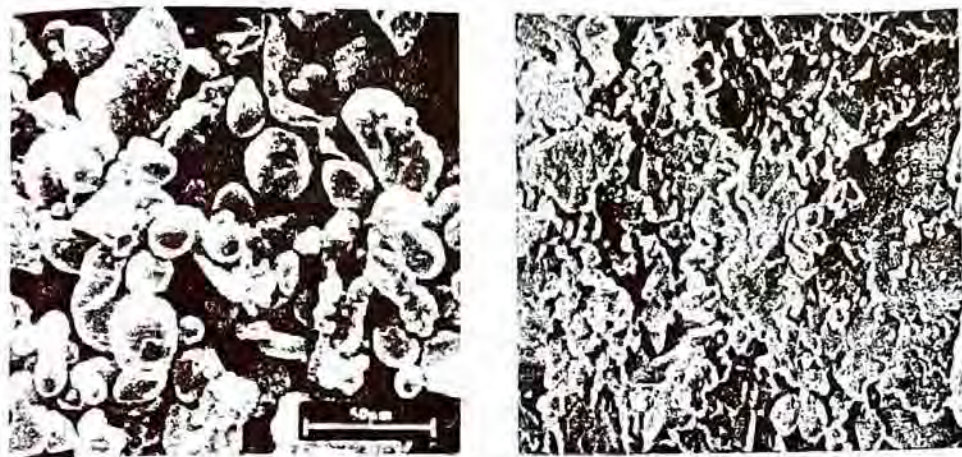


Fig.7.11. Microscopiile SEM ale :

a - pulberii de  $\text{ZrO}_2$  obținută hidrotermal;

b - film de  $\text{ZrO}_2$  depus hidrotermal pe substrat de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Comparând structura particulelor depuse pe suprafața de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu cea a pulberii obținute concomitent, s-a tras concluzia că substratul favorizează nucleația iar creșterea are loc strat peste strat. În figura 7.11, b este prezentată microscopia electronică de baleiaj a suprafeței depunerii de YSZ cubic pe suport de alumină, după arderea timp de 2 ore la  $1400^\circ\text{C}$ . Forma plată a cristalitelor depuse sugerează același mecanism de creștere strat peste strat [199].

## 7.2. APLICAȚII ALE METODELOR CHIMICE DE SINTEZĂ LA OBȚINEREA PULBERILOR NANOMETRICE DIN SISTEMUL $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

Pentru a obține pulberi ceramice nanometrice în sistemul  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  metoda de sinteză trebuie să asigure și, de asemenea, să controleze mărimea vitezei de nucleație și să reducă viteza de creștere a granulelor.

Metodele de sinteză, prezentate în literatură, sunt:

- chimice;
- electrochimice;
- fizice.



Ele folosesc precursori sub formă de soluții apoase de săruri, compuși organo-metalici, oxizi metalici, neoxizi.

Oricare ar fi metoda de realizare, tehnologiile de sinteză a nanopulberilor ceramice trebuie să prezinte reproductibilitate, control strict al tuturor parametrilor, eforturi financiare medii și pentru că se adresează unui domeniu de vârf și de viitor, ele trebuie să fie tehnologii curate, cât mai puțin poluante.

Procedeele convenționale de sinteză a ceramicilor din sistemul  $Al_2O_3 - ZrO_2$  constă în reacții în fază solidă a materiilor prime (oxizi componenți sau alți precursori: carbonați, azotați, cloruri etc.) ce trebuie să îndeplinească anumite condiții stricte de calitate, îndeosebi puritate și distribuție granulometrică, înaltă reactivitate. După dozare, materiile prime sunt omogenizate prin măcinare umedă sau uscată în mori de porțelan sau în mori atritor, presinterizate și apoi sinterizate la temperaturi de până la  $1600^\circ C$ .

Trebuie ținut cont de următorii parametri ce influențează sinteza:

- natura pulberilor inițiale;
- dispersia reactanților;
- viteza de creștere a temperaturii (viteza de încălzire);
- atmosfera (mediu gazos) de reacție.

Acești factori trebuie astfel reglați încât să se păstreze stoechiometria materialului.

Atenția a fost îndreptată către îmbunătățirea rezistenței mecanice a ceramicilor. Cele mai multe studii [200] au arătat că tăria și rezistența la fractură a ceramicii cu conținut de alumină-zirconie sunt semnificativ mai mari decât ale ceramicii fără conținut de zirconie. De exemplu, un adaus de 10 - 20 (%vol.) de zirconie în alumină îmbunătățește apreciabil tăria și rezistența compozitelor  $Al_2O_3 - ZrO_2$ . În acest sens, pulberile de  $\alpha$ -alumină și zirconie de înaltă puritate au fost omogenizate umed (în apă distilată) într-o moară atritor. Amestecurile de pulberi au fost compactate prin presare uniaxială la presiuni între 5 - 100 GPa și sinterizate la temperaturi cuprinse între  $1300 - 1475^\circ C$ . Cele mai bune proprietăți mecanice au fost obținute pentru probele cu un conținut de 10(vol.)%  $ZrO_2$ , compactate la rece la o presiune de 5,7 GPa și sinterizate la  $1300^\circ C$  timp de 20 ore. Se poate concluziona că s-au obținut proprietăți mecanice bune pentru ceramicile din sistemul  $Al_2O_3 - ZrO_2$  la temperaturi de sinterizare relativ scăzute ( $1300^\circ C$ ), însă timp îndelungat (20 ore). Alți autori [201] au studiat influența atmosferei de sinterizare asupra compozitelor din sistemul Ce-TZP -  $Al_2O_3$  și au ajuns la concluzia că postsinterizarea, după presarea izostatică la cald a acestor compozite, într-o atmosferă gazoasă ce conține 80% argon - 20% oxigen este utilă pentru creșterea densității relative, fără creșterea granulației și îmbunătățește rezistența la fractură și la șoc termic.

Procedeele tradiționale, deși simple de realizat și încă frecvent utilizate, prezintă o serie de neajunsuri: impurificarea materialului în timpul operațiilor repetate de măcinare și tratament termic, temperaturi de sinterizare ridicate, neomogenități compoziționale și structurale care afectează proprietățile finale ale materialului. Este necesar un control mai bun al microstructurii, ceea ce se poate obține folosind metode chimice de sinteză a pulberilor din sistemul  $Al_2O_3 - ZrO_2$  cu proprietăți controlate.

Există mai multe metode chimice de sinteză din soluții descrise în literatură pentru obținerea particulelor ultrafine de dimensiuni nanometrice:

- coprecipitarea;
- procedeele sol-gel;
- procedeul hidrotermal;
- depunerea electrochimică.



## 7.2.1. PROCEDEUL SOL-GEL

Tehnologia sol-gel oferă posibilitatea producerii microsferelor nanometrice de înaltă densitate cu proprietăți bine definite prin convertirea aqua-solilor fluizi într-un gel rigid de particule sferice și tratarea lor termică pentru realizarea structurilor nanocristaline.

Solul poate fi definit ca o dispersie de particule solide într-un mediu în care cel puțin una dintre dimensiunile particulelor este cuprinsă între 1nm și 1 $\mu$ m. Pentru a împiedica sedimentarea dispersantului, solul trebuie întâi stabilizat și după aceea procesat la faza de gel.

În principiu, metoda sol - gel constă în obținerea de soluri concentrate, suprasaturate în oxizi sau hidroxizi, care mai apoi se gelifică fie prin creșterea pH-lui, fie prin deshidratare termică lentă. Gelul format este apoi uscat și prelucrat ca o ceramică, ca o membrană sau ca fibre, în funcție de aplicație. Trebuie însă remarcat faptul că faza de formare a solului este deosebit de importantă. Este o fază strict controlată de puritatea materiilor prime, de gradul de dizolvare al acestora în soluție, de pH și temperatură, pentru că toți acești factori influențează realizarea unei viscozități optime a solului de care va depinde realizarea microsferelor. Pentru producerea microsferelor, solul trebuie dispersat în picături fine, de mărime dorită, într-un lichid organic nemiscibil cu apa. Cheia procesului constă tocmai în faptul că în timpul gelificării forma picăturilor solului este păstrată.

În [202] a fost utilizat procedeul sol - gel de producere a microsferelor de alumina cu un conținut de 10(mol.%) zirconie, folosind ca precursori soluțiile apoase ale sărurilor anorganice ale acestor două metale ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  și  $ZrCl_4$ ). Deși este posibil să se lucreze plecând de la compuși organometalici, utilizarea acestor săruri anorganice permite să se generalizeze aplicarea procesului pentru o gamă largă de metale, fiind mult mai dificil de produs, pornind de la alcooxizi.

Precursorul amorf pentru nanocompozitul  $Al_2O_3 - 10(mol.%)ZrO_2$  (amestec de hidroxizi de aluminiu și zirconiu), a fost obținut prin coprecipitarea unor cantități potrivite de  $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$  și  $ZrCl_4$  dizolvate în apă distilată. Hidroxizii au precipitat la 25°C prin adăugarea a 20cm<sup>3</sup>/min  $NH_4OH - 4 N$  sub agitare continuă, la pH = 9.

Gelul spălat este peptizat (solul coloidal este stabilizat prin adsorbția electroliților la suprafața particulei) la 80°C cu HCl și are loc o concentrare în ioni  $Al^{3+}$  până la un conținut de 4mol /l. Solul concentrat este folosit apoi pentru alimentarea instalațiilor pilot în vederea producerii microsferelor  $Al_2O_3 - 10(mol.%)ZrO_2$ . Alegerea acestui conținut de 10mol.%  $ZrO_2$  este făcută deoarece este necesar un optim de  $ZrO_2$  pentru efectul de întărire a matricei. Picăturile de sol pulverizate din tubul capilar cu diametrul de 0,2 mm al instalației pilot, sunt antrenate într-un curent ascendent de lichid organic (1 - octanol) ce produce deshidratarea lentă a solului, păstrând intacte microsferile. Microsferile sunt colectate reci și încălzite (1200°C) până la conversia hidroxizilor în oxizi. Produsul tratat la cald este analizat din punct de vedere granulometric, microstructural.

S-au constatat următoarele:

- s-a obținut o pulbere omogenă, caracterizată prin parametrii geometrici bine definiți ai formei particulei și dimensiuni controlabile;
- pulberea nu este aglomerată;



– dimensiunea medie a microsferelor este  $20\mu\text{m}$  și distribuția granulometrică este îngustă iar aria suprafeței specifice este de  $30\text{ m}^2/\text{g}$  (BET);

– microsferelor sunt dense și nefisurate.

