

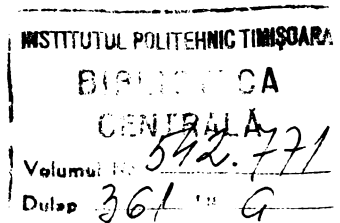
INSTITUTUL POLITEHNIC " TRAIAN VUIA " TIMIȘOARA
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

Ing.Simonfi Pavel

SOLUBILIZAREA SI CRISTALIZAREA OXIZILOR
REFRACTARI DIN STICLA

Teză pentru obținerea titlului de doctor inginer

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA



CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC,
Prof.Dr.Ing.Becherescu Dumitru

C U P R I N S

	Pagina
INTRODUCERE	1
CAP.I. COLORAREA STICLII	3
I.1. Coloranți ionici	3
I.2. Coloranți coloidali	12
CAP.II. STICILE SILICATICE	21
II.1. Structura sticlelor silicice	21
II.2. Legături chimice în sticlele cu SiO ₂	23
II.3. Sticle silicice complexe	24
CAP.III. TOPINEA	27
III.1. Considerații preliminare	27
III.2. Mecanismul topirii	33
III.3. Structura topiturilor	35
III.4. Devitrificarea	40
III.5. Nucleația	41
III.6. Viteza de cristalizare	49
Partea experimentală	53
CAP.IV. INFLUENȚA COMPOZIȚIEI CHIMICE ASUPRA CRISTALIZĂRII STICLII	61
IV.1. Cristalizarea Cr ₂ O ₃ din sticlă	64
IV.2. Comportamentul sticlelor aventurin, cu crom la propagarea ultrasunetelor	67
CAP.V. CRISTALIZAREA COMUNĂ A OXIZILOR COLORANȚI DIN STICLA	75
V.1. Colorarea sticlei cu cupru	75
V.2. Studii RRS și de reflexie difuză asupra probelor de cuarț impurificate cu cupru	77
V.3. Prepararea sticlelor aventurin cu Cu și Cr	79
V.4. Analize microscopice	82
CAP.VI. DILATAREA TERMICĂ A STICLII	85
VI.1. Dilatarea termică a sticlei cristalizată cu Cr	87
CAP.VII. TEHNOLOGIA DE OBTINERE A STICLII AVENTURIN	89
VII.1. Tehnologia de obținere a sticlei aventurin de crom	89
VII.2. Tehnologia de obținere a sticlei aventurin de crom și cupru	91

Concluzii	94
Bibliografie	97

INTRODUCERE

Sînt foarte puține produse care să fie mai vechi decît sticle și care să fi însoțit dezvoltarea omenirii timp de mai mult de 4 mii de ani. Mai puțin întîmplarea și mai mult activitatea intenționată și observarea în profunzime a naturii și munca experimentale extensivă au dus în decursul mileniiilor la descoperirea unui material care, astăzi, în secolul al XX-lea cîștigă permanent în importanță.

Arta fabricării sticlei poate fi urcîrîtu începînd cu perioadele dinaintea erei noastre, iar sticlele din aceste vremuri stăpîrîrii constituie o dovadă a înaltei perfecționari tehnologice obținute încă pe atunci precum și o admirabilă cunoaștere a naturii materialelor.

Deci studierea dezvoltării istorice a sticlei de la primele referințe cînd la începutul secolului al XX-lea, găsim o serie de experiențe care arată căles orientată logic ce duce proprietățile tipice ale sticlei într-o formă absolut corectă, la o perfecționare perfectă în funcție de posibilitățile tehnice ale perioadei respective. Aceste cunoștințele cîștigate au fost rezultatul unor experiențe dificile, deci un rezultat de natură pur empirică. Studiarea în profunzime a sticlelor din perioadele vechi arată că nu a fost o dezvoltare dictată de întîmplare, ci o muncă sistematică consecventă a dus la reușită.

Cu începutul secolului al XX-lea s-au făcut primii pași pentru a fundamenta progresul fabricării sticlei, pînă acum pur empiric, într-o dezvoltare aereu ascendentă, pe rezultatele științelor naturii. În fața strădeniilor chimiei și fizicii, după cît se știe, sticle și proprietățile ei au ridicat aereu probleme referitoare la structura acestui material. În traterea științifică a acestor probleme a apărut dincolo de orice îndoielă că multe dintre metodele întrebunîtate de altfel în mod obișnuit în studiile asupra structurii, nu au reușit în cazul sticlei.

Complexitatea întregului domeniu constă într-o epurată lipsă de sisteme, în compoziția nonstoechiometrică a sticlei. Lucrurile se petrec astfel din ce în ce cu aproape 60 elemente din sistemul periodic sub formă de oxizi și acestor elemente pot fi combinate în sticle, în combinații și cu coeficienți de concentrații foarte neverosimili, fapt ce are ca rezultat o mulțime de proprietăți și o diversificare neîntreruptă a produselor din materialele vitroase. Dintre materialele vitroase anorganice aparute în ultimii ani putem aminti sticle cu rezistență mecanică la încovoiere, calculată teoretic pe baza energiei legăturilor chimice /2/, de asemenea piese de sticlă cu valori de rezistență la încovoiere cuprinse între 10.000 - 20.000 kgf/cm² care vor putea concura cu succes numeroase alte materiale inclusiv metale. În acest context merită să amintim plăcile de sticlă elastice, produsele vitroceramice obținute prin cristalizarea controlată a unor sticle. Multe dintre aceste tipuri noi de sticle conțin oxizi superrefractari, care oferă sticlei proprietăți speciale și sunt folosite pe scară tot mai mare în industrie materialelor de construcții.

Cap. I - COLORAREA STICLEI

Colorarea sticlei este cunoscută și aplicată încă din antichitate și totuși studierea constituției sticlelor colorate și a cauzelor colorării a început destul de recent. Sticlele au absorbție specifică, sînt în spectrul vizibil cît și în cel invizibil, însă culoarea este determinată de absorbția în spectrul vizibil. Dacă absorbția luminii este uniform distribuită în spectrul vizibil și cantitatea de lumină absorbită este mică, sticla apare incoloră, cînd cantitatea de lumină absorbită crește, sticla capătă o culoare slab cenușie. Dacă absorbția este importantă pentru o anumită culoare, sticla apare colorată în culoarea complementară.

Transmisia optică a unei sticle colorate este dată de expresia :

$$I = I_0 \cdot e^{-kd} \quad ; \quad \text{în care :}$$

I_0 = intensitatea luminii incidente ,

I = intensitatea luminii transmise ,

k = coeficientul de absorbție ,

d = grosimea plăcii de sticlă în mm.

În cazul sticlelor colorate cu oxizi metalici :

$$k = e \cdot c \quad ; \quad \text{în care :}$$

e = coeficientul de extincție pentru o anumită lungime de undă,

c = concentrația oxizilor coloranți în mol/litru.

Procedeele pentru colorarea controlată a sticlei utilizează următorii coloranți :

a) Coloranți ionici .

b) Coloranți coloidali și procedeul fără substanțe colorante.

c) Coloranți moleculari.

d) Colorarea prin iradiere. .

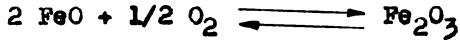
a) Coloranți ionici .

Cea mai răspîndită cale pentru colorarea sticlei o constituie introducerea unor ioni , care au substraturi d sau f parțial ocupate cu electroni. Marea majoritate a cercetărilor - în această privință - se axează fie pe folosirea elementelor tranziționale din perioada a patra

(3d parțial, ocupat), fie a lantanidelor (4 f parțial ocupat).

Colorația conferită unei sticle de acesti cationi depinde de o serie de factori, dintre care cei mai importanți sînt : compoziția chimică a sticlei de bază , caracterul oxidant sau reducător al atmosferei în care se realizează sinteza sticlei, temperatură și uneori tratamentul termic (exemplu la obținerea sticlelor rubin).

Astfel , într-un mediu puternic oxidant, echilibrul reacției :



se deplasează spre dreapta cu formare de Fe_2O_3 , care colorează cu mult mai puțin sticle decât FeO .

Influența temperaturii se poate ilustra în cazul sticlelor colorate cu cupru. Sticlele care au în topitură la temperatură mai joasă culoarea albastră, devin verzi la temperaturi ridicate. Sticlele colorate cu cobalt , roz la temperatura ordinară devin albastre prin încălzire. Dacă în cazul fierului schimbarea culorii poate fi atribuită variației cifrei de oxidare a cationului colorant , în cazul cuprului și a cobaltului explicarea este desigur alta și schimbarea culorii nu poate fi atribuită schimbării etapei de oxidare a celor doi cationi coloranți.

Din numeroasele încercări de a explica schimbarea culorii cu variația compoziției chimice a sticlei de bază, în cele ce vor urma ne vom opri numai asupra celor mai importante.

Intr-o măsură importantă compoziția chimică a sticlei poate influența o deplasare a echilibrului formator modifcator/ 3 /. În compoziția sticlelor intră - în general - ce oxizi formatori de rețea : SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 etc. oxizi acizi , cu coordinația 4 a cationului lor, oxizi modifcatori de rețea, ce oxizi bazici : Na_2O , K_2O , CaO etc. cu coordinația 6 sau mai mare și oxizi intermediari care sînt oxizi amfoteri (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO etc.). Oxizii intermediari pot funcționa - în funcție de compoziția sticlei - fie ce oxizi acizi, fie ce oxizi bazici , deci, ei pot ocupa fie poziție de formatori (în mediu bazic, n.c.=4), fie poziție de modifcatori (în mediu acid , n.c.=6).

Cazurile cînd un oxid intermediar funcționează în practică - numai ce formator sau numai ce modifcator sînt

destul de rare.

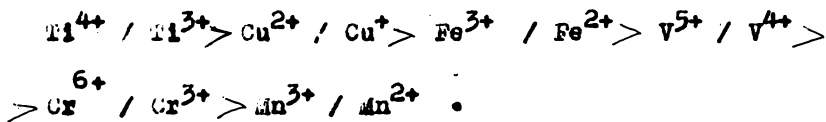
Caracterul "acid" sau "bazic" al unei sticle, depinde nu numai de raportul cantitativ dintre oxizii formatori si cei modificatori de rețea, ci si de natura acestor oxizi.

In prezent, in cazul oxizilor, se considera ca oxigenul donor de electroni este bazic, iar ceilalti atomi in general acceptori de electroni, sunt acizi.

Intr-un oxid, cele doua tendinte se echilibreaza, dand nastere unei legaturi cu o anumita pondere a caracterului ionic si anumite sarcini partiale pe cei doi atomi. Printre oxizii formatori de rețea P_2O_5 are caracter mai acid decit SiO_2 , iar in seria oxizilor modificatori bazicitatea creste in seria $Li_2O-Na_2O-K_2O$ de la stanga la dreapta.

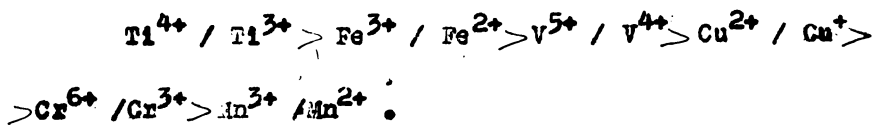
Una din ipotezele pentru explicarea variației culorii cu compoziția sticlei, considera oxizii coloranți ca oxizi intermediari, care funcționează fie ca modificatori -când, sau o culoare-fie ca formatori, când au altă culoare/ 3 /. Această ipoteză are în vedere caracterul mai mult sau mai puțin anfoter al oxizilor ionilor tranziționali. Când colorantul trece din poziția de modificador în cea de formator, benzile de absorbție se deplasează spre lungimi de unda mai mari (devenind mai largi și mai intense).

S-au studiat spectrele optice si RRS pentru sticle binare borosodice dopate cu oxizi si ionilor metalici tranziționali, 3 d, în corelație cu stabilirea seriei lor electrochimice care arata o considerabilă interacțiune mutuală între cei doi ioni diferiți, în comparație cu sticla de referință care conține doar un tip de ioni tranziționali. S-a găsit că creșterea puterii potențialului redox pentru ionii 3 d într-o sticlă borosodică cu 10 % moli Na_2O este :



Această serie se schimbă pentru sticlele borice cu conținut de 20 - 30 moli % Na_2O în modul următor :

./.



În această serie perchile de ioni metalici tranziționali din sticlă vor fi oxidate și cele din dreapta vor fi reduse.

În unele cazuri, schimbarea caracterului acid (sau bazic) al unei sticle, duce la modificarea etapei de oxidare a unui element. Exemplul cromaului este edificator. În sticlă, cromaul se găsește sub formă de $Cr^{3+}(Cr_2O_3)$ sau sub formă de $Cr^{6+}(CrO_3)$.

Oxidul superior (CrO_3) funcționează numai ca formator de rețea, fiind o enhidridă tipică. La temperaturi înalte CrO_3 nu este stabil decât dacă este combinat cu oxizii bazici (formând cronaeți). Deci pentru a putea avea o cantitate mare de CrO_3 în sticlă aceasta trebuie să aibă o compoziție accentuat bazică, iar atmosfera din spațiul de copire al cuprului trebuie să fie oxidantă.

În schimb într-o sticlă de compoziție pronunțat acidă CrO_3 se va descompune rezultând Cr_2O_3 și O_2 , chiar și în condițiile unei atmosfere oxidante. Cr_2O_3 rezultat, având caracter amfoter, poate ocupa atât poziția de formator cât și de modificator și poate fi prezent atât în sticlele de compoziție acidă cât și în cele bazice.

O altă ipoteză pentru explicarea schimbării culorii cu compoziția sticlei are în vedere influența cifrei de coordinație a ionului colorant asupra spectrului de absorbție a ionului respectiv. Spectrele RAS ale cromaului în sticlele borosodice constau din două linii de rezonanță (fig. 1). Linia puternică dar moale de la $g=5$ este datorată structurii fine de tranziție pentru $Cr^{3+}(S=3/2)$ și linie ascuțită asimetrică de la $g=1,96$ datorată $Cr^{5+}(S=1/2)$.

Pe când rezonanța la $g=1,96(Cr^{5+})$ este o suare intermediară metastabilă a echilibrului redox al cromaului, măsurătorile RAS pot fi considerate ca calitative pentru interpretarea măsurătorilor optice.

Spectrele RAS (fig. 2) ale ionului de cupru în sticle binare borosodice la valori $g_{II}=2,4 \rightarrow 2,6$

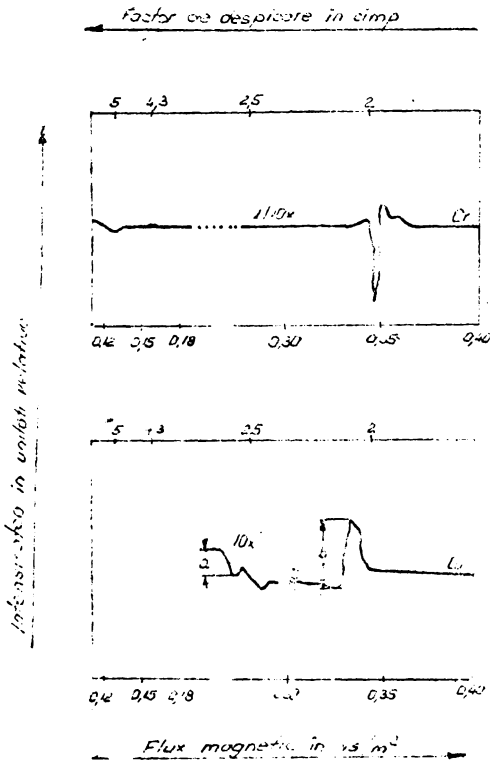


Fig. 1.

Spectral RES al cromului in sticle borosodice.

Fig. 2.

Spectral RES al cuprului in sticle borosodice.

si $g_{II}=2,05$ reprezintă un octaedron distorsionat pentru ionul cupric complex cu cei 6 liganzi de oxigen ai săi. Ca o observație pentru ionul cupric conținând și alți ioni tranziționali, intensitatea picului ($g_{II}=2,0$ și $a_1=-3/2$) nu este afectată de alte picuri și ionilor metalici tranziționali adăugați cu excepție manganului.

Interacțiunea mutuală dintre ionii de Cr și Cu în sticlele borice este arătată în fig. , ce o funcție a bazicității. Banda de absorbție la Cr^{6+} este influențată de absorbția UV a ionului Cu^{2+} .

Banda de absorbție la 630 nm detorează ionului Cr^{3+} este mascată de banda de absorbție a Cu^{2+} , iar intensitatea de absorbție rezultentă la 600 nm este detoreată creșterii considerabile a ionului Cu^{2+} . Acest rezultat indică că ionul Cr^{6+} are o influență oxidantă asupra echilibrului Cu^{2+}/Cu^+ în toate sticlele cu conținut variat de Na_2O (10,20 și 30 mol %). /4/

Măsurătorile RES sînt în concordanță calitativă cu observațiile de la spectrele optice, pe cînd intensitatea liniilor nra ale ionului Cu^{2+} crește cu adăugirea ionului Cr în sticlă.

În tabelul 1 sînt prezentate valorile obținute ale cifrei de coordinație a ionilor metalelor tranziționale în sticlă. Din tabelă se poate observa că majoritatea acestor ioni au coordinație octaedrică. Excepție fac numai fierul, cobaltul și nichelul care pot avea și coordinație 4 și 6.

Numerele de coordinație a ionilor metalelor tranziționale în sticlă /5/.

Tabel 1.

Configurația electronică	Ionul	Numărul de coordinație
$3d^1$	$\left\{ \begin{array}{l} Ti^{3+} \\ V^{4+} \end{array} \right.$	6
$3d^2$	V^{3+}	6
$3d^3$	$\left\{ \begin{array}{l} Cr^{3+} \\ V^{2+} \end{array} \right.$	6

0	1	2
$3d^4$	Mn^{3+}	6
$3d^5$	$\begin{cases} Mn^{2+} \\ Fe^{3+} \end{cases}$	6 6 sau 4
$3d^6$	Fe^{2+}	6
$3d^7$	Co^{2+}	$\begin{cases} 6 \\ 4 \end{cases}$
$3d^8$	Ni^{2+}	$\begin{cases} 6 \\ 4 \end{cases}$
$3d^9$	Cu^{2+}	6

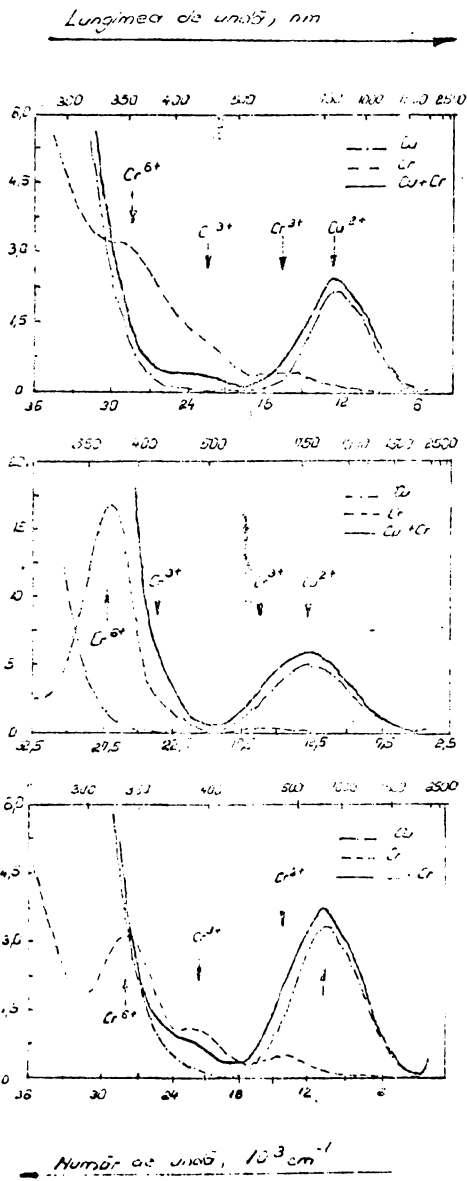
Față de aceste considerații, apreciem că în cazul sticlelor este puțin probabil ca un ion colorant să aibă o coordinație anumită (ex. 6 sau 4). Este mai așteptat ca la o compoziție dată, ionul colorant să aibă coordinație medie (în care o anumită cifră de coordinație poate să fie dominantă), iar modificarea compoziției să ducă la schimbarea, sau nu, a acestei coordinații medii. În mod analog se pune problema și în cazul influenței temperaturii asupra colorării.

Cauze schimbării culorii nu se explică numai prin schimbarea coordinației ci trebuie să se țină cont și de polarizarea ionilor. Explicația prin polarizare are meritul că ia în considerare influența posibilă a câmpului electrostatic înconjurător asupra colorației cu un anumit ion.

Totuși și în această ipoteză mai sînt neglijați factori de simetrie, care pot influența colorația. Astfel, simetria norului electrostatic, stabil ca rezultat al polarizării între ioni, poate fi de simetrie ∇ , fie de ∇ și $\tilde{\pi}$ în același timp.

Legăturile $\tilde{\pi}$ se consideră obișnuit cauze apariției culorii roșii-anormale din unii complecși ai nichelului (cum ar fi de exemplu complexul cu dimetilgloxina).

./.



a)

b)

c)

Fig. 1. Spectre optice

- a) $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ în soluție de Na_2CO_3
- b) $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ în soluție de Na_2CO_3
- c) $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ în soluție de Na_2CO_3

Intru-cît polarizarea este o reprezentare mult
pres simplă pentru explicarea culorii din sticle , pen-
tru a găsi o modalitate de interpretare mai riguroasă
se impune abordarea problemelor de acest gen în termenii
teoriei câmpului cristalin, sau mai general al teoriei
câmpului liganzilor.

Astfel se impune urmărirea diferențierii energice
a unor orbitale din ioni cromogeni și deci modifi-
carea posibilităților de excitare, care este cauza
schimbării absorbției și deci a culorii.

Sediul culorii compusilor cu ioni tranziționali
(cu învelișul d parțial ocupat) rezidă în tranziția
electronilor d între nivelele energetice diferite,
apărute în urma scindării orbitalilor din starea fun-
damentală a ionilor sub acțiunea câmpului electrosta-
tic înconjurător / 6 / 7 / 8 /.

Numărul și poziția acestor benzi depinde atât de
configurația electronică (numărul electronilor d)
din ionul cromogen, cât și de simetria și intensitatea
câmpului electrostatic înconjurător. În acest sens
ioni tranziționali - folosii curent la colorarea sti-
clei - se pot împărți din punct de vedere spectroscop-
pic în trei grupe, după starea electronică fundamentală
(notate cu literele B , D , și F) / 9 /.

- Ioni în stare spectroscopică fundamentală B : Mn^{2+} ,
 Fe^{3+} ($3d^5$) caracterizați prin benzi de absorbție
foarte slabe, întru-cît $d^3 \varepsilon \rightarrow d^2 \varepsilon$ și $d^3 \mu \rightarrow d^2 \mu$ este
interzisă .

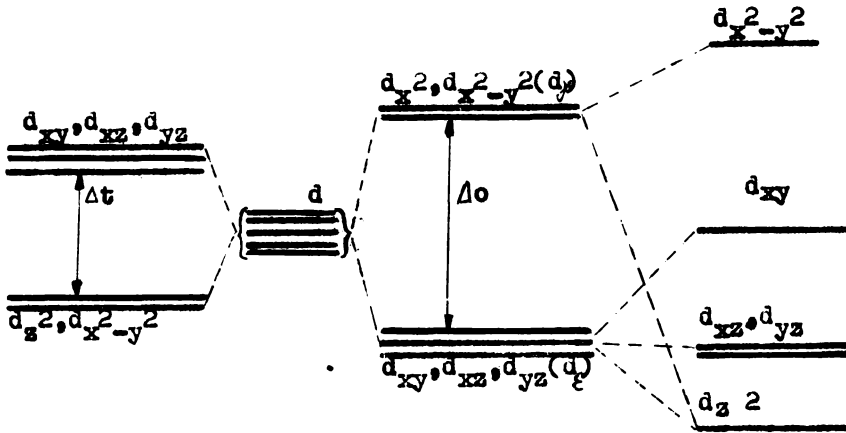
- Ioni în stare spectroscopică D : Mn^{3+} ($3d^4$), Mn^{3+}
($3d^4$), Fe^{2+} ($3d^6$) și Cu^{2+} ($3d^9$) care prezintă o
bandă largă de absorbție și

- Ioni în stare F : V^{3+} ($3d^2$), Cr^{3+} ($3d^3$), Co^{2+}
($3d^7$) și Ni^{2+} ($3d^8$) care prezintă două sau mai multe
benzi în domeniul vizibil , respectiv în domeniul ultra-
violet și infraroșu apropiat.

Pentru fiecare din aceste trei categorii de ioni ,
o importanță deosebită o are numărul de ioni cu care se
coordinează deci simetria de coordonare.

Pentru n.c.=4 există două posibilități ideale :
simetrie tetraedrică și cea plan patrată , iar pentru
n.c.=6 corespunde simetria octaedrică după cum rezultă

din scheme de scindare ce urmează :



tetraedric ion liber octaedric plan pătratic

După cum rezultă din tabele 4 , în sticle - în majoritatea cazurilor - ionii tranziționali au numărul de coordinație 6 față de oxigen (simetrie octaedrică). Coordineația 6 în sticlă - în general - nu îmbracă o formă octaedrică regulată indiferent de structura electronică a ionului central. Din această cauză, pentru ionii tranziționali , pentru care este de așteptat un efect Jahn-Teller , acesta este mai pronunțat în sticlă decât în cazul cristalohidraților respectivi / 9 /.

Ecuația parametrului de scindare Δ pentru câmpul octaedric a fost dată de ILS și HARRISAN / 6 /.

$$\Delta \approx \frac{5 e q}{3} \cdot \frac{r^{-4}}{R^5}$$

unde: r = valoarea medie a distanței de la nucleu la electron , pentru electroni 3d.

R = distanțe din centrul ionului la centrul ligandului.

e = sarcina unui electron.

q = sarcina sau dipolmomentul unui ligand, incluzând dipolul indus datorită polarizării.

Din această relație rezultă că poziția benzii de absorpție , depinde de toți factorii care influențează sarcina

./.

electrică a atomilor de oxigen care coordonează cationul, sarcină care determină intensitatea câmpului liganzilor.

Sarcina negativă ce revine atomilor de oxigen din rețea este micșorată nu numai prin polarizarea spre cationii coloranți ci și datorită atomilor formatori de rețea în care gradul de covalență este foarte ridicat (bor, fosfor și siliciu). Cu cât sarcina efectivă q (negativă) a atomilor de oxigen este mai mică, cu atât se micșorează și parametrul de scindare, întrucât prin aceasta slăbește intensitatea câmpului liganzilor.

Introducerea unor oxizi alcalini sau alcalino-terrosi, cu acțiune polarizantă mai mică, duce la creșterea sarcinii negative a atomilor de oxigen (deci la creșterea lui și deplasarea benzii de absorbție spre lungimi de undă mai mici).

Într-un mod analog se pot explica și schimbările în culoare, sau în alura spectrului de absorbție, care survin la înlocuirea Li^+ cu Na^+ , cu K^+ , etc., în conformitate cu scăderea electronegativității atomilor respectivi (respectiv a polarizabilității).

Din cauza deformării în modul de coordonare în jurul unui ion (ca de pildă în cazul Cu^{2+}) apare efectul Jahn-Teller, în urma căruia alura curbei de absorbție este nesimetrică și cu o structură fină. Totodată are loc și o deplasare hipsocromă și o lărgire a benzilor de absorbție, întrucât Cu^{2+} face parte din grupe ionilor în stare fundamentală D.

În concluzie, rezultă că schimbarea culorii poate fi determinată atât de schimbarea coordonării ionului tranzițional, cât și de schimbarea intensității câmpului electrostatic înconjurător, această intensitate scăzând cu numărul de ordine al ionului alcalin. Ambele influențe se pot aproxima cantitativ prin mărirea parametrului de scindare.

Considerațiile de mai sus privind aplicarea teoriei câmpului liganzilor la studiul spectrelor de absorbție a ionilor coloranți în sticlă, permit interpretarea (și atribuirea) tuturor benzilor observate experimental.

Trebuie menționat că toate benzile prevăzute de această teorie sînt confirmate experimental / 10 /.

Astfel de exemplu , în cazul Mn^{2+} din cele 10 nivele rezultate prin scindare în câmpul ionilor de oxigen, numai câteva sînt implicate în tranzițiile observate. O altă observație este legată de faptul că benzile interzise pot să devină stabile la anumite compoziții ale masei vitrosse. Astfel , în cazul aceluiași Mn^{2+} acest fenomen , este legat de prezența unor agenți reductori în sticlă.

Experiența unei legături între compoziția chimică a sticlei și coordinația ionului central este confirmată și de analiza spectrelor observate prin prisma teoriei câmpului liganzilor. Spre exemplu în sticla de fosfat de calciu și calciu în sticlele borodice " acide " învecinarea Mn^{2+} este octaedrică deformată, pentru sticlele silicioase "bazice" tetraedrică , iar în sticlele borofosfatice cu cea mai mare probabilitate sînt posibile ambele situații.

b. COLORANII COLOIDALI

O altă formă de colorare în care apare Cu pe lângă Ag și Au este forma în care colorează coloidal. Culoarea conferită sticlei este dependentă- în mare măsură de dimensiunea particulelor coloidale (1000-100 nm).

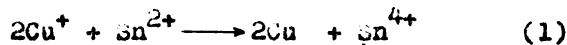
Introducerea acestor metale în sticlă se face sub formă de pulbere metalică , oxizi , sau sub formă de compusi. Mecanismul colorării sticlei cu acești coloranți decurge în felul urător. Răcind o sticlă suprasaturată cu aceste elemente , metalul se separă sub formă unor nuclee de cristalizare , în alungirea cărora intra doar câteva sute de atomi.

Developarea culorii se face într-o a doua etapă prin re-încălzirea sticlei. Prin reîncălzirea sticlei , particulele cresc pînă la dimensiunea particulelor coloidale, care conferă culoarea sticlei în funcție de numărul, dimensiunea și forma lor, ultimul parametru avînd importanță deosebită / 11 /.

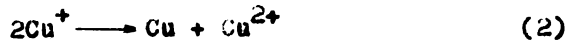
Astfel pentru a obține sticle " rubin de aur " este necesar ca mărimea particulelor de aur să fie de 5-60 nm, cînd absorbția maximă este la 530 nm (zona verde a spectrului) sticla aparînd colorată în roșu purpuriiu. Dacă creșterea cristalelor este uniformă, culoarea sticlei este roșie , iar cînd nu este uniformă se dezvoltă cristale dendritice sau în formă de stea , sticla primînd culoarea ametistului.

În general se crede că constituentul colorant din-
tre sticle rubinie cu cupru este reprezentată de cu-
pru elementar de dimensiuni coloidale, dispersate în
sticlă.

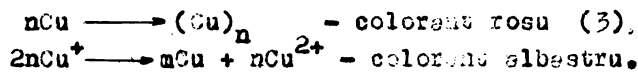
Asupra modului de formare de cupru în sticlă, există
păreri foarte diferite. W.A. Keyl /12/, A. Dietzel /13/
sînt de părere că cuprul este prezent sub forma de
ioni cuprosi (Cu^+) în color în sticlă înaintea apa-
riției bruste a culorii și la tratament termic la tem-
peraturi joase se formează atomi de cupru din ioni cu-
prosi datorită probabil reducerii lor de către Sn sau
de către alți agenți reducători prezenți în sticlă,
conform reacției:



S-a sugerat de asemenea, W.A. Keyl /12/, că în decur-
sul tratamentului ioni cuprosi se pot descompune con-
form reacției Cannizzero:



Pe măsură ce tratamentul termic se desfășoară,
atomii de cupru proaspăt formați conform ecuațiilor (1)
sau (2) se aglomerează spre a forma nuclee de cupru
metalic care cresc pînă la dimensiuni coloidale, conform
cu reacție (3), făcînd ce sticlă să se coloreze în roșu:



Alți cercetători, ca Zsigmondy /14/, cred însă că chiar
înaintea tratării termice, cuprul este prezent în sti-
cla topită sub forma de ioni cuprosi. Atunci cînd este
răcită, sticla se supraîncalză iar atomii de cupru
formează nuclee incolore care după tratamentul termic
se dezvoltă pînă la dimensiuni coloidale și conferă
sticlei o culoare roșie. S.D. Stookey /15/ a presupus
formarea silicatelui de cupru monovalent, care se des-
compune în cupru metalic și în silicat de cupru biva-
lent. A. Dietzel /13/ a constatat că un agent reducător cum
ar fi SnO , FeO , As_2O_3 , Sb_2O_3 trebuie să fie prezent în
sticlă pentru formarea culorii rubinii. El a erutat de
asemenea că culoarea rubinie tipică nu se poate obține
prin descompunerea conform reacției Cannizzero în cazul

cînd ^{Cu}Var fi prezent în stare elementară în sticlă răcită, decă înainte apariției subite a culorii, el nu ar fi legat structural în structura sticlei, astfel încît s-ar putea spune, că cuprul ar fi ineficace din punct de vedere structural.