Aceste concluzii par să indice posibilitatea dezvoltării procedurii sol - gel pentru utilizare industrială în vederea obținerii pulberilor ceramice cu caracteristicile de mai sus. Deși mai complicată decât alte metode pentru obținerea pulberilor ceramice din geluri (de exemplu, uscarea prin pulverizare), prezenta metodă produce pulberi cu caracteristici îmbunătățite față de metodele de obținere convențională, în special în ceea ce privește puritatea și omogenitatea produsului rezultat.

## 7.2.2. COPRECIPITAREA

Procedura coprecipitării, bazată pe hidroliza soluțiilor mixte ale sărurilor (cloruri, azotați etc.) de Al și Zr și agenți de hidroliză (amoniac, hidroxid de sodiu, hidroxid de potasiu) permite omogenizarea la nivel molecular. Se obține inițial o soluție omogenă conținând ioni de  $\text{Al}^{3+}$  și  $\text{Zr}^{4+}$  din care precipită, cu un agent de hidroliză bazic, un amestec omogen de hidroxizi cu o structură amorfă.

Principala problemă care trebuie rezolvată este alegerea pH-ului optim de coprecipitare, având în vedere diferențele dintre valorile pH-ului de precipitare a ionilor separați.

În [203] cercetătorii au făcut un studiu asupra comportării la sinterizare a ceramicilor din sistemul  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10(\text{mol.}\%) \text{ZrO}_2$  obținute prin reacții de hidroliză. Amestecurile de pulbere au fost obținute din butoxid de zirconiu (99,9%) dizolvat în etanol și amestecat cu pulbere fină de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -99,9% cu o dimensiune medie a particulelor de  $0,3\mu\text{m}$ ), de asemenea, dispersată în etanol. Urmează dizolvarea amestecului în apă, în prezență de pentadionă adăugată simultan cu apa, deoarece pentadionă mărește nucleația eterogenă a  $\text{ZrO}_2$  pe particulele de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prin reducerea vitezei de hidroliză. Pulberea rezultată prin precipitarea  $\text{ZrO}_2$  la suprafața particulelor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a fost calcinată la  $700^\circ\text{C}$  timp de 12 h și apoi granulată, folosind sita de 120 ochiuri pentru obținerea particulelor aglomerate. Prin presare izostatică la 100MPa, au fost obținute probe compacte de formă cilindrică cu diametrul de 1cm și sinterizate la diverse temperaturi: 1200, 1500 și  $1600^\circ\text{C}$ , diverși timpi: 1, 0 și, respectiv, 8 ore. Tratamentul termic la  $1200^\circ\text{C}/1\text{h}$  a avut loc sub o presiune de 2 MPa cu ușoare variații de  $\pm 0,04\text{ MPa}$ . Tratamentele termice, la  $1500^\circ\text{C}$  fără menținere și răcire bruscă a produselor și la  $1600^\circ\text{C}$  cu palier de 8h și răcire lentă, s-au desfășurat fără aplicarea presiunii exterioare, cu viteze de încălzire cuprinse între  $20 - 30^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Probele astfel obținute au fost analizate din punct de vedere microstructural și s-a constatat că probele tratate la  $1200^\circ\text{C}$  sub presiune și sinterizate ulterior la  $1600^\circ\text{C}/8\text{h}$  nu prezintă fisuri în microstructură, pe când cele sinterizate la  $1500^\circ\text{C}$  și  $1600^\circ\text{C}$  fără, respectiv, cu palier prezintă goluri în microstructură. Deci, datorită forțelor de tensiune interne locale rezultate prin densificarea diferită dintre aglomerate și matrice, în timpul sinterizării compozitelor  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10(\text{mol.}\%) \text{ZrO}_2$  au fost generate goluri. Presinterizarea pulberii compactate la  $1200^\circ\text{C}$  sub presiune scăzută (2 MPa) a dus la eliminarea acestora. Se poate concluziona că presiunea

exterioară aplicată a eliminat tensiunea internă dezvoltată în etapa inițială a sinterizării.

Caracteristicile pulberilor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  produse de TOSOH-Japonia Tabelul 7.7

Caracteristica	U.M.	Sort 3Y20A
Compoziție chimică		
$\text{Y}_2\text{O}_3$	%	$3,90 \pm 0,30$
$\text{ZrO}_2$	%	$20 \pm 2$
$\text{SiO}_2$	%	$\leq 0,02$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	%	$\leq 0,01$
$\text{Na}_2\text{O}$	%	$\leq 0,04$
Suprafața specifică	$\text{m}^2/\text{g}$	$15 \pm 3$

### 7.2.3. PROCEDEUL HIDROTERMAL

Prin acest procedeu a fost studiată formarea  $\alpha$ -aluminei stabilindu-se echilibrul termodinamic de faze pentru  $\alpha$ -alumină în apă [204]. Experimentările s-au făcut la presiuni înalte pe amestecuri de apă și hidroxid de aluminiu, în vase închise sub presiune. În acest sens, Kennedy [205] a folosit un aparat cu piston de construcție specială pentru realizarea experimentărilor la presiuni peste 100 MPa.

Laudise și Kuznetsov [206] au descris cinetica cristalizării corindonului ( $\alpha$ -alumină) în condiții hidrotermale. Cristalele de corindon au fost crescute hidrotermal, din soluții alcaline (conținând NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  etc.), deasupra temperaturii de transformare diaspor-corindon (circa  $400^\circ\text{C}$ ). Deci, temperatura minimă la care se formează  $\alpha$ -alumina, lent, din soluții apoase este în jur de  $400^\circ\text{C}$  la presiune înaltă (circa 40 MPa), însă pentru obținerea ei, în timp de reacție rezonabil, sunt necesare temperaturi și presiuni mult mai înalte ( $500$ – $600^\circ\text{C}$  și respectiv 100 MPa). Aceste temperaturi și presiuni ridicate fac chiar dificile studiile fundamentale asupra cineticii cristalizării  $\alpha$ -aluminei.

În cadrul Departamentului de Știința și Ingineria Materialelor de la Universitatea din Florida, S.U.A, s-au obținut particule de  $\alpha$ -alumină din soluții de 1,4-butandiol prin tratament glicotermal la  $300^\circ\text{C}$  sub presiune de vapori autogenă între 2,75–4,13 MPa. Transformarea oxidului de aluminiu hidratat (materialul precursor) până la  $\alpha$ -alumină este completă după 12 ore. Similar, la  $250^\circ\text{C}$  în soluție de etilenglicol, a fost obținut boehmitul.

În consecință, formarea directă a  $\alpha$ -aluminei prin procedeele hidrotermale nu poate fi exploatată comercial datorită temperaturilor și presiunilor mari de sinteză. Cu toate acestea sinteza hidrotermală a pulberilor ceramice oferă o serie de avantaje, cum ar fi: consumuri scăzute de energie, materii prime accesibile, produși cu puritate avansată și tendință înaltă la sinterizare, se obțin pulberi submicronice având posibilitatea de a controla dimensiunea particulei și stoechiometria.



### 7.2.4. DEPUNEREA ELECTROCHIMICĂ

Depunerea electrochimică a ceramicilor oxidice pentru realizarea acoperirilor ceramice pe un substrat ceramic neoxidic, este o tehnică relativ nouă. Fenomenul se bazează pe transportul coloizilor sub acțiunea curentului electric, altfel spus, deplasarea într-un câmp electric a unei substanțe dizolvate, posedând sarcini electrice pozitive sau negative.

Prima încercare de obținere a depunerilor ceramice pe un substrat aparține lui Hamaker și Verwey. Prin studiile lor ei au arătat că pentru a obține depuneri ceramice sunt necesare suspensii coloidale stabile [207]. Deplasarea speciilor spre suport se poate realiza gravitațional sau sub acțiunea unui câmp electric exterior (depunere electroforetică). Acumularea particulelor în apropierea suportului este atribuită presiunii exercitate asupra particulelor de cele situate în stratul exterior. În unele cazuri straturile depuse se comportă similar fluidelor vâscoase, curbele potențial – energie fiind totdeauna pozitive.

Grillon și colaboratorii sugerează prin studiile lor de analiză cantitativă a imaginii că particulele suferă o neutralizare a sarcinii la atingerea substratului, devenind statice. Shimo și colaboratorii propun existența unor procese secundare care determină formarea de hidroxizi ce se absorb pe particule și polimerizează, tinzând să le strângă împreună în depozit.

Pentru studiul mecanismului s-a separat zona de depunere de restul suspensiei printr-o membrană de dializă. Formarea depunerilor dense în aceste condiții, în lipsa unor interacțiuni între particule, conduce la concluzia că neutralizarea particulelor nu este mecanismul responsabil de depunere. Considerând că dinamica fluidului și câmpul exterior aplicat distorsionează învelișul dublu-electric, care devine mai subțire în față și mai larg în spatele particulei, potențialul zeta variază cu poziția, fiind mai mare pentru semisfera din față și mai mic pentru semisfera din spate. Ca rezultat, cationii din coada câmpului tind să reacționeze cu contraionii din atmosferă, producând fenomene de coagulare.

Viteza de depunere este de asemenea foarte importantă pentru obținerea de straturi cu grosimi controlate precum și pentru profilul compoziției. În general se consideră că randamentul de depunere (greutatea de material depusă) este proporțională cu concentrația suspensiei, timpul de depunere și suprafața de depunere. Dacă  $dS$  este o arie infimează pe care se depune cantitatea  $dW$  de particule în unitatea de timp  $dt$ , atunci:

$$\int dw = \iint f u dS c(t) dt = f u \iint dsc(t) dt \quad (7.29)$$

unde:  $u$  – viteza medie de depunere a particulelor

$C(t)$  – concentrația particulelor în suspensie

$f$  – factor de eficiență ( $f \leq 1$ ,  $f = 1$  dacă toate particulele care ating suprafața se depun)

Ecuția (7.29) este valabilă în condiții de echilibru.

Dacă presupunem că suspensia este omogenă și nu există o scădere a concentrației datorată sedimentării sau altor procese, rezultă următoarele condiții limită:

$$t = 0, C(0) = W_0/V$$



$$t = t, C(t) = (W_0 - W(t)) / V \quad (7.30)$$

unde:  $W_0$  – greutatea inițială a pulberii în suspensie.  
 $V$  – volumul suspensiei.

În acest fel, prin integrarea ecuației se obține viteza de depunere:

$$W(t) = W_0 (1 - e^{-kt}) \quad (7.31,a)$$

$$dW / dt = W_0 k e^{-kt} \quad (7.31,b)$$

unde:  $k$  – parametrul cinetic ( $k = Sfu / V$ )

Pe măsură ce depunerea se formează, ea înlocuiește o porțiune de suspensie de grosime egală, ceea ce schimbă rezistența totală a sistemului. Această rezistență a depunerii și a suspensiei poate fi înlocuită de o suspensie cu grosime echivalentă;

$$L_{echiv.} = L + L_{dep.} (R_r - 1) \quad (7.32)$$

unde:  $L_{dep.}$  – grosimea depunerii;

$L$  – distanța dintre suprafața suspensiei și substrat;

$R_r$  – raportul dintre rezistivitatea depunerii și a suspensiei.

$$L_{dep.} = \text{volumul depus} / \text{arie} = W(t) / \rho S \quad (7.33)$$

unde:  $\rho$  – densitatea depunerii.

În [208] este descris modul în care au fost realizate acoperiri ale unor substraturi ceramice neoxidice prin depunerea electrochimică a compozitelor  $Al_2O_3 - ZrO_2$ . În acest sens, soluții apoase ale azotaților de aluminiu și zirconiu [ $xAl(NO_3)_3 + (1-x)ZrO(NO_3)_2$ ] au fost folosite pentru a realiza acoperiri prin electro-depunere a compozitelor ceramice  $Al_2O_3 - ZrO_2$  pe substraturi ceramice neoxidice de TiC,  $TiBr_2$  și SiC.

Cantitatea depusă a fost studiată în funcție de durata depunerii, densitatea de curent și temperatură. O cantitate maximă de depunere a fost obținută pentru valori optime ale densității de curent și a duratei de depunere. Pulberea depusă este amorfă iar stratul depus este de 10  $\mu m$ . S-a studiat microstructura și compoziția chimică pentru depunerea atât în stare amorfă cât și după sinterizare.

Creșterea temperaturii băii inhibă microfisurarea în timpul uscării, iar acoperirea pe stratul de TiC prezintă o rezistență sporită la oxidare în aer la 1100°C.

De asemenea au fost obținute benzi luminoase de grosime 200 nm pe bază de Y – TZP pe suport de  $Al_2O_3$  precum și depuneri stratificate de  $Al_2O_3$  și  $ZrO_2$ . Ca mediu s-a utilizat o suspensie în etanol la pH aprox. 3,5. Sarcar și colaboratorii [209] au fabricat un compozit laminat  $Al_2O_3 / ZrO_2$  tetragonal din suspensie apoasă cu pH = 9,3 – 10 prin depunere electroforetică la tensiune constantă de 2,4 V / cm. Micrografiile SEM au arătat prezenta porozității datorată electolizei apei. Filmele au grosimi neuniforme și lipsesc deasemenea interfatele ascuțite dintre straturi, ceea ce dovedeste o lipsă de control a procesului de depunere.

Se poate concluziona că dintre toate metodele de sinteză a nanopulberilor ceramice prezentate, sinteza chimică permite manevrarea materialului la nivel molecular. Datorită amestecării materialului la acest nivel molecular poate fi atinsă o omogenitate foarte bună. În plus, prin înțelegerea relațiilor dintre modul în care este realizată asamblarea la scară atomică și moleculară a materialului și proprietățile acestuia la nivel macroscopic, sinteza chimică poate asigura cel mai bun control al mărimii particulelor, al formei și al distribuției lor, putând de asemenea, contura posibilitatea obținerii unor pulberi preliminare noi.



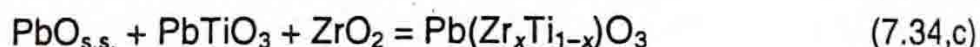
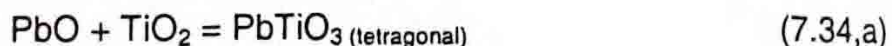
Pentru a beneficia de avantajele procesării chimice este necesară înțelegerea cristalochimiei, termodinamicii echilibrului de fază și a cineticii.

Totuși există o serie de dezavantaje ale acestui tip de procesare, ca de exemplu:

- în unele cazuri, chimia sistemului este complexă și dificil de controlat;
- incluziunea impurităților în produsul final trebuie evitată sau minimalizată pentru obținerea proprietăților dorite.

### 7.3. SINTEZA CHIMICĂ A PULBERILOR CERAMICE PE BAZĂ DE TITANAT ȘI ZIRCONAT DE PLUMB

Ceramica funcțională cu utilizări în electronică și electrotehnică reprezintă circa 80% din producția de ceramică tehnică. În această grupă un rol important (circa 3%) îl reprezintă piezoceramica, cu numeroase aplicații ca generatoare de ultrasunete, traductoare, efectuatori în robotică și tehnică de calcul, memorii nevolatile, senzori, filtre etc. Principalele avantaje ale utilizării acestor materiale constau în randamentul mare de transformare a energiei electrice în energie mecanică și invers, rezistență mecanică și chimică bună permițând miniaturizarea aparatului. În prezent materialele ceramice cu proprietăți piezoelectrice avansate pe bază de zirconotitanat de plumb (PZT) se obțin cel mai adesea prin metoda clasică (convențională) utilizând reacții în fază solidă între oxizii sau carbonații metalici. Reacțiile care au loc în timpul sintezei sunt:



Toate reacțiile sunt endoterme iar formarea PZT începe la temperaturi în jur de 775°C când deja încep să se observe pierderi de PbO.

Proprietățile piezoelectrice (îndeosebi factorul de cuplaj electromecanic  $k_p$  și factorul de calitate  $Q$ ) ale ceramicii PZT obținute prin acest procedeu sunt deasemena afectate de caracteristicile pulberilor inițiale și de transformările de fază ale oxizilor de plumb [210]. Astfel când se utilizează  $\text{TiO}_2$  rutil formarea  $\text{PbTiO}_3$  este autocatalitică iar viteza scade când se pornește de la  $\text{TiO}_2$  anatas. (tabelul 7.8).

Tabelul 7.8

Proprietățile piezoelectrice ale PZT funcție de natura  $\text{TiO}_2$

T [°C]	PbO-ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> rutil				PbO-ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> anatas			
	$k_p$	Q	$\epsilon_{33}$	$d_{33}$	$k_p$	Q	$\epsilon_{33}$	$d_{33}$
650	45,5	495	936	212	33,4	565	898	169
800	47,8	548	892	222	45,2	628	974	210
900	42,7	514	936	228	36,9	579	794	184



Formarea fazei  $PbO_{\text{soluție solidă}}$  este accentuată când apare  $Pb_3O_4$ . În sistemul  $PbO-TiO_2-ZrO_2$  formarea  $PbO_{\text{soluție solidă}}$  depinde de reactivitatea  $ZrO_2$  utilizat. Când acesta este slab reactiv formarea *PZT* are loc prin reacția dintre  $PbO_{s,s}$  cu  $ZrO_2$  la temperaturi mai înalte, iar când se utilizează  $ZrO_2$  cu reactivitate mare se formează o fază *PZT* bogată în  $PbTiO_3$ , formarea  $PbO_{s,s}$  fiind întârziată. Problema omogenității se pune și mai acut atunci când se introduc mici cantități de dopanți (oxizi de lantanide, staniu, mangan, stronțiu etc.) pentru controlul proprietăților piezoelectrice.

Necesitatea optimizării tehnologiei și proprietăților acestor materiale a condus la abordarea și a altor căi de sinteză, neconvenționale cum ar fi: coprecipitarea, procesele sol-gel coloidale, tratamentul hidrotermal al precursorilor amorf. Superioritatea proceselor neconvenționale rezidă într-o serie de caracteristici ale produsului de reacție: eliminarea neomogenității chimice și structurale (care în cazul procedurii clasice sunt de 10 – 30% și, având în vedere volatilitatea mare a  $PbO$ , acestea apar mai ales la interfața  $Ti^{4+}/Zr^{4+}$ ), distribuție granulometrică submicronică și omogenă, temperatură de sinterizare cu 150 – 200°C mai mică decât în procedeul clasic.

Procedeul coprecipitării este cel mai accesibil dintre procedeele de sinteză neconvenționale, utilizând precursori solubili (cloruri, azotați) și agenți de hidroliză (amoniac, hidroxid de sodiu) ieftini și ușor de procurat. Procedeul presupune obținerea unei soluții omogene conținând ionii de  $Pb^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  și dopanții, din hidratați cu structură amorfă. Prin calcinarea acestor precursori la temperaturi sub 500°C se obține produsul cristalin cu structură tetragonală. Principala problemă care trebuie rezolvată este alegerea optimă a pH-ului de coprecipitare. Prin calcul rezultă că pentru obținerea unei compoziții stoechiometrice riguroase valorile condiția este ca pH-ul final să fie mai mare de 9,3. Valorile reale pot fi însă influențate de condițiile de precipitare și de prezența altor ioni care pot modifica produsul de solubilitate. Astfel, prezența  $CO_2$  poate conduce la formarea carbonatului bazic  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  cu produsul de solubilitate  $K_s \approx 9 \cdot 10^{-48}$  cu generarea unor compuși stabili care generează neomogenități compoziționale și măresc temperatura de tratament termic.

La adăugarea  $H_2O_2$  în soluții la raport  $H_2O_2:PbTiO_3 = 1,1:1$  și  $pH=9,65-9,75$  s-au obținut compuși cu puritate ridicată, suprafață specifică mare ( $\approx 14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) și tranziție amorf  $\rightarrow$  cristalin rapidă [211].

În literatura de specialitate cât și în brevete există foarte puține date în legătură cu sinteza ceramicii pe bază de *PZT* prin procedeul coprecipitării din precursori peroxidici. Sistemele monocomponente ( $PbO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ), bicomponente ( $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ ) și pseudobinare (zirconotitanat de plumb) obținute prin acest procedeu sunt destul de puțin caracterizate în literatura de specialitate.

Corelația dintre tranzițiile de fază și interacțiile vibronice ale rețelei au trezit interes nu numai în sisteme pure ci și în soluții solide sau compoziții de tipul  $PbTiO_3 - PbZrO_3$  datorită corelațiilor dintre transformările polimorfe ale modificării geometriei cristaline a acestor sisteme binare și proprietățile feroelectrice.

Pentru a studia evoluția structurii ceramicii *PZT* funcție de condițiile de sinteză și tratament termic, în [212] s-au preparat probe prin coprecipitare, utilizând ca materii prime soluție  $Zr(NO_3)_4$ , soluție  $TiO_2Cl_2$ , soluție  $Pb(NO_2)_2$ , soluție  $NaOH$  1M, perhidrol 33% și soluție  $CuCl_2$  ( $Cu^{2+}$  a fost utilizat ca marker de spin).