Atunci cînd sticla este tratată termic pentru apariție bruscă a culorii, particulele de cupru ar deveni mai mari. Bineînțeles că în structura sticlei nu ar avea loc o modificare evidentă mai importantă decît modificarea normală după tratament termic al oricărei sticle. Din această cauză proprietățile chimice ale sticlei tratate termic nu s-ar deosebi considerabil de cele ale sticlei răcite. Dintre diferitele puncte de vedere pentru a explica mecanismul de colorare a sticlelor roșii de cupru, următoarele au primit atenție considerabilă:

Sticla topită care este de obicei incolore, este o soluție saturată de cupru atomic. La răcire atomii de cupru se separă și formează agregate de natură coloidală, provocînd apariția culorii roșii.

Sticla incolore topită conține ioni de cupru și atomi de cupru. La răcire are loc una din următoarele două reacții:



Atomii de cupru astfel formați se aglomerează în stare coloidală și produc culoarea roșie //6/.

Oricare ar fi mecanismul prin care se formează, procesele de mai sus exprimă că culoarea se datorează formării agregatelor de cupru atomic care acționează ca centru de colorare.

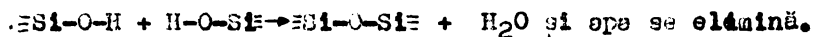
Datele recente indică că sticla topită conține ioni de cupru (cuprosi) și nu cupru elementar. În lumina acestora, mecanismul (a) de mai sus pare puțin probabil.

În conformitate cu reacția (b) numărul de ioni de cupru este egal cu al atomilor de cupru. În general ionul cupric s-a considerat a fi un agent slab de colorare, probabil din cauza că o cantitate apreciabilă a oxidului de cupru (cupru) introdus în sticlă, care s-a considerat a fi ion cupric, este prezent ca ion cupros care e incolore. S-a observat că dacă toată cantitatea de oxid de cupru se menține în

stare totală de oxidare se obține o culoare albastră intensă cu numai cantități mici de oxid de cupru (0,2 % față de 1 % cât s-a folosit în lucrările anterioare).

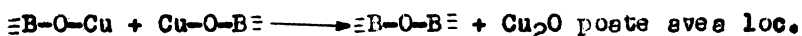
În lumina acestora , ionul cupric produs prin reacția (b) va da o culoare albastră suficientă pentru a absorbi considerabil culoarea roșie datorită unei cantități egale de cupru metallic prezent în sticle roșii sub formă de agregate. În acest caz , culoarea rezultată va fi roșu închis în timp ce actual se poate obține rubin strălucitor. (17). Deci există încă posibilitate de formarea culorii roșii prin acest mecanism. După (b) prezența staniului este esențială cum s-a arătat (18) deja s-au făcut sticle roșii de cupru sodă borată sau sticle , fără să fi folosit Sn sau Bi. Așa că nici acest mecanism nu apare corect .

Se știe că o cantitate apreciabilă de apă poate să combine într-ns sticlă și se crede că ea rămâne formând grupe $\equiv\text{Si-O-H}$. Prin încălzire , are loc o reacție de tipul :



Cum s-a menționat sticle răcite conține ioni cuprosi. Este posibil ca atunci când sticlele sodu-borate care conțin ioni cuprosi , se reîncălzeșc , se formează Cu_2O analog cu formarea H_2O mai sus.

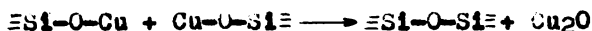
Reacția :



Oxidul cupros este de culoare roșie și cupritul mineral natural este uneori roșu transparent rubiniu.

Interesant că sticlele roșii de cupru au un maxim de absorbție în regiunea 555-575 $m\mu$, unde s-a găsit că o placă transparentă îngustă a oxidului cupros are linii de absorbție în acest domeniu.

Este posibil de aceea că culoarea roșie în sticlele de cupru poate să apară datorită absorbției de către particulele de oxid cupros coloidal difuzate în sticlă, mai repede decât de către agregate de atomi de cupru. În cazul unei sticle silicioase operația de descompunere se va reprezenta prin reacția :



Funcția staniului în sticlele de cupru roșii convenționale poate fi accelerarea formării oxidului cupros prin ușurarea eliminării Cu^+ în felul arătat de această ecuație .

b₂. Sticlele rubinii din punctul de vedere al potențialului chimic al oxigenului din sticlă

Studiile teoretice efectuate arată că atunci când sînt încorporați în sticlă cuprul , argintul și aurul duc la un raport definit R^1 / R^0 între metelul monovalent și metelul cu valența nulă , în funcție de potențialul chimic al oxigenului din sticlă. Prezența metelului oxidat R_1 în sticlă , care duce la apariția unei colorații provocată de metelul în stare coloidală , a fost confirmată de experiențele descrise mai jos.

Cuprul , argintul și aurul încorporați ca stare , necesitau condiții de oxidare spre a se introduce în cantități apreciabile în sticlele de bază / 19 / .

Oxidul de ceriu , încorporat ca oxidant în sticlă a întârziat apariția culorilor provocate de aur și argint , în timp ce o atmosferă de hidrogen a sprijinit culoarea rubinie datorită cuprului și într-o măsură mică a culorii promovată de oxidul de ceriu și de aur.

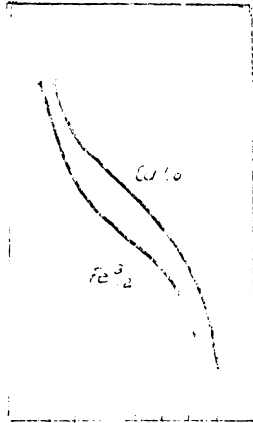
Apariția unei colorații aurii într-o sticlă lipsită de ceriu n-a fost influențată într-o măsură remarcabilă de o atmosferă de hidrogen , ceea ce arată că în sticlă era prezent aurul zerovalent și că aurul trivalent, ușor reducibil , era absent.

Aceste răstoarnă părerea că apariția culorii se datorează disproportionării aurului monovalent. În concordanță cu cele anticipete în partea întâi și anume că sticle cu plumb ajută la stabilirea cuprului monovalent, oxidul cupros a cristalizat în sticle simple pe bază de alcalii , plumb și siliciu.

Pentru a arăta modul în care un element de oxidare - reducere ajută la reglarea potențialului chimic al oxigenului, UO_2 din sticlă s-au folosit curba de oxidare-reducere de formă sigmoidă de tipul arătat în figura nr. 4.5

Activitățile elementului de oxidare - reducere în stările reale reduse și oxidate au fost reprezentate

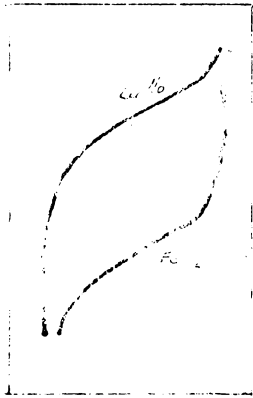
./.



→ ————— ←
potentiale agentului chimic
de reducere stromic de oxidare

Fig. 4

Potentialul chimic al oxigenului la temperaturi mai ridicate.



→ ————— ←
potentiale agentului chimic
de reducere stromic de oxidare

Fig. 5

Potentialul chimic al oxigenului la temperaturi mai scăzute.

11/2017

aproximativ, în mod general, prin denumirea de reducător respectiv de oxidant. S-a conchis că potențialul chimic U_{O_2} al oxigenului este aproximativ proporțional cu :

$$\ln \frac{(\text{oxidant})}{(\text{reducător})}$$

Pentru a se încorpora cantități apreciable de metal cum ar fi cuprul și aurul, în sticle fierbinte este necesară menținerea unui potențial al oxigenului în special pentru acele care este un metal mai nobil. În sticlă se stabilește un raport :

$$\frac{\text{oxidant}}{\text{reducător}} \text{ de tipul } \frac{Cu^1}{Cu^0} \text{ , sau } \frac{Au^1}{Au^0}$$

în care valorile menționate sub formă de exponent redau valențe metalului. Pentru a se evita micșorarea potențialului chimic al oxigenului, raportul oxidant / reducător nu trebuie să se micșoreze și după cum s-a arătat acest lucru se realizează prin transportul simultan al oxigenului și al metalului în sticlă. Cu excepția cazurilor în care oxigenul sau un alt oxidant trec simultan în sticlă, cantitatea de metal încorporat este limitată foarte mult.

b₂ Sticlele de tip menționat.

Curbele sigmoide din figura Nr. 4 și Nr. 5 arată că la răcirea unei sticle cu fier și cupru, potențialul oxigenului pentru $Fe^{3/2}$ descrește mai rapid decât potențialul chimic al oxigenului pentru $Cu^{1/0}$. Acest lucru deplasează echilibrul pentru $Cu^{1/0}$ înspre stînga micșorînd treptat raportul cu $1/Cu^0$.

Utilizînd ce raport PO_2 pentru sistemele de oxidoreducere solide se vede din figura Nr. 5 că curba pentru $Fe^{3/2}$ nu este etit de coborîtă față de curbe pentru $Cu^{1/0}$ sau este curba pentru $Sn^{4/2}$. Datorită acestui potențial de reducere mic Cu^0 crește lent numai atunci cînd cristalizarea cuprului metalic începe la o temperatură cu mult mai scăzută decât $1000^{\circ} C$.

Deosebit de interesant este faptul că răcirea este foarte treptată și formează doar un număr mic de nuclee de cupru care se dezvoltă lent transformîndu-se în cristale vizibile.

./.

542771
361 G

În reacția chimică un ion feros care migrează poate reacționa cu un atom cupros complet a cărui sarcină electrică pozitivă este anulată prin legarea oxigenului la cupru. Această anulare a sarcinii electrice ușurează ciocnirea cationului feros cu atomul respectiv (cupros).

Cristelele de cupru din sticle eventurin au crescut deseori până la atingerea unor dimensiuni de 1000μ și chiar mai mari. Această valoare depășește în mod cert de peste o mie de ori dimensiunea liniară a particulei dintr-o sticlă rubin bine colorată. Cristelele au fost suficient de mari pentru a fi vizibile sub formă de hexagoane printr-o lentilă cu putere de mărire. Uneori în sticlă existau în stare suspendată cristale mari de cupru sau globule metalice în gazele din sticle transparente sau în apropierea lor.

Aceste globule și aceste cristale s-au dezvoltat pe seama particulelor mai mici învecinate care au o presiune osmotică mai mare în soluție indicând o difuziune ușoară a atomilor de cupru în sticlă la temperaturi mai ridicate față de punctul de solidificare al cuprului. Figure nr.

6 arată o sticlă care a fost topită dintr-un amestec oxidant și apoi a fost răcită într-un cuptor cu atmosferă redusă spre a de valori variabile pentru potențialul oxigenului începând de la o valoare mică la partea superioară până la o valoare mare la partea inferioară.

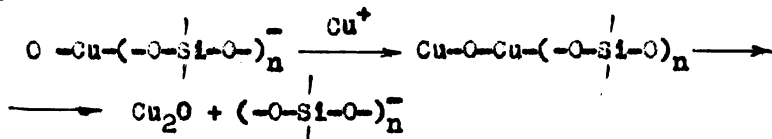
Pornind de la partea superioară în jos a existat întâi o peliculă superficială verde transparentă apoi o bandă lăută de hementionă opală și sticlă opală de tipul eventurin, la partea inferioară existând o sticlă oxidată transparentă și colorată în galben-verzui intens.

Straturile alternative s-au putut forma prin precipitarea periodică, datorită descreșterii în gradienti a potențialului chimic al oxigenului în același mod cu benzile. În concordanță cu alte experiențe cele mai mari cristale de cupru existau singure în straturile transparente. Prin înlocuirea oxidului de fier cu oxid de staniu se accelerează precipitarea cuprului deoarece potențialul chimic al oxigenului pentru staniu $\text{Sn}^{4/2}$ este mai scăzut

decît cel pentru $Fe^{3/2}$. Precipitarea mai rapidă favorizează formarea germinilor de cristalizare ducînd la un număr mai mare de cristaline decît în sticlele rubin și de tip hementionă.

b.3. Sticle de tipul aventurin cu cupru .

În sticlele cu plumb, cuprul dă culoarea verde în condiții oxidante, culoarea rubinie în condiții reducătoare. S-a considerat că în cazul unei concentrații mari de oxid cupros în sticlă , la răcire se separe deseori din sticlă chiar cristale de oxid cupros. Ioni de cupru monovalenți s-ar putea combina cu oxii-complecși cuprosi , reacție care este urmată de eliminarea unor molecule de oxid cupros care odată formate , se dezvoltă prin captarea ionilor de cupru monovalenți și de oxid. Pe lângă legăturile $Cu - O$ și există probabil și legături de tip :



S-au topit sticle pe beză de alcașii plumb și silice cu un conținut de peste 10 % oxid cupros însă fără oxizi de fier sau staniu ; aceste sticle au fost apoi răcite lent într-un cuptor cu atmosferă reducătoare , cristalele de oxid cupros care s-au format au sedimentat în sticla de plumb fluidă.

În sfîrșit în creuzet au existat un strat superior de sticlă galbenă transparentă sau verde și un strat interior de sticlă aventurin opacă , de culoare roșie intensă cu vene galbene și eventual cu câteva perle metalice. Condițiile reducătoare din timpul răcirii au ajutat la împiedecarea creșterii raportului Cu^1/Cu^0 care însoțește precipitarea oxidului cupros. În sticla transparentă aflată peste stratul de sticlă de tipul aventurin au existat adesea aglomerate de octaedre galbene. Aceste octaedre galbene erau pseudonorife cu o spărtură roșie care , atunci cînd s-a observat printr-un microscop , se vedea a fi constituită din dentrite roșii , care străbăteau în diagonală fiecare octaedru ajungînd pînă la suprafața exterioră galbenă.

Oxidul cupros a cristalizat probabil din sticlă
mai întâi sub formă de octaedre galbene care ulterior
s-au transformat în denurite roșii, fenomen care poate
fi corelat cu existența oxidului cupros sub formă
galbenă metastabilă precum și sub forme roșii obisnui-
tă. Cristalele din sticlă tip aventurin prezentau den-
turite roșii strălucitoare de tipul arătat în figura nr.

7 care erau dispuse paralel unele față de altele, iar
alte ori formau rozete.

Examinarea la microscop a arătat o serie de
ramificații și mai mici care proveneau din ramurile ară-
tate în figura nr. 7. Suprafața roșie strălucitoare
a spărturii sticlei tip aventurin a dat prin difracție
cu razele Roentgen, linii caracteristice oxidului cu-
pros. L. Riedel și E. Zschimmer au comunicat că menționează
cu cupru supusă difracției cu razele Roentgen a dat li-
nii caracteristice cuprului metalic, împreună cu două li-
nii suplimentare, atribuite oxidului cupros. În experien-
țele discutate în articolul de față oxidul cupros s-a pu-
tut forma, uneori în sticlele lipsite de plumb sub formă
de noduri roșii și portocalii sau sub formă de vene roșii
strălucitoare, dispuse între alte zone de menționare și
verzi.

Cristalizarea oxidului cupros din sticlă cu cupru
monovelent corespunde separării oxidului cromic dintr-o
sticlă cu oxid cromos spre a da sticlă de tipul aventurin
cu crom. Atunci când s-a lăsat să se răcească o serie de
sticle libere de plumb, care conțin cca. 2% oxid cromic,
s-au separat ușor plăci hexagonale verzi de oxid cromos,
care au fost însă meșcate întru oțet de o măsură vitrosă
verde.

Deși cristalele de oxid cupros netizate diferă
destul de mult de plăcile strălucitoare mai izolate de
aventurin de cupru și de crom nu s-a elaborat o denumire
nouă ci s-a extins noțiunea de aventurin astfel încât,
sfera se include și sticlă cu ion de cupru monovelent.

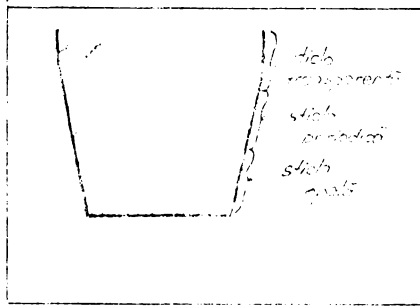


Fig 6.

Quartzite core of an
vertical pit in a
quartzite

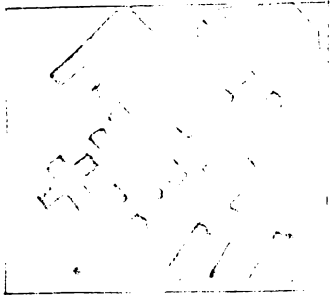


Fig 7.

Quartzite core of
a pit

Cap. II Sticle silicetice

În industrie sticlei se utilizează în mod curent sticle greu fuzibile care conțin peste 70 % SiO_2 și se topesc la o temperatură de cca. 1450°C . În această grupă se încadrează sticlele termorezistente, sticlele de ambalaj, sticlele de menaj albe, colorate precum și cele suprapuse. Alt oxid vitrificant care se introduce pe lângă SiO_2 în aceste tipuri de sticle este B_2O_3 în procente de 3-12 %, care îmbunătățește anumite proprietăți ale sticlelor. În afară de vitrificant în aceste sticle se introduc fondanți, Al_2O_3 și oxizi alcalino-terosi la unele dintre ele.

La sticlele de menaj colorate care de obicei sînt sticle silico-calco-sodice, se mai introduc cca. 3 % PbO cu rol în mărirea intervalului de vîscozitate și oxizi coloranți care colorează sticle sau colorează și se separă sub formă cristalină (aventurin).

Elaborarea sticlelor colorate și a sticlelor ornamentale se realizează deje pe scară industrială.

II.1. Structure sticlelor silicetice..

Idelle privind structura sticlei și modul cum aceasta determină posibilitatea obținerii stării vitroase s-au evoluat în decursul timpului. Diversi cercetători au acordat ponderi diferite anumitor aspecte mai mult sau mai puțin generale. Astfel s-au apărut o serie de concepții care abordează de pe poziții diferite aceeași problemă. Fiecare contribuie în măsură mai mare sau mai mică la scoaterea în evidență a anumitor aspecte și la fondul comun de cunoștințe, care vînde în prezent să ofere o bază aproape completă pentru înțelegerea naturii stării vitroase.

Pornind de la absența benzilor de difracție pronunțate a razelor X ceea ce exclude existența unei simetrii de grad superior ca la cristale, Scherriesen concepe structura sticlei ca o rețea continuă neregulată. Aceiași tetraedrii de SiO_4 îi găsim și în rețeaua cuarțului cristalizat și în rețeaua cuarțului sticlos, dar în rețeaua cuarțului cristalizat fiecare tetraedru de SiO_4

este orientat într-un sens precis față de tetraedrul vecin și față de coți tetraedrului din rețea, în timp ce în rețeaua cuarțului sticlos această orientare este diferită chiar pentru doi tetraedri învecinați (fig. 8,9) / 20 /.

În ultimul timp au fost elaborate și alte teorii asupra structurii sticlelor. Ipoteza structurii polimere este printre cele mai vechi ipoteze cu privire la structura sticlei și de-a lungul a peste 40 de ani ea a fost îmbogățită de numeroși autori / 21 / 22 / 23 / 24 / . Ea a fost aplicată cu succes și la interpretarea structurii sticlelor borice și fosforice / 25 / 26 / 27 / .

Un aport deosebit la dezvoltarea acestei teorii a adus prof. Petru Belta prin lucrările / 28 / 29 / 30 / . În esență lucrările se arată rolul structurii și distribuției polimerilor și influența distribuției polimerilor asupra proprietăților sticlei, influența condițiilor de topire asupra procesului de separare a fazelor, posibilitatea calculării proprietăților sticlelor și a topiturilor pe baze distribuției polimerilor și posibilitatea aplicării acestei teorii în tehnologia fabricării sticlei.

În esență se consideră că structura sticlei, cât și a sticlei în stare de topitură este caracterizată de polimeri având grad de polimerizare și pondere diferită. Prezența acestor polimeri diferiți îi conferă sticlei rigide un caracter microeterogen.

Sun (1947) a avut ideea de a corela tendința de formare a sticlei cu energia necesară pentru a disocia oxidul în atomii constituenți gazoși. În acest scop energia de disociere se împarte la numărul de coordinare, considerându-se deci că toate legăturile cu oxigenul sînt egale. Această aproximație a fost considerată acceptabilă pentru majoritatea oxidurilor. În cazul H_2O_5 de exemplu, energia de disociere a fost împărțită la cinci, considerându-se unul din oxigenii legați printr-o dublă legătură, echivalentă cu două legături simple. Valoarea obținută poate fi considerată ca o limită inferioară a energiei de legătură, față de valoarea obținută prin împărțirea la patru (numărul de coordinare), care ar reprezenta o valoare medie limită superioară.

./.

Fig. 8

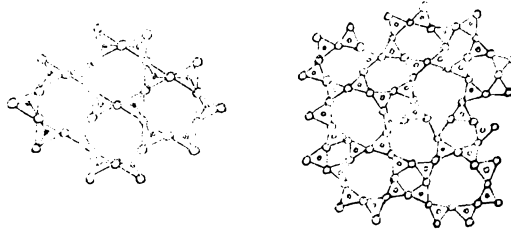
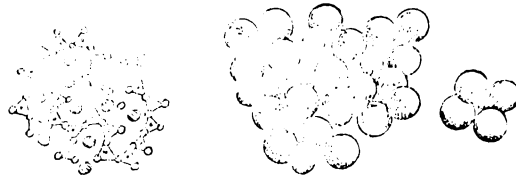


Fig. 9.



Struktur kristalline. Zuckerosen [24]

II.2. Legături chimice în sticlele cu SiO_2 .

În bioxidul de siliciu și în silicați, siliciul este înconjurat de patru atomi de oxigen formând un tetraedru de $[\text{SiO}_4]$. Variațiile unghiului $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ nu depășesc $\pm 0,7^\circ$. Distanța $\text{Si}-\text{O}$ este de $1,61 \text{ \AA}$ în silicații cristalini, iar în SiO_2 vitros este de circa $1,52 \text{ \AA}$ / 31 / / 32 /. Teoretic distanța $\text{Si}-\text{O}$ poate fi dedusă însușind rețele ionice ale siliciului și ale oxigenului. Diferențele de valori sînt atribuite deformații anionului datorată polarizării. După Pauling /33/ rețele covalente ale siliciului în funcție de caracterul legăturii, simplă, dublu sau triplă, sînt: $1,17 \text{ \AA}$, $1,07 \text{ \AA}$ și $1,09 \text{ \AA}$, iar pentru oxigen: $0,66 \text{ \AA}$, $0,562 \text{ \AA}$ și $0,514 \text{ \AA}$.

Lucrări recente au evidențiat și alte posibilități de determinare a distanței $\text{Si}-\text{O}$ pe baza proprietăților atomilor. Astfel luîndu-se în considerare raze orbitalelor atomice participante la legătură și tipul lor de hibridizare se obțin: $r_{\text{Si}} = 1,07 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}} = 0,55 \text{ \AA}$ și $D_{\text{Si}-\text{O}} = 1,61 \text{ \AA}$ /31 / / 32 /. Folosindu-se datele experimentale acumulate în literatură de specialitate, privind variația razelor atomilor în funcție de numărul de coordonare s-au dedus relații care au condus la $r_{\text{Si}} = 0,2512 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}} = 1,3506 \text{ \AA}$ și deci $D_{\text{Si}-\text{O}} = 1,6018 \text{ \AA}$ /34 /.

Se poate remarca faptul că deși metodele folosesc date inițiale diferite, rezultatele finale sînt foarte apropiate și în bună concordanță cu valoarea experimentală.

Legarea tetraedrelor prin câte un vîrf conduce la structurile cele mai stabile, din punct de vedere energetic. Convenind că în cazul legării tetraedrelor prin câte un vîrf distanța dintre atomii de siliciu este 1, atunci la legarea prin câte două vîrfuri (printr-o lăchie) ea scade la 0,50. La eventuale legare prin trei vîrfuri (printr-o față), distanța se reduce la 0,33. Din aceste motive cresc forțele de repulsie dintre sarcinile pozitive ale celor doi atomi de siliciu și scade stabilitatea unor astfel de formații structurale, ceea ce explică lipsa lor aproape totală din natură.

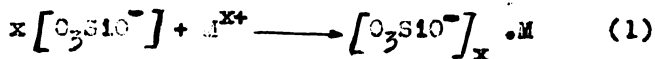
Dezordoenarea SiO_2 cristalin se realizează prin modi-

ficerea unghiurilor tetraedrelor la care se adaugă defecte intrinseci , de tipul punților Si-O-Si rupte, vacanțelor de oxigen și atomilor de siliciu tricoordinați , precum și defecte extrinseci de tipul ionilor H^+ , Na^+ și a grupărilor Si-H , Si-OH datorate impurităților prezente în materiile prime.

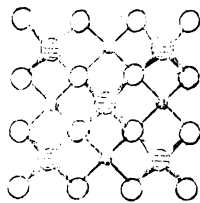
La un alt nivel structural, cercetarile efectuate cu ajutorul microscopului electronic și al difuziei razelor X la unghiuri mici , au pus în evidență existența în sticle de SiO_2 a unor neomogenități submicroscopice, unele având $20 - 40 \text{ \AA}$, iar altele $400-500 \text{ \AA}$, neomogenități puse pe seama fluctuațiilor termice de densitate și care variază cu temperatura în tendința către omogenizare.

II.3. Sticle silicaticice complexe .

În industrie sticlei , în mod curent se utilizează compoziții de sticlă cu conținut ridicat de SiO_2 precum și oxizi ai elementelor polivalente . În cazul concentrațiilor nu prea ridicate a oxizilor alcalino-terosi și a oxizilor metalelor polivalente se formează complecși conform reacției (1) :



Elementul polivalent se leagă de atomii de oxigen nepunțai aparținând mai multor tetraedre $[SiO_4]$ vecine, realizând astfel creșterea gradului de polimerizare a structurii în general. Dacă oxizii polivalenți ating concentrații suficiente de mari , atunci apar formații structurale specifice , care se interspun formațiilor structurale silicaticice , formând un heteropolimer complex. Oxidul de plumb are proprietăți structurale interesante, poliedrul său elementar este o pirenidă cu baze pătrată , formată din patru atomi de oxigen , atomul de Pb fiind plasat la vârful ei, care formează structuri ca în fig. 10 . Când SiO_2 se află în compoziție sticlei în cantitate mai mică , PbO formează elemente structurale proprii, cu un anumit grad de polimerizare.



- oxigen
- Pb sub strat
- Pb deasupra

Fig. 10 Schema structurii stratificate a PbO.

La topiturile de ortosilicat de plumb, constante de echilibru mare a reacției indică PbO liber ,cu structura polimeră proprie (lanțuri de piramide), împreună cu structuri silicetice complexe. S-au pus în evidență cantități predominante de dimeri și tetrameri ciclici slături de monomeri , ceea ce demonstrează că ortosilicatul de plumb poate fi obținut sub formă de sticlă prin răcirea rapidă a topiturii.

Prin contribuțiile cumulate ale elementelor polivalente , gradul de polimerizare al sticlelor silicetice industriale este de obicei ridicat, comparabil cu cel al disilicetului sau mai mare. Adăugându-se și interacțiunile dipolare se poate înțelege de ce sticlele silicetice uzuale se prezintă la temperaturi ordinare ca niște polimeri tridimensionali nedeformabili până la ruperea cesantă.

În sticlele obținute prin subrăcirea topiturilor silicetice trebuie să se regăsească , în funcție de compoziție , elemente structurale polimerice de genul celor din topituri. Varietatea structurală a sticlelor este îmbogățită și prin faptul că o dată cu creșterea temperaturii de topire polimerii se fragmentează.

Este probabil că , în funcție de temperatură, crește concentrația ciclurilor mici chiar numai din trei tetraedre , pentru a căror închidere este nevoie de un surplus relativ mic de energie (scăderea unghiurilor Si-O-Si de la circa 134° la 120°) și care apoi se regăsesc în sticle.

Cap. III. T O P I R E A

III.1. Considerații preliminare.

O proprietate caracteristică a sticlei este înău-
ierea ei lentă la topire. Pentru a se putea înțelege acest
comportament să descriem mai întâi caracteristicile crista-
lului. Toate elementele structurale ale rețelei sînt strict
ordonate. Cu creșterea temperaturii se pierde ordinea, de-
oarece unele elemente se deplasează din pozițiile lor de
echilibru pînă cînd rețeaua se distruge, în sfîrșit la o
anumită temperatură s-a atins punctul de topire. Poziția
punctului de topire depinde de legăturile din cristal.

Dacă aceste legături sînt tari, substanța se topesc
la temperatură ridicată și invers. Această prezentare mult
simplificată a topirii solidelor permite să se înțelească
și procesele la sticlă. S-a arătat deja că sticle, con-
trar cristalinelor prezintă o structură dezordonată, adică
în sticlă vor exista atât legături tari cît și slabe.

Mai întâi se rup legăturile slabe, prin aceasta mai
rămîne o anumită consistență asigurată prin legăturile
tari, din care cauză substanța nu se topesc la o anu-
mită temperatură, ci se înmoșie încet. Procesul descris
poate fi lămurit și printr-o reactivitate a legăturilor
rămase asupra întregii structuri. Aceste așa numite feno-
mene cooperante sau probleme de reacțiune au un rol
foarte general în procesul de topire după cum a arătat
Jegodzinski /35/ cu exemplu SiO_2 . Ele se pot vedea in-
tuitiv la ambele structuri cristaline plene din fig. 11.

În structura tetragonală atomul central are patru ve-
cini mai apropiați de la care pleacă respectiv cîte trei
legături. Aceste $4 \times 3 = 12$ legături determină însă numai
opt vecini de ordinul al doilea, în total, prin urmare
patru din acești vecini au fost recuplați. Dacă într-un
astfel de punct recuplet există un defect sau o ocupare
greșită, el acționează pe două căi asupra stoaului central.

Structura cristalină hexagonală însă arată o recuple-
re la vecinul de ordinul II al stoaului central. De la
aceste există $6 \times 2 = 12$ legături la cei nouă vecini de
ordinul trei.

Prin urmare de abea acum apare o recuplare, ediță în acest caz fenomenele de cooperare sînt mai slabe. La aceeași energie de legătură, stabilitatea unei rețele este cu atât mai mare cu cît este mai mare gradul de recuplare. Cristalele cu grad de recuplare mai mare au de aceea un punct de topire mai ridicat, lichidul stă în echilibru cu cristalul, avînd o vîscozitate mai joasă.

În mod corespunzător cristalele cu grad de recuplare mic au un punct de topire scăzut și lichidul ce rezultă are o vîscozitate ridicată.

În baza teoriei sale asupra ecranării Weyl /36 / dă procesului de topire a cristalelor o nouă explicație, el tratînd două cazuri extreme. În general, la încălzire numărul defectelor dintr-un cristal crește. Aceste defecte acționează ca niște centre de asimetrie și au drept consecință o disproporționare a forțelor de legătură ale ionilor înconjurători. Dacă s-a atins punctul de topire, topitura constă din unități structurale ale căror forțe interioare de legătură sînt mai puternice decît cele medii. Aceste unități structurale sînt menținute la un loc între ele prin forțe de legătură mai slabe decît media.

Topitura are din această cauză o vîscozitate scăzută.

Văzută termodinamic diferența entalpiilor libere G ale topiturii și cristalului (în ecuația fundamentală $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$) este egală cu zero la punctul de topire. Formarea de defecte ridică atât valoarea H cît și valoarea S a cristalului, care intră în ecuația de mai sus cu semne deosebite.

Influența entropiei este însă mai puternică la temperaturi ridicate, datorită produsului $T \Delta S$. De aceea, pentru substanțele cu punct de topire ridicat (de ex.: carburi și nitruri) cinetica topirii este controlată de formarea defectelor. Același mecanism intervine și în procesul de topire al substanțelor cu punct de topire scăzut, cu condiția ca ionii să aibă o comportare la polarizare și la ecranare care să permită formarea defectelor. Celălalt caz extrem al topiturii este tratat atunci cînd avem o substanță (de ex.: SiO_2) care conține un cation cu o puternică tendință de ecranare. Formarea defectelor este frînată pînă la temperaturi înalte, cînd, în sfîrșit, energia termică depășește energia medie de legătură, și are loc topirea cristalului. Topitura care se obține este foarte vîscoasă, putînd fi ușor subrăcită pentru a forma sticlă.

Un exemplu caracteristic de substanță , care este considerată cristal perfect este albitul $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Acesta poate fi încălzit câteva zile la 500°C peste temperatura de topire (1120°C), fără să-și modifice forma exterioară.

Rețelele cristaline reale au numeroase defecte , care le fac să se deosebească în mare măsură de modelele utilizate pentru studiu.

Multe dintre aceste defecte apar ca urmare a agitației termice. Odată cu creșterea temperaturii , în rețea au loc fenomene ca : difuzia și dezordonarea particulelor , dezorientarea agregatelor de particule , volatilizarea și altele /37/. Toate aceste procese duc la micșorarea ordinii aranjării particulelor în rețea.

Intr-o rețea formată dintr-o singură specie de particule, agitația termică provoacă apariția a două feluri de defecte : golurile și particulele interstițiale. Apariția acestor defecte este explicată prin distribuția neuniformă a vitezei particulelor supuse agitației termice , datorită căreia , unele capătă viteze suficient de mari , pentru a învinge legăturile care le rețin în rețea. În acest fel particulele din interiorul cristalului pot părăsi nodurile rețelei oprindu-se în spațiile dintre noduri.

Particulele din vecinătatea suprafeței pot fi proiectate în afară, fiind reținute pe suprafață (fig. /2) sau parasesc cristalul (volatilizare).

Pentru acest din urmă caz, notându-se cu U_0 energia de volatilizare , necesară pentru a sculge o particulă superficială din poziția de echilibru și a o proiecta la infinit , se poate scrie relația :

$$U_0 = \frac{1}{2} m v_x^2 \text{ min.} \quad / / /$$

$v_x \text{ min.}$ fiind viteza minimă a particulei ce vibrează în momentul trecerii ei prin poziția de echilibru , iar m masa ei.

Folosind legea de distribuție a vitezelor , dată de Maxwell pentru gaze , care se poate extinde și în cazul solidelor la temperaturi înalte , se poate stabili numărul de particule ce părăsesc rețeaua la o anumită temperatură ; . . .

$$G = n \sqrt{\frac{KT}{2m}} \cdot e = \frac{V_0}{KT} \quad / \quad 2 \quad /$$

unde;

n este numărul mediu de particule în unitatea de volum al corpului.

În locul particulei care părăsește nodul rămâne în rețea un gol. Folosind imaginea intuitivă din fig. 13 apariția golurilor în rețea poate fi interpretată ca o "absorbție" a acestora din spațiul exterior. Ca urmare, volumul corpului solid crește. În cazul trecerii particulelor din nod în interstiții fenomenul se poate interpreta ca o "dissociere" a particulei din nod într-o particulă interstițială și un gol. În felul acesta, golul este tratat ca o adevărată particulă.

Așa cum rezultă din relația / 2 / numărul de defecte crește odată cu creșterea temperaturii. Între particulele interstițiale și golurile ce se formează, pe de-o parte și cele care disipă prin recombinare, pe de altă parte, există un echilibru static care depinde de temperatură.

Agitația termică are deci ca efect o adevărată "amestecare" a particulelor ce formează rețeaua. Mișcarea dezordonată a particulelor, asemănătoare în linii mari cu mișcarea moleculelor în gaze, se numește auto-difuzie și se produce ca urmare a trei mecanisme :

- deplasarea particulelor interstițiale printre nodurile rețelei ;
- deplasarea golurilor ;
- schimburi de locuri între particule vecine.

Prin aceste trei mecanisme are loc de fapt și difuzia. În ambele cazuri este greu de precizat care din cele trei mecanisme are rolul predominant la un moment dat.

Autodifuzia a fost studiată cu ajutorul izotopilor radioactivi, depunând pe suprafețe unui cristal un strat de atomi marcați și urmărindu-se apoi variația radioactivității la diferite nivele. În acest fel s-a verificat aplicabilitatea legilor difuziei și în cazul

./.

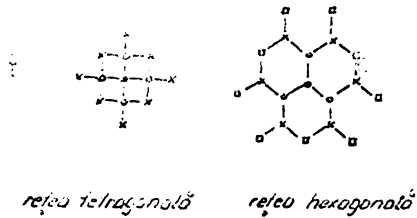


Fig. 11 Probleme de reacțiune în structurile cristaline plane după Jugoziński

- o - atom central
- o - vecin de ordinul I.
- x - vecin de ordinul II.
- - vecin de ordinul III.

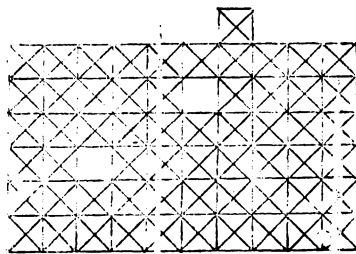


Fig. 12 Reprezentarea schematică a apariției unui gol în rețeaua cristalină

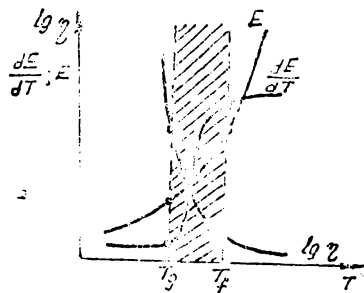


Fig. 13 Curbele caracteristice ale variației unor proprietăți ale sticlei cu temperatura

autodifuziei.

Coeфициentul de autodifuzie se determină din relația :

$$D = \frac{1}{6} \delta^2 \quad / \quad 3 \quad /$$

în care :

δ = este mărimea deplasării particulei interstițiale sau a golului (egală cu ordin de mărime cu distanța dintre doi atomi vecini în rețea) ;

Z = timpul în care particule respectivă rămâne în aceeași poziție .

Este de remarcă faptul că această relație este esențiatoare și se poate deduce în același fel ca și relația stabilită de mai sus pentru mișcarea browniană . Autodifuzia este deci o mișcare complet dezordonată .

Examinând o rețea formată din două specii de particule , de tip ionic , (NaCl) constatăm că este posibilă apariția a patru feluri de defecte :

- un gol în locul unui ion pozitiv , ceea ce echivalează cu o sarcină negativă ;
- un gol în locul unui ion negativ , adică o sarcină pozitivă ;
- un ion interstițial pozitiv ;
- un ion interstițial negativ ;

În cazul unei rețele neionice este posibil și un alt mod de dezordonare sub influența agitației termice .

Dacă ne referim la o rețea cubică formată din 50 % atomi A și 50 % atomi B , atunci , în anumite condiții (de exemplu la temperatura ordinară) , ei se vor aranja într-o ordine perfectă la colțurile unor cuburi , în așa fel încât fiecare atom A va fi înconjurat de 6 atomi B și invers , iar celulele elementare se va repeta la infinit în toate direcțiile . Odată cu creșterea temperaturii în urma difuziei din ce în ce mai intense provocate de agitația termică , ordinea din rețea se va distruge treptat , atomii răspândindu-se în mod haotic în nodurile rețelei .

Atomii vecini își pastrează în general poziția una față de alții , adică , de exemplu , un atom A va con-

./.

tinus să fie înconjurat de 6 atomi B, și cu alte cuvinte, ordinea apropiată se păstrează. Repetarea regulată a acestor grupări de atomi în întreaga rețea, adică ordinea la distanță dispere.

Deși denumim convențional nodurile ocupate de atomii A drept pere, iar pe cele ocupate de atomii B drept impere atunci, la un moment dat putem nota cu N_1 numărul de atomi A rămași în nodurile pere și cu N_2 pe cei trecuți în nodurile impere. În acest caz, relația :

$$O_d = \frac{N_1 - N_2}{N} \quad / 4 /$$

în care $N_1 + N_2 = N$, poate servi drept măsură a gradului de ordonare la distanță a rețelei.

În ceea ce privește ordinea apropiată, notând cu Z^0 numărul de atomi de B ce se învecinează cu atomii A și cu Z^{00} numărul de atomi A ce se învecinează tot cu atomii A, $Z^0 + Z^{00} = Z$ fiind numărul de coordinare al atomului A, atunci gradul de ordonare apropiată va fi dat de relația :

$$O_e = \frac{Z^0 - Z^{00}}{Z^0 + Z^{00}} = \frac{Z^0 - Z^{00}}{Z} \quad / 5 /$$

Spre deosebire de ordonarea la distanță, care la o anumită temperatură dispere complet, ordonarea apropiată scade treptat cu creșterea temperaturii și devine nulă, teoretic abia la $T = \infty$.

Noțiunile de ordonare apropiată și la distanță se întîlnesc și în cazul structurii lichidelor, însă cu conținuturi în orice caz măsură diferite.

În cristalele formate din molecule polare sau din grupări de particule cu forme alungite se constată existența unei orientări preferențiale a acestora, după o anumită direcție cristalografică. Această orientare care echivalează cu ordinea la distanță despre care s-a discutat mai înainte scade odată cu creșterea agitației termice. Agregatele își pierd orientarea preferențială și și-o modifică la intervalele scurte de timp, fără să părăsească însă nodurile rețelei. În acest fel, acest gen de ordine la distanță scade cu temperatură și la un

moment dat dispere.

Disperșiia ordinii la distanță în astfel de cristale se poate produce în două feluri :

- scăderea lentă a ordonării pînă la o anumită temperatură (punct Curie), la care dispere brusc ;
- scăderea treptată pînă la disperșiia totală a ordinii.

Variația și disperșiia ordinii la distanță în aceste cristale este însoțită de variația proprietăților într-un mod asemănător ca în cazul topirii , dar temperatura la care dispere ordinea la distanță nu coincide, în general, cu temperatura de topire.

În afară de defectele enumerate, a căror concentrație în rețea este strîns legată de temperatură, există încă numeroase alte tipuri de defecte, mai puțin interesante din punctul nostru de vedere, dar care de asemenea au ca efect mărirea dezordinii în rețea. Printre ele se pot menționa diferitele tipuri de dislocații /38/ , /39/ .

III.2.-Mecanismul topirii :

Odată cu creșterea temperaturii , agitația termică provoacă scăderea treptată a ordonării particulelor în rețeaua cristalină.

Volumul macroscopic al corpului solid crește atât datorită dilatării termice cît și datorită "absorbției" de goluri din spațiul înconjurător. Ca urmare, în interiorul rețelei apare un volum liber.

Decă ne imaginăm un șir de particule sferice așezate în așa fel încît să se atingă una cu alta, iar distanța dintre centrele lor să fie constantă și egală cu s_0 , atunci pentru un număr de N particule , lungimea șirului va fi :

$$L_0 = N \cdot s_0 \quad / 6 /$$

Presupunînd că lungimea șirului crește la valoarea L , distanța dintre particule va crește la :

$$\frac{L}{N} = s - s_0$$

Rezultă că între particule apare un interval liber:

./.

$$l = a - a_0$$

Pentru rețeaua tridimensională vom avea de-a face cu volumul inițial V_0 și volumul mărit V , iar volumul liber va fi :

$$V_1 = V - V_0 \quad / 7 /$$

Atît timp cît acest volum liber este destul de mic, în cristal există goluri izolate mai mult sau mai puțin numeroase, corespunzător temperaturii respective. Pe măsură ce temperatura crește, golurile devin mai mari și mai frecvente.

Datorită agitației termice din ce în ce mai energice, în corpul solid se produc fluctuații locale ale densității, apar zone cu concentrații mai mari de goluri. Ele au un caracter temporar și se "vîndecă" repede, manifestîndu-se însă într-o regiune învecinată. Aceste fluctuații produc perturbații temporare în poziția atomilor în rețea și în legăturile chimice, micșorînd sensibil ordinea la distanță.

Macroscopic, ele se manifestă prin înmuierea corpului solid pe măsură ce crește temperatura.

Se consideră că topirea se produce prin două mecanisme / 40 / :

a) atunci cînd concentrația golurilor și a altor defecte ale rețelei devine destul de mare ; se produce o disproporționare a legăturilor chimice. Ca urmare, legăturile unor particule sau fragmente de rețea slăbesc, și ele se desprind și alunecă în golurile învecinate. Apare fluiditatea caracteristică lichidelor / 37 / .

Topirea se produce înainte ca energia termică a sistemului să depășească energia medie a legăturilor chimice, datorită disproporționării acestora.

b) dacă datorită proprietăților particulelor constitutive și a naturii legăturilor chimice, concentrația defectelor crește lent cu temperatura, atunci topirea se produce în momentul cînd energia termică, depășind energia medie a legăturilor chimice, duce la distrugerea rețelei cristaline.

Cînd în rețea există legături chimice cu energii medii diferite, topirea are loc atunci cînd energia termică

./.

depășește energia medie a celor mai slabe legături ; ce urmare în topitură pot continua să existe grupări de particule cu legături chimice mai puternice. Aceste grupări se dezagregă abia la temperaturi mai ridicate, când energia termică depășește și energia acestor legături.

Spre deosebire de cristalele la care topirea prin mecanismele discutate se produce brusc la o anumită temperatură, la sticle, topirea are, loc treptat, manifestându-se de fapt printr-o scădere continuă a viscozității. Acest lucru se explică prin faptul că în sticle energia legăturilor chimice dintre aceleași specii de particule, ocupă un spectru larg de valori, datorită lipsei ordinii la distanță. Pe măsură ce crește temperatura, legăturile chimice cedeză treptat începând cu cele mai slabe.

III.3.-Structura topiturilor:

În prezent se consideră bine stabilit că, departe de a fi amorfe, lichidele au o structură ce poate fi studiată cu ajutorul unor din metodele utilizate la studiul structurilor cristaline.

Numerosi cercetători au căutat să elaboreze modele structurale pentru lichide, pe baza cărora să poată interpreta teoretic proprietățile lichidelor reale. În cele ce urmează voi examina trei modele structurale care se pare că sînt mai larg acceptate și se referă la trei tipuri de lichide destul de clar definite /28/ .

a) Unul din modele este elaborat de Frenkel /37/ care s-a ocupat în deosebi de topiturile metalelor și ale sărurilor ionice. El a construit așa numita teorie a golurilor, după care a fundamentat un model cinetic al lichidelor.

Golurile, a căror concentrație, crește cu temperatura, sînt foarte mobile. Deplasările lor pot duce uneori la apariția temporară a unor zone cu concentrații mai mari de goluri, deci cu densitatea mai mică. Aceste fluctuații de densitate pot fi asemănate cu apariția unor "fisuri", care în momentul imediat următor se închid și apar într-o regiune învecinată.

./.

Imaginea descrisă pune în evidență marea mobilitate a acestor lichide, care imediat deasupra temperaturii de topire au viscozității reduse, și au un coeficient de temperatură al viscozității mic. Datorită concentrației mari de goluri, aceste lichide pot fi considerate ca niste madii poroase. O astfel de concepție este îndreptățită și de comportarea lichidelor la presiuni înalte.

Până la cca. 10^6 N/m^2 (1000 atm), compresibilitatea lichidelor este de 10 - 15 ori mai mare decât a solidelor corespunzătoare. Peste 10^6 N/m^2 , compresibilitatea se reduce, ajungând la același ordin de mărime ca a solidelor.

Această comportare se explică prin închiderea "porilor" sub influența presiunii și apoi prin tendința particulelor constitutive ale lichidului comprimat, de a se așeza într-o structură compactă.

Lichidele cu structură aproprie de modelul descris, rezultă prin topirea metalelor și a cristalelor ionice. Topirea se produce ca urmare a disproporționării legăturilor chimice.

Datorită mobilității mari a lichidului, chiar și în apropierea temperaturii de topire, particulele se pot aranja cu ușurință în rețele cristaline. Din această cauză dintr-o topitură de acest fel nu se poate obține sticlă, indiferent de modul cum se face răcirea.

b) Un alt model structural pentru lichide a fost elaborat de Bernal /41/. Caracteristica principală a lichidului Bernal este concentrația extrem de mică a defectelor. Acest fel de lichid rezultă din cristale practic perfecte, care se topesc datorită faptului că energia termică depășește energia legăturilor chimice. Disperșiile ordinii la distanță în aceste lichide se datorează unor deviații minime în simetria rețelei, care apar din cauza puținelor defecte prezente. Prezența unui număr mic de atomi cu coordinare diferită de cea a majorității, poate constitui, de exemplu, cauzele disperșiilor ordinii la distanță, deoarece provoacă distorsionarea poliedrelor elementare ale rețelei.

În prezent se consideră că albitul ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$) și cristobalitul dau topituri cu structuri apropiate de modelul propus de Bernal.

Lichidele de tip Bernal pot fi ușor subrăcite și se pot obține sub formă de sticlă. Nucleația și creșterea cristalelor decurg foarte lent în acest fel de lichide subrăcite, datorită viscozității ridicate.

c) Cel de-al treilea model structural a fost elaborat de Stewart /42/. Lichidul de tip Stewart este format din grupări de particule cu un grad ridicat de permanență, molecule cu forme alungite sau chier de tip lent. Ele formează "roiuri", adică regiuni cu un grad de ordonare mai ridicat decât restul lichidului. În anumite împrejurări, moleculele sau roiurile pot fi orientate într-o direcție preferențială. Acest lucru se petrece, de exemplu, atunci când lichidul curge sau când, în cazul sticlelor, este tras sub formă de fire.

Se consideră că se apropie de acest model structural topiturile de B_2O_3 .

Posibilitatea de orientare prin curgerea sau tragerea elementelor structurale ale enclavărilor borice topite, a fost dovedită prin determinări röntgenografice și magnetice /43/, precum și prin studierea altor proprietăți.

Topiturile cu structura de tip Stewart se pot obține ușor sub formă de sticlă datorită:

- viscozității ridicate în apropierea temperaturii de topire;
- dificultăților întâmpinate de elementele structurale, cu forme complicate, în procesul de ordonare în rețeaua cristalină.

Acesse trei modele, deși se referă la lichide mult deosebite între ele, nu reușesc să reflecte suficient de corect realitatea, care este de fapt mult mai complexă. Dar puține lichide pot fi considerate ca având structuri apropiate de cele descrise prin modele. Marea majoritate a topiturilor, în special în domeniul sticlei, pun în evidență proprietăți ce indică existența unor structuri intermediare.

Din această cauză Weyl /40/ consideră aceste modele drept structuri limită și le plasează la colțurile unui triunghi echilateral (fig. 14). Structura oricărei topituri reale poate fi reprezentată printr-un punct în interiorul acestui triunghi. În acest fel se indică faptul că structura unei topituri reale poate fi mai mult sau mai puțin apropiată de cea a unui model, dar mai conține și elemente caracteristice celorlalte două modele structurale.

Această concepție, care constituie de fapt prima încercere de a trata într-un mod mai cuprinzător structura topiturilor, este elaborată până în prezent numai calitativ. Nu există însă criterii riguroase care să permită plasarea corectă a unei topituri în triunghiul lui Weyl.

Cu toate acestea, acest mod de a privi structura topiturilor și-a dovedit deja utilitatea, permițând lui Weyl și altor cercetători să interpreteze într-un mod foarte convingător unele proprietăți ale topiturilor și sticlelor, care până în curând prezenteau numeroase semne de încrebănare.

În cele ce urmează se prezintă două astfel de exemple, care ilustrează posibilitățile acestei concepții.

După cum se știe SiO_2 , constituentul principal al celor mai multe sticle industriale, suferă la încălzire o serie de transformări polimorfe:

β - cuarț $\xrightarrow{575}$ α - cuarț $\xrightarrow{670}$ - tridimit $\xrightarrow{1470}$
 α - cristobalit $\xrightarrow{1713}$ topitura. Dacă viteza de încălzire este suficient de mare atunci transformarea α - cuarț $\xrightarrow{670}$
 α - tridimit, care decurge foarte greu, întârzie sau nu mai are loc, așa încât α - cuarțul poate fi supraîncălzit până la topire. Spre deosebire de α - cristobalit, α - cuarțul se topesc la 1600°C .

Diferența dintre punctele de topire ale celor două modificări de silice se explică prin structurile diferite ale cristalelor respective.

Modificarea α - cristobalit cristalizează în sistemul cubic, are o valoare ridicată a energiei medii a legăturilor chimice:

./.

$\sim 44,3 \cdot 10^4$ J/mol (~ 106 kcal/mol). Legăturile chimice fiind egale ca tărie, se presupune că α -cristobalitul se topește ca un cristal perfect, rezultând un lichid de tip Bernal, cu viscozitatea ridicată.

Modificația α - cuarț are o simetrie hexagonală. Se consideră că rețeaua este formată din lanțuri elicoidale, paralele, de $[\text{SiO}_4]$. Legăturile din interiorul unui lanț, sînt mai puternice decît cele dintre lanțurile paralele. Din această cauză α - cuarțul se topește în momentul cînd energia termică depășește energia medie a legăturilor mai slabe și rezultă un lichid de tip Stewart, care mai conține lanțuri de tetraedrii.

Cele de mai sus explică unele rezultate experimentale cunoscute mai dealt :

- rîcînd o topitură obținută prin încălzirea rapidă a α - cuarțului, sînt cristale de β -cuarț și nu de cristobalit, care este modificația stabilă la temperatura de cristalizare ;

- benzile de absorpție în infraroșu, caracteristice cuarțului, au putut fi observate chiar și după încălzirea topiturii pînă la 1900°C ;

- la microscopul electronic s-au observat în sticle de silice neomogenități structurale.

Se deduce că în industrie, unde topirea în cupatoare electrice decurge destul de repede, se obțin topituri ce se plasează în triunghiul Weyl pe dreapta B-S, probabil mai aproape de virful S. Atunci cînd la SiO_2 se adaugă oxizi alcalini, structura topiturii se modifică tinzînd cîtredre modelul Frenkel, fapt ce se reflectă în scîderea bruscă a viscozității.

Un alt exemplu, interesant îl constituie sticlele pe beză de V_2O_5 /44/. Pentoxidul de vanadiu nu poate fi obținut în stare vitrosă. Dacă însă i se adaugă cca. 10% P_2O_5 sau As_2O_3 , se obțin sticle a căror stabilitate crește odată cu creșterea adosului. Tinînd seama de proprietățile V_2O_5 și a topiturii ce se obține, rezultă că structura lichidului este de tip Frenkel și deci nu poate fi rîcîtă sub formă de sticlă. Prin adăugarea oxizilor menționați, care conțin cationi cu proprietăți mult diferite de ale vanadiului, structura topiturii se modifică în sensul unui lichid de tip Bernal sau Stewart, care se poate întă-

ri sub formă de sticlă /40/.

Acest mod de tratare a structurii topiturilor poate da rezultate interesante, numai dacă stabilirea tipului structural al lichidului este fundamentată pe date suficiente, privind structura corpului cristalin, proprietățile atomilor, ionilor și oxizilor componenți, precum și proprietățile lichidului rezultat prin topire.

III.4. Devitrificarea

Fenomenele de cristalizare descrise în capitolele precedente pot fi transpuse la sticlă fără dificultăți. Verificarea acestor ecuații s-a putut face tocmai cu sticlele respective, cu ele s-au putut recunoaște mai ales legăturile. Există însă o deosebire principală între sticlele obișnuite în comerț și sticlele simple, cu o singură componență; primele de cele mai multe ori au o compoziție foarte complicată, iar cristalele ce se separă au o altă compoziție decât topitura inițială.

Tipul de cristal care se separă dintr-o topitură cu mai multe componente este determinat de către diagrame de fază corespunzătoare așa cum este reprezentată în fig. / 15 / pentru un sistem binar A - B simplu.

O topitură cu compoziția x arată că în timpul răcirii la stingerea temperaturii lichidului T_1 , începe cristalizarea lui A. La răcirea în continuare se separă mai multe cristale A iar compoziția topiturii se îmbogățește în B.

Acest lucru se petrece până când se stinge temperatura eutectică T_e , la care cristalizează restul de topitură, lângă cristalele A apărând și cristalele B. Această desfășurare se produce însă numai atunci când se poate stabili echilibrul corespunzător temperaturii respective, între topitură și faza cristalină. Condiția pentru aceasta este o viteză suficient de mare de formare a nucleelor și de cristalizare a topiturii pentru tipul de cristal A. Dacă însă sabelle marini sînt mici, se poate întârzia cristalizarea lui A. Fără cristalizare se ajunge apoi sub T_e în domeniul de stabilitate al fezei solide A + B. Dacă viteza de formare a nucleelor și viteza de cristalizare a lui B sînt mari, la stingerea reazurei prelungite B (întrerupt în fig. / 16 /), intervine prima cristalizare a lui B. Acest proces este

./.

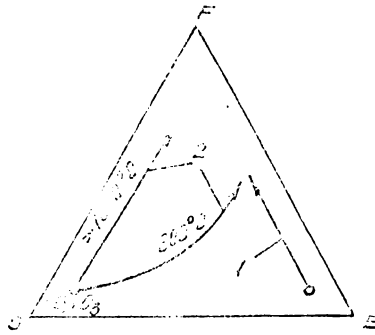


Fig. 14. Triunghiul de fier. Reprezentarea modelelor structurale și a structurilor topologice ale ferului - variația structurii otelului de carbon, fiind în compoziție într-o oțelă oțelului. Curbele 2 - variația structurii otelului din Fe_2O_3 când în compoziție într-o oțelă oțelului.

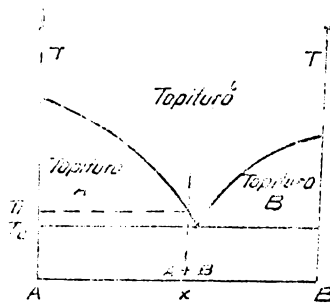


Fig. 15. Diagrama de fază a unui sistem binar simplu

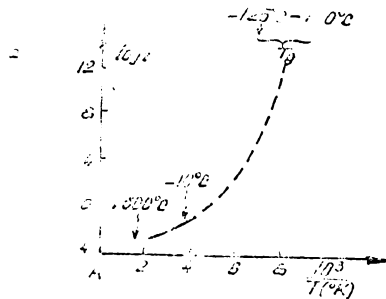


Fig. 16. Dependența de temperatură a viscozității H_2O cu extrapolare până la T_g dintr-o H_2O și dintr-o sticlă

denumit uneori subrăcire . In considerațiile termodinamice acest termen are un alt sens, așa încît trebuie să fim atenți ce înțelegem prin el la utilizare .

La sticle, cristalizarea este de fapt devitrificare și reprezintă un proces nedorit. Sticle rigide cristalizate , își pierde proprietățile specifice , iar sticlele topite amestecate cu cristale nu mai poate fi prelucrată în mod corespunzător , ducînd la oprirea mașinilor și la producerea unor obiecte cu defecte .

De aceea , în formarea sticlei trebuie împiedicată cristalizarea . La o anumită temperatură, tendința de cristalizare (devitrificarea) a sticlei, este cu atât mai mică , cu cît valorile absolute ale vitezei de nucleație și ale vitezei de creștere a cristalelor sînt mai mici , și cu cît intervalul de temperatură între maximele acestor două viteze este mai mare .

Aceasta se explică prin faptul că la o viteză de nucleație mare, în masa de sticlă , apar nuclee numeroase , dar cu dimensiuni foarte mici , în timp ce la o viteză de creștere a cristalelor mare , acestea sînt puține dar de dimensiuni mari .

S-a constatat că factorul determinant în procesul de cristalizare este viteza de creștere a cristalelor, deoarece din cauze impurităților și a efectelor suprafețelor limită, există întodeauna nuclee suficiente. Dietzel /45 / a definit, de aceea , aptitudinea la verificare drept valoarea inversă a vitezei de creștere a cristalelor .

III.5. N u c l e a ț i a :

Procesul de solidificare în stare cristalină (devitrificare) a sticlei decurge în două etape : formarea germinilor sau nucleelor de cristalizare , respectiv nucleație , urmată apoi de creșterea cristalelor în jurul nucleelor .

Nucleul este un agregat , conținînd sute de particule, în care se realizează un echilibru între particulele care se alătură agregatului și cele care îl părăsesc , astfel încît el devine suficient de stabil la fluctuații termice , și persistent în timp .

Nucleele mici au o presiune a vaporilor marită ,

prin urmare un punct de topire mai jos din care cauză, după Temmann, nucleația directă sub T_s va fi foarte mică. Deoarece căldura de nucleație la temperaturi mai joase poate fi mai ușor evacuată, nucleația crește cu coborîrea temperaturii. Cu coborîrea temperaturii se mărește însă puternic vizozitatea după cum s-a arătat mai înainte. Prin aceasta la temperaturi și mai joase nucleația scade din nou. De aceea ea atinge un maximum la o anumită temperatură.

Interesante sînt cîteve experiențe ale lui Temmann și Elbrächter /44/ în această problemă, de ex.: determinarea sse numărului centre de cristalizare ce se formează spontan. Dacă acest număr este N atunci avem: $N = z \cdot V \cdot t$, unde:

- z = numărul de centre epărute în unitatea de volum și unitatea de timp ;
- V = volum ;
- t = timpul.

De aceea pentru a scădea numărul total de nuclee N , trebuie să scadă V sau t . Dacă într-un mm^3 epere loco centre, atunci în o,ool mm^3 epere un singur centru. Cum însă centrele sînt distribuite neuniforma, unele dintre volume nu vor conține nici un centru în timp ce altele vor conține mai multe centre. Astfel, o parte se va solidifica vitros. Temmann și Elbrächter au efectuat experiențe corespunzătoare, prin topirea unei substanțe într-un capilar de sticlă și pulverizarea ei fină, apoi, prin suflere pe o pleacă de sticlă. Pentru Tl_2SiO_4 ei au obținut prin numărarea la microscopul cu lumină polarizată rezultatele din fig. 17, în care se vede clar creșterea vîscozității vitroase cu scăderea volumului.

Le substanța întrebuintată aici (Tl_2SO_4) se poate vedea în același timp că printr-o alegere adecvată a condițiilor de experimentare, îndeosebi prin călirea rapidă, se pot obține în stare vitrosă, substanțe care în mod normal nu au tendința de a forma sticlă.

După Temmann mulți alți autori s-au preocupat de probleme nucleației și în continuare de viteze de cristalizare ce trebuie discutate. În cele ce urmează se va insista mai ales asupra tratării îndeosebi cantitative a lui Turnbull

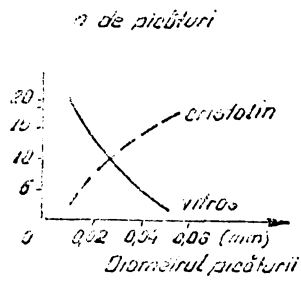


Fig.17. Cristalizarea împiedecată într-o picătură mică de Ti_2O_3 lăsată rapid după Törnqvist și Ederhoffer

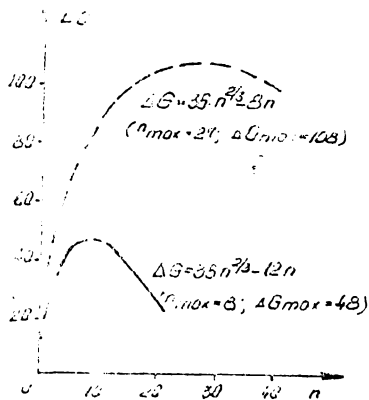


Fig.18. Exemple numerice pentru lucru de formare a nucleelor după ecuațiile (5), (7), (8).

146 / care este discutată și de către Jonckel /47/.

După legile chimiei fizice, entalpiile libere G determină reacțiile. Dacă o aglomerare cristalină posedă entalpie liberă G_k , iar topitura aferentă, entalpie liberă G_g (respectiv raportată la n molecule) atunci diferența entalpiilor libere G determină puterea de reacțiune a unei reacții .

$$G = G_k - G_g$$

care poate fi exprimată și în felul următor :

$$G = A \cdot n^{2/3} + B \cdot n \quad (8)$$

În ecuație (8) mărimea A reprezintă entalpia superficială a unei molecule cu conformație cubică iar n reprezintă numărul de molecule într-un nucleu de cristalizare. Atunci $A \cdot n^{2/3}$ este diferența entalpiilor libere, dintr-un nucleu de cristalizare constând numai din n molecule, și același număr de molecule din interiorul unui cristal mare. În afișat B dă diferența entalpiilor libere pe moleculă, între cele două faze suficient de mari ($n \rightarrow \infty$). Deoarece în echilibru, pentru toate reacțiile, diferențele entalpiilor libere devin egale cu 0, atunci la punctul de topire, T_s , vom avea și $B = 0$. Sub T_s valoarea lui B este negativă, deasupra lui T_s valoarea lui B este pozitivă.