Precursorii au fost tratați termic în intervalul 80 – 800°C în vederea evidențierii transformărilor structurale polimorfe și chimice cu temperatura. S-au analizat spectrele în infraroșu (IR), rezonanță protonică de electroni (RPE), difracție de raze X (DRX) și spectrele în reflexie difuză (RD) ale probelor.

Spectrele IR ale zirconatului de plumb (PZ) fără  $\text{Cu}^{2+}$  la diferite temperaturi au fost obținute pe domeniul extins 200 – 2000  $\text{cm}^{-1}$ , comparativ cu cele ale oxizilor componenți  $\text{PbO}$  și  $\text{ZrO}_2$ . Se observă că o serie de vibrații caracteristice din zona 800 – 2000  $\text{cm}^{-1}$  sunt absente, cu excepția unor vibrații slabe de deformare specifice apei din regiunea 1400 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ , dar care, chiar de la temperaturi scăzute (80°C), sunt mult mai slabe în acest compus mixt decât în oxizii individuali. De asemenea, comparativ cu  $\text{ZrO}_2$ , nu se mai pun în evidență la 80°C benzile caracteristice punții peroxidice. La creșterea temperaturii se observă apariția benzilor de la 540  $\text{cm}^{-1}$  și 600  $\text{cm}^{-1}$  existente și în  $\text{ZrO}_2$  monoclinic. De remarcat că scindarea benzii largi de la 400 – 600  $\text{cm}^{-1}$ , cu temperatura, la zirconatul de plumb are loc la o temperatură mai joasă (650°C) în timp ce în dioxidul de zirconiu scindarea în 6 benzi caracteristice se observă la o temperatură mai înaltă (800°C). Probabil că aceasta se datorează prezenței ionului  $\text{Pb}^{2+}$  și deci formării unui compus chimic,  $\text{PbZrO}_3$ .

Spectrele în IR ale titanatului de plumb la diferite temperaturi, comparativ cu dioxidul de titan evidențiază ridicarea degenerării vibrațiilor  $\text{Ti-O}$  la creșterea temperaturii, și în cazul titanatului de plumb se observă rezolvarea clară a spectrului la temperaturi mai joase (650°C) comparativ cu  $\text{TiO}_2$  (800°C). Probabil că prezența ionului  $\text{Pb}^{2+}$  face ca transformarea structurală a titanatului să aibă loc la temperaturi mai joase. Titanatul de plumb, odată cu temperatura, suferă transformări structurale polimorfe, de la o structură cu simetrie înaltă la o structură tetragonală distorsionată axial.

Dacă probele de  $\text{TiO}_2$  și  $\text{ZrO}_2$  prezintă spectre RPE asemănătoare cu ușoare modificări funcție de temperatură, alura spectrelor indicând o structură tetragonală alungită axial, în cazul compușilor binari titanat și zirconat de plumb se constată o comportare diferențiată în funcție de temperatură. Pentru titanatul de plumb până la 450°C se menține spectrul RPE similar cu cel obținut pentru  $\text{TiO}_2$ , iar la 650°C se obține un spectru asemănător cu cel al  $\text{PbO}_x$  la 400°C, indicând drastice modificări de geometrie datorate formării compusului binar într-o distorsiune tetragonală alungită axial  $g_{\perp} < g_{\parallel}$ . În cazul zirconatului de plumb, la 650°C și mai ales la 750°C se observă un spectru similar  $\text{PbO}_x$  la 600°C indicând o compresie axială.

Pulberile inițiale au fost calcinate 4 ore la temperaturi cuprinse în intervalul 250 – 1050°C. După fiecare treaptă de tratament termic o cantitate mică de material a fost prelevată în vederea analizei structurale. Spectrele de difracție de raze X au fost înregistrate pe un difractometru prevăzut cu catod de cupru ( $K_{\alpha}=1,45 \text{ \AA}$ ) și monocromator de grafit. Viteza de numărare s-a determinat la un pas unghiular  $2\theta = 0,02^{\circ}$ , iar timpul de acumulare a fost 20 sec. Dimensiunile cristaliților s-au calculat pe baza formulei Scherrer. Caracteristicile spectrelor de difracție de raze X pentru titanatul de plumb și zirconatul de plumb tratate termic în intervalul 80 – 1050°C sunt prezentate în tabelele 7.9 și 7.10.



Tabelul 7.9

Caracteristicile spectrelor de difracție de raze X pentru titanatul  $\text{PbTiO}_3$

T [°C]	Caracteristici
80°C	$\beta$ - $\text{PbO}_2$ plattnerit (~ 46% volume) și fază amorfă
250°C	– faza amorfă conține toți ionii Ti(IV); nu sunt prezente picuri caracteristice Ti(IV); – faza $\beta$ - $\text{PbO}_2$ (dimensiuni cristalite $\bar{D}(200) = 9,5$ nm) se transformă în $\text{Pb}_2\text{O}_3$ (dimensiuni cristalite $\bar{D}(111) = 10$ nm);
450°C	– picul caracteristic $\text{PbTiO}_3$ la $2\theta = 32,5^\circ$ ; – picul caracteristic proeminent $\text{PbO}$ la $2\theta = 28,7^\circ$ ; – o cantitate foarte mică de $\text{Pb}_3\text{O}_4$ nereacționat
650°C	– $\text{PbTiO}_3$ tetragonal, cu o dimensiune a cristalitelor $\bar{D}(111) = 21$ nm, este fază majoră
850°C	– picul (002) caracteristic $\text{PbTiO}_3$ este larg, ușor deplasat – pierdere de $\text{PbO}$
1050°C	– cristalinitatea $\text{PbTiO}_3$ este evidentă; – $c/a = 1,039$ stoechiometric, probabil datorită excesului de $\text{Pb}$ adăugat în vederea compensării pierderilor la sinterizare; – geometria $\text{PbTiO}_3$ este tetragonală alungită axial

Tabelul 7.10

Caracteristicile spectrelor de difracție de raze X pentru  $\text{PbZrO}_3$

T [°C]	Caracteristici
80°C	– fază cristalină $\beta$ - $\text{PbO}_2$ plattnerit $\bar{D}(200) = 19$ nm); – fază amorfă conținând $\text{ZrO}_2$
250°C	– ~ 50% din fază $\beta$ - $\text{PbO}_2$ s-a transformat cu apariția fazei $\text{Pb}_2\text{O}_3 - \alpha$ cu simetrie tetragonală; – parametrii de rețea ai fazei $\text{Pb}_2\text{O}_3 - \alpha$ sunt $a = 0,55$ nm; $c = 0,544$ ; $c/a = 0,989$
650°C	– se observă formarea fazei $\text{PbZrO}_3$ cu dimensiunile medii de cristalit $\bar{D}(240) = 18$ nm; – sunt încă vizibile urme de $\text{PbO}$
850°C	– se observă încă urme de $\text{PbO}$
1050°C	– se observă numai $\text{PbZrO}_3$ pur; – excesul de $\text{PbO}$ s-a evaporat; – geometria $\text{PbZrO}_3$ este tetragonală comprimată axial

Probele sunt colorate, cromoforul fiind ionul de plumb, având sarcini și geometrii diferite în rețeaua cristalină a diferitelor modificări polimorfe sau oxidice în care este inclus. Aceasta permite utilizarea spectroscopiei în reflexie difuză pentru a evidenția rapid transformările structurale ale titanatului de plumb tratat termic în intervalul de temperatură 80 – 800°C.

La creșterea temperaturii în intervalul 80 – 500°C se evidențiază prezența plumbului în diferite stări de oxidare, maximum de absorbție se deplasează spre lungimi de undă mai mici, iar energia benzii de transfer de sarcină crește.



Spectrele titanatului de plumb tratat termic în intervalul de temperatură 350 – 500°C evidențiază puncte de intersecție la lungimi de undă egale cu 410 nm, respectiv 650 nm, ceea ce indică existența mai multor compuși în titanatul de plumb (probabil  $Pb_3O_4$ ,  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $Pb_2O_3$  și  $PbTiO_3$ ). Spectrul titanatului de plumb la 800°C este complet diferit de cel al  $PbO_x$  la aceeași temperatură (datorită formării  $PbTiO_3$ ). Spectrul titanatului de plumb la 500°C este identic cu cel al  $PbO_x$  la 800°C, ceea ce indică prezența  $PbO$  masicot și faptul că la 500°C  $PbTiO_3$  nu este complet format.

Zirconatul de plumb tratat termic în intervalul de temperatură 80 – 800°C prezintă spectre în reflexie difuză mult diferite de cele ale titanatului de plumb.

Astfel se constată că la 80°C spectrul precursorului  $PbZrO_3$  este asemănător cu cel al  $PbO_x$  la aceeași temperatură. În intervalul 80 – 350°C se constată o deplasare hipsocromă a maximului de absorbție și o creștere a energiei benzii cu transfer de sarcină. Se observă că la 300°C maximul de absorbție se deplasează foarte puțin spre lungimi de undă mai mari (energia benzii cu transfer de sarcină scade ușor) probabil datorită echilibrului  $PbO_2 \rightleftharpoons Pb_2O_3$  și prezenței a ~ 50% fază  $\beta$ - $PbO_2$ . În intervalul 350 – 500°C maximul de absorbție se deplasează spre lungimi de undă mai mici și energii ale benzii cu transfer de sarcină mai mari. Aceasta corespunde apariției fazei  $PbO$  masicot, galben deschis. Zirconatul de plumb încă nu s-a format. În intervalul 700 – 800°C se constată deplasarea batocromă a maximului de absorbție (energii ale benzii cu transfer de sarcină mai mici) probabil datorită formării zirconatului de plumb cu o structură tetragonală comprimată axial. Există încă urme de  $PbO$ , ceea ce face ca pulberea să fie neomogenă.

Deoarece elementele componente ale PZT ( $Pb$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ ) sunt diamagnetice, și în acest caz s-a utilizat ca marker de spin  $Cu^{2+}$  (cu configurația  $d^9$ ) paramagnetic. Ionul de cupru intră în rețeaua cristalină a zirconotitanatului de plumb, preluându-i geometria. Se observă modificări semnificative ale spectrelor RPE la temperaturi mai mari de 450°C, alura spectrelor indicând schimbarea geometriei rețelei PZT, de la o rețea tetragonală alungită axial spre o rețea tetragonală cu compresie axială. La 650°C, respectiv 750°C, spectrele sunt de fapt suprapunerea celor observate pentru zirconat de plumb și titanat de plumb la aceleași temperaturi. În timpul tratamentului termic în intervalul 80 – 1000°C s-a urmărit evoluția dimensiunilor medii ale cristalitelor. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 7.11.