B se poate obține din ecuația (8), dacă se ia în considerare că $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, și dacă se neglijează dependența de temperatură a diferenței de entropie ΔS , a diferenței de entalpie ΔH și a mărimei A , avem atunci :

$$\frac{d \Delta G_{n \rightarrow \infty}}{dT} = n \cdot \frac{dB}{dT} = - \Delta S_{n \rightarrow \infty}$$

și din aceasta :

$$\int_0^B dB = \int_{T_s}^T \frac{1}{n} \cdot (- \Delta S_{n \rightarrow \infty}) dT$$

prin urmare :

$$B = \frac{1}{n} \Delta S_{n \rightarrow \infty} (T_s - T) \quad (9)$$

Sub T_s , adică la o valoare negativă a lui B , funcția $G = f(n)$ parcurge după ecuația (8), cu n în creștere,

∴

un maximum ΔG_{max} , după cum arată figura nr. 18 cu două exemple numerice simple. Valoarea lui n care, după ecuația (8), aparține de ΔG_{max} , o notăm cu n_{max} . Dacă o aglomerare de molecule în structură cristalină a atins întâmplător numărul de molecule n_{max} , atunci această aglomerare crește în continuare, deoarece de ce este legată o scădere a entalpiei libere.

Aglomerările cu numere de molecule $n < n_{max}$, sunt denumite centre de cristalizare, în timp ce aglomerările cu $n > n_{max}$, sunt denumite nuclee de cristalizare. În contrast cu centrele de cristalizare nucleele de cristalizare se descompun din nou, deoarece intervine o scădere a entalpiei libere.

ΔG_{max} și n_{max} se obțin, apoi, după aceste relații:

$$\frac{\Delta G}{n} = 0 = \frac{2}{3} \cdot A \cdot n^{1/3} + B \rightarrow n_{max} = \frac{8}{27} \cdot \left(\frac{A}{-B} \right)^3 \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{max} &= \frac{4}{9} \cdot \frac{A^3}{B^2} = \frac{8}{27} \cdot \frac{A^3}{B^2} \rightarrow \Delta G_{max} = \\ &= \frac{4}{27} \cdot \frac{A^3}{B^2} \quad (11) \end{aligned}$$

G_{max} reprezintă entalpia de formare a nucleelor deoarece această entalpie trebuie să fie consumată mai întâi pentru a produce un nucleu capabil de creștere.

A este aproape independent de temperatură, în timp ce B după ce a ajuns la valoarea absolută scade cu creșterea temperaturii, iar la T_s devine egal cu 0.

Din ecuația (11) prin apropierea lui T de T_s , lucrul de formare a nucleelor devine mai mare, ceea ce concordă cu faptul că după ecuația (10) numărul de molecule dintr-un nucleu crește.

În fig. 19 curba întreruptă are valoarea B mai mică, T este, prin urmare mai aproape de T_s decât la curbe continue.

Valorile mai mari ΔG_{max} și n_{max} se recunosc clar la temperatură mai ridicată. Cu cât se ajunge mai aproape

cu temperatură de punctul de topire cu stit devine mai mare lucrul de formare al nucleelor , după ecuația (11) , pînă cînd acest lucru devine infinit în punctul de topire.

Deasupra punctului de topire nu mai operează vreun mexin în curbele ΔG_n conform ecuației (8) , adică nu se mai formează nuclee cu toate că pot să se producă aglomerări care însă nu mai sînt decît centre de cristalizare.

După ecuația lui Boltzmann probabilitatea W de a se forma un nucleu din n max. molecule este de :

$$W = \text{const}^{\circ} \cdot \exp. \left(- \frac{G_{\text{max.}}}{kT} \right)$$

Această probabilitate este proporțională cu viteze de formare a nucleelor, factorul de proporționalitate, const° , conținînd difuzia proprie a particulelor , D , care cu energie de activare a difuziei , E_D , presupusă ca fiind dependentă de temperatură , dă :

$$D = \text{const}^{\circ} \cdot \exp. \left(- \frac{E_D}{kT} \right)$$

Cu aceste se obține pentru viteza de formare a nucleelor, K_B , relația :

$$K_B = C_{KB} \cdot \exp. \left[- \frac{(E_D + \Delta G_{\text{max.}})}{kT} \right] \quad (12)$$

Din această ecuație se poate vedea, vînzînd neas de ecuațiile (11) și (9) după care

$$\Delta G_{\text{max.}} \sim \frac{1}{B} \sim \frac{1}{(T_s - T)^2} \quad .$$

cu stit la temperaturi joase cit și la apropierea lui T de T_s , expresia dintre parantezele pătrate primește o mare viteză absolută , adică în ambele cazuri K_B mîrege spre ∞ , pe cînd între aceste cazuri există un max. de K_B . Desfășurarea curbei pentru un exemplu simplu se vede din figura (19) .

Mai înainte s-a menționat că și deasupra lui T_s se pot forma centre care pot să aibă un număr oarecare , n , de molecule. Dacă se călește o astfel de topitură , aceste

aglomerări se păstrează și o parte dintre ele vor avea un număr, n , care este mai mare decât n_{max} , pentru nouă temperatură, adică acum s-au devenit nuclee. Aceste nuclee care însă se produc numai odată, vor crește acum mai departe fără să trebuiască să învingă bariera de potențial a lucrului de formare a nucleului. Acest proces este numit formare de nuclee atermice. În contrast cu aceasta este formarea de nuclee termice care a fost descrisă mai sus și care se caracterizează printr-o permanentă formare de nuclee noi, sub T_s . După ecuația (8), ΔG crește cu creșterea temperaturii și cu aceasta scade numărul de centre de cristalizare din topitură. De aceea, formarea atermică de nuclee se observă mai ales când topitura se află la numai câteva grade deasupra lui T_s . Ambele fenomene, formarea termică și atermică de nuclee, se pot urmări firește numai atunci când nu există nuclee străine, ceea ce s-a considerat o condiție în considerațiile descrise până acum. Încheierea acestui capitol o formează unele idei ale lui Weyl care și ele se bazează pe teoria ecranării lui Weyl. Punctul de plecare este că energia de activare a formării de nuclee este în strinsă legătură cu aceea a vîscozității.

Și la formarea de nuclee trebuie să aibă loc rearanjări la cere, de exemplu la SiO_2 , numărul de coordinație coboară de la 4 - 3. Prin aceasta este coborîtă considerabil ecranarea Si^{4+} , prin urmare trebuie să se splice o energie de activare mare. Dimpotrivă la TiO_2 , cu numărul de coordinare 6, treapta intermediară cu numărul de coordinare 5 este întotdeauna ecranată într-o măsură oarecare - există chiar legături cu grupe de $[TiO_4]$ - așa încît aici nu trebuie să se splice o energie așa de mare de activare a formării nucleelor, adică trebuie să se ia în considerare în calcul o cristalizare ușoară. Adeseori un ados de TiO_2 la sticlele de tipul piroceramului servește ca formator de nuclee. Într-un mod cu totul original toate legăturile formează ușor nuclee care arată o polarizabilitate ridicată. Strîns legată de aceasta este o energie superficială redusă. Dacă se compară acest enunț cu ecuațiile pentru viteze de formare a nucleelor KB,

./.

atunci o energie superficială redusă înseamnă o valoare a mică, după ecuația (1), prin urmare și entalpia de formare a nucleelor, ΔG_{max} , redusă ceea ce la rândul lui duce, după ecuația (2), la o valoare KB ridicată, ceea ce este în concordanță cu considerațiile de mai sus. Cu aceasta se explică de ce oxizii cu cationi mai ușori polarizabili, ca de exemplu TiO_2 cum am menționat, dar și SnO_2 , GeO_2 și ZrO_2 din topitură cristalizează mult mai repede decât siliciții. Inșă și anionii S^{2-} sau Se^{2-} mai ușor polarizabili pot să promoveze formarea de nucleee.

Posibilitatea de a forma sticlă din sulfuri, de exemplu de As_2S_3 , este condiționată de către temperatură liquidus joasă a acestora. Formarea de nucleee și cristalizarea extraordinară de redusă la sticla de B_2O_3 în condiții normale nu poate fi adusă în stare de cristalizare - nu poate fi explicată numai prin aceste puncte de vedere. Marile deosebiri de densitate între B_2O_3 cristalin (2,56) și B_2O_3 vitros (1,86) precum și entropia de topire ridicată a B_2O_3 de 7,3 cal., fec probabil existența unor mari deosebiri structurale între cristal și sticlă, care determină energia de activare a formării nucleelor.

Cristalizarea cere mai apoi transformarea tuturor unităților structurale, în timp ce această transformare nu este necesară pentru curgerea viscoasă.

Din diagramele de fază se poate anticipa care combinații cristalizează mai întâi. Ele însă nu prezic nimic decât vor produce cristale multe și mici sau cristale puține și mari, ceea ce în primul caz este condiționat de o viteză de formare a nucleelor mare, iar în ultimul caz de către una mică. Se știe astfel că la sticla SiO_2 apare în cristale mari, ceea ce se face în practică uneori vizibil sub formă de "pietricel". SiO_2 are prin urmare o viteză de formare a nucleelor redusă a cărei cauză în topirea SiO_2 menționată mai sus se află în "perfecțiunea" cristalului, ceea ce condiționează o mare energie de activare la formarea de nucleee.

TiO_2 se comportă opus deoarece aici formarea de nucleee este favorizată prin formarea de cristale "perfecte". Motivul pentru formarea de cristale mici poate însă să stea și într-o viteză de cristalizare mică, de exemplu la separarea NaF sau CaF_2 , în câteva sticle opace.

Nucleeele extrag din mediul înconjurător ioni F^-

existenți acolo ,prin aceste mărindu-se viscozitatea sticlei în jurul nucleului și scăzând astfel viteza de cristalizare.

În condiții identice procesele de formare a nucleelor nucleelor se desfășoară mai rapid la temperaturi mai ridicate , deoarece atunci există la dispoziție o energie mai mare pentru a învinge pragul de energie și formării de nucleu.

Formarea de nucleu poate fi micșorată printr-o răcire rapidă după cum arată experiențele lui Remann cu Al_2SO_4 . În practică această metodă se aplică la fabricarea fibrelor de sticlă din topituri de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Mai există și posibilitatea de a micșora formarea de nucleu prin compoziția topiturii și de a preveni ,prin aceste formarea sticlei. Pentru acestea există trei căi scăderea temperaturii liquidus , mărirea numărului de componenți și topiturii, coborârea concentrației defectelor în faza cristalină care se separă inițial.

Pentru ultima cale există câteva exemple interesante. PbO nu formează sticlă deoarece el se comportă ca un cristal perfect. Dacă însă se adaugă SiO_2 (începând de la aproximativ 10 % greutate), se micșorează numărul de locuri defecte și intervine formarea de sticlă. De aceea și la răcirea unei topituri de Pb_2SiO_4 se produce la răcire ^{sticlă} , nu însă la răcirea unei topituri de Pb_2GeO_4 după cum se arătat Merker și Kondratschek / 48 /.

Ionul de Ge^{4+} are o tendință de ecranare reusă, și nu poate micșora suficient numărul de locuri defecte. Dacă însă se topește Pb_2GeO_4 într-un creuzet de porțelan se formează sticlă , la răcire , deoarece cantitățile mici de Al_2O_3 și SiO_2 , dizolvate sînt suficiente pentru a împiedica formarea unui cristal perfect.

Absolut analog sînt rapoartele la PbF_2 sau la TeO_2 care topite în creuzet de platină nu dau sticle înă sau la topirea în creuzet de porțelan.

Sticlele de telurit au fost studiate înosebi de către Sternoruh / 49 /.

Unui asemenea activ i se poate atribui formarea de sticlă

observată de către Rawson din V_2O_5 , prin adăugarea de P_2O_5 . În toate aceste exemple cel de al doilea oxid adăugat a fost o substanță formatoare de sticlă. Aceasta nu este însă o condiție preliminară pentru împiedicarea locurilor defecte. În acest fel provoacă și adăugarea Ta_2O_5 la TiO_2 , topirea TiO_2 ca un cristal perfect și formarea de sticlă la răcire. În aceste sticle cei doi cationi Ti^{4+} și Ta^{5+} au numărul de coordonare 6. După aceste explicații se deschid căi pentru a ajunge la sticle cu compoziții de un tip complet nou.

III.6. Viteza de cristalizare.

În general într-o topitură există nuclee suficiente așa încât cristalizarea este determinată de către viteza de cristalizare. Deoarece pe lângă formarea teraică de nuclee, acționază și defectele de rețea de nuclee de cristalizare, se observă frecvent o cristalizare la suprafețele limită.

Cu privire la viteza de cristalizare, Temmeh face considerații asemănătoare cu celele asupra formării de nuclee, după care la temperaturi ridicate viteza de cristalizare este împiedicată de către eliminarea căldurii de cristalizare, iar la temperaturi joase de către viscozitatea mare, așa încât și aici apare un maximum la o anumită temperatură.

Din cauze deosebirii proceselor, însă acest maximum va fi la o altă temperatură decât aceea a formării de nuclee.

Deosebirea fundamentală dintre viteza de formare a nucleelor și viteza de cristalizare constă în aceea că la formarea de nuclee, trebuie să se formeze aglomerări pe cînd la cristalizare se depun particule individuale. Creșterea cantitativă a vitezei de cristalizare poate să se adauge în continuare la deducțiile din capitoul precedent, însă trebuie să fie modificate.

Probabilitatea N_1 ca o moleculă de topitură care se găsește la suprafața cristalului să treacă în stare cristalină este condiționată de către diferența entalpiilor libere, B , dintre cele două faze:

$$W_1 = \text{const}' \cdot \exp\left(-\frac{B}{kT}\right)$$

Pentru procesul invers avem în mod analog :

$$W_2 = \text{const}'' \cdot \exp\left(+\frac{B}{kT}\right)$$

Numărul de molecule care cresc în realitate pe secundă este proporțional cu diferența celor două probabilități.

$$n = \text{const}''' \left[\exp\left(-\frac{B}{kT}\right) - \exp\left(+\frac{B}{kT}\right) \right]$$

la care în factorul de proporționalitate este iarăși cuprinsă constanta de difuzie . Dacă se înmulțește n cu intervalul de grila corespunzător se obține viteza de cristalizare K_G .

$$K_G = C_{KG} \cdot \exp\left[-\frac{E_D}{kT}\right] \cdot \left[\exp\left(-\frac{B}{kT}\right) - \exp\left(+\frac{B}{kT}\right) \right] \quad (13)$$

Ecuația (13) poate fi discutată în mod asemănător cu ecuația (12) pentru formarea nucleelor .

La temperaturi joase avem $|B| \gg kT$, deoarece valoarea lui B este negativă se poate neglija cel de al doilea termen din paranteză . Atunci pentru viteze de cristalizare devine determinată difuzia , care la temperaturi joase este atât de redusă încît viteza de cristalizare devine foarte mică . Dacă se apropie T de T_s atunci avem $|B| < kT$ și se poate pune în ecuație următoarea dezvoltare în serie :

$$\exp\left(-\frac{B}{kT}\right) = 1 - \frac{B}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{B}{kT}\right)^2 - \dots$$

$$\exp\left(+\frac{B}{kT}\right) = 1 + \frac{B}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{B}{kT}\right)^2 + \dots$$

Diferența celor două dezvoltări însumează , dacă se neglijează ceilelți termeni , $\frac{2B}{kT}$ așa încît în apropierea punctului de topire avem :

∴

$$KG = C_{KG} \cdot \exp \left(- \frac{E_D}{RT} \right) \cdot \left(- \frac{2B}{RT} \right) \quad (14)$$

Prin urmare în apropierea punctului de topire, KG este proporțional cu B și cu aceeași, după ecuația (8), proporțional cu (Ts - T).

La Ts însuși B devine egal cu 0 și cu aceeași și KG = 0.

Deasupra lui Ts valoarea lui B este pozitivă iar ecuația (14) descrie apoi dezagregarea cristalului. Asupra acestei probleme, până în prezent nu există măsurări în sistemele formatoare de sticlă. Se pot face însă trimiteri la studiile lui Corais, Mackenzie și Larbault /50/ care au putut să deducă printr-o ecuație dezagregarea P₂O₅ cristalin în topitură proprie, ecuație ce arată aceeași dependență de temperatură ca și ecuația (14).

Încă înainte de Larbault mai mulți autori au încercat să prindă empiric forma curbei KG. Astfel de exemplu Preston /51/ a plecat de la constatarea experimentală că viteze de cristalizare la temperaturi joase este invers proporțională cu viscozitatea, iar la temperaturi ridicate direct proporțională cu diferența de temperatură până la temperatura de topire, respectiv temperatură liquidus. De aceea el a propus următoarea ecuație :

$$KG = C \cdot (Ts - T) \cdot \exp \left(- \frac{1}{T} \right) \quad /51/$$

În ecuația /51/ și C sînt constante care depind de compoziția sticlei. Această ecuație corespunde, până la factorul lipsă 1/T, ecuației /14/ dacă se ține seama că în ecuația /14/ B este proporțional cu (Ts - T). Coenen /52/ implică pentru explicarea măsurărilor sale asupra cristalizării silicaciului de sodiu, alte ecuații care se bazează pe descrierea lui Volmer și Frenkel și demonstrează dependența esențială de temperatură ca și ecuațiile KB și KG de mai sus (12) și (13).

Între temperaturile joase și Ts există un maxim de viteză de cristalizare, după cum se poate vedea în fig. /19/.

Ambele curbe din această figură corespund în formă lor cu constatările experimentale ale multor autori. Ele au fost însă calculate cu valori arbitrare pentru parametrii individuali după ecuațiile (12) și (13). Un calcul mai precis al acestor curbe în prezent însă nu este posibil deoarece cunoștințele despre entalpiile libere A și B sînt prea reduse.

Formarea nucleelor este un proces tridimensional în timp ce viteze de cristalizare este unul bidimensional. Din acest motiv în general maximul lui KG este la o temperatură mai ridicată decît maximul lui KB după cum arată în figură 19.

Mărima vitezei de cristalizare maximă a etichetelor din sistemul, important din punct de vedere tehnic, $Na_2O \cdot CeO \cdot SiO_2$ este arătată în fig. 20 după măsurările lui Dietzel /53/. Din aceasta se vede puternica dependență de compoziția chimică.

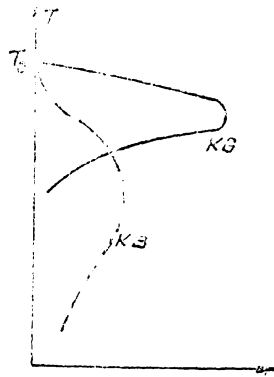


Fig. 19. Exemple pentru studiu de formare a nucleelor KE după exagita (a) și metoda de cristalizare KB după ecuația (13)

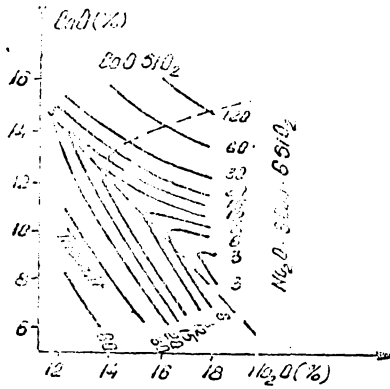


Fig 20. Linii cu viteze de cristalizare maxime egale ($\mu\text{m}/\text{min}$) în sistemul $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ după Országh cu limitele de timp ale diagramii de fază incluse.

- Partea experimentală -

Din materialul cuprins în capitolele precedente , rezultă că , o sticlă ce conține oxizi super-refractari sau chiar sticle silicocalco sodice cristalizează la răcire , proces care este influențat de mai mulți factori.

Influența acestor factori depinde atât de condițiile de elaborare (topire) a sticlei (spre exemplu compoziția chimică,mediul din cuptor),cât și de acțiuni fizice ulterioare (răcirea și rigidizarea).

În vederea completării datelor din literatură,privind cristalizarea în sticle a unor oxizi refractari ca Cr, Bi, Zr și influența factorilor amintiți , în lucrarea de față am studiat tendințe de cristalizare a Cr în funcție de compoziția sticlei,cristalizarea heterogenă cu coloranții coloidali , precum și variația coeficientului de dilatare termică în funcție de cristalizare.

Alegerea acestor elemente a avut în vedere obținerea unor sticle intens colorate și suprapuse cu sticle cristalizată și sticle tehnice cristalizate, reproducibile.

Literatură conține date mai puține privind cristalizarea în funcție de compoziția chimică a sticlei,cristalizarea heterogenă în prezența coloranților coloidali,precum și variația coeficientului de dilatare în funcție de gradul de cristalizare.

În lucrare,au fost studiate diagramele de elaborare a sticlei cu cristalizare primară (având în vedere că viteza maximă de cristalizare este peste temperatura de deformare).

Lucrarea este elucuită pe baza unor lucrări conștate și pe baza unor lucrări publicate .Aceste lucrări se ocupă cu sticle rubin pe bază de cupru /54/,/55/,sticlă colorată cu crom /56 /,asupra obținerii rubinului de cupru /57/,procedeu de colorare sticlei la prelucrare /58/ și cristalizarea oxizilor superrefractari din sticlă /59/. Rezultatele experimentale se aplică la obținerea sticlelor intens colorate în verde și roșu și pentru obținerea sticlei aventurin de diferite nuanțe și culori.

Lucrarea a permis elaborarea unor procedee proprii de obținere a sticlei aventurin de crom /60/ , sticlă multicoloră și indicatoare piroscopice pe bază de Ti și Cr /61/ sticlă mărșit pe bază de cupru /62/ și solubilizarea oxizilor superrefractari în sticlă /59/.

Lucrarea mai conține rezultatele încercărilor efectuate la rezolvarea unor contracte de cercetări , pentru lucrarea conductelor de oțel cu sticlă cristalizată dură, rezistență la șlefuire și la coroziuni cu acizi.

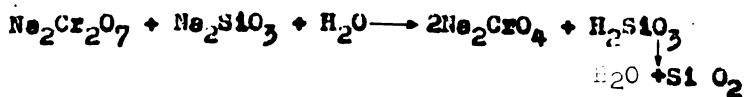
Sticla folosită a fost sintetizată din materiile prime folosite în industria sticlei ce : nisip Iudesti , sodă calcinată , calcer Vescau și borex avind compoziția chimică dată în tabelul nr. 2 :

Tabelul nr. 2 : Compoziția chimică a materiilor prime :

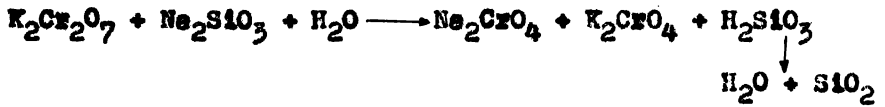
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	P.C.
Nisip Iudesti	96,90	0,08	0,018	0,17	0,04			0,21
Sodă calcinată						58,2		41,8
Borex						16,18	36,46	47,36

Pentru introducerea oxizilor coloranți se folosesc Cr₂O₃ , Na₂Cr₂O₇ sau K₂Cr₂O₇ care colorează în verde sau verde galbui iar pentru modificarea nuanței se mai adaugă oxizi de cupru. În vederea solubilizării cromului în cantități mari în sticlă (peste 1 %) se folosește un preamestec de sticlă topită împreună cu coloranții sub formă de frită sau dizolvarea compusilor cromului în apă și amestecarea nisipului cu această soluție.

Procedeele descrise mai sus le-am înlocuit , avind în vedere o solubilizare mai bună a cromului , cu un alt procedeu care folosește drept colorant un gel obținut prin reacția dintre Na₂Cr₂O₇ sau K₂Cr₂O₇ și Na₂SiO₃ după urmatoarele reacții :



./.



Gelul estfel obținut care conține Na_2CrO_4 și K_2CrO_4 învelit într-o peliculă de acid silicic după uscare se prezintă sub formă de pulbere galbenă care se încorporează bine în sticlă evitând reducerea oxidului de crom și formarea punctelor negre în topitură.

În mod obișnuit pentru colorarea în roșu a sticlei se folosește Cu , Au și Se . În toate cazurile încorporarea colorantului în sticlă se face fie prin intermediul unor oxizi, fie a unor săruri obținute ca produse de sinteză.

Sticle care conține ioni și metalelor tranziționale poate apărea, după topire, în culori diferite în funcție de starea în care se găsește ionul în sticlă (valență, coordinație, grad de polarizare etc.) sau poate fi în coloră. Starea ionilor metalelor tranziționale, corespunzând unei anumite culori a sticlei, nu depinde de forma sub care este introdus în sticlă, ci de compoziția sticlei de beză și de condițiile de elaborare până în momentul prelucrării. Totuși, pentru a putea obține sticle în culori pure și nu suprapuneri de nuanțe (corespunzând unor trepte diferite de oxidare, sau unor stări diferite de coordonare ale aceleiași ion), trebuie stabilită starea inițială a colorantului (treptă de oxidare, etc.) care este mai avantajoasă, sau mai stabilă și de la care se poate ajunge la culori pure. Spre exemplu, din compunerea potențialului de electrod a Cu^0 , Cu^+ și Cu^{2+} ,

$$\text{Cu}^0 / \text{Cu}^+ = +0,53$$

$$\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+} = +0,16$$

rezultă că ionul cupros la temperatură ridicată din cuplor și în absența unor reducători este stabil și se va oxida ușor la Cu^{2+} , fapt confirmat în practică de colorarea topiturii în albastru, respectiv verde, în locul culorii roșii a oxidului inițial. Introducerea unor reducători în compoziția sticlei determină reducerea parțială sau totală a Cu^{2+} la Cu^+ sau Cu elementar. Astfel, practic, în prezența reducătorilor în topitură cuprul se va găsi concomitent sub formă de Cu^{2+} , Cu^+ , Cu^0 , unde colorează sticle în albastru sau verde, Cu^0

incolor sau brun și Cu^+ incolor sau roșu . Din suprapunerea celor trei culori rezultă o culoare "rubin" cu nuanță ce-
re depinde de forme de oxidare a cuprului cantitativ pre-
dominantă. Nuanța rubinului mai depinde și de impuritățile
conținute în sticle de beză, dintre care cea mai impor-
tantă este ionul de fier. Intrucît sub acțiunea reducătorii-
lor Fe (III)- existent în sticlă mai ales sub formă de
 Fe_2O_3 , albaștrii se reduce la Fe (II) care sub formă de
 FeO , verde-albaștrii are o intensitate a culorii de 9 ori
mai ridicată , în cazul unor materii prime bogate în fier,
produsul va avea o nuanță albastră - violet necorespunzătoare.

Din cele prezentate anterior se înțelege că situa-
țiile extreme , rezultate prin oxidare respectiv reducerea
cuprului , dau culori necorespunzătoare sticlei. Deci obți-
nerea nuanței rubin necesită menținerea unui echilibru
între toate cele trei forme de oxidare ale cuprului cu pre-
dominarea cuprului monovalent.

Potențialul de +0,53 necesar transformării cuprului în
cupru monovalent, față de + 0,16 necesar trecerii Cu^+ la
 Cu^{2+} și +0,35 necesar trecerii Cu^0 la Cu^{2+} , arată că cea
mai instabilă formă de oxidare a cuprului este cea monova-
lentă. Această situație explică dificultățile întâmpinate
în tehnologia de fabricare a rubinului de cupru prin metodele
obșnuite (oxizi de cupru în prezență de reducători) .

Prin încorporarea cuprului în sticlă, sub formă de aliaj
cuprinzând 40 % Sn și Cu 60 % (care prin strunjire se tran-
sformă în pref fin) situația devine fundamental schimbată
fiind necesară în acest caz asigurarea unui mediu oxidant
pentru stabilirea echilibrului între Cu^0 și Cu^+ care colorează
sticle în roșu .

Introducerea în compoziția aliajului de cupru și a staniului
duce la înlocuirea echilibrului între stările de oxidare
ale cuprului , cu un alt sistem redox, datorită participă-
rii la echilibru și a formelor de oxidare ale staniului.

Din valorile potențialelor pentru sistemele redox parti-
ele ale acestuia din urmă ($\text{Sn}/\text{Sn}^{2+} = -0,136$; $\text{Sn}/\text{Sn}^{4+} = -0,05$
și $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+} = -0,15$) rezultă că în cazul unui mediu oxidant
procesele inițiale vor fi cele de oxidare a celor două
metale cu formarea ionilor bivalenți . Sistemul $\text{Sn}^{2+} / \text{Cu}^{2+}$
evoluează, conform valorilor amintite ale potențialelor ,
spre formarea ionilor cupru și stanic , adică Sn^{2+} este

reducător al Cu^{2+} . Pentru ca introducerea celor două metale să asigure stabilirea echilibrului redox discutat, este necesar ca amestecul metalelor și difuzia lor reciprocă să se desfășoare cu o viteză mai mare decât aceea a oxidării de către mediu a Sn^{2+} la Sn^{4+} .

Diferențele mari între punctele de topire ale celor două metale ($T_{\text{Cu}} = 1083^{\circ} \text{C}$, $T_{\text{Sn}} = 231,9^{\circ} \text{C}$) arată clar că în măsură în care acestia se introduc sub formă unui amestec mecanic, topirea mult mai rapidă a staniului va determina oxidarea sa cantitativă la Sn^{4+} , fără a mai participa la reacții redox cu cuprul. Situația se prezintă esențial diferent pentru două metalele se introduc sub formă unor aliaje cu o structură heterogenă (în sistemul Sn-Cu aliajele sînt heterogene pînă la aproximativ 27 % Sn). Deși dizolvarea are loc simultan (temperatură în cuptor fiind peste 1400°C) difuzia reciprocă fiind lentă, staniul este oxidat la Sn^{4+} fără participarea cuprului. Doar acele aliaje care au o structură omogenă (cum sînt cele cu conținut de staniu de peste 27 %) îndeplinesc condițiile enunțate anterior. Datorită topirii incongruente faptele experimentale arată că în aceste condiții este necesară o protecție a staniului împotriva depunerii, pînă în momentul dizolvării în sticlă.

Preîncălzirea depunerii staniului în primele faze ale topirii se realizează prin învelirea lui cu o soluție de silicat de sodiu. Această la cca. 360°C , în urma pierderii apei, suferă o expansiune și mărindu-și astfel volumul menține particulele de aliaj în topitură, evitînd în același timp depunerea acestuia pe vasele cuptorului datorită greutateii lui specifice mult superioare topiturii.

Topirea amestecurilor s-a făcut în creuzete de corindon, în cuptor cu funcționare discontinuă, cu gaz și aer însoțit. Amestecurile sînt calculate pentru a obține 1-1,5 kg. sticlă și în zăvel șarje de 10-15 kg.

Amestecurile s-au considerat topite și omogenizate atunci cînd probele (firele de sticlă) scoase pentru examinare, nu mai prezentau bule și resturi netopite. În scopul verificării reproductibilității probelor, anumite compoziții s-au repetat de 5 ori în condi-

tăți de 10 kg , din care s-au prelucrat probe de diferite mărimi.

Temperaturile de topire , de cristalizare și prelucrare au fost conduse după diagrame nr. 21 , având 3 zone termice importante realizate direct în cuptorul de topire. Temperatura de topire este de 1450°C , la care se ajunge în trepte succesive , în funcție de încălzirea amestecului de materii prime. Prima încălzire de amestec se realizează la circa 1400°C . După încălzirea amestecului de materii prime , cuptorul se răcește cu circa 20°C , apoi se ridică temperatura pînă la 1440°C timp de două ore , după care se încercă din nou cuptorul ridicînd temperatura pînă la 1450°C .

La temperatura de 1450°C , care este și temperatura maximă de topire , se menține topitura circa trei ore. La această temperatură , în timp , se formează sticle și se elimină complet bulele din masa topiturii , fiind dizolvați complet și componenții greu fuzibili. Omogenizarea sticlei nu este necesară pentru produsele cristalizate.

Temperatura de cristalizare este cuprinsă între $1000 - 1000^{\circ}\text{C}$, care se realizează prin răcirea topiturii și uniformizarea topiturii în masa topiturii de sticlă. Menținerea la această temperatură este în funcție de mărimea cristalelor pe care dorim să le obținem.