Tabelul 7.11

#### Dimensiunile medii ale cristalitelor calculate din spectrele RX

Faza	Dimensiuni medii cristalite [nm] $\pm$ 1 nm					
	80 – 200°C	200 – 400°C	400 – 600°C	600°C	800°C	1000°C
$\beta$ - $PbO_2$	17,0	–	22,5	–	–	–
$\alpha$ - $PbO_2$	–	22,0	22,8	–	–	–
$PbO$	–	–	–	21,8	33	22,5
PZT	–	–	–	17,9	37,9	37,8

Se observă că dacă la 600°C dimensiunile cristalitelor de PZT sunt 17,9 nm pe măsură ce temperatura crește dimensiunile cristalitelor cresc de aproximativ două ori. Faza  $\alpha$ - $PbO_2$  se formează prin reducerea topotactilă a fazei  $\beta$ - $PbO_2$ .



Coroborarea tuturor rezultatelor obținute pentru zirconotitanatul de plumb tratat termic în intervalul 80 – 1000°C ne conduc la următoarele concluzii:

- între 80 – 200°C zirconotitanatul de plumb este format din două faze:  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  și o fază amorfă conținând compușii oxihidroxilici ai Ti, Zr și Pb;
- între 250 – 400°C se evidențiază, alături de diferiți oxizi de plumb ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ) și o fază dezordonată numită proto PZT, rezultatul amestecului intim la scară atomică între oxizii de titan, zirconiu și plumb;
- la 475°C se formează faza PZT dar există alături de  $\text{PbO}$  litargă și  $\text{PbO}$  masicot suficiente urme de  $\text{PbO}_2$  care conduc la intensificarea culorii probei, aspect evidențiat atât prin reflexie difuză cât și prin difracția de raze X;
- la 500 – 550°C conținutul de  $\text{PbO}$  este mai mare datorită transformării  $\text{PbO}_2$  în  $\text{PbO}$ . Alături de acesta se observă faza PZT cu structură cristalină;
- în intervalul 600 – 800°C sunt prezente fazele PZT cu structură romboedrică (dimensiunile medii de cristal ale PZT sunt egale cu 19,7 nm la 600°C, respectiv 37,9 nm la 800°C) și  $\text{PbO}$  masicot (al cărui conținut este maxim la această temperatură);
- la 1000°C sunt pierderi mari de  $\text{PbO}$  masicot care nu a fost înglobat în rețeaua zirconotitanatului. Dimensiunile medii ale cristalitelor de PZT sunt egale cu 37,8 nm.

S-a urmărit de asemenea cinetica procesului de cristalizare a PZT dopat cu  $\text{La}^{3+}$ . Cantitatea de material cristalizat funcție de timpul de tratament termic a fost calculată prin măsurarea raportului  $y$  dintre aria măsurată a curbelor difractogramelor probelor și a unei probe etalon (e-PZT). Parametrii de rețea ( $a, b, c$ ) au fost calculați din maximele picurilor familiilor de plane (240), (042), (400) corespunzând structurii ortorombice a probei etalon. Dimensiunile medii de cristalit au fost calculate cu formula lui Scherrer (7.25). Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 7.12 și figurile 7.12 și 7.13.

Tabelul 7.12

Valorile parametrilor de rețea, gradului de cristalizare și dimensiunile medii de cristalit

Durata [min]	$y$ [%]	$a$ [nm]	$b$ [nm]	$c$ [nm]	$a/c$	$b/c$	$D_{[240]}$ [nm]
15	76,7	0,8191	1,1644	0,5811	1,4096	2,0038	46
30	78,4	0,8180	1,1638	0,5810	1,4079	2,0031	50
45	79,7	0,8185	1,1637	0,5828	1,4044	1,9967	51
60	81,8	0,8182	1,1642	0,5828	1,4039	1,9976	53
120	84,5	0,8180	1,1635	0,5810	1,4079	2,0026	57
180	84,5	0,8176	1,1627	0,5811	1,4070	2,0009	59
e-PZT	100	0,8169	1,1619	0,5814	1,4051	1,9985	71

Se observă că după circa 180 min 84,5% din PZT este cristalizat, în concordanță cu partea asimptotică a curbei descrisă de ecuația lui Avrami. Parametrii de rețea sunt mai mici decât cei ai probei etalon iar distorsiunea maximă a rețelei se atinge după circa 50 min. de la începutul calcinării. Pulberea este total cristalizată la temperaturi sub 800°C, mai mică decât în procedeul tradițional, iar dimensiunile medii de cristalit (max 71 nm) asigură o reactivitate ridicată.



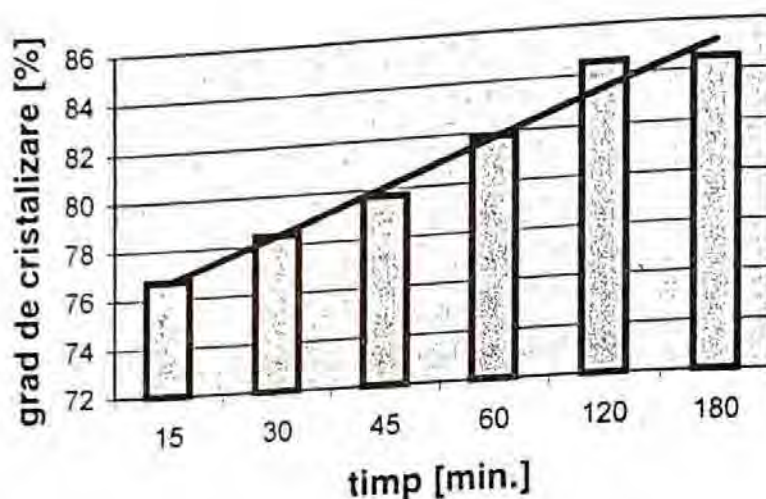


Fig. 7.12. Concentrația PZT cristalin la 650°C funcție de timp.

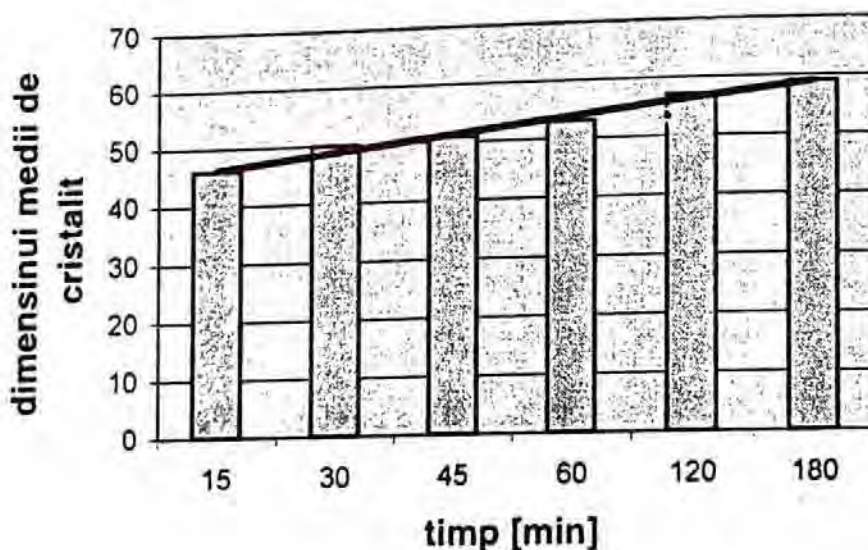


Fig.7.13. Dimensiunile medii de cristalit ale PZT la 650°C funcție de timp.

## 7.4. SINTEZA CHIMICĂ A PULBERILOR CERAMICE ULTRADISPERSE PE BAZĂ DE TITANAT DE BARIU

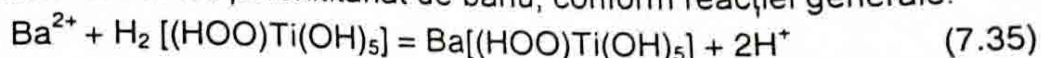
Titanatul de bariu este un material ceramic utilizat în aplicații electronice ca material dielectric pentru condensatoare multistrat sau, dopat cu oxizi de lantanide, Mn și Sb ca semiconductor cu coeficient pozitiv de temperatură (PTCR). În mod



obișnuit el se obține prin reacții în fază solidă între carbonat de bariu și dioxid de titan la temperaturi mai mari de 900°C sau prin procese de precipitare chimică care necesită însă o etapă de calcinare. Tehnologiile chimice de sinteză permit și în acest caz obținerea unor materiale cu proprietăți superioare și controlate.

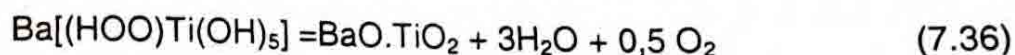
Pentru sinteza titanatului de bariu prin precipitare din precursori peroxidici în soluția de clorură de titanil obținută din tetraclorurii de titan și perhidrol la temperatura mai mică de 25°C, s-a introdus sarea de bariu și s-a răcit amestecul de reacție la temperaturi suficient de mici pentru a nu se produce descompunerea complexului, menținând pH-ul cu amoniac la valori puternic alcaline.

Din sistem rezultă un peroxitanat de bariu, conform reacției generale:



Suspensia obținută a fost filtrată, spălată în două trepte cu soluții amoniacale la pH = 9,9 și temperatură ≤ 25°C. Precipitatul obținut a fost uscat în etuvă la 80°C și calcinat la 800°C timp de două ore.

La analiza termogravimetrică se observă la 90°C o pierdere în greutate corespunzând unei reacții de descompunere a pentahidroxipertitanatului de bariu conform reacției:



Principalele avantaje ale procedurii sunt:

- simplitate tehnologică și reactivi ușor accesibili;
- nu se produc degajări de gaze la calcinare care să conducă la formarea de carbonați;
- se obțin produse de puritate ridicată.

Sinteza hidrotermală permite obținerea, direct din soluție la temperaturi mult mai mici decât procedeele convenționale, a pulberilor omogene submicronice cu distribuție dimensională omogenă. Metodele hidrotermale utilizează soluții, geluri, suspensii la temperaturi cuprinse între 25–1000°C și presiuni de la 1 atm până la 1000MPa. Pentru ca asemenea procese să fie atractive în industria chimică, este necesar ca inginerii să-și focalizeze eforturile în vederea punerii la punct a unor procedee hidrotermale care să opereze la temperaturi mai mici de 200°C în autoclave convenționale.

Sinteza hidrotermală a titanatului de bariu nanocristalin este posibilă printr-unul din următoarele mecanisme:

– transformarea „*in-situ*” prin reacția dintre precursorul solid TiO<sub>2</sub> și ionii de bariu din soluție, cu formarea unui strat continuu de titanat de bariu. În acest caz viteza procesului este determinată de difuzia ionilor de bariu prin stratul depus [149];

– nucleație omogenă din soluții, prin procese de solubilizare-precipitare. În acest caz în mediul de reacție are loc solubilizarea TiO<sub>2</sub> amorf prin ruperea legăturilor Ti–O ca urmare a atacului hidrolitic cu formare de complecși Ti(OH)<sub>4</sub><sup>4-x</sup> solubili care reacționează în soluție cu ionii complecși ai Ba(II), reprecipitând sub formă de BaTiO<sub>3</sub> [213].

Astfel, s-au obținut pulberi de BaTiO<sub>3</sub> prin sinteză hidrotermală utilizând ca materii prime: Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (puritate 98,7%) și anatas (puritate >99,89%); raportul molar de Ba:Ti = 1,0, iar temperatura de reacție a fost 90°C. Reacțiile s-au efectuat cu și fără de agitare. Randamentul de reacție a fost 97,1%. Timpul de reacție a fost de 1 oră până la 72 ore. După consumarea timpului de reacție dorit în



fiecare experiment, suspensia a fost diluată cu 100 ml acid formic 1M și încălzită. Acidul formic are rolul de-a elimina  $Ba(OH)_2$  nereacționat și fazele carbonat care pot interfera la estimarea gradului de conversie. Prin adăugarea acidului formic tot materialul nereacționat se va găsi în stratul organic superior și astfel se va putea determina cu ușurință cantitatea de bariu nereacționată. Soluțiile au fost apoi filtrate și uscate. Filtratele au fost analizate prin ICP. Probele sintetizate 72 ore nu au mai fost tratate cu acid formic, ci au fost filtrate direct și uscate la rece și s-au determinat gradul de conversie și parametrii de rețea pentru  $BaTiO_3$ .

Tabelul 7.13

Gradul de conversie, timpul de reacție și parametrii de rețea [213]

Proba	Timp [ore]	Gradul de conversie		Raport tetragonalitate $c/a$
		DRX	ICP	
1	72	0,969	0,987	1,0008
2	56	0,945	–	1,0084
3	40	0,954	0,962	1,0009
4	24	0,902	–	1,0003
5	20	0,892	0,913	1,0005
6	17	0,884	–	1,0004
7	10	0,812	0,847	1,0003
8	4	0,458	0,177	1,0001
9	2	0,085	–	0,9994
10	1	0,006	–	–

Probele au fost analizate prin difracție de raze X (*DRX*), emisie în plasmă (*ICP*), microscopie electronică de baleiaj (*SEM*) și de transmisie (*TEM*), spectroscopie cu energie dispersată (*EDS*). Dimensiunile de cristalit pentru  $BaTiO_3$  și  $TiO_2$  au fost calculate pe baza spectrelor de difracție de raze X utilizând formula Scherrer.

Gradul conversiei chimice a fost determinat prin *DRX* și *ICP*. Prin difracție de raze X s-a pus în evidență numai  $BaTiO_3$  cristalin, iar prin *ICP* s-a determinat numai conținutul de bariu din soluțiile rezultate în urma filtrării. Rezultatele difracției de raze X, în concordanță cu cele obținute prin analiza *ICP*, au indicat creșterea continuă, regulată a gradului de conversie cu timpul de reacție. În mod evident cele mai multe reacții au loc în primele câteva ore. După 10 ore gradul de conversie crește mult mai încet. Spectrele de difracție de raze X arată că la timp mai mare de 17 ore gradul de conversie este mai mare de 90%.  $TiO_2$  anatas este prezent până la 72 ore timp de reacție. Aceste rezultate pot fi explicate pe baze termodinamice. Ținând seamă de puritatea materiilor prime ( $Ba(OH)_2$  aproximativ 98,7% iar  $TiO_2$  aprox. 99,98%) se poate calcula *pH*-ul de echilibru. Randamentul teoretic conform *pH*-ului calculat (*pH*=9,91) este 97,1%. Aproximativ 3%  $TiO_2$  anatas poate să rămână nereacționat, conform evaluărilor termodinamice.

Dimensiunile de cristalit calculate pentru  $BaTiO_3$  obținut prin procedeul hidrotermal sunt în domeniul 35–50 nm. Cristalele de titanat de bariu au o simetrie cubică distorsionată. Studiile de morfologie efectuate prin microscopie electronică de transmisie (*TEM*) au evidențiat următoarele:



– până la 20 de ore, există încă suprafețe libere de  $\text{TiO}_2$ , această situație fiind incompatibilă cu mecanismul transformării „*in-situ*”;

– creșterea razei de curbură pentru suprafețele de  $\text{TiO}_2$  după 2 ore de reacție implică dizolvarea  $\text{TiO}_2$  deci, un mecanism de tipul dizolvare-precipitare. Această presupunere poate fi susținută de considerente termodinamice cum ar fi: tendința de micșorare a energiei libere superficiale,

– localizarea nucleelor de  $\text{BaTiO}_3$  pe  $\text{TiO}_2$ , în mod special în zone în care suprafețele au energie liberă superficială aparent mare (deoarece se intersectează la unghiuri relativ mari), pledează în favoarea unui mecanism dizolvare-precipitare în stadiu incipient de reacție.

– în stadii avansate de reacție nu se observă suprafețe libere de  $\text{TiO}_2$ , ceea ce presupune existența unui miez de  $\text{TiO}_2$  rezidual înconjurat de  $\text{BaTiO}_3$ . Aceasta susține un mecanism de tipul transformării *in-situ*, pentru grade mari de avansare a reacției.

Studiile de morfologie efectuate susțin un mecanism dizolvare – precipitare la începutul reacției și o transformare „*in-situ*” în stadii avansate de reacție.

S-a studiat de asemenea [214] sinteza hidrotermală a pulberilor de  $\text{BaTiO}_3$  din precursorii peroxidici obținuți conform reacției (7.35).

Precursorul titanatului de bariu a fost obținut prin reacția dintre clorura de titanil și clorura de bariu în mediu alcalin și în prezență perhidrolului soluție 33%. Reacția s-a efectuat la temperaturi  $\leq 15^\circ\text{C}$ . Suspensia astfel obținută a fost transvazată în pahare de teflon de aproximativ 250 ml care au fost introduse într-o autoclavă din oțel. Gradul de umplere al paharelor de teflon a fost de 80%.

S-au sintetizat hidrotermal diferite probe:

– la temperatura de  $150^\circ\text{C}$  timp de reacție 3, 5 respectiv 7 ore (probele 1, 2, 3);

– la temperatura de  $200^\circ\text{C}$  timp de reacție 3 ore (proba 4);

– la temperatura de  $100^\circ\text{C}$  timp de reacție de 3 ore (proba 5).

Probele au fost caracterizate prin analiză chimică cantitativă, analiză termică complexă și difracție de raze X.

Pe baza analizelor chimice cantitative s-au calculat compozițiile oxidice ale celor cinci probe de titanat de bariu sintetizat hidrotermal, rezultatele fiind prezentate în tabelul 7.14.

Tabelul 7.14

#### Compoziția oxidică a probelor de titanat de bariu sintetizat hidrotermal [215]

Proba	BaO [%]	TiO <sub>2</sub> [%]	Eroare analiză [%]
1	27,00	48,80	-0,03
2	25,80	50,88	+0,11
3	20,00	58,89	-0,19
4	21,59	56,89	-0,11
5	26,11	50,34	-0,14

Rezultatele analizei termice până la  $1000^\circ\text{C}$  pentru proba 1 sunt prezentate în tabelul 7.15. Analiza termică pentru celelalte probe este identică.



Analiza termică pentru proba 1 de titanat de bariu sintetizat hidrotermal

Temperatura [°C]	Efect termic	Pierdere în greutate[%]	Observații
170	Endoterm intens	21	Se pierde apa adsorbită
315	Exoterm slab	-	Cristalizarea
450	Exoterm slab	-	fazelor amorfe
750	Exoterm relativ intens	-	Reacții
800	Exoterm intens	-	în fază solidă

Indiferent de condițiile de lucru analiza chimică cantitativă pe pulberi a evidențiat un raport Ba:Ti aproximativ 1:3,6, mult mai mic decât cel programat corespunzător BaTiO<sub>3</sub>. Pe de altă parte în apele de spălare și în soluțiile mumă s-a găsit Ba aproximativ 1/3 din cantitatea inițială introdusă în reacție. Aceste rezultate ne conduc la o primă concluzie: necesitatea de a lucra cu un exces de Ba care să compenseze pierderile prin procedeul de sinteză.

Spectrele DRX înregistrate pentru probele uscate au evidențiat prezența unei faze amorfe formate din oxizi hidratați ai Ba și Ti. Analiza DRX după analiză termică până la 1000°C a evidențiat prezența a două faze: o fază cristalină de Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> (în concordanță cu analiza chimică cantitativă) și fază amorfă în concentrație foarte mică.

Pe baza spectrelor de difracție de raze X înregistrate după analiza termică complexă s-au determinat dimensiunile medii de cristalit pentru faza majoritară cristalină Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>: D ≈ 50–70 nm.

Un alt parametru care poate influența sinteza și care justifică faza amorfă inițială este mediul amoniacal de reacție, care nu permite formarea titanatului de bariu, la timpi mici de reacție (ca în cazul datelor de literatură prezentate), prin mecanismul dizolvare-precipitare. Probabil sunt necesari timpi de reacție mult mai mari (de ordinul zecilor de ore).

## 7.5. SINTEZA CHIMICĂ A PULBERILOR CERAMICE ȘI COMPOZITE CU STRUCTURĂ „MIEZ-ÎNVELIȘ“

Una din tendințele moderne ale sintezei pulberilor fine, ultradisperse și nanometrice constă în obținerea de pulberi cu structură și distribuție controlată a componentilor, sub formă de pulberi cu structură tip „miez-înveliș” (*core-shell powders*). Scopul adăugării unei pelicule dintr-un anumit material pe o particulă discretă este de a-i crește funcționalitatea, prin îmbunătățirea dispersabilității, sinterabilității, curgerii, reactivității superficiale, proprietăților optice, electrice, conductivității termice sau ale altor proprietăți ale particulei miezului [215].