Temperatura de prelucrare este cuprinsă între $1150-1250^{\circ}\text{C}$ și se obține prin încălzirea topiturii în timp de circa două ore. Prelucrarea se poate face atât prin metode manuale , la țevă , cit și la presă manuală sau semiautomată , produsele obținute fiind trecute printr-un cuptor de recocercere normal cu o diagramă de recocercere adecvată pentru sticle de bază și pentru grosimea pereților produselor.

Caracterul vitros al probelor obținute în primele faze (topire, omogenizare) respectiv absența unei structuri cristaline s-a verificat prin observarea la un microscop optic de tip MC 1 M. Cristalizarea topiturii în fazele de răcire, cristalizarea și reîncalzirea pentru prelucrare, s-a făcut la același microscop. Comportarea sticlei la cristalizare și încălzirea sticlei cristalizate pînă la temperatura de prelucrare, s-a fost verificată cu un microscop termic de tip Leitz.

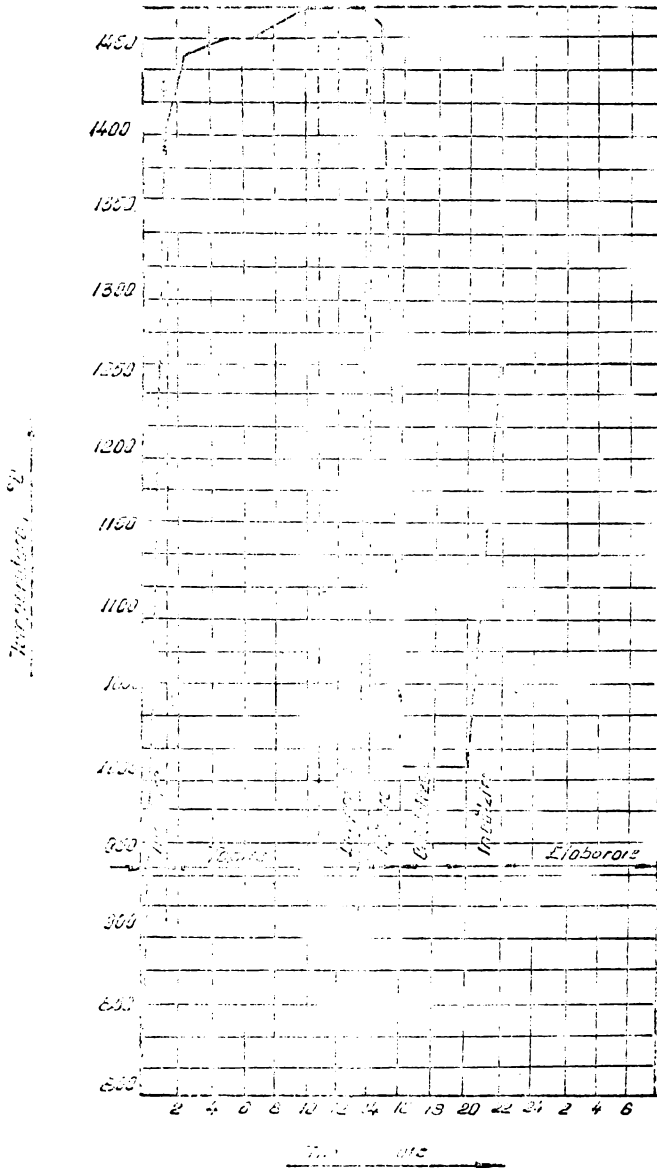


Fig. 21. Urmare a tratamentului termic de cristalizare la otelul cunoscut ca oțel cu 1000 și P.S.D.

Mărimile cristalelor, precum și procentele de cristale de diferite mărimi a fost determinată cu ajutorul ultrasonetelor cu un erarot I N C O tip 41 - 4 E la care s-a adăugat un interferometru cu apă distilată tip 90 23 m.

**CAP. IV. - INFLUENȚA COMPOZITIEI CHIMICE
ASUPRA CRISTALIZĂRII STICLII**

Dezvoltarea intensă a economiei naționale cere industriei sticlei să elaboreze noi calități de sticlă cu proprietăți fizico-chimice noi și deseori foarte complexe : optice, electrice, mecanice etc.

La realizarea unor noi procedee avansate de topire și prelucrare a sticlei uneori apar dificultăți importante, determinate de cristalizarea sticlei.

Pentru a se evita aceste dificultăți și a se însuși fabricarea sticlei cerute la scară industrială sau după un proces tehnologic nou, este necesar studiul aprofundat al fenomenului de cristalizare a sticlei, cercetarea fazelor cristaline formate, studiul vitezei lor de formare etc.

Aceste probleme sînt deosebit de importante la fabricarea multor sortimente de sticlă opacă, sticlă pentru articole electrice cu vacuum, industrie chimică și alte ramuri ale industriei.

La fabricarea unor calități de sticlă uneori se pune și problema inversă și anume, provocarea în sticlă a fenomenului de cristalizare într-o măsură mai mare sau mai mică, condiția obținerea unei sticle devitrificate, sau cristalizate, cu anumite forme și cristaline. Cunoașterea procesului de conducere a cristalizării sticlei este o artă deosebit de dificilă în tehnica sticlei.

Problema cristalizării sticlei este tratată în multe lucrări. Primele lucrări despre cristalizare apar, la autori care s-au ocupat cu topirea bazaltului /63/64/65/. Apoi primele produse cristalizate din topiturile bazaltice în Franța /66/67/ și în Polonia /68/69/70/. Apoi lucrări în legătură cu obținerea vitroceramului cu diverși mineralizatori /71/72/73/. Apoi lucrările lui Stoekey referitoare la sticle fotosensibile cristalizată sub formă de vitroceram pe bază de Li, Mg, Al cu mineralizatori de (Ag, Au, Cu, Ti) /74/75/. Lungu S. și Popescu H. au obținut vitroceram pe bază de $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - Na_2O$ /76/77/.

./.

Minz si Wihsmann au obtinut sticlă cristalizată cu adăos de Cx_2O_3 .

Prezența obținerii sticlei cristalizate opoartă în crearea într-un volum de sticlă a nenumărați centri de cristalizare heterogenă, din care se produce creșterea cristolelor fazei de boză. Microstructura unui asemenea material este fin cristalizată (cristele pînă la un micron) orientată dezordonat și eliberată de pori și incluziuni.

La obținerea sticlei cristalizate se iau în seamă următorii factori: compoziția sticlei inițiale, adăosurile catalitice și regimul de tratare termică a sticlei la cristalizare.

Oricare sticlă poate fi supusă cristalizării folosind adăosurile respective și regimul corespunzător de tratare termică. Totuși în sticle cristalizată rolul hotărîtor trebuie să-l aibă nu stit compoziția chimică ci cea fizică a materialului. Compoziția fizică și structura cristolină determină proprietățile de boză ale sticlei cristalizate - rezistența, densitatea, coeficientul de dilatare, proprietățile electrice ș.a.

Compoziția chimică a sticlei determină compoziția posibilă a fazelor cristaline într-o sticlă cristalizată. În legătură cu aceasta o însemnătate primordială o capătă necesitatea alegerii compoziției sticlei brute.

Pentru a urzării cristalizarea sticlei cu modificarea densității, a fost înlocuit din sistemul ternar SiO_2-Na_2O-CaO (folosit în prezent pentru sticle albe) CaO cu alți modificatori de rețea și anume: BeO respectiv PbO , care au densități mai mari conform tabelului nr. 3:

Tabelul 3. Densitățile BeO , PbO , CaO :

Nr. crt.	Oxidul	Masa moleculară	Densitatea g/cm^3
1.	CaO	56,08	3,3
2.	BeO	153,36	7,0
3.	PbO	223,21	9,6

Inlocuirea CaO s-a făcut treptat în două etape , în ultima etapă fiind înlocuit complet CaO cu BaO și PbO , respectând procentele de greutate , conform tabelului nr. 4 .

Tabelul 4 : Compoziția sticlelor experimentate .

Denumirea sticlei	- Compoziția în oxizi % -						
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	BaO	PbO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
R ₁	75	14	7	-	-	1	3
B ₂₁	75	14	3,5	3,5	-	1	3
R ₂₂	75	14	-	7	-	1	3
R ₃₁	75	14	3,5	-	3,5	1	3
R ₃₂	75	14	-	-	7	1	3

Oxidul de boriu se folosește mai ales în sticlele optice și termorezistente , și se introduce în sticlă sub formă de carbonat și azotat. Introdus în cantitate mică , până la 2 % , el se comportă ca fondent și față de Na₂O și CaO , iar introdus în sticlă mărește intervalul de solidificare , determinând astfel și mărirea intervalului de cristalizare.

Sticlele silico calco sodice care conțin BaO sînt stabile. Se pot menționa de asemenea și sisteme ternare cu conținut de BaO care prezintă separări de microfaze cum ar fi sistemele BaO-B₂O₃-SiO₂ , BaO-CaO-SiO₂ /78/ și Li₂O - BaO - SiO₂ /79/.

Pentru introducerea oxidului de plumb în sticlă ca materie primă se folosește mină de plumb (Pb₃O₄) care la încălzire trece în PbO și O₂ . PbO se reduce ușor la Pb care imprimă sticlei o nuanță cenușie ce poate ajunge până la negru lucios . Pentru evitarea acestei reduceri se folosește adesea azotat de plumb , se evită introducerea reducătorilor în compoziție și se limitează temperatura de sfinare. În topitură PbO are caracter fondent și mărește intervalul de rigidizare și de cristalizare mai puternic decît BaO.

Introducerea în sticle silico calco sodice a unor

oxizi care maresc gradul de polimerizare , complicând structura , determina reducerea tendinței la devitrifiere.

Pentru sticle cu PbO din sistemul $K_2O-PbO-SiO_2$, compozițiile cu cea mai redusă tendință la devitrifiere se află pe dreapta determinată de regula lui Zschimmers:

$$3 K_2O = (76 - 3 PbO) 0,27$$

În lucrarea de față sticle de bază S-A ales în ase fel ca în procesul de topire și fasonare precum și la tratament termic să nu așară separări de fază sau devitrifiere care ar deprecia calitatea eventurinelui.

Coloranții adăugați trebuie să cristalizeze într-o sticlă transparentă clară pentru a avea efectul dorit.

Cr_2O_3 s-a adăugat materiilor prime sub formă de gel 180 / recalcultat pentru o concentrație de 3 % Cr_2O_3 .

În rețetele folosite de noi , care de fapt sînt rețetele sticlelor albe silico-calco-sodice , prin înlocuirea CaO cu BaO , respectiv PbO , se constată o trecere de la o culoare verde alăstrui , la o culoare verde galbui , în oabele cazuri și mai accentuat la sticlele în care a fost înlocuit CaO cu PbO . Schimbarea culorii spre verde galbui se observă odată cu mărirea procentului de alcalii și alcalino-pământoase din sticlă , care este o problemă foarte importantă pentru obținerea unor sticle de tip eventurin de nuanță dorită.

IV.1. Cristalizarea Cr_2O_3 din sticlă.

Se cunosc sticle colorate în care o parte din oxizii coloranți așăți în compoziția lor cristalizează , dînd un aspect strălucitor produsului , denumit - în mod obișnuit - eventurin.

Sticle de bază este tot o sticlă silico-calco-sodică la care se adăugă oxizii coloranți refractori în proporție de 3 - 5 % . Aceștia se incorporează în sticle în primele feze ale procesului de topire , pentru ce apoi în urma unui tratament termic o parte dintre ei să se separe sub formă de cristale.

Procedeeul tehnologic este asemănător cu procesul tehnologic de elaborare a produselor de menaj , lor după fasonare , produsele se supun unui tratament termic de cristalizare.

./.

Obținerea aventurinului este un proces dificil, fiind necesară respectarea tuturor parametrilor tehnologici care favorizează separarea și creșterea cristalelor.

Procedeeul de obținere a sticlei aventurin constă în topirea unui amestec de materii prime uzuale și oxidii coloranți pe baza de cron. Se menține șarja în intervalul de temperaturi de $1300 - 1450^{\circ}\text{C}$, timp de cca. 13 ore. Șarja de sticlă se răcește în interval de o oră, de la 1450°C , temperatura maximă, la $800 - 1000^{\circ}\text{C}$. Temperatura de $800 - 1000^{\circ}\text{C}$ se menține palier timp de 3 ore, conform diagramei din fig. (21) pentru realizarea cristalizării oxidilor coloranți, după care topitura este încălzită rapid în intervalul de o oră la 1300°C și prelucrată în continuare în mod uzual.

Pentru determinarea capacității de cristalizare s-a folosit metoda statică care constă în :

-topirea și afînarea unor compoziții conform tabelului nr. 4 .

Se scoate probe din topitură și se răcește foarte repede. În probă se fixează acea stare, care a existat la temperatura de reluare.

- Scoaterea probelor din topitură s-a realizat la temperatura maximă, după omogenizarea sticlei.

- Răcind sticla conform diagramei nr. 10 de la 1450°C la 900°C s-au scos probe de sticlă din 20°C în 20°C . Scăderea temperaturii s-a făcut până când numărul cristalelor aparute în probe, a rămas constant. Această temperatură s-a considerat o temperatură optimă de cristalizare, care în cazul sticlei noastre a fost de cca. 1000°C .

La această temperatură s-au scos probe de sticlă din 20 în 20 minute și s-a urmărit creșterea cristalelor în timp, până la stabilirea echilibrului când dimensiunile cristalelor rămân constante.

Topitura sticlei cristalizată, având o viscozitate prea mare pentru prelucrare, se încălzește până la 1250°C , temperatura de elaborare. Și din această topitură s-au scos probe de sticlă din 20°C în 20°C , urmărind dizolvarea, respectiv micșorarea cristalelor.

La temperatura de 1250°C s-au scos din nou probe, constatându-se existența unor cristale de dimensiuni

mai mici decât cele existente la temperatură optimă de cristalizare.

Din probele scoase s-au slefuit secțiuni subțiri , care au fost analizate la microscopul optic M.C.f.M. La microscop s-a reușit să se observe caracterul cristalizării și creșterea cristalelor în sticlele ternare R_1 , R_{22} , R_{32} - rezultatele fiind trecute în diagramele nr. 22a,b,c.

După cum se vede din diagrame în porțiunea de răcire din fig. 22 cristalizarea celor 3 tipuri de sticle , deși au același conținut de Cr_2O_3 , este diferențiată în funcție de viscozitatea sticlei.

Începutul cristalizării sticlei R_1 este de $1300^{\circ}C$, iar numărul cristalelor crește cu scăderea temperaturii până la $1050^{\circ}C$ după care rămâne constant până la solidificare. Sticlele R_{22} și R_{32} care conțin BaO și PbO încep să cristalizeze la $1200^{\circ}C$ respectiv $1130^{\circ}C$ și numărul cristalelor crește până la 1060° respectiv $1060^{\circ}C$.

În cazul sticlelor R_{22} și R_{32} numărul cristalelor variază brusc cu scăderea temperaturii în interval de circa $50^{\circ}C$, formând aproape un pelier pe diagrame de răcire.

Creșterea cristalelor cu scăderea temperaturii la sticle R_1 este aproape liniară până la temperatură de cca. $950^{\circ}C$, când creșterea este mai accentuată , putem spune că această temperatură corespunde cu viteza maximă de creștere a cristalelor , după care creșterea este mai lentă .

La sticlele R_{22} și R_{32} viteza maximă de creștere a cristalelor se deplasează la temperaturi mai joase cu cca. $50^{\circ}C$ - $100^{\circ}C$, intervalul de temperatură de cristalizare la sticlele R_{22} și R_{32} este mai mică , fiind în funcție inversă intervalului de viscozitate.

După cum rezultă din diagrame de cristalizare sticlele scurte , în cazul nostru sticle R_1 , au domeniul mai mare de cristalizare , iar sticlele mai lungi , R_{22} , R_{32} au un domeniu mai mic de cristalizare.

În lucrarea de față s-a urmărit și pe porțiunea dreaptă , creșterea cristalelor la cele 3 tipuri de sticlă , în timp , la temperatură vitezei maxime de cristalizare , rezultatele fiind trecute pe diagrame 22c.

Pentru studiul cristalizării prin observarea directă a

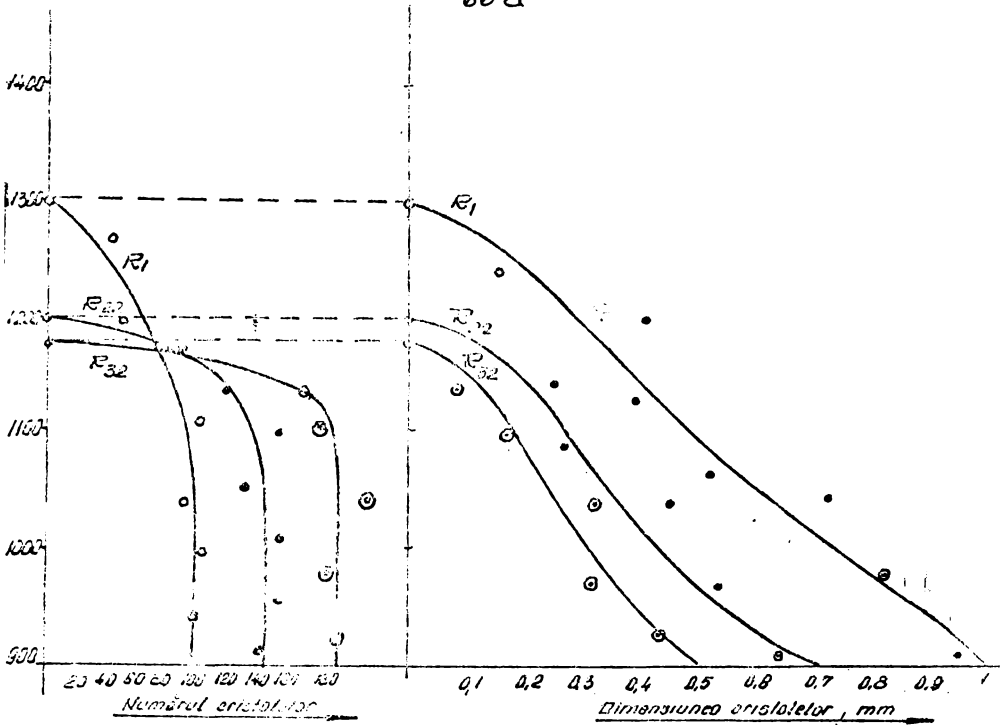


Fig. 22a. Creșterea numărului de cristale în funcție de temperatură pentru sticle silico-calc-sodice cu BaO și PbO.

Fig. 22b. Creșterea dimensiunii cristalelor în funcție de temperatură pentru sticle silico-calc-sodice cu BaO și PbO.

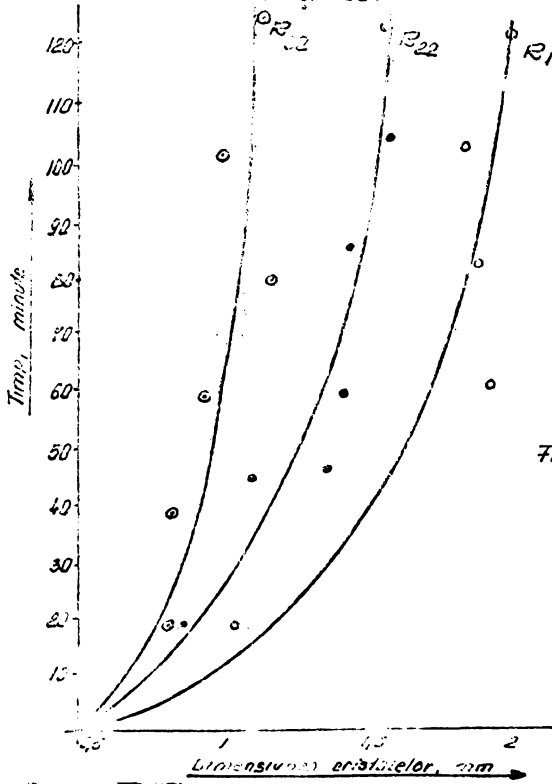


Fig. 22c. Creșterea dimensiunii cristalelor în timp la o temperatură de 1000 °C pentru sticle silico-calc-sodice cu BaO și PbO.

formării și creșterii cristalelor și completarea detelor obținute prin metode statică, am folosit microscopul de temperatură ridicată de tip Leitz. Acest tip de microscop este perfecționat față de microscopul pentru temperaturi ridicate utilizate în lucrările 181/182/183/184/185/186/1, prin aceea că folosește un cuptor electric cu gradient de temperatură, până la 1500°C .

Microscopul se compune din cuptorul orizontal prevăzut cu o rezistență electrică de încălzire de Pt-Rh care permite obținerea de temperaturi de 1500°C . Ridicarea temperaturii după diagrama impusă, se menține cu ajutorul unui regulator electronic cuplat cu termocuplul așezat în zona temperaturii maxime. Măsurarea temperaturii se execută cu ajutorul termocuplului. Partea superioară a cuptorului este prevăzută cu un orificiu de control, prin care se poate observa procesul de cristalizare. Probele așezate în cuptor fixate pe un geam de sticlă de cuarț, au fost observate în lumină reflectată cu ajutorul unei instalații speciale prevăzută cu microscop.

La microscop s-a reușit să se observe creșterea cristalelor pe porțiunea orizontală din diagrame nr. 21, 23, precum și comportarea cristalelor la ridicarea temperaturii, la temperatura de elaborare a sticlei și de răcirea probelor.

Din imaginile obținute la microscop conform fotografiilor 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, s-a putut observa că odată cu creșterea cristalelor, zonele dintre două cristale se decolorează, formând cercuri concentrice în jurul cristalului care indică și limitele de difuzie a Cr_2O_3 spre cristal.

Încălzirea probelor cristalizate duce la colorarea din nou și mai intensă a spațiilor dintre două cristale, dar închiderea culorii se realizează treptat, în timp, de la cristal spre interacțiunile dintre cristale. Prin reîncălzirea în timp mai scurt a probelor cristaline, difuzia Cr_2O_3 este măsoară, ceea ce permite la răcirea relativ rapidă, cristalele să revină la starea lor inițială, fără un tratament mai îndelungat.

IV.3. Comportamentul sticlelor "eventuzin" cu eroa la propagarea ultrasunetelor.

1. - Generalități.

În domeniul sticlei transparente testarea cu ultrasunete , mai precis defectoscopia , nu se utilizează.

În cazul sticlelor cristalizate , aceste testări pot prezenta interes din mai multe puncte de vedere și anume :

- detectarea unor microfisuri și goluri ;
- detectarea unor cristalizări prea masive sau aglomerări de cristale ;
- influența cantitativă și calitativă a cristalizării asupra unor performanțe mecanice ;
- determinarea rapidă în ansamblu a cristalizării.

În /86/ se indică pentru sticlă în general și sticle cristalizate (glazuri), în domeniul de densități $2,4 \div 4,5 \text{ g/cm}^3$ valori cuprinse între 5600-6500m/s pentru viteze V_L e undelor ultrasonice longitudinale și 3400-4000 m/s pentru V_T (unde transversale).

În /86/ se prezintă următoarele valori :

Tabel

	ρ (g/cm ³)	V_L (m/s)	V_T (m/s)	V_L (10 ⁴ g/cm ² s)
sticlă flint	3,6	4260	2560	154
sticlă crown	2,5	5660	3420	142
sticlă de cuarț	2,6	5970	3520	148

În /87/ se prezintă o comparație între valorile modurilor de elasticitate dinamică , determinate prin metode impulsurilor ultrasonice și valorile lor statice , determinate prin solicitări mecanice corespunzătoare. Valorile sînt destul de apropiate, iar eroările metodei dinamice sînt de același ordin de mărime ca și la încercările statice.

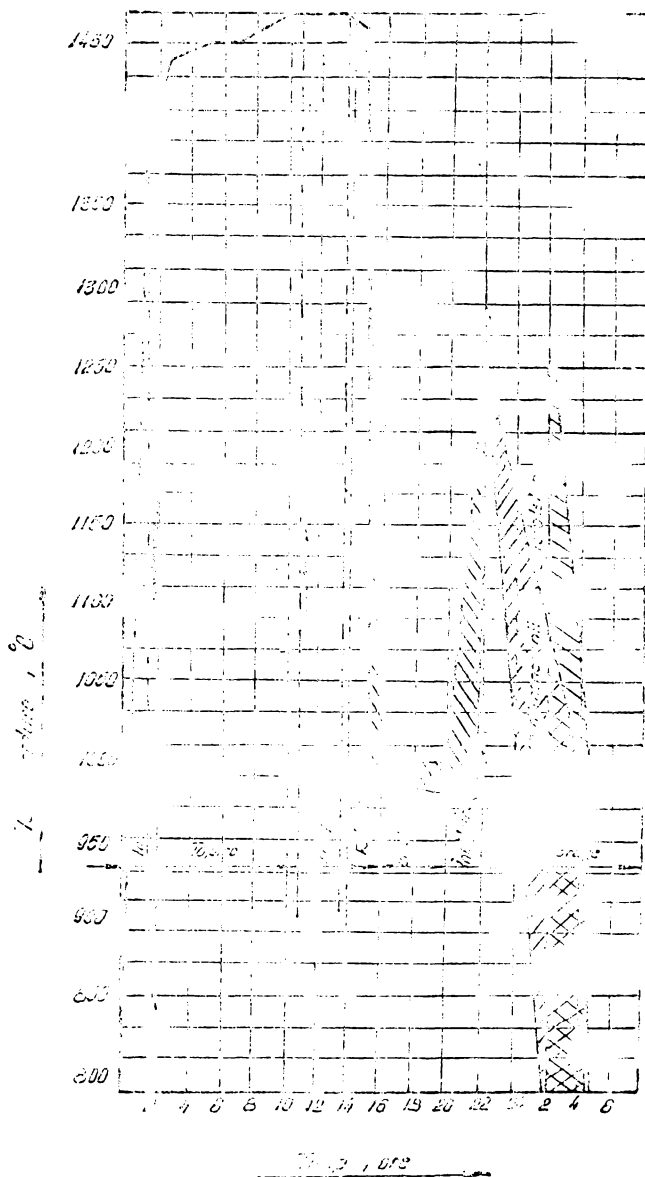


Fig. 25 Diagrama tratamentului termic de cristalizare
de incalzire, cristalizare la caldura.

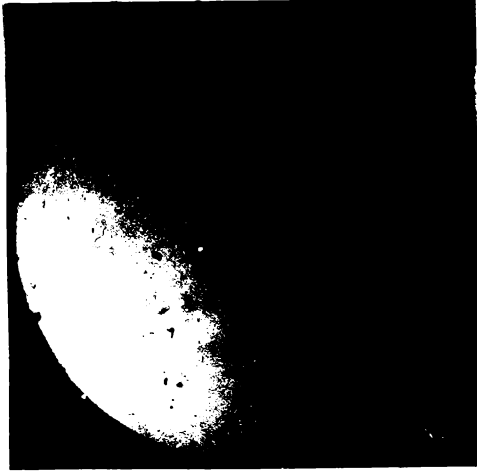


Foto.1.Cristalizarea Cr din sticlă la temperatura de 1350°C.

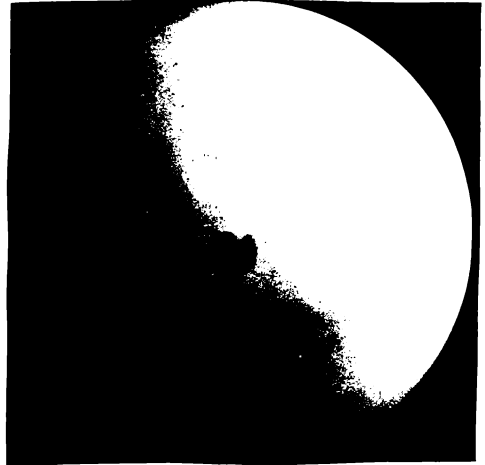


Foto.4.Creșterea cristalelor de Cr din sticlă la temperatura de 950°C după 30 de minute

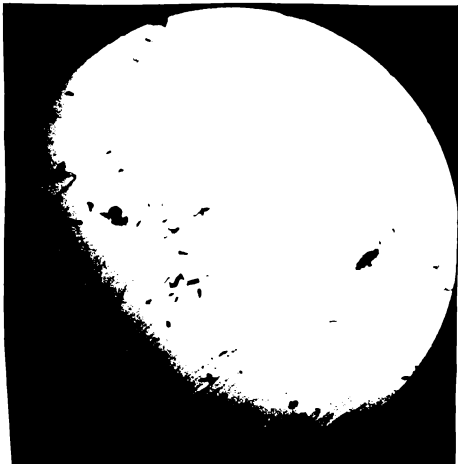


Foto.2.Cristalizarea Cr din sticlă la temperatura de 1250°C

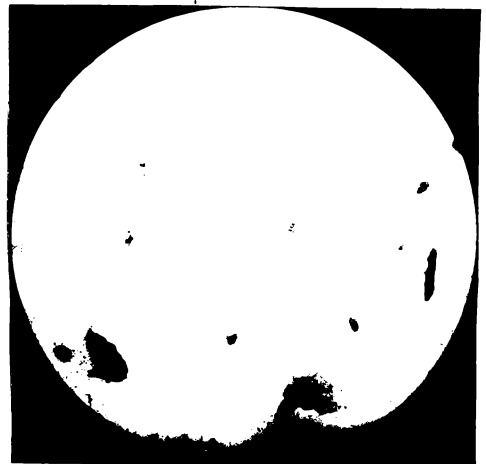


Foto.5.Creșterea cristalelor de Cr din sticlă la temperatura de 950°C după o oră.

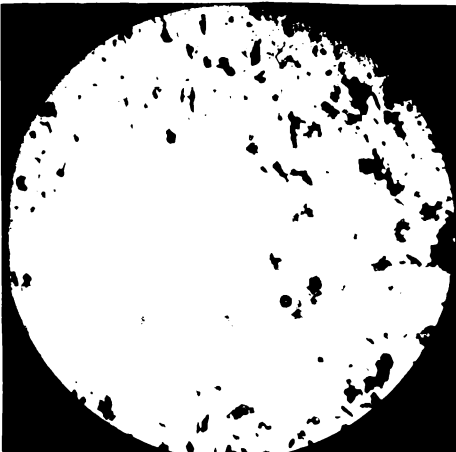


Foto.3.Cristalizarea Cr din sticlă la temperatura de 950°C.



Foto.6.Creșterea cristalelor de Cr din sticlă la temperatura de 950°C după 2 ore



Foto 7 Modificarea culorii aventurinului de crom în funcție de cristalizare. Început de cristalizare.



Foto. 8. Modificarea culorii aventurinului de crom în funcție de cristalizare. Cristalizare avansată.

Tabel 6

Materialul încercat	$G \cdot 10^{-6}$	dn/cm^2	$E \cdot 10^{-6}$	dn/cm^2
	static	dinamic	static	dinamic
- sticlă optică K-8	0,301	0,309	0,775	0,703
- sticlă pt. geamuri	0,207	0,300	0,694	0,711

În general pentru corpurile solide omogene există următoarele relații :

$$V_L = \sqrt{\frac{E}{\rho} \cdot \frac{1-\mu}{(1+\mu)(1-2\mu)}}$$

$$V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} = \sqrt{\frac{E}{\rho} \cdot \frac{1}{2(1+\mu)}}$$

$$\mu = \frac{2 - \left(\frac{V_L}{V_T}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{V_L}{V_T}\right)^2}$$

$$E = 2G(1 + \mu)$$

$$G = (V_T)^2 \cdot \rho$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\mu)}$$

μ = coeficientul Poisson

V_L = viteze undelor ultrasonice longitudinale

V_T = viteza undelor ultrasonice transversale

E = modulul Young dinamic (mod. elast. longitudinal)

G = modulul Coulomb dinamic (mod. elast. transversal)

K = modulul de compresie dinamic

ρ = densitatea [g/cm^3]

V [m/s]

E, G [daN/cm^2]

2. Rezultate experimentale ;

2.1. Metodologie :

La eperatul de ultrasunete utilizat INGO tip DI-4T , s-a așezat un interferometru cu apă distilată tip 9023 pentru măsurarea vitezei longitudinale.

Palpatoarele utilizate au lucrat pe frecvența de 4 MHz .