Există diferite procedee de obținere a acoperirilor pe particule de miez, dintre care se pot menționa:

- Procese chimice – precipitarea, procedee sol-gel, polimerizarea din soluții;
- Procese fizice – electrostatice, adsorbția agenților activi pe suprafață, depunerea din fază de vapori, piroliza în spray;
- Procese mecanice – prin compresie mecanică.

Procesele chimice se bazează pe sinteza „*in-situ*” a materialului de acoperire direct în timpul procesului, în timp ce pentru celelalte procedee materialul de acoperire este prefabricat.

Una din metodele cele mai simple și eficiente de obținere a unor acoperiri ceramice pe diferite materiale constituind miezul pulberilor este metoda precipitării din soluții. Precipitarea heterogenă pe particulele solide aflate în suspensie într-o soluție de săruri poate fi realizată prin modificarea pH-ului ca rezultat al adăugării unor agenți hidrolitici tari (soluție amoniacală, soluții de baze tari) sau slabi (descompunerea ureei). Precipitarea heterogenă poate fi reprezentată într-o diagramă LaMer modificată, care include un prag peste care începe nucleația heterogenă, aflat sub pH-ul nucleației omogene. Pentru modelarea procesului în aceste situații ar fi necesară cunoașterea și definirea vitezei de modificare a pH-ului soluției, precum și cuantificarea valorii pragurilor de nucleație heterogenă și omogenă. În unele cazuri se constată însă că variația pH-ului funcție de timp nu este forța motrice a precipitării, deoarece el rămâne practic constant în timpul precipitării. Acest caz se întâlnește atunci când:

- reacția de depunere este concurentă cu descompunerea agentului de hidroliză;
- depunerea are loc prin atingerea unei valori de pH la care are loc procesul de gelifiere.

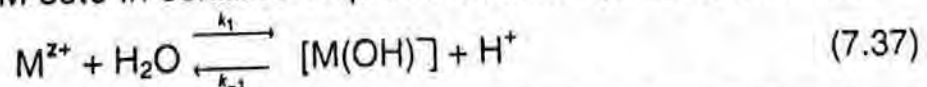
În aceste cazuri, pentru modelarea procesului de depunere a învelișului pe miez s-a propus un model care presupune că depunerea are loc prin:

- conversia soluției inițiale de concentrație  $[S_0]$  într-un complex solubil sau parțial solubil de concentrație  $[P]$ ;
- conversia complexului într-un precipitat solid format pe suprafața particulei miezului.

Precipitarea în volumul soluției poate fi evitată atâta timp cât o anumită concentrație critică a complexului  $[P_{crit}]$  nu este depășită. Dacă  $[P] > [P_{crit}]$ , atunci procesul de acoperire va decurge îndeosebi prin formarea de particule coloidale care se depun apoi pe particulele de miez.

Pentru elaborarea modelului se propun următoarele ipoteze de calcul:

1. În perioada înainte de adăugarea agentului de hidroliză (soluție de amoniac, uree), cationul M este în echilibru cu precursorul complex, de exemplu:



Notând cu  $[S_0]$  concentrația inițială a metalului M în soluție, atunci concentrația de echilibru a precipitatului  $[P]_e = [M(OH)]_e$ , respectiv a protonului  $[H^+]_e$  pot fi determinate:

$$[P]_e = [H^+]_e = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4K[S]_0}}{2} \quad (7.38)$$



unde  $K = k_1/k_{-1}$  este constanta de echilibru. Atunci concentrația metalului aflat în soluție la echilibru este:

$$[S]_e = [S]_0 - [P]_e \quad (7.39)$$

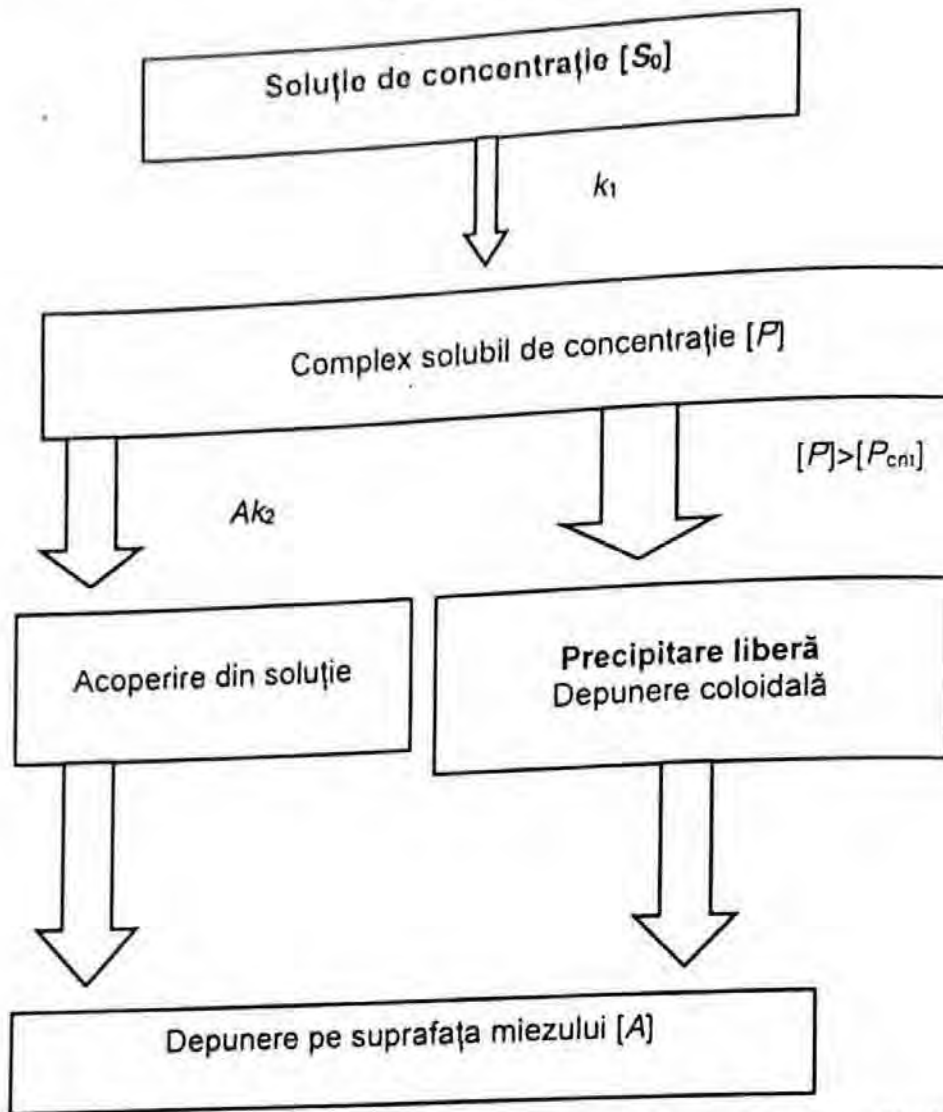


Fig. 7.13. Schema bloc a modelului procesului de acoperire [216].

În cazul în care ionii  $\text{OH}^-$  sunt generați prin descompunerea termică a ureei de concentrație inițială  $[U]_0$  conform reacției



concentrația ionilor hidroxil care generează precipitarea poate fi calculată funcție de concentrația inițială a ureei  $[U_0]$  din constanta  $k_d$  de echilibru a reacției de descompunere

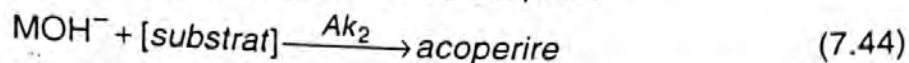
$$[\text{OH}^-] = 2[U_0] [1 - \exp(-k_d t)] \quad (7.41)$$

În cazul în care ionii hidroxil sunt generați prin adăugarea hidroxilului de amoniu, concentrația  $\text{OH}^-$  este dependentă de concentrația inițială a amoniacului  $[Am_0]$  și gradul de disociere  $\alpha$ :



$$[\text{OH}^-] = \alpha[Am_0] \quad (7.43)$$

Ionii hidroxil se combină cu protonii generați în reacția de precipitare, deplasând spre dreapta echilibrul acestei reacții. În acest caz, constanta reacției inverse  $k_{-1}$  poate fi neglijată și concentrația complexului hidroxilic al metalului devine suficient de mare pentru a genera procesul de acoperire:



Deoarece, conform ipotezei formulate, acoperirea are loc la pH constant, toți ionii hidroxil  $\text{OH}^-$  generați se consideră a fi consumați cantitativ pentru neutralizarea protonilor generați la formarea complexului din reacția (1). În acest caz, concentrația instantanee a metalului rămas în soluție este:

$$[S] = [S_0] - [P]_e - [\text{OH}^-] \quad (7.45)$$

Notând cu  $[P]$  concentrația instantanee a complexului  $[\text{MOH}^-]$ , ecuația vitezei de reacție poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{dP}{dt} = k_1[S] - Ak_2[P], \text{ sau} \quad (7.46)$$

$$\frac{dP}{dt} = k_1\{[S]_0 - [P]_e - [\text{OH}^-]\} - Ak_2[P]$$

unde  $A$  este suprafața totală a substratului și este o constantă determinată de cantitatea de particulele de miez dispersate în suspensia inițială.

Substituind concentrația ionilor hidroxil din această ecuație funcție de concentrația inițială a agentului de hidroliză se obține concentrația instantanee a precipitatului:

$$P = \exp(-Ak_2t)\{[P]_e + \frac{k_1\{[S]_0 - [P]_e - 2[U]_0\}}{Ak_2}[\exp(Ak_2t) - 1] + \frac{2k_1[U]_0}{Ak_2 - k_0}[\exp((ak_2 - k_0)t) - 1]\} \quad (7.47)$$

unde concentrația la echilibru a precipitatului  $[P]_e$  iar celelalte constante sunt cunoscute sau pot fi calculate.

De interes este calculul momentului  $t_{\max}$  la care se obține valoarea maximă a concentrației precipitatului  $[P_{\max}]$  și care este dependența acesteia de parametrii experimentali. Aceste condiții pot fi determinate din condiția de maxim a ecuației (11), respectiv prin anularea primei derivate  $d[P]/dt = 0$ :

$$t_{\max} = f([S]_0, [U]_0, k_1, Ak_2, k_0) \quad (7.48)$$

$$[P_{\max}] = f([S]_0, [U]_0, k_1, Ak_2, k_0) \quad (7.50)$$

O reprezentare a acestor ecuații este dată în figurile următoare, care prezintă variația concentrației precipitatului  $[P_{\max}]$  funcție de parametrii procesului.