Epruvetele cilindrice de $\varnothing \approx 40$ și $\varnothing \approx 60$ mm și înălțimi de ≈ 50 mm s-au rectificat plan-paralel la capete la precizie de $\pm 0,1 \text{ mm}$.

Fig. 24

- 1.- Cavă interferențială,
- 2.- Palpator emisie-recepție 4 MHz ,
- 3.- Reflector,
- 4.- Apă distilată,
- 5.- Surub micrometric,
- 6.- Epruvetă,
- 7.- Palpator emisie recepție de 4 MHz ,
- 8.- Potenționetre,
- 9.- Ecranul osciloscopului,
- 10.- Ecouri succesive în epruvetă,
- 11.- Ecoul interferențial.

Prin deplasarea surubului micrometric, se realizează succesiv, interferența ecoului din apă cu ecourile din epruvetă.

Viteze V_p se cunosc cu mare precizie din standardele internaționale.

$$\frac{V_p}{V_s} = \frac{L_p}{L_s} \qquad V_p = \frac{V_s \cdot L_p}{L_s}$$

- V_p - viteze undelor longitudinale în epruvetă,
- V_s - viteza undelor longitudinale în apă distilată,
- L_p - lungimea probei ($\pm 0,01 \text{ mm}$)
- L_s - indicația surubului micrometric ($\pm 0,01 \text{ mm}$)

Viteze undelor transversale s-a determinat cu 2 palpatoare de 4 MHz cu emisie înclinată de 45° . Fig. 25.

Ecranul osciloscopului s-a etalonat în microsecunde cu etaloanele din dotarea aparatului. Epruvetele de formă paralelipipedică au lungimea de ≈ 150 mm și grosimea de ≈ 15 mm. Din prelucrarea grafică-analitică a parcursului în zig-zag a fascicului ultrasonic pentru 3 ecouri s-a determinat lungimea de propagare.

Densitatea epruvetelor s-a determinat prin metoda

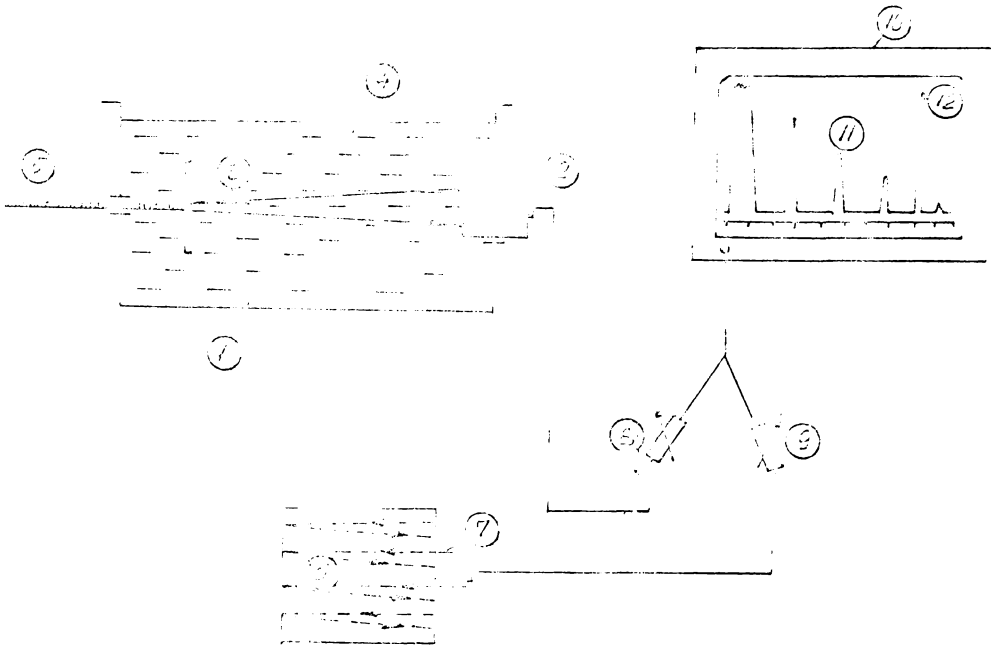


Fig. 14. Căminul de lucru al ultrasunetelor

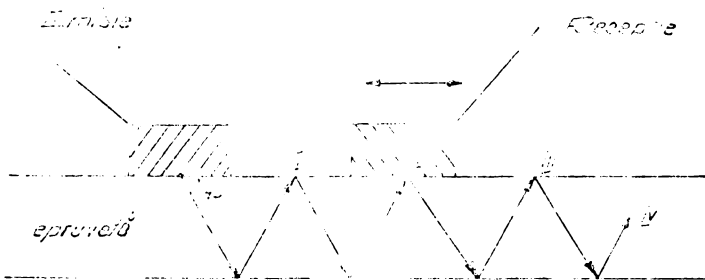


Fig. 15. Principiul de determinare al grosimii unor piese transversale

cintării hidrostetice cu precizie de $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.

2.2 Rezultate experimentale:

Tabel 7

	ρ	V_L	V_F	G	B	K	
	(g/cm^3)	(m/s)	(m/s)	(10^{-6} daN/cm^2)	(10^{-6} daN/cm^2)	(10^{-6} daN/cm^2)	
Sticlă							
de bază	2,40	5430	3290	0,268	0,731	0,418	0,209
b+1% Cr	2,50	5460	3320	0,275	0,750	0,429	0,209
b+2% Cr	2,53	5540	3360	0,285	0,776	0,444	0,209
b+3% Cr	2,55	5505	3385	0,292	0,795	0,453	0,200
b+4% Cr	2,58	5620	3410	0,300	0,814	0,464	0,208
b+5% Cr	2,61	5665	3435	0,307	0,837	0,477	0,208
b+6% Cr	2,64	5685	3450	0,314	0,853	0,485	0,207

S-a pus astfel în evidență o creștere a vitezei de propagare a ultrasunetelor și implicit a coeficienților mecanici, odată cu creșterea conținutului de oxid de crom în masă.

Sticlele nu au fost supuse unui tratament termic de cristalizare.

Apare interesant acest efect, mai ales prin faptul că din punct de vedere microstructural există diferențe între compoziții.

Pînă la concentrații de 3 % Cr_2O_3 oxidul este dizolvat în matricea de bază, recristalizările fiind practic neînsemnate.

La concentrații mai mari de 3 % o parte din oxid rămâne nedizolvat în masă, există și cristale crescute pe centre relievo de Cr_2O_3 .

Efectul de consolidare al unei matrice de sticlă de către o fază cristalină, dispersată sub formă unor granule fine, este cu atât mai puternic cu cît modulul de elasticitate E_2 al cristalelor este mai mare decît modulul E_1 al fazei sticlease.

Rezultă de bază este ca fază cristalină să fie străins leagăt de faza sticloasă.

Roth / 88 / și alții indică următoarea funcție :

$$E_K = E_g \frac{\beta + (1 - \beta) v_c^{2/3}}{\beta + (1 - \beta) v_c^{2/3} (1 - v_k)^{1/3}}$$

E_g = modulul de elasticitate al matricii vitroase ;

E_K = modulul de elasticitate al cristalelor ;

V_K = volumul fazei cristaline ;

$\beta = E_g / E_K$

În literatură nu s-au găsit indicații asupra obișnuitelor metode de calcul editiv și proprietăților termo-mecanice la sticle cu conținut de crom.

Având în vedere rapiditatea și simplitatea metodei de testare cu ultrasunete , un studiu aprofundat corelat cu analize microscopice ar putea permite determinarea coeficienților din relațiile de mai sus pentru oxidul de crom , acesta aflându-se atât dizolvat în matricea sticloasă cât și cristalizat.

Aplicarea metodei " atenării " ultrasunetelor :

Pentru sesizarea unor diferențe ale cristalizării pentru aceeași concentrație a oxidului de crom, la tratamente termice diferite , metode vitezei ultrasonice nu prezintă o sensibilitate suficientă.

" Transparențe " la impulsuri ultrasonice , sau valoarea sa inversă " atenuarea " , se determină prin traversarea de mai multe ori a probei de către fasciculul inițial , pînă cînd amplitudinea ultimului ecou are o valoare mare.

Aplicarea cantitativă se poate realiza în două moduri , sau prin consemnarea numărului de ordine al ultimului ecou sesizabil la o amplificare dată , sau prin traversarea curbei înfășurătoare a virfurilor ecourilor succesive. Fig. 26 a, b.

În primul caz se obține " transparențe ". De exemplu două probe de aceeași grosime prezintă la aceeași amplificare un tablou oscilografic diferit. Primul transmite 6 impulsuri , iar a doua numai 5 impulsuri. În al doilea caz , curbe înfășurătoare a virfurilor ecourilor succesive , curbe a două, se află sub prima curbă și posedă o pantă mai

✓.

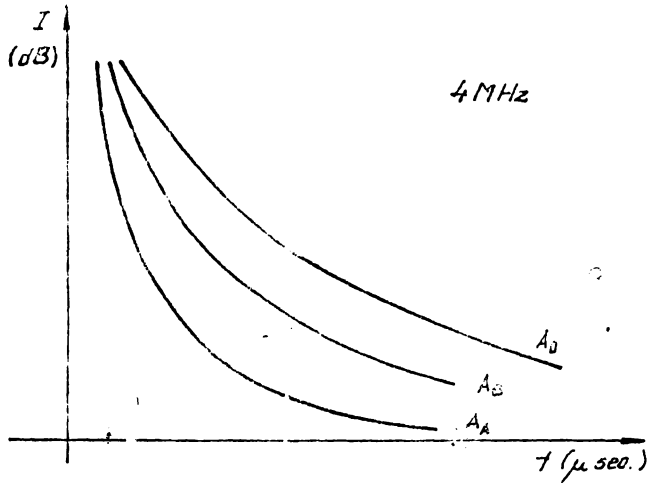


Fig. 26a. Curba înălțurătoare a vîrurilor ecourilor succesive pentru frecvența de 4 MHz.

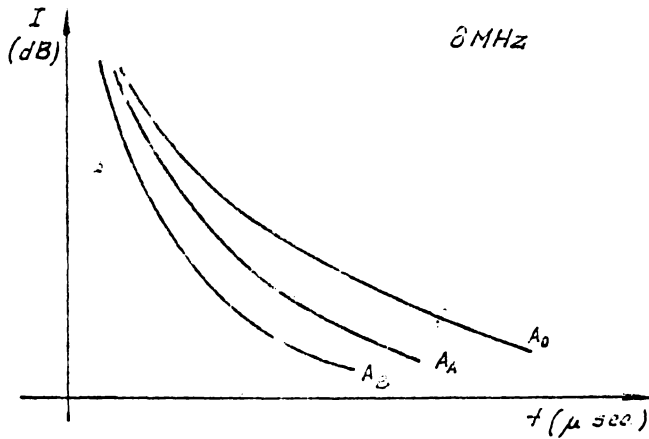


Fig. 26b. Curba înălțurătoare a vîrurilor ecourilor succesive pt. frecvența de 8 MHz.

sbruptă : $T_1 > T_2$; $A_1 < A_2$. Fotografii 9, 10, 11, 12, 13, 14.

Stalonarea ordonatei în dB și a abscisei în microsecunde sau milimetrii, permite o caracterizare fermă cantitativă a diferențelor de atenuare a ultrasunetului, a unor probe diferite cristalizate.

S-au studiat trei sticle toaste cu 3 % Cr_2O_3 însă cu diferite tratamente termice notate cu O, A, B.

S-a constatat că rezultatele sînt diferite pentru două frecvențe și anume de 4 MHz și 6 MHz.

Pentru 4 MHz : $A_A > A_B > A_O$ sau $T_O > T_B > T_A$

Pentru 6 MHz : $A_B > A_A > A_O$ sau $T_O > T_A > T_B$

Comportamentul diferit la cele două frecvențe s-ar putea explica prin procese de rezonanță.

$$\text{La } 4 \text{ MHz : } \frac{\lambda}{2} \simeq 0,7 \text{ mm.}$$

$$\text{La } 6 \text{ MHz : } \frac{\lambda}{2} \simeq 0,4 \text{ mm.}$$

Probabil că interacțiunea undelor ultrasonice cu cristalele de Cr_2O_3 de dimensiuni apropiate de $\frac{\lambda}{2}$ a undelor se produce într-un mod special care caracterizează dimensiunea fracției granulometrice dominante.

Tabel 8

	Trat.	Dimensiunea	Dimensiunea	Dimensiunea	Dimensiunea
		in μ	in μ	in μ	in μ
		30 - 120	120 - 350	350 - 600	Total
Sticle de bază	Trat. A	49 %	37 %	14 %	100 %
	Trat. B	60 %	75 %	8 %	143 %
	Trat. O	7 %	0 %	0 %	7 %
După tratare B. cu 3 % Cr	Baza I	42 %	52,5 %	5,5 %	100 %
	Baza II	53 %	48 %	3,5 %	104,5 %
	Baza III	74,5 %	36,5 %	2,0 %	113,0 %

./.

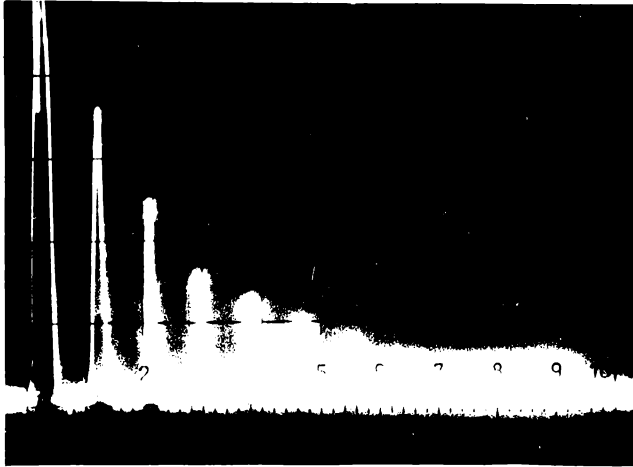


Foto.9.Oscilograma ultrasonică la aventurinul de crom.
Probă cu atenuare slabă și transparență puternică.

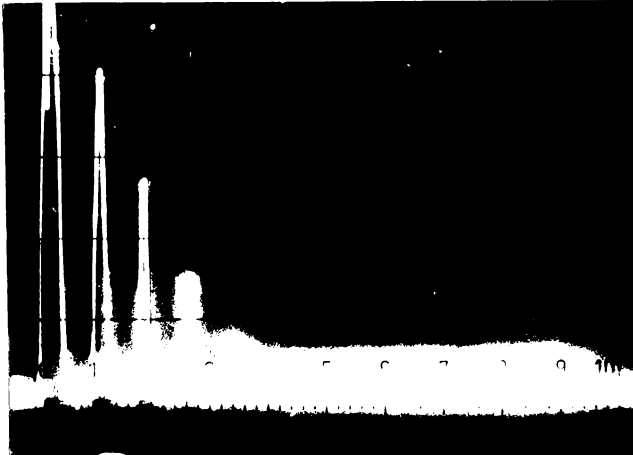


Foto.10.Oscilograma ultrasonică la aventurinul de crom.
Probă cu atenuare puternică și transparență slabă.

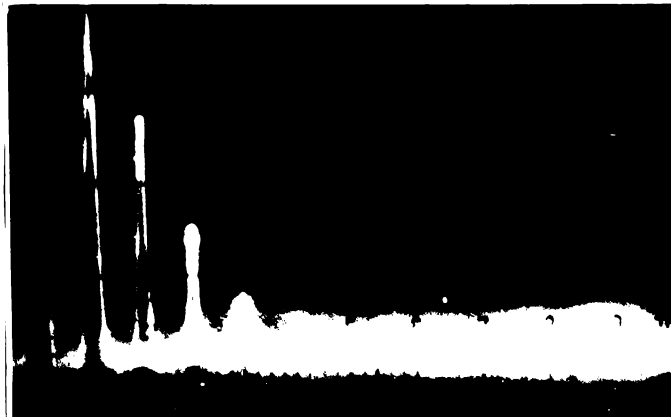


Foto.11.Oscilogramă ultrasonică la aventurinul de crom.
Probă cu atenuare puternică și transparență slabă.

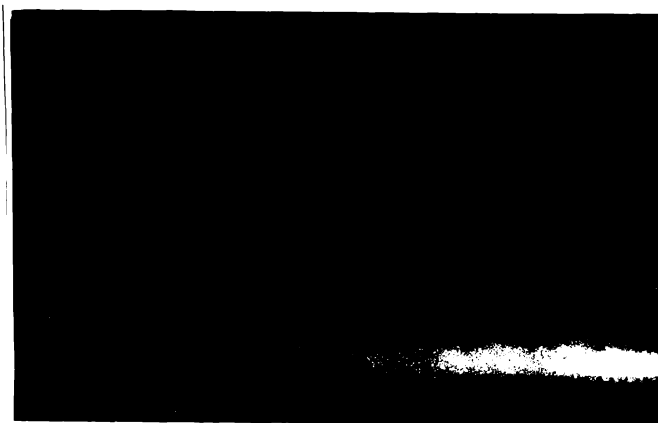


Foto.12.Oscilograma ultrasonică la aventurin de Cr și Cu coloidal. Probă cu atenuare puternică și transparență slabă.



Foto.13.Oscilograma ultrasonică la aventurinul de Cr și Cu cristalizat. Probă cu atenuare puternică și transparență slabă.

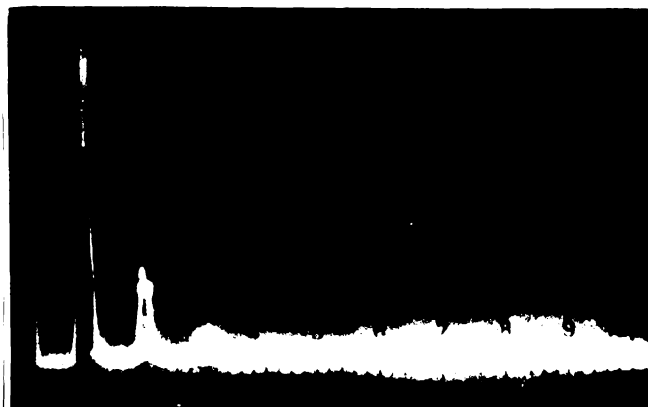


Foto.14.Oscilograma ultrasonică la aventurin de Cr și Cu cristalizat. Probă cu atenuare puternică și transparență slabă.

CAP.V. CRISTALIZAREA COMUNA A OXIZILOR COLORANȚII DIN STICLĂ .

5.1. Colorarea sticlei cu cupru.

Se cunoaște faptul că croma funcționează ca și colorant ionic , mecanismul colorării fiind descris în capitoul precedent , pe când cuprul este un colorant ionic și coloidal. Culoarea conferită sticlei de către cupru , depinde în mare măsură de dimensiunea particulelor coloidale ($1000 - 100 \mu m$).

Introducerea cuprului în sticlă se poate face sub formă de pulbere metalică , sub formă de oxizi sau sub formă de compusi.

Mecanismul colorării cu ajutorul cuprului decurge în modul următor :

Răcind o sticlă suprasaturată cu cupru , metalul se va separa sub forma unor nuclee de cristalizare , conținând fiecare doar câteva sute de atomi. Dezvoltarea culorii , se face într-o etapă următoare , prin reîncălzirea sticlei. Prin reîncălzire , particulele cresc pînă la dimensiunea particulelor coloidale , care conferă culoare sticlei , în funcție de numărul , dimensiunea și forma lor , ultimul factor avînd o importanță deosebită / 55 /.

Gama largă a nuanțelor conferite sticlelor de către cupru , a determinat pe unii autori să încerce interpretarea schimbării culorii prin variația cifrei de coordinare a cuprului. Modificarea culorii sticlelor cu Cu^{2+} în funcție de compoziție , s-a datorat schimbării rolului cuprului de la modificator la formator și implicit schimbării coordinației 6 - octaedrice la coordinația 4-tetraedrică / 89 /.

De asemenea mediul oxidant sau reductor în care se realizează topirea , influențează în mod hotărîtor culoarea rezultată. Această influență este legată de procesele de oxido-reducere ce au loc în sistem cu participarea ionului cupric , reacții ce duc la formarea fie a ionului cupric , fie a cuprului metalic sau Cu^+ .

Reducerea ionului cupric , urmată de un tratament

./.

ternic adecvat , duce la colorarea sticlei in rosu, ob-
tinandu-se " rubinul de cupru " .

Rezultatele a numeroase studii 190/91/92/93/94/
/95/ , converg spre concluzia ca , culoarea rosie a sti-
clei rubin se datoreaza particulelor coloidale de cupru
metalic, dispersate in masa sticlei . Aceste particule
rezulta prin aglomerarea atomilor de cupru, proveniti
prin reducerea cu reductori adecvati a ionilor cuprici
prezenti in sticla. dezvoltarea culorii rosii a sticlelor
are loc prin reincalzirea masei sticloase.

Conform acestor date , in sticlele incolore si
cu continut de cupru, acesta se gaseste sub forma de Cu^+ ,
iar in sticlele colorate in albastru sau verde , cuprul
se gaseste sub forma de Cu^{2+} .

Schimbarea culorii cu compozitia la sticlele
ce contin Cu^{2+} , in general nu este atribuita trecerii de
la o coordonatie la alta , ci este legata de variatia
intensitatii campului electrostatic al ionilor de oxigen
ce invecinaza , cuprul , care depinde de rindul ei de com-
pozitie chimica a sticlei.

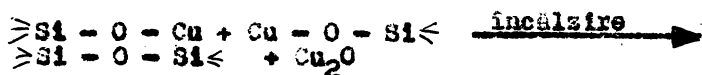
In ceea ce priveste mecanismul colorarii cu cupru
coloidal unui eutoriu atribuita acestei culoare difuziei
luminii pe suprafata particulelor coloidale, in timp ce
altii atribuita acestei culoare absorbtiei luminii de catre
electronii comuni care slozduiesc legatura metalica.

In opozitie cu concluziile formulate anterior,
Roa Atas si colaboratorii 196/97/98/99/100/ pe baza studi-
ilor privind variatii ale viscozitatii in sticla de baza
(fara cupru) si a sticlei continand cupru , formuleaza
concluzia , ca centrele de culoare rosie sunt constituite
din particule de oxid cupros , de dimensiuni coloidale ,
dispersate in sticla.

Mecanismul colorarii se explica in felul urma-
tor :

In etapa de asimilare a cuprului , rezulta ioni
cuprosi (dovedit prin faptul ca sticla este incalzita), care
rup punctele de oxigen ($\geq Si - O - Si \leq$) dintre atomii
de Si , cu formarea unor unitati asi mici ($\geq Si - O - Cu$),
proces insozit de scaderea viscozitatii. In etapa a doua ,
prin incalzirea sticlei se reformeaza structura initiala
a sticlei (viscozitatea creste) si se separa Cu_2O colo-

idal care conferă sticlei culoarea rosie conform reactiei:



Atribuirea culorii se bazează pe asemănarea pronunțată între spectrele particulelor subțiri de Cu_2O cu cele ale sticlei rubin.

Tehnologia de elaborare în condiții industriale a rabinului de cupru, este obiectul a numeroase brevete.

Acestea diferă prin compoziția sticlei de bază, prin forme în care se introduce cuprul, prin reductorul folosit, precum și prin regimul termic [101].

În vederea stabilirii mecanismului de colorare a sticlei cu Cu , s-a utilizat o sticlă amartă obținută prin topirea în cuptoare electrice cu rezistență de grafit a unei sticle de cuarț cu adăos de cupru sub diferite forme.

Din observarea probelor obținute rezultă că indiferent sub ce formă se introduce Cu (CuO , Cu_2O , Cu_2S sau aliaj de bronz) sticla de cuarț se colorează în roșu pur, iar intensitatea culorii este direct proporțională cu concentrația în cupru.

5.2. Studii RRS și de reflexie difuză asupra

probelor de cuarț impurificate cu cupru.

Pentru stabilirea mecanismului colorării sticlei de cuarț s-au efectuat măsurători RRS și de reflexie difuză asupra probelor de cuarț colorat cu oxid de cupru.

S-a urmărit modul de distribuție a ionilor metalici în matricea de cuarț, culoarea roșie a acestora datorându-se prezenței majoritare a cuprului sub formă de microparticule metalice. Probele analizate au fost realizate prin topire în cuptor electric cu rezistență de grafit.

Datorită temperaturilor mari de topire (2700°C) ionii Cu^{2+} sunt redusi treptat la Cu^+ și Cu^0 , acestea asociindu-se sub formă de microparticule metalice.

Astfel Cu^+ și Cu^0 au două semnale RRS și de asemenea nu prezintă tenzi de absorbție electrodinamică - caracteristice ionilor Cu^{2+} în coordinație octaedral - distorsionată. Așa cum se va vedea în continuare numărul ionilor Cu^{2+} găsiți în probele analizate este foarte mic, fapt ce rezultă astfel

din spectrele RBS, cit și de reflexie difuză.

Spectrele de reflexie difuză s-au obținut cu ajutorul unui spectrofotometru V.S.U.2. Iluminarea s-a făcut în domeniul vizibil utilizându-se dispozitivul Q/r care permite iluminarea normală și colectarea luminii reflectate de probă între unghiurile $35^{\circ} - 45^{\circ}$. Măsurătorile au fost efectuate punct cu punct. În fig. 27 se dă reprezentarea grafică a rezultatelor obținute, pe abscisă fiind lungimile de undă în nm, iar pe ordonată reflexia în procente.

Pe fondul general al reflexiei difuze (cu un minim situat la aproximativ 500 nm) se pot observa totuși cinci picuri (benzi de absorbție) slabe la: 355 nm (26.170 cm^{-1}), 420 nm (23.800 cm^{-1}), 500 nm (20.000 cm^{-1}), 560 nm (17.850 cm^{-1}) și 675 nm (14.800 cm^{-1}). Ultimile trei benzi sînt tipice tranzițiilor d-d caracteristice ionilor Cu^{2+} în coordinație octaedral-distorsionată (D_{4h}, D_{2h}), iar primele două transferului de sarcină metal-ligand.

Prezența incluziunilor de cupru metalic în sticla de cuarț sugerează faptul că indicele de refracție al probei este complex, $n = n_r - ik$. Atunci, pentru frecvențe joase, partea reală a acestuia este mare în comparație cu partea imaginară și reflexia este puternică așa cum se observă în fig. 27. Pentru frecvențe mari, partea imaginară scade spre zero și odată cu aceasta scade și coeficientul de reflexie, probe devenind transparente. În cazul de față se observă însă o reflexie intensă și în această regiune, fapt ce se explică prin prezența fenomenelor de transfer de sarcină metal - ligand.

Din definiția coeficientului de reflexie

$$R = (I/I_0) = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad \text{în care :}$$

I_0 = intensitatea fascicolului incident

I = intensitatea fascicolului reflectat

n = indicele de refracție complex

se poate calcula valoarea indicelui de refracție complex n . În cazul punctelor corespunzătoare celor cinci picuri

e/.

din grafit (în ordine de la 1 \rightarrow 5)-valorile acestuia sînt : $n = 2 \text{ ; } 1,358 \text{ ; } 1,260 \text{ ; } 1,269 \text{ ; } 1,650$.

Fig. 28.

Lărgimea benzii de tranziție se aproximează prin extrapolarea regiunii liniare a benzii de reflexie situată spre energii mici pentru $R = 0$. Ea reprezintă energia optică de activare a conductibilității electrice.

Din grafic rezultă că această energie este $h\nu = 1,952 \text{ eV}$.

Valoarea mică obținută se datorează prezenței cuprului metalic în probele studiate.

Acceasi concluzie rezultă și din analize spectrelor RRS obținute la temperatura camerei (fig. 28).

Intensitatea lor slabă indică prezența unui număr redus de ioni Cu^{2+} în probele analizate. În plus acești ioni nu sînt "izolați" ci "asociați", forma spectrului (fără structură hiperfină) fiind tipică perechilor de ioni $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ puternic cuplați prin interacțiuni de schimb sau superschimb. Linile din regiunea $B = 330 \text{ m}\mu$ se datoresc tranzițiilor permise $\Delta M_s = \pm 1$ din starea de triplet ($S=1$), iar cele din regiunea $B = 160 \text{ m}\mu$ ($g \simeq 4$) se datoresc tranzițiilor interzise $\Delta M_s = \pm 2$, unde :

$B =$ inducție magnetică

$g =$ factor de desplicare în câmp

$\Delta M_s =$ variație nr. cuantic magnetic de spin

Prezența asocierilor în cazul ionilor minoritari Cu^{2+} întărește ideea dispunerii atomilor de cupru majoritari sub forma unor microprecipitate metalice în probele de cuarț analizate. Caloarea resistivă a cuprului metalic impunîndu-se și cuarțului astfel impurificat.

5.3. Prepararea sticlelor eventurin cu Cu și Cr.

Pentru sticle de bază se folosește ca materie primă soda calcinată, calcarul de Vasca și nisipul de Hudești, avînd compozițiile conform tabelului 2.

./.

Oxidul de crom s-a introdus sub formă de amestec între bicromat de sodiu și silicat de sodiu, iar cuprul sub formă de bronz de staniu (60 % Cu, 40 % Sn).

Rețetele au fost stabilite conform tabelului nr. 9.

Tabelul nr. 9 - Compoziția sticlelor experimentale.

Nr. probei	-Compoziția în oxizi -kg.				
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	BaO	Cr ₂ O ₃
R ₁	75	14	7	3	2
R ₂	75	14	7	3	4
R ₃	75	14	7	3	6
R ₄	75	14	7	3	8
R ₅	75	14	7	3	10
R ₆	75	14	7	-	2
R ₇	75	14	7	-	4
R ₈	75	14	7	-	6
R ₉	75	14	7	-	8
R ₁₀	75	14	7	-	10

Cu aliajul de bronz s-a făcut un preamestec cu silicat de sodiu, după care s-a adăugat la amestecul de materii prime, la care a fost adăugat și gelul care conține cromul sub formă de cromat de sodiu.

Coloranții estfel pregătiți, împreună cu amestecul de materii prime, se amestecă și se omogenizează bine pînă cînd are o culoare omogenă. Amestecurile estfel preparate s-au încălzit în creuzete din corindon evînd capacitatea de cca. 1 kg. Creuzetele încălzite se introduc într-un cuptor cu funcționare discontinuă, cu încălzire cu gaz și aer insuflat. Fazele procesului de topire sînt asemănătoare cu cele indicate în fig. 21, exceptînd mediul din cuptor în diferite porțiuni ale curbei de elaborare și limitele de temperatură și timp pentru elaborare. Topirea și rafinarea se realizează la cca. 1450° C în mediu oxidant, pentru a asigura un potențial de oxidare, necesar incorporării metelului în sticlă. Topirea se consideră terminată cînd probele sînt cocce (firele de sticlă)

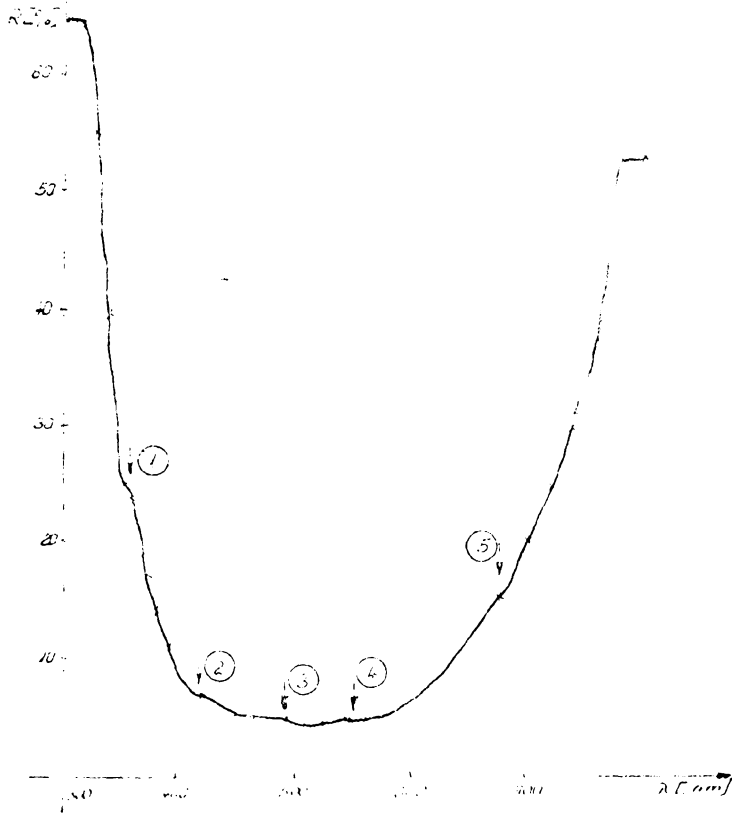


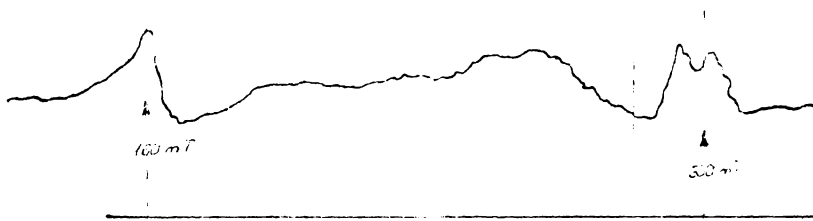
Fig. 29.

Spectro 1000 1120

17 mm = 300 ϕ_3

3400

3000 ϕ_3



3500 ϕ_3

3000

Fig. 28

3500

3000

3000 3500 3000

pentru examinare nu mai prezintă bule și resturi nstopite. Probele scoase sînt presate în plăci cu grosimea de 1-1,5 mm, care sînt alefuite și analizate la microscop. Cum rezultă din probele scoase, culoarea sticlei la topire și afinare este un verde pur care indică incorporarea completă a cromului și a cuprului sub formă de CuO . Începutul cristalizării cromului la o răcire rapidă apare la temperatura de 1120°C cu ocazia -70° mai mică decît la aceeași rețetă fără cupru și numai la rețetele cu un conținut ridicat de crom R_3 , R_4 , R_5 . Cristelele apar mai mici și mai multe ca și în cazul înlocuirii CaO din sticlă cu BaO sau PbO . Timpul de menținere pînă la stabilirea echilibrului, este ocazional de două ori mai mare ca la sticle fără cupru, iar mărimea cristelilor nu atinge cu nici un tratament mărimea cristelilor de la sticle calcosodice cu aceeași concentrație de Cr_2O_3 .
Fig. 29.

Prin ridicarea temperaturii de la 900°C după cristalizare, la temperatura de prelucrare 1200°C , micșorarea cristelilor este neînsemnată. Menținerea culorii verze pur, pînă la această fază, se detorește prezenței cuprului în sticlă sub formă de CuO și probabil sub formă de Cu elementar, dar de dimensiuni subcoloidale. La această fază introducerea reducătorilor în masa de sticlă, favorizează apariția culorii roșii, respectiv roșu gălbui, în funcție de mărimea particulelor de cupru de la dimensiuni coloidale pînă la dimensiuni mai mari.

Apariția cristelilor de cupru în această etapă, în care cristalele de crom sînt deja formate, nu mai poate deranja cristalizarea cromului. În cazul cînd culcerea roșie apare la topire, cromul nu mai cristalizează decît în concentrație peste 6% Cr_2O_3 sub formă de cristale mici și numai în fisii foarte neoogene. Modificarea mediului în cuptor atrage după sine virarea culorii de la roșu la verde, sau invers, obținînd culori amestecate cu dungi verzi, în care apar cristale mici de Cr_2O_3 , conform foto 15. Prin colorarea sticlei în roșu, respectiv în roșu gălbui, după ce cromul a cristallizat din topitură, se obține un eveniment cu un fond roșu care are cristalele de Cr_2O_3 repartizate uniform, de culoare argintie. Colorarea în roșu se realizează în această fază prin reducerea cuprului din topitură, fie prin insuflarea cu gaze, sau prin adăos

de dextrină , urmată de amestecarea prin barbotare cu aer comprimat. După arderea reducătorilor, sticla se colorează în roșu , sau roșu gălbui , în funcție de gradul de reducere a oxidului de cupru la cupru elementar sau Cu^0 .

Prin arderea reducătorilor în masa sticlei se formează gaze , respectiv bule mici , care nu se mai afinează. Formarea bulelor de aer favorizează cristalizarea comună a cuprului și a trioxidului de crom în sticlă.

În procedeul descris , deși sticla conține bule de gaze care la temperatură de prelucrare nu se mai afinează, pe produse nu se mai văd bule de aer , dar se observă o omogenizare și mărirea accentuată a cristalelor de Cr_2O_3 , dezvoltarea cristalelor se realizează la limitele de separație dintre sticlă și bulele de aer. Prelucrarea sticlei se face cu metodele cunoscute la fabricarea sticlăriei de mesaj , prin presare sau prelucrare la țevă.

Paste de sticlă eventuale se poate face și prin suprapunere cu sticlă albă, obținându-se produse de înaltă valoare artistică.

În lucrarea de față s-a urmărit obținerea unor mese de sticlă în care cristalizarea să fie uniformă , iar cristalele de dimensiuni mărite să aibă un efect ornamental deosebit. S-a urmărit de asemenea modul de a schimba culoarea de la sticlă de beză verde închis , la o culoare mai deschisă, folosind o gamă mare de coloranți.

Dintre toți coloranții , singurul cuprul asigură o colorare mai puternică în concentrație mai mică, fiind capabil să acopere culoarea verde , spre deosebire de MnO_2 , CoO și alți coloranți care au fost testați.

5.4. Analiza microscopie.

Spre deosebire de capitoul anterior , s-a urmărit numai temperaturile la care se realizează o cristalizare în masă , mărirea cristalului de Cr_2O_3 , în funcție de temperatură și timp , în diferite zone ale curbei de elaborare , precum și mărirea cristalelor la probe finite , fără o cristalizare ulterioară în produs.

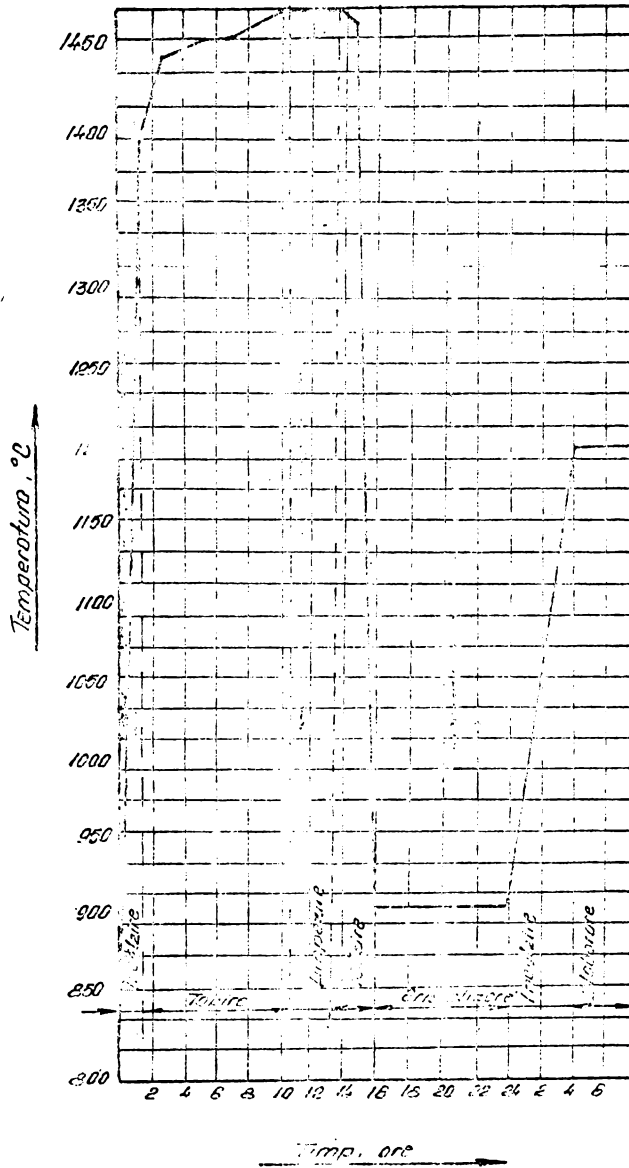


Fig. 29. Diagramo temperaturului formic de cristalizare la sticle cu fluor-oxigen cu Cu și Cr_2O_3

În capitolul de față pentru cercetare au folosit tot metoda statică descrisă anterior.

Pe parcursul omogenizării sticlei și răcirii ei până la temperatura optimă de cristalizare, s-au scos probe de sticlă din 20° în 20° C.

Apariția cristalelor și creșterea lor odată cu răcirii masei de sticlă se vede din fig. 30 a,b, care reprezintă paralele stit cristalizarea sticlei aventurin nuași cu crom , cit și sticlă aventurin cu crom și cupru.

După răcirii sticlei până la temperatura optimă de cristalizare , s-a observat în probele la microscopul M. V. I. M următoarele :

În probele R₁ și R₂ cu o viteză de răcire de 200°/C nu apar cristale până la solidificarea sticlei, rămânând un verde pur, deci o sticlă colorată cu CuO și Cr₂O₃ . În rețetele R₆, R₇ care au aceeași sticlă de bază și același conținut de crom , dar fără cupru , apar cristale relativ puține la o temperatură de 1150° C pentru R₆ și la 1250° C pentru R₇ .

Începând de la probele R₃ se observă apariția cristalelor la temperatură de 1100° C care crește până la 1250° C, la concentrația maximă de Cr₂O₃ la rețete R₅ . În rețetele fără Cu , cristalele cele mai mari se formează la R₈ cu o concentrație de 3 % Cr₂O₃ . În rețetele R₉ și R₁₀ la răcirii topiturii s-au format cristalele cele mai multe , dar de dimensiuni mai mici. Evoluția topiturilor la răcire este indicată în fig./30 a,b./

Răcirii topiturii s-a făcut până la temperatură de 850° C, temperatura la care probele s-au ținut 4 ore. Mărimii cristalelor găsite la microscop din probele , scosese din 20° în 20° , sînt trecute pe fig./31 a,b/.

În această zonă în mod normal cristalele ating dimensiunea maximă , avînd asigurate pentru compoziția chimică dată și concentrația optimă , condițiile cele mai favorabile de tratament termic.

Cum se vede din fig./31 a,b/ după 4 ore , curbele de creștere a cristalelor devin aproape paralele cu axe timpului , fără ca dimensiunea cristelului să crească mai mare de 1300 μ la R₃ și respectiv 1700 μ la R₃ .

Încălzirea pînă la temperatura de prelucrare 1250°C se realizează în cazul, 5 h. La temperatura de prelucrare cristalele se micșorează treptat pînă la cea. 300μ , respectiv 500μ .

Micșorarea cristalelor este însoțită de colorare mai intensă a sticlei de boră, în care difuzează Cr_2O_3 formînd chiar cercuri concentrice în jurul unui cristal semi-dizolvat. Pînă la această fază toate rețetele s-au comportat ca și rețetele fără cupru, avînd o diferențiere numai la începutul cristalizării în funcție de compoziție chimică și concentrația oxidului de crom. Ridicarea temperaturii la temperatura de prelucrare 1250°C permite, în această fază, introducerea reducătorilor în topitura de sticlă. Obținerea unui mediu reducător prin însuflarea și șnăstecarea cu lemn, asigură în rețetele saturate cu Cu, separarea cuprului elementar sau a oxidului, cupros și schimbarea culorii în roșu sau roșu gălbui.

Tot în această fază, introducerea bulilor de gaze prin reducătorii organici, porneste dezvoltarea rapidă a cristalelor la limitele de separație dintre cele două faze. Prezența cristalelor de oxid de crom în sticlă în momentul schimbării culorii, nu frînează formarea și dezvoltarea particulelor coloidale de Cu, dar dezvoltarea particulelor coloidale, respectiv trecerea de la culoarea roșu la roșu gălbui, este posibilă numai prin introducerea repetată a unui reducător.

Dezvoltarea cristalelor mari și uniforme de oxid de crom în sticlă deja colorată în roșu sau roșu gălbui, nu este posibilă nici după un tratament îndelungat.

Apariția cristalelor de oxid de crom în sticlă colorată în roșu, se realizează sub formă de dungi neco-gene și de dimensiuni sub 300μ . Foto / 16 /.

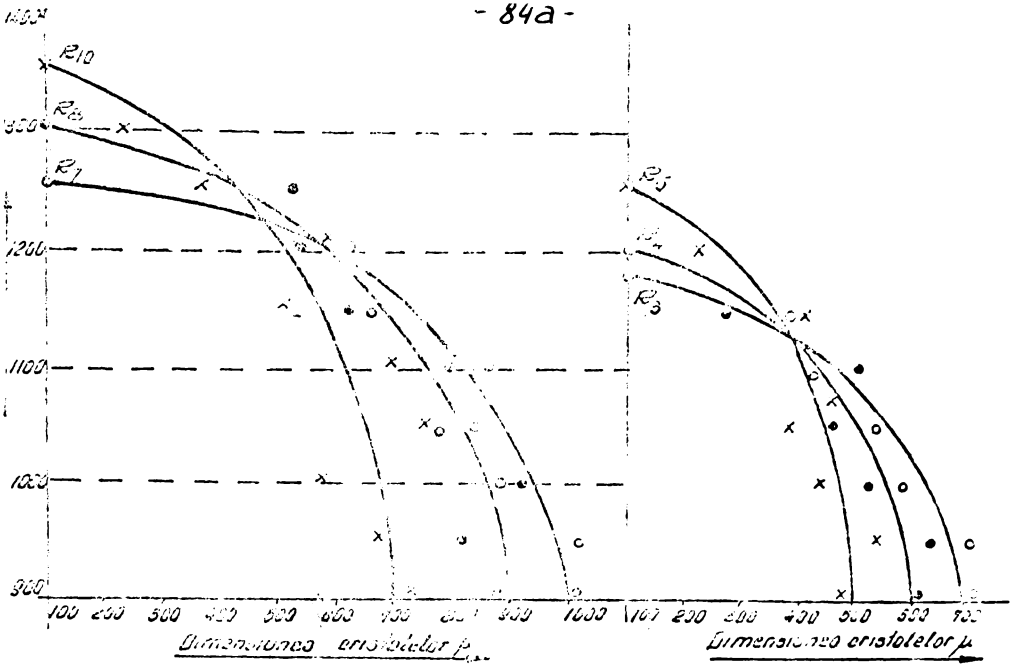


Fig. 30a. Creșterea dimensiunii cristalelor în funcție de temperatură la sticlă silico - cotoasă dinică pentru diferite procente de Cr_2O_3

Fig. 30b. Creșterea dimensiunii cristalelor în funcție de temperatură la sticlă silico cotoasă dinică cu diferite procente de Cr_2O_3
 $T = 1100^\circ C$

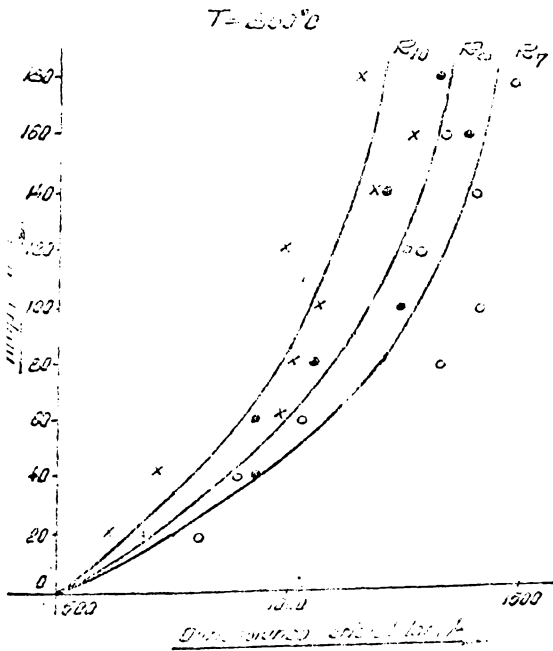


Fig. 31a. Creșterea dimensiunii cristalelor în timp la sticlă silico - cotoasă dinică pentru diferite procente de Cr_2O_3

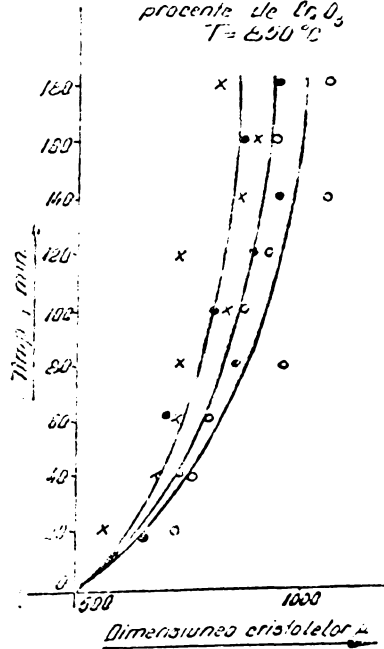


Fig. 31b. Creșterea dimensiunii cristalelor în timp la sticlă silico cotoasă dinică cu diferite procente de Cr_2O_3



Foto.15.Dezomogenizarea culorii în cazul virării culorii de la verde la roșu pentru aventurinul de Cu și Cr.

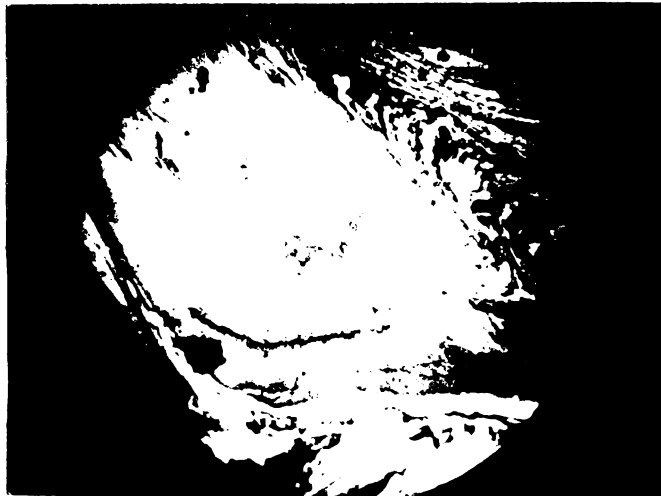


Foto 16 Apariția cristalelor de Cr sub formă de dungi neomogene în cazul aventurinului de Cu și Cr.

CAP. VI. DILATAREA TERMICA A STICLII

Prin încălzirea unei sticle energia termică crește, ceea ce determină o creștere a amplitudinii vibrației particulelor care alcătuiesc sticla. Dacă amplitudinea vibrațiilor crește peste anumite limite, sticla se dilată. Dacă între stoci există legături puternice atunci oscilațiile cu amplitudine mică și aceste sticle prin încălzire se dilată puțin. Invers în cazul în care între stoci există legături slabe amplitudinea oscilațiilor este mare și la ridicarea temperaturii se constată o dilatare mai mare.

O altă cauză a dilatarei termice este cu ridicarea temperaturii reanșarea și reorganizarea și stocilor, respectiv o restructurare.

Dilatarea unei sticle depinde de gradul de ordonare al structurii ei. Încălzind o sticlă, aceasta suferă o dilatare termică și își mărește volumul, mărimea sa se exprimă prin dilatare liniară, α , sau prin dilatare cubică β ,

$$\beta = 3\alpha.$$

În practică se utilizează dilatarea termică liniară, importantă fiind variația lui α de la temperatură ceareii până la Tg. Sticle având aceeași compoziție pot prezenta totuși curbe ale variației lui α cu temperatura diferite. În funcție de istoria termică a sticlei și de condițiile de determinare ale lui α .

Valoarea coeficientului de dilatare termică liniară este în surinsă dependentă de compoziția chimică a sticlei. Astfel, variază de la $5,8 \cdot 10^{-7}$ pentru sticle de cuarț până la $15 \cdot 10^{-7}$ sau chiar mai mult pentru sticle speciale. Coeficientul de dilatare liniară mediu pentru sticla silico-calco-sodică de compoziție: 75 % SiO₂, 10 % CaO, 15 % Na₂O este conform tabelului nr. 10.

Tabel 10. Coeficientul de dilatare liniară pentru o sticlă silico-calco-sodică ($^{\circ}C^{-1}$)

α 20/100	α 20/200	α 20/300	α 10/400	α 20/500
$8,9 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$9,35 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$9,85 \cdot 10^{-6}$

•••

Oxizii alcalini determină cea mai mare creștere a lui α prin faptul că introducerea lor determină apariția unor rupturi în rețea, respectiv a unor oxigeni nepunțați (crește asimetria și scade coeziunea rețelei) și prin faptul că există o slabă interacțiune electrostatică între acești ioni și rețea. În locul punților Si - O - Si apar legături Si - O - Me. Apariția unor oxigeni nepunțați, alături de cei punțați, determină disproporționarea forțelor de legături Si - O, unele fiind puternice (la oxigenii punțați) și altele slabe (la oxigenii nepunțați). Cu urmarea α va crește.

Dacă conținutul în SiO_2 crește, devine predominant numărul tetraedrilor, simetria structurii crește și scade. Dacă la sticle SiO_2 se adaugă oxizi alcalini în cantitate mare, dilatarea crește mult. La încălzirea acestei sticle, cazeedrii de $[\text{NaO}_6]$, aflați în golurile rețelei formate din tetraedrii de $[\text{SiO}_4]$, se reasează într-o dispunere mai ordonată, vînsînd să formeze propriul lor schelet structural, ceea ce devine posibil prin creșterea de volum, respectiv prin dilatarea rețelei.

În general poziția pe care o ocupă ionii alcalini în structura sticlei silicice alcaline influențează starea de polarizare a tuturor ionilor de oxigen. Astfel orice schimbare în simetria de distribuție a ionilor alcalini în rețea va determina modificarea volumului sticlei. Apariția unei asimetrii a forțelor de legătură în structura sticlei determină anaxiomaticitatea vibrațiilor și implicit influențează puternic valoarea coeficientului de dilatare liniară

102 / 103 /

Pentru un conținut constant în oxizi alcalini α crește în ordinea Li - Na - K.

Introducerea oxizilor calco-alcalini în sticlă determină creșterea lui α , dar în mai mică măsură ce în cazul oxizilor alcalini, aceasta deoarece legarea acestor ioni cu rețeaua tetraedrică este cu mult mai puternică.

Influența CaO depinde de conținutul în alcalii. Astfel înlocuind SiO_2 cu CaO într-o sticlă cu conținut redus în alcalii α va crește, deoarece introducerea octe-

edrilor de $[CaO_6]$ în rețeaua predominant tetraedrică duc la scăderea simetriei. Dacă aceeași înlocuire se face într-o sticlă cu multe alcalii α va scădea.

Oxizii polivalenti influențează dilatarea termică a SiO_2 în funcție de energia legăturilor respective cu oxigenul. Oxizii modificatori, depolimerizând structura creează centre de asimetrie și determină anarmonicizarea oscilațiilor termice și drept urmare creșterea coeficientului de dilatare termică. O orientare asupra influenței diferiților oxizi introdusi într-o sticlă silico-sodică ne oferă fig. 32.

Dilatarea termică a sticlei până în vecinătatea doazentului de înmuiere, este în general proporțională cu temperatura și are un caracter linear, pe această porțiune tratamentul termic influențează puțin valoarea coeficientului de dilatare termică. În general o sticlă receptă are coeficientul de dilatare cu câteva procente mai mare decât aceeași sticlă caldă.

Coeficientul de dilatare are o importanță la lipirea sau la suprapunerea sticlei cristalizate pe sticlă albă. În aceste cazuri este important ca nu numai valorile coeficienților de dilatare să fie apropiate ci și curbele de dilatare de la temperatură ambiantă până la temperatura de recocere să fie foarte apropiată.

6.1. Dilatarea termică a sticlei cristalizată cu Cr_2

În lucrarea de față s-a urmărit variația coeficientului de dilatare în funcție de cristalizarea sticlei. S-a folosit o sticlă de mesaj colorată cu croma conform tabelului //

Tabel nr. // Compoziția sticlei eventurilor de croma.

Nr. probei	COMPOZIȚIA ÎN OXIZI - EG. -			
	SiO_2	Na_2O	CaO	Cr_2O_3
R ₆	75	18	7	2
R ₇	75	14	7	4
R ₈	75	12	7	6
R ₉	75	10	7	8
R ₁₀	75	8	7	10

Materiile prime folosite sînt cele indicate în tabelul nr. // . Colorantul a fost introdus sub formă de precăstec dintre bicromat de sodiu și silicat de sodiu.

Colorantul este pregătit și se amestecă cu restul de materii prime pînă se obține un amestec omogen. Amestecurile au fost încălzite în creuzete de corindon, cu o capacitate de 0,5 - 1 kg. Topirea s-a făcut la temperatura de 1450°C . În faza de omogenizare topitura a fost ținută cea. 6 ore pînă cînd în toate sticlele topite nu s-a găsit material netopit sau bule de gaze.

Am urmărit ca în toate cazurile colorantul să fie dizolvat în sticlă, iar culoarea să fie omogenă.

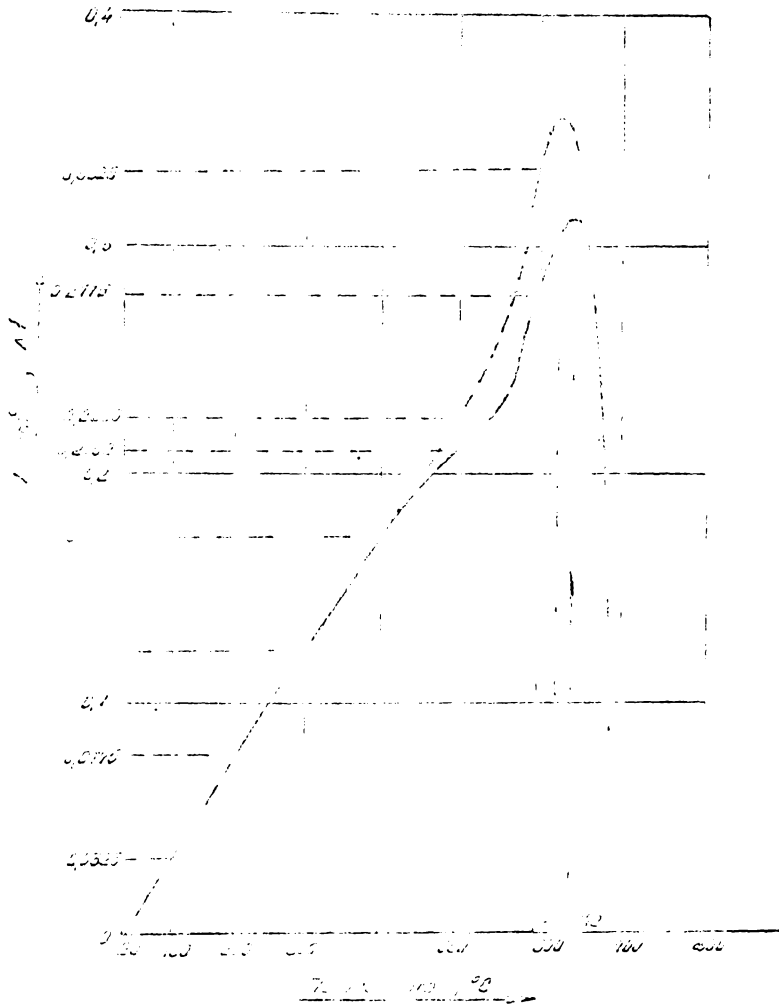
Din creuzete, la temperatura maximă de 1450°C , am scos probe de sticlă, din care am tras baghete cu diametrul de 8 - 10 mm. Probele astfel scoase s-au răcit rapid ca să nu apară cristale în baghete, mai ales la rețetele cu conținut ridicat de Cr_2O_3 . După răcire la cea. $200 - 300^{\circ}\text{C}$ probele au fost recepte într-un cuptor tip AACO la temperatura maximă de menținere de 450°C . La temperatura de recoceră, au spărut în probe nr. // cu maximum de conținut de Cr_2O_3 , cristale mici abia sesizabile cu ochiul liber.

Din baghetele astfel recepte s-au tăiat cu un disc diamantat probe pentru dilatometrie cu lungimea de 50 mm la care capetele au fost rectificat.

Coefficientul de dilatare a fost determinat pe un dilatometru tip Linsein la următoarele temperaturi:

20°C	-	100°C
100°C	-	200°C
200°C	-	300°C
300°C	-	400°C

și a fost calculat din diagrame, trasată de sparat, viteza de încălzire fiind de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$. După cum rezultă din fig. reprezentînd rețetele cu 4% și 8% Cr_2O_3 punctele de înmuiere cresc odată cu creșterea conținutului de Cr_2O_3 în sticlă. Ridicarea refractarității sticlei, cu creșterea conținutului de crom în sticlă, s-a observat și la topirea și omogenizarea sticlei, probele cu conținut ridicat de Cr_2O_3 s-au spărut în timp mai îndelungat la



32. Vedeți curbele care au temperatură
 ———— pentru 2% CO_2 în aliaj
 ———— pentru 4% CO_2 în aliaj

temperatură maximă de topire .

Veriștia coeficientului de dilatare în funcție de concentrația cromului în sticlă pînă la 100° C sînt date în fig. 33 .

Peste temperatura de 400° C prin încălzire la dilatomtru are loc cristalizarea probelor , de aceea rezultatele , peste această temperatură nu le-am luat în considerare .

După cum rezultă din fig. 33 coeficientul de dilatare scade cu creșterea conținutului de Cr_2O_3 în sticlă . Verificarea prin calcul a coeficientului de dilatare nu a fost posibilă din lipsă de date referitoare la coeficientul de dilatare a Cr_2O_3 .

După cum se vede , din datele obținute la dilatomtru , Cr_2O_3 intră în sticlă cu un coeficient mai mic decît al sticlei de bază .

Pentru determinarea coeficientului de dilatare în funcție de gradul de cristalizare , s-au luat epruvete din probe R_7 cu 4 % Cr_2O_3 care s-au încălzit aproape de punctul de înmuiere , 550° C . La intervale de timp de 1,3 și 5 ore s-au obținut cristale cu dimensiunile medii de 0,5 , 1 , 1,7 mm . Coeficientul de dilatare s-a determinat la aceeași dilatomtru , rezultatele fiind trecute în fig. 34 .-

După cum rezultă din fig. 34 coeficientul de dilatare crește foarte puțin cu gradul de cristalizare . Creșterea coeficientului de dilatare se distorește , probabil , separării cromului din sticlă și creșterii proporționale a coeficienților de dilatare termică ale sticlei de bază .

După cum rezultă din încercările efectuate , la suprapunerea sticlei cristalizate avînd aceeași compoziție de bază cu sticle de menaj , conținute de 4 % Cr_2O_3 , nu schimbă sensibil coeficientul de dilatare . Produsele recepte nu se fisuresază ceea ce arată o corelație bună între coeficienții de dilatare termică . Produsele de sticlă suprapuse cu sticlă cristalizată prezintă la limita de separație cristalele mai dezvoltate decît la cristalizarea normală .

./.