Utilizând procesul de acoperire descris, parametrii experimentali pot fi variați astfel încât procesul de acoperire poate fi condus astfel încât să corespundă celor 4 domenii descriese, respectiv:

- Domeniul 1: Acoperire completă a particulei de miez plus precipitare în volum;
- Domeniul 2: Acoperire completă, reprezentând condițiile ideale de obținere a particulelor de tip core-shell;
- Domeniul 3: Acoperire incompletă a particulei plus precipitare în volum;
- Domeniul 4: Acoperire incompletă a miezului.



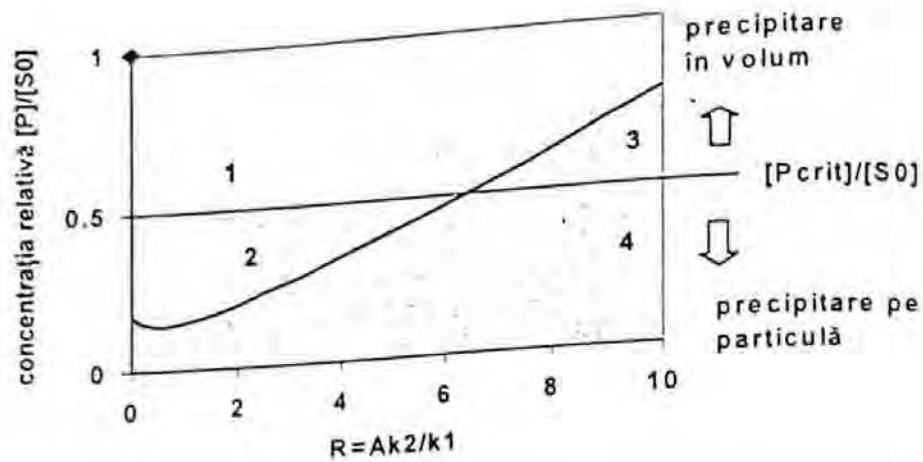


Fig. 7.14,a. Dependența calitativă între  $[P]$  pe suprafața  $A$  și constantele de viteză.

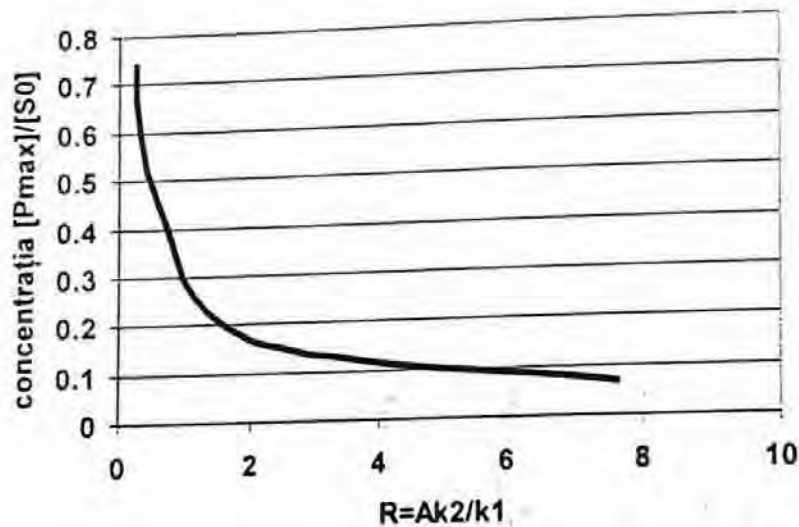


Fig. 7.14,b. Dependența calitativă între  $[P_{max}]$  pe suprafața  $A$  și constantele de viteză.

Precipitarea în volum are loc atunci când concentrația  $[P_{max}]$  depășește o valoare critică  $[P_{crit}]$ . Cele patru domenii ale procesului de acoperire pot fi definite funcție de

– raportul dintre  $[P_{max}]$  și  $[P_{crit}]$ , respectiv dacă acest raport este supraunitar sau subunitar

– concentrația metalului, respectiv dacă  $[S_0]$  este mai mare sau mai mică decât concentrația limită  $[S_{lim}]$  necesară pentru acoperirea completă a particulei de miez din suspensia inițială, având aria suprafeței  $A$ .

Astfel, variind condițiile experimentale ale procesului, se pot obține particule complet sau parțial acoperite, cu sau fără formarea de particule ceramice libere în volum.

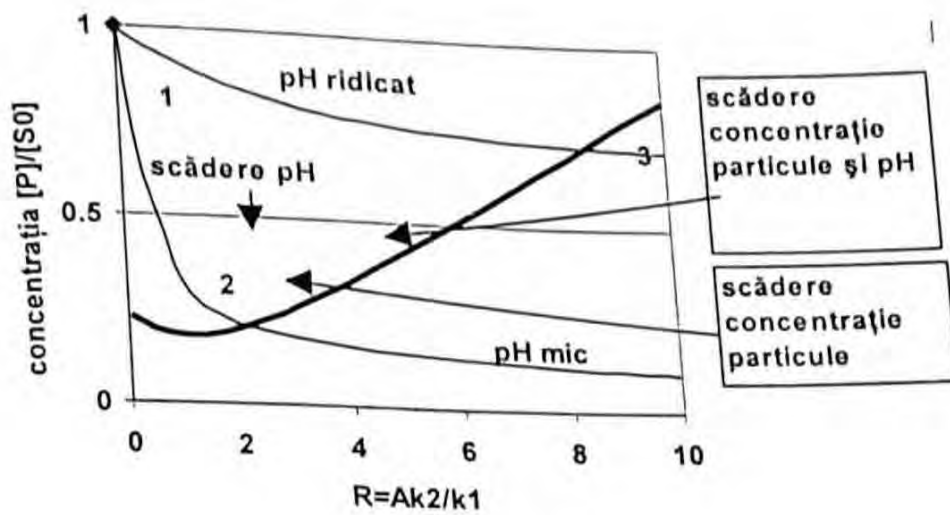


Fig. 7.15. Dependența concentrației metalului funcție de condițiile de lucru evidențiind domeniile procesului.

Procedeele au fost utilizate la sinteza pulberilor cu miez de aliaj Ni-Cr-B acoperite cu un înveliș de ceramică  $Al_2O_3-ZrO_2$  destinată obținerii de compozite și acoperiri dure, cu rezistență chimică și la eroziune ridicată.

Pentru a obține o acoperire completă a miezului metalic se recomandă precipitarea în apropierea punctului de gel. Valoarea acestuia depinde în acest caz nu numai de concentrația componentului ce se depune în soluție dar și de raportul dintre faza ceramică și cea metalică dispersată în soluție [217].

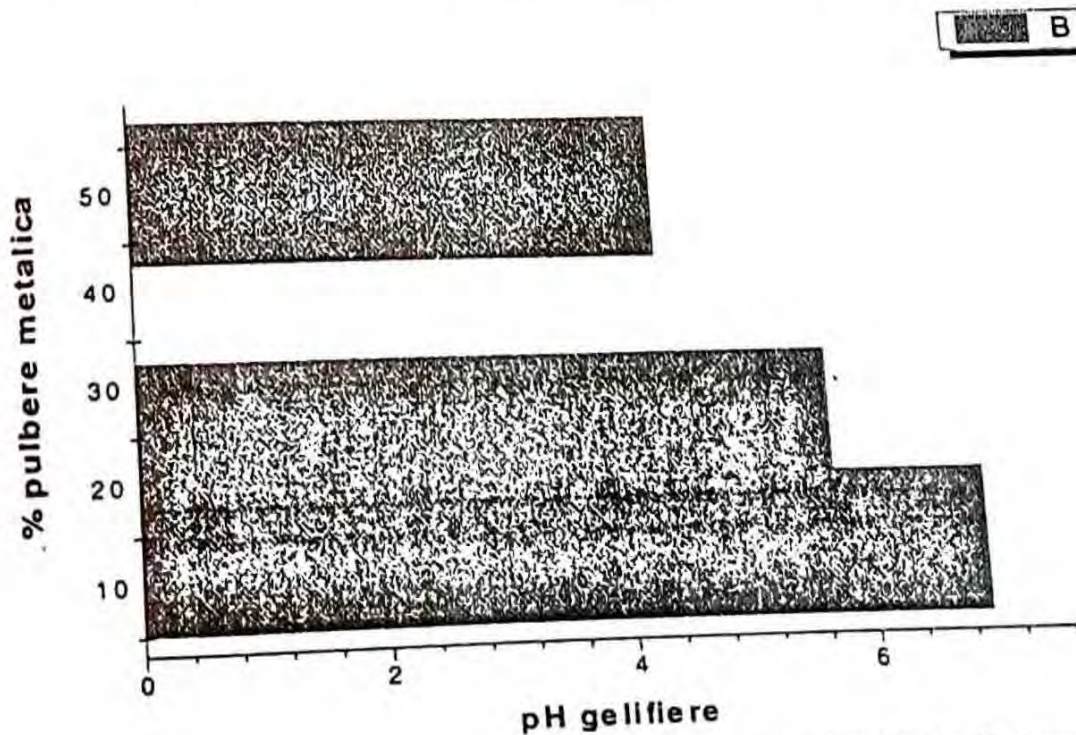


Fig. 7.16. Influența concentrației de particule metalice de aliaj Ni-Cr-B asupra pH-ului de gelifiere a oxizilor hidratați de Al-Zr.



S-a observat formarea unui strat intermediar de spineli din sistemul  $Al_2O_3-NiO$  și alți compuși care măresc aderența între miezul metalic și înveliș ceramic. Compoziția chimică a acestora depinde de natura elementelor de aliere din compoziția aliajului metalic, formându-se spineli complecși  $(Ni, Fe, Mn)O \cdot (Al, C, Fe, Mn)_2O_3$  datorită stabilității termodinamice mai mari a acestora față de spineli simpli din sistemul  $Ni-Al-O$ . Formarea lor este dependentă de natura atmosferei de ardere din cuptor. În atmosferă neutră ( $Ar, N_2$ ) sau reducătoare ( $H_2$ ) nu s-a mai observat formarea stratului intermediar spinelic, pulberea compozită constând numai din miezul metalic și învelișul ceramic din alumină-zirconie.

Rezultatele cercetărilor din ultimii ani în direcția sintezei pulberilor cu structură „miez-înveliș” au condus deja la apariția unor noi aplicații în diverse domenii ale industriei (electronică, prelucrări mecanice, ceramică, cosmetică), au apărut noi companii mici și mijlocii prin transferul tehnologiilor de la laborator la industrial și se prevede în continuare un impact deosebit prin deschiderea de noi căi în tehnicile de modificare a suprafețelor, acoperirilor și fabricației componentelor.