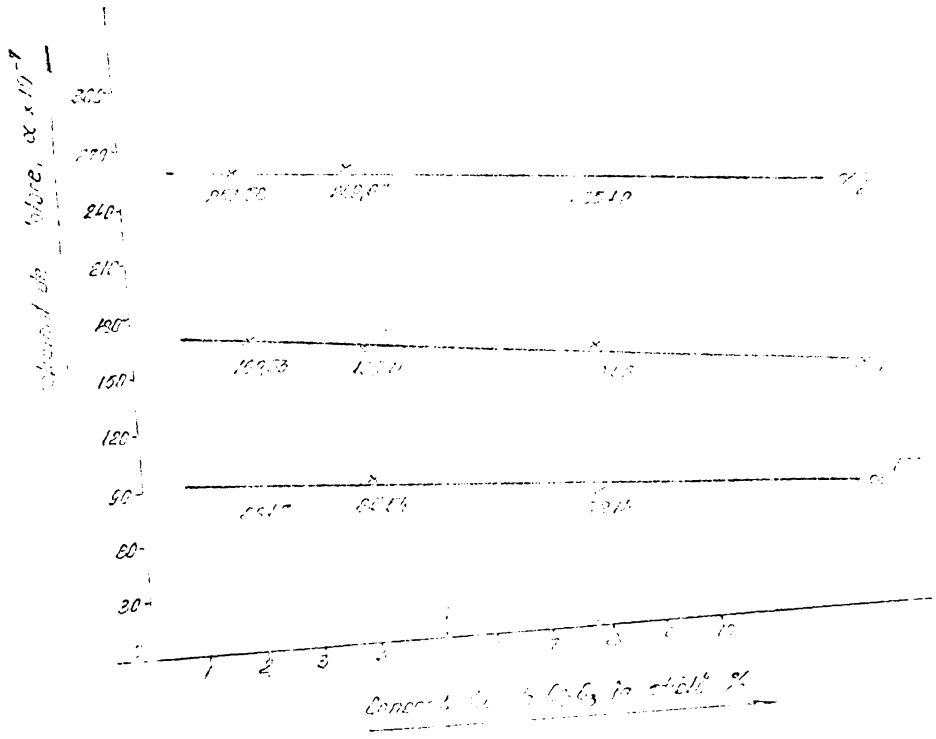


Fig. 83. *Variação do índice de refração com a concentração de C₂ e C₃ em etil% %*

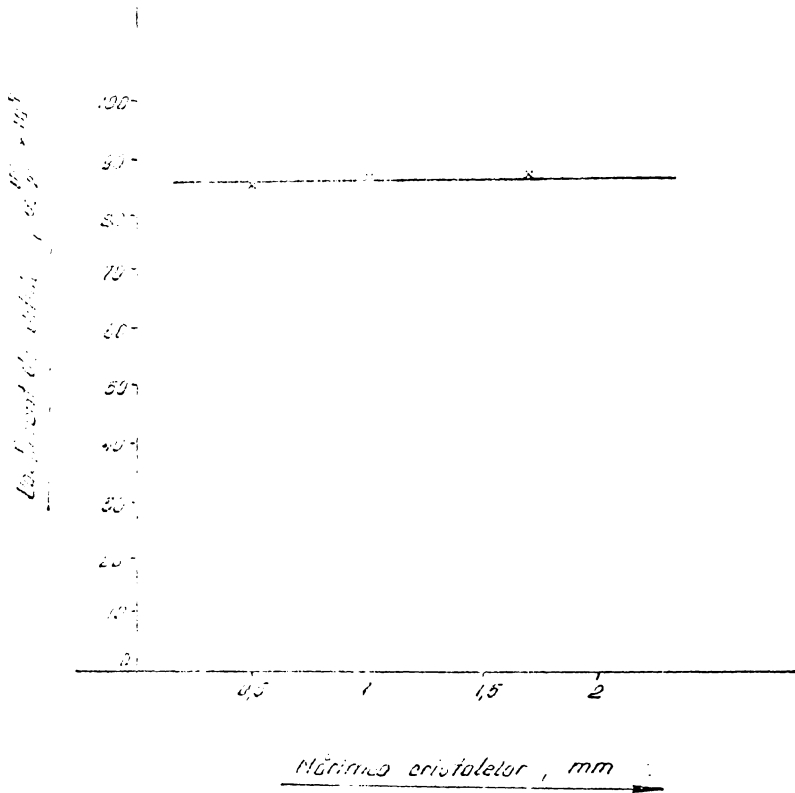


Fig. 34 Variația coeficientului de dilatare în funcție de mărimea cristalelor

VII.-TEHNOLOGIA DE OBTINERE A STICLII AVENTURIN

7.1.-Tehnologia de obținere a sticlei aventurin de crom.

Pentru obținerea aventurinului de crom se folosesc materii prime ca : soda calcinată, calcar, nisip și miniu de plumb. Toate materiile prime sînt cele folosite în mod curent la obținerea sticlei albe de menaj. Nisipul cel mai bun este nisipul de Miorcani , monogranular PY , care trece pe site de 0,3 mm , sau pudră de cuarț fin sub 0,1 mm, folosit pentru fabricarea sticlei termorezistente.

Cristalele din aventurin se dezvoltă mai bine în sticlă care nu este sfîștă și conține bule de aer uniform repartizate în masa sticlei , dar să nu conțină particule de nisip nedizolvate ceea ce impune introducerea în amestec a granulelor mici cu viteză mare de dizolvare.

În amestecul de materii prime nu se introduc sfîșnți și decolorenți. Colorenții pentru sticlă aventurin de crom se introduc sub formă anui praf obținut în modul următor : se amestecă trei părți greutate bicarbonat de sodiu cu o parte de silicat de sodiu lichid pînă se formează un gel care după uscare devine un praf galben. Praful astfel obținut se adaugă la restul materiilor prime , rețeta de bază fiind RA₁ :

RA ₁	75 kg. SiO ₂	RA ₂	75 kg. SiO ₂
	14 kg. Na ₂ O		14 kg. Na ₂ O
	4 kg. CaO		4 kg. CaO
	3 kg. PbO		3 kg. PbO
	3 kg. Cr ₂ O ₃		3 kg. Cr ₂ O ₃
	1 kg. silicat de sodiu		1 kg. silicat de sodiu
			3 kg. Ba ₄ O

Colorenții preparați se amestecă cu restul materiilor prime într-un amestecător.

Introducerea a 3 % a oxidului de plumb (PbO) frîmază creșterea cristalelor de Cr₂O₃ proporțional cu creșterea densității sticlei , dar este necesar introducerea lui pentru a obține o sticlă cu interval de rigidizare mai mare necesar pentru suprapunere și adăos la articole de creștie.

Odată cu adăos de Pb , topitura primește și un ton mai galben , mai estetic pentru produse.

Orogenitatea amestecului se determină prin metodele folosite în fabricile de sticlă stabilind cantitatea de alcalii care se raportează la cantitatea introdusă în amestec și se exprimă în procente. Amestecul orogen se încercă în cuptor vană cu funcționare discontinuă sau în cuptor cu cale, în trei etape urmărind dizolvarea particulelor de nisip, fără a afina și orogeniza sticla.

La topirea ultimei sarje, după dizolvarea grănulelor de nisip se răcește topitura conform figurii nr. 23. Timpul și temperatura de topire indicate pe diagrame sînt suficiente pentru ca cristalele să crească la mărimea maximă pentru condiții date. După ce cristalele cu ajuns la mărimea dorită, sticla se încălzește la temperatura de prelucrare conform figurii nr. 23. La această temperatură se introduce în topitura un lemn umed sau se insuflă aer comprimat, care introduce bule de gaz în toată masa topiturii.

Prosta care se prelucurează conține multe bule de gaz care în procesul de prelucrare se umplu cu cristalele de Ca_2CO_3 care se formează în procesul de prelucrare, obținînd o masă compactă pe care nu se mai observă bule de gaz.

Prelucrarea sticlei aventurin se face cu metodele folosite la sticla intens colorată pentru suprapunere decorare parțială, presare sau produse suflate direct. Un efect deosebit sînt produsele suprapuse pe interior și produsele de creație. Pînă la suprapunerea sticlei albe peste sticla aventurin se observă o creștere a cristalelor la limite de separație dintre cele două sticle și o reflexie de pe cristalele formate care asigură o valoare artistică ridicată a produselor. Pentru a apare un efect maxim se ia pe prisă primară o cantitate mai mare de aventurin în așa fel ca produsele să reflecte toată lumina sa nu fie translucide. Produsele fesonate direct din sticla aventurin prin suflare sînt deosebit de interesante deoarece cristalele care se dezvoltă pe suprafața produsului au formă utilizată la fesonare, iar produsele nu au luciu suficient de mare.

Produsele presate se procesează normal ca și din sticla albă rămînînd suprafața cu un luciu care provine probabil din sticlă colorată care se ridică pe stratul superior.

cisel în momentul presării evitînd astfel apariția cristalelor pe suprafața produsului și meterea produselor presate.

Produsele din sticlă aventurin se detensionează ca și cele din sticlă de menaj, respectînd curba de răcire a sticlei de bază calculată la grosimea produsului.

Pentru suprapunerea sticlei albe pe sticlă aventurin ambele sticle trebuie să aibă curba de dilatare apropiată, mai ales la temperatura cuprinsă între 25-400° C. După cum rezultă din lucrarea cristalele formate în masa sticlei nu influențează sensibil coeficientul de dilatare. Produsele din sticlă aventurin rezistă la șocuri termice, mai bine decît sticlă de bază ceea ce indică că odată cu cristalizarea în masă a Cr, tensiunile din masa sticlei se descează parțial la cristalizare, ceea ce probabil influențează comportarea bună la șocuri termice.

După prelucrare și recocere, produsele din aventurin se finisează la fel ca și produsele de menaj din sticlă albă sau colorată.

7.2-Tehnologia de obținere a sticlei de aventurin de Cr. și Cu.

Pentru obținerea aventurinului de Cr și Cu se folosesc ca materii prime tot sodă calcinată, calcar, nisip și miniu de Pb. Nisipurile se folosesc cele cu granulație mică sub 0,3 mm pentru dizolvarea lor în masă înainte sfînării sticlei.

În amestecul de materii prime nu se introduc afinanți și decoloranți, iar cronul se introduce preparat ca la aventurinul de cron. Aliajul de bronz conține 70 % cupru și 30 % staniu și se prepară astfel: se topește cuprul metalic într-un vas de oțel căptușit cu material refractar la cea. 1200° C. După topire se adaugă staniu metalic sub formă de bucăți care se dizolvă în cuprul topit. Topitura astfel obținută se toarnă în bare folosind tehnologia turnării din metalurgie. Bronzul turnat are o culoare alb-gri cu structură omogenă, foarte casantă care prin surunjire devine un pfaț fin. Preful astfel obținut se cîntărește pentru a rețetă și se amestecă cu silicatul de sodiu li-

chid care învelește complet particulele de bronz. Presamestecul colorant se amestecă cu nisipul și cu restul materiilor prime.

Oncogenitatea amestecului se determină cu metodele folosite în sticlărie.

Problema dificilă care se pune la obținerea aventurinelui de Crom și Cupru este cristalizarea în etape a componentilor separat în așa fel ca cele două cristalizări să nu se deranjeze reciproc. Astfel este necesară cristalizarea cromului, mărirea cristalelor până la dimensiunile dorite și apoi revenirea la culoarea roșie a cuprului, și creșterea particulelor de cupru la dimensiuni mai mari formând aventurina sau neamtion, trecând de la culoarea verde a pestei la culoarea roșie respectiv la roșu deschis. Pentru realizarea acestor condiții în amestecul de materii prime, se introduce de la început toți coloranții, în cantitățile indicate în rețetă sub formă descrisă mai sus. Prin învelirea particulelor de bronz cu silicet de sodiu care la încălzire la cca. 570°C se expandează și menține particulele de bronz în suspensie până la dizolvarea completă în sticlă. Dizolvarea completă și menținerea cantității de metal în sticlă este posibilă numai cu ajutorul unui potențial de oxidare, ceea ce este asigurat cu un mediu oxidant în procesul de topire. Deoarece în procesul de topire se stabilește un echilibru între straturile de sticlă pe secțiuni, pe suprafața sticlei în contact cu mediul oxidant este un strat de sticlă verde în care oxizii coloranți sînt complet oxidați la valența superioară. În straturile inferioare există deja oxizi cu treaptă de oxidare medie sau chiar sub formă elementară, care tind să separe și să coloreze straturile inferioare în roșu, sau să se aglomereze sub formă elementară formînd perle de metal care se separă pe suprafața cuprului. Separarea sub formă de perle a bronzului din topitură duce la măncuirea topiturii respectiv reducerea concentrației colorantului.

Pentru evitarea separării colorantului în straturile inferioare ale sticlei, periodic se barbotează topitura cu aer comprimat, care amestecă straturile în care colorantul se găsește în diferite stadii de oxidare.

Menținerea cantității totale de colorant în masă asigură în fază finală revenirea culorii roșii, deci trecerea de la culoarea verde la roșu respectiv la roșu deschis.

În caz că din sticlă s-au separat cantități mari de colorant, sub formă de perle, culoarea în roșu nu mai este posibilă. În procesul de topire pentru a elimina neajunsurile semnalate, trebuie luate următoarele măsuri:

- se lucrează cu un mediu oxidant în fazele de topire, răcire,

- menținerea topiturii pentru cristalizare să nu depășească temperatura de 1400°C peste care se trece la reducerea sau disocierea oxidului de fier și cupru,

- să se introducă nisip cu granulatie mică sub $0,3\text{ mm}$ care nu necesită nici temperatură înaltă nici timp îndelungat pentru dizolvare.

De fapt cei 3% PbO respectiv cantitatea de cupru introdus în rețetă acționează ca fondanți care asigură topirea rețetei de mai sus sub temperatura de 1400°C .

După topirea sticlei și barbotarea topiturii cu aer comprimat se reduce treptat gazul, lăsând astfel un exces de aer de combustie care menține un mediu puternic oxidant până la temperatura de menținere. Astfel se menține temperatura constantă conform figurii nr. 29. Topitura astfel preparată are o culoare verde-gălbui, în care apar cristale de Cr_2O_3 care cresc în zona de menținere la cca. $1-2\text{ mm}$.

Fin să menționez că pentru a ajunge la cristale uniforme este necesar după topirea sticlei, masa să fie omogenizată de cca. $3-4$ ori cu o țevă de sticlă sau care se însuflă aer comprimat, barbotarea aerului comprimat să se facă pe toată suprafața vetrei cuptorului. Peste de sticlă astfel pregătită se încălzește din nou la temperatura de prelucrare (cca. 1200°C) măbind cantitatea de gaz în arzător.

După ce s-a atins temperatura de prelucrare, masa topiturii se agită cu un lemn care se arde în procesul de omogenizare, modificând echilibrul din oxidant în reductant, reducând oxidul de cupru în oxid cupros sau cupru elementar, care colorează sticla de bază în roșu.

Prin agitare și omogenizare de $2-3$ ori, culoarea roșie se transformă în roșu deschis. Astfel într-o topitură de culoare roșie se regăsesc cristalele de Cr_2O_3 care există ca niște stelute albe-argintii în masa topiturii. Odată cu deschiderea culorii roșii respectiv creșterea cristalelor de oxid cupros sau cupru elementar, scade

pericolul de separare a perlelor metalice.

Aventurinul estofel obținut se poate prelucra ca orice sticlă colorată în beghete, detensionate în captoare de recoacere, care ulterior pot fi prelucrate ca și sticlele intens colorate pentru suprapunerea sau decorare.

Se pot prelucra din psetă direct produse colorate interior suprapuse, articole de creștie sau articole presate. Prin suprapunerea aventurinului cu sticlă albă cristalele cresc în continuare la limitele de separație între cele două sticle ajungând la 1 - 2 mm. Produsele obținute din aventurin de crom și cupru sînt de culoare roșie deschisă pe care apar cristale de Cr_2O_3 argintii cu un aspect de realizare artistică deosebită.

Concluzii :

În vederea elucidării unor probleme legate de culorile și cristalizarea ionilor tranziționali din sticlele calco-sodice, în lucrarea de față s-au studiat sisteme vitroase ternare pe bază de $SiO_2 - Na_2O - CaO$ conținînd ioni coloranți de crom și cupru.

1. Prin amestecarea bicromatului de sodiu cu silicat de sodiu rezultă un gel de cromat de sodiu și acid silicic care mărește capacitatea de solubilizare a trioxidului de crom în sticlă. Culoarea sticlei depinde atât pentru cele din sistemul $SiO_2 - CaO - Na_2O$ cît și pentru $SiO_2 - BaO - Na_2O$ și $SiO_2 - PbO - Na_2O$ de raportul oxid formator/oxid modificator de rețea. Cu creșterea acestui raport, deci cu scăderea basicității, culoarea se schimbă de la verde-gălbui la verde, după cum echilibrul se deplasează de la $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$.

Variația culorii se observă și la același procent de modificatori de rețea, de la PbO la BaO și mai accentuat la CaO, unde trecerea de la culoarea verde gălbui la verde este mai pronunțată. Un rol important în variația culorii îl are și creșterea basicității oxizilor modificatori de rețea.

2. Comportarea sticlelor ternare la cristalizarea cromului din sticlă, se diferențiază în funcție de densitatea oxizilor modificatori de rețea. Numărul cristalelor crește odată cu creșterea densității sticlei, iar mărimea cristalelor variază aproape liniar și invers proporțional cu densitatea sticlei.

3. Aplicarea unui tratament termic de cristalizare în jurul temperaturii de solidificare și încălzirea topiturii la

temperatură de prelucrare , a permis o cristalizare primară obținând probe gata cristalizate după prelucrare.

4. Prin însuflerea cu aer în topitură de sticlă la faza de prelucrare se introduc artificial bule de aer, care asigură o cristalizare evenșată în masa topiturii.

5. Incorporarea cuprului în sticlă sub formă de bronz de staniu Bz_{40} asigură o stabilitate a cuprului sub formă de cupru elementar sau ioni cuprosi care colorează sticle în roșu. Menținerea aliajului în topitură până la incorporarea în sticlă s-a realizat cu o peliculă de silicat de sodiu , care expandează la temperatură relativ joasă - cca. $570^{\circ} C$ și menține pelicula de bronz până la dizolvare. Stabilitatea cuprului în topitură a permis colorarea în roșu a vit e sticlelor acide sau neutre cit și a sticlelor bazice pe bază de zgură de furnal.

6. Introducerea cuprului concomitent cu oxidul de crom în procent de cca. 5 % a permis obținerea unor sticle de culoare verde pur , care prin tratament termic se cristalizat formând aventurină de crom.

7. Incorporarea în sticlă a cuprului sub formă elementară , a permis să revină la culoarea roșie după ce cromul a cristalizat din sticlă. Cristalizarea succesivă, prinsă dată a cromului și apoi a cuprului, asigură obținerea unui aventurină de culoare diferită față de culoarea de bază (verde), deci obținerea aventurinului de crom de culoare roșie sau roșu galbui.

8. După cum rezultă din lucrare, introducerea într-o concentrație de 5 % a oxidului de crom în sticle albe de menaj , nu influențează sensibil variația coeficientului de dilatare nici în cazul sticlelor colorate în verde , nici în cazul cristalizării cromului din sticlă. La aceeași concluzie s-a ajuns și în cazul aventurinului de crom și cupru. Cele mai valoroase produse din aventurină sînt produsele fasonate manual care necesită încălziri repetate , produsele cu pereți groși , produsele suprapuse cu sticlă cristalizată în interior și produsele preseste.

Le produsele suprapuse cu sticlă cristalizată în interior crăcălele se concentrează la limită de separație dintre sticle cristalizată și sticlă albă și se dezvoltă

foarte mult în procesul de fasonare.

Prin cristalizarea primară a aventurinului și fasonarea după cristalizare, se pot obține și glazuri colorate care conțin germeii de cristalizare uniform repartizați în glazuri. Acest tip de glazură cristalizează foarte ușor în procesul normal de ardere al faianței și al porțelanului.

O parte din lucrările descrise au fost brevetate, aplicate și generalizate în producție, după cum urmează:

1. Procedeu de fabricare a rubinului roșu de cupru ;
Certificat nr. 52763 - RSR.
2. Invenția a fost brevetată în SUA, FRG, FRANȚA, RDG și în URSS. În 1972 a fost distinsă de către un juriu internațional la WTM cu medalie de argint.
2. Procedeu de obținere a sticlei marblit de culoare roșie.
Certificat nr. 53501 - RSR.
3. Procedeu de colorare a sticlei cu trioxid de crom.
Certificat nr. 53649 - RSR.
4. Indicatoare piroscopice de sticlă și procedee de obținere a acestora.
Certificat nr. 55661 - RSR.
5. Procedeu de obținere a sticlei aventurin.
Certificat nr. 60621 - RSR.

///

BIBLIOGRAFIE

1. Kühner K.K. - Comentarii asupra teoriei structurii sticlei. Primul simpozion despre sticle tehnice Keveler R.S.C. 1969, p.28.
2. Baltă P.
Baltă N. - Introducerea în chimia fizică a stării vitroase, Ed. Academiei R.S.R., Bucuresti, 1971, p.10.
3. Tarte P. - Spectroscopia și studiul silicțiilor. Ciclul de studii postuniversitare. 1959.
4. Lee Jeong Hoon
Brückner Rolf - The electrochemical series of the 3 d transition metal ions in alkali borate glasses. Glastechnische Berichte 59, 1986, nr. 9, p. 249.
5. Zenzycski J. - Silicates Industriela XXXII, 6, 227, 1967.
6. Ilse F.B.
Hartmann H. - Zeit, Physik, Chem. 197, 239, 1951.
7. Basolo P.
Pearson R.G. - Mechanism of inorganic reactions, John Wiley and Sons Inc., New York, 1958
8. Orgel L. - Vedenie v hliniu peremodnih metalov. Izd. Mir, Moskva, 1964.
9. Kumar S. - Centr. Glass. Ceram. Res. Inst. Bull. 6, 3, 99, 1954
10. Kreidl N.J. - Symposium on Coloured Glasses. Prague 1967, p. 23-55.
11. Danilova N.P.
Pisklins V.P. - Steklo i keramika 21, 11, 14, 1964
12. Weyl W.A. - J. the Society of Glass Technology 1945, 29, p. 306
13. Dietzel A. - J. the Society of Glass Technology 1945, 51, p. 32
14. Zaigouedy R. - Koloid chernic Leipzig, 1920, p. 198
15. Stookey S.O. - J. the Society of Glass Technology 1949, 41, p. 851.
16. Ram Atma
Prasad S.N. - Centr. Glass Ceram. Res. Inst. Bull, 5, 1958, p. 55.
17. Ram Atma
Prasad S.N. - Centr. Glass Ceram. Res. Inst. Bull, 6, 1959, p. 3
18. Ram Atma
Prasad S.N. - Centr. Glass Ceram. Res. Inst. Bull., 3, 1961, p. 108.
19. Tress H. - Glass Technology 3, 1962, p. 95

20. Ierascov V.V. - *Novie vaporozi fiziki steklo, Moskva Gostroiadst, 1959, p.45.*
21. Van Krevelen D.S. - *Properties of Polymers, Correlations with Chemical Structure Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, 1972, p.312*
22. Masson C.R. - *Distin P.A., Whiteway S.G., Canadian, Metal. quarterly, 10, 1971, p.73*
23. Hammond C.R. - *Phys. Chem. Glasses, 19, 3, 1978, p.41-42.*
24. Hofmaier G. Urbain G. - *Sci. Ceram. 4, 1968, p.25*
25. Cornia R.L. et. al. - *J. Appl., Phys, 34, 6, 1963, p.22, 45.*
26. Mazurin O.V. Starcev I.K. Stoliar S.V. - *J. Non-Crystalline Solids, 52, 1982, p 105 - 114.*
27. Baltă P. Dinulescu I.V. Berenghi G. - *Influente condițiilor de topire asupra viscozității topiturilor, Comunicare Simpozion Tehn. St. Medias 1980.*
28. Baltă P. - *Tehnologia sticlei, S.D.P. Bucuresti 1984, p.69.*
29. Baltă P. Dinulescu I.V. Biale M. - *Industria Usoră, 20, 12, 1973 p. 744-747.*
30. Baltă P. Nedu D. - *Structure of Amorphous Materials, Cambridge, 1977.*
31. Mozzi R.L. Warren B.W. - *J. Appl. Cryst, 2, 1969, p.164*
32. Zerzicki J. - *J. Non - Crystalline Solids, 52, 1982, p.31 - 43.*
33. Pauling L. - *The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca, New-York, 1967.*
34. Barbuiescu A. Volceanov A. - *Fundamente in stiinta silicostilor, I-ul colocviu național, Ist. T.S.C.O. I.R.S., 1983, p.200-204.*
35. Jagodzinski H. - *Kooperative Bruchrechnungen und Glasbildung, orientiert an SiO₂ Glastechn Ber. 35, 1962, p.8-15.*
36. Weyl W.A. Harboe E. - *The Conditions of glass formation among simple compounds, Glass Ind. 41, 1960, p.429-433, 463-464, 487-491, 526-527, 549-553, 590, 620-627, 658-659, 687-695, 715, 42, 1961 p.23-25, 28, 49, 76-81, 106, 123-128, 158, 194-200, 221.*
37. Frenkel I.I. - *Kineticskele teorie stikostei, Mos-*

kva - Leningrad. Izd. Acad. N. S. S. S. R.,
1950, p. 135.

38. Gidea S.
Protopeşcu M. - Metalurgia fizică a semiconductorilor,
Bucureşti, Editura Academiei R. S. R. 1963,
p. 204.
39. Frank F. - Himia dislocetii v kristeleh in "Himia
tverdovo sostoiemii" Moskva, izd. ino-
str. lit., 1961, p. 11-35.
40. Weyl W. A.
Marbois E. C. - The constitution of glasses - A dynamic
dynamic interpretation, vol. I-II; New-
York, 1962-1963, p. 93-105, 207-212.
41. Bernal J. D. - A geometrical aprosch to the structure of
liquids, "Nature", 183, 1959, p. 141-147.
42. Stewart G. W. - Structure and Molecular Forces in Pure
Liquids and solutions, The Faraday Society-
London, 1963, p. 238.
43. Banerjee B. K. - Röntgenuntersuchungen an einigen Oxyd glas-
fasern, Glastechnische Verichte, vol. 33,
nr. 4, 1960, p. 120-124.
44. Temmann G. - Lehrbuch der Heterogenen Gleichgewichte,
Fr. Vierzeg Sohn Braunschweig, 1924, p. 93.
45. Dietzel A. - Glasstruktur und Glaseigenschaften, Glas.
Techn. Ber. 22, 1948, p. 41-50, 81-86, 2112-224.
46. Turnbull D. - Formation of crystal nuclei in liquid
metals J. Appl. Phys. 21, 1950, p. 1022-1028.
47. Jenchel E. - Kinetik der Kristallisation, Die Physik der
Hochpolymeren, III, Band. Hrsg. H. A. Stuart
Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg
1955, p. 521-535.
48. Merker L.
Wondratschek H. - Eine Reihe von Gläsern Ungewöhnlicher
Zusammensetzung, Glastechn. Ber. 30, 1957,
p. 473-475.
49. Stanworth J. E. - Tellurite glasses, J. Soc. Glass Technol, 38,
1954, p. 425, 434.
50. Cormis R. L.
McKenzie J. D.
Turnbull D. - Kinetics of melting and crystallisation of
phosphorus pentoxide J. Appl. Phys, 34, 1963,
p. 2239-2244.
51. Preston E. - The crystallization relationships of a
sodaline-magnesia-silica glass as used for
drawn sheet and the process of devitrifica-
tion J. Soc. Glass Technol 24, 1940, p. 1939-
1958.
52. Coenen M. - Kristallisationskinetik von Natriumdisili-
kat Kolloid - 194, 1964, p. 136-142.
53. Dietzel A. - Die Kristallisationsgeschwindigkeit der

technischen, Neutron-Kalk Silikat-gläser.
Sprechsaal 62, 1929, p. 506-509, 524-525, 543-554,
562-568, 584-585, 603-604, 619-651, 638-639, 657-
660.

54. Becherescu D.
Cristea V.
Simonfi P. - Folosirea aleajelor și a deseurilor metalice
la colorarea sticlei, Rev. Mat. Constr., Vol. V,
1973, p. 87.
55. Becherescu D.
Cristea V.
Simonfi P. - Asupra obținerii rubinului de cupru, Glas-
Basil-Keramo-Technik XX, Heft 8, 1969, p. 261-
265.
56. Simonfi P. - Sticle colorate cu Cr_2O_3 , - Bul. St. Tehn. I. P. T.
Seria chimie, 18, 1973, 23
57. Simonfi P. - Sticlă rubin pe bază de cupru. Comunicare la
a III-a Conferință Republicană de chimie, 1966.
58. Simonfi P. - Procedeu de prelucrare a sticlei la elaborare.
Comunicare la a III-a Conferință Tehnico-Stiin-
țifică, Medias, 1973.
59. Simonfi P. - Cristalizarea oxizilor super, refractari din
sticlă. Comunicare la a-IV-a Conferință Tehnico
Științifică, Medias, 1973.
60. Cristea V.
Simonfi P. - Procedeu de obținere a sticlei aventurin,
Brevet R.S.R., 68821/1976.
61. Cristea V.
Simonfi P.
Zoltan A. I.
Zoltan S. - Indicatoare piroscopice de sticlă și procedeu
de obținere al acestora, Brevet R.S.R. 65661/79
62. Becherescu D.
Cristea V.
Menessy I.
Simonfi P.
Winter F. - Procedeu de obținere a sticlei marblit de cu-
loare rosie, Brevet R.S.R. 66501/1973.
63. Portevin A. - Le basalte fondu. Mem. Compt. rend. Soc. Ing. Civ. d.
France, 1928, p. 266-300.
64. Kopecky L.
Voldán J. - Kristalizace tavních hornin. Geotechnika 25,
Nauki CSAV, Praha, 1959.
65. Risse K. - Archiv f. d. Eisenhüttenwesen, 1930, p. 437.
66. Knapp O. - Szilárdkövetek kristályosodása, Akadémiai
Kiadó, Budapest 1964.
67. Graent B. F. - Acta Physicochimica U.R.S.S. 20, 1945, p. 503.
68. Peliken A. - Tavné hornin. Nekl, Prace, Praha, 1955.
69. Voldán J. - Skler a keramik, 14, 1964, p. 220.
70. Nebrenskij J. - Nové hmoty vyrobené kristalizací skla. In-
formationi prohled SV. US, 1961.

71. Lócsai B.P.
Polinszky K.
Schleiss J.
Soltész E.
72. Lócsai B.P.
73. " Lócsai B.P.
74. Stookey S.D.
75. Stookey S.D.
76. Lungu S.N.
Popescu-Has D.
77. Lungu S.N.
Popescu - Has D.
78. Vogel W.
79. Charles R.J.
80. Simonfi P.
Csönka Á.
Birjöl I.
81. Florinskaja V.A.
Pecenkina R.S.
82. Wright F.B.
83. Jentzsch F.
84. Schumorf D.
Dittler E.
85. Jaeger F.M.
Aneleitg Z.
86. Lehmann W.
87. Freilinghews R.
88. Roth I.
89. Weyl W.A.
90. Yates D.C.I.
- Magyar Szabadalom 243,sz.012/1952.
- Magyar Szabadalom 146.137.
- D.R.P. 1.085.804.
- Ceramic Fabrication Process 21,1958,
189.
- Engng. Chem. 51 ,805,1959.
- Studii si cercetări de chimie 7,1955,
225.
- Építőanyag 10,86,1958.
- Comunicare la a 5-a conferință naționa-
lă asupra stării vitroase,Leningrad,
1969.
- Phys.Chem.Glasses,8,5,1967,p.185-189.
- Procedeu de colorare a sticlei cu
trioxid de crom ,Brevet R.S.R 53849/1968
- Optika i spektroskopis,t.l.vip.5,1956.
- Journ. Wash.Acad.Sci.,3,1913,p.232.
- Ztschr.f.wiss Mikroskop ,27,1910,p.259-
264.
- Zentral blat f. Mineral ,1911,p.753.
- Ausfuhr.g.exakt.Messungen Orosingen,
1923 ,p.158-165.
- Ultraschall -Prüfung im Keramischen
Bereich ,Sprechsaal-Verlag Coburg ,
1970,p.124-132.
- Grundlagen der zerstörungsfrein Prüfung
mit Ultraschall ,Beilage zur Keramischen
zeitschrift Gruppe III , I,Freiburg
1966 ,p.238-244.
- Proc. 8-th.conf.silikate Ind.Budapest
1966 ,p.35.
- Colured Glasses Scheffield ,1951,p.68
- Transaction of British Ceramic Society,
58,10,1959,p.573.

91. Devalter A.N. - Hrustelnie, tvetnife i splovife stekla, Gosud nauk, tehn. izd. minist. leg. prom. S.S.S.R. Moldova; 1967, p.50-60, 111-113, 140-150.
92. Danilova N.P. - Steklo i keramika, 21, nr.11, 1966, p.14.
93. Pisklina V.P. - Sbornik nauk Belorus, Politehn. Inst. 63, 1958, p.53.
94. Armolenko N.V. - Jur. Priklad Him. 33, 4, 1966, p.934.
95. Angustinik A.J. - Leg. Prom. 18, 9, 1958, p.48.
96. Jursvlev G.J. - J. and Proc. Inst. Chemists India, 36, 3, 1964, p.177.
97. Vigdergens S. - Centr. Glass, Ceram. Res. Inst. Bull., 13, 4, 1966, p.85.
98. Ivanova A.I. - Centr. Glass Ceram. Res. Inst. Bull., 8, 1961, p.99.
99. Kutukov S.S. - Centr. Glass, Ceram. Res. Inst. Bull., 5, 1957, p.453.
100. Krilova V.V. - Centr. Glass, Ceram. Res. Inst. Bull., 5, 1958, p.55.
101. Ram Atma - Sticla si fabricarea sticlei. Bd. de stat pt. documentare in met. de constr., Moskova 1950, Traducere din limba rusă I.D.T., vol. I, p.96.
102. Ram Atma - Glasstehn. Ber., 32, 54, 1959.
103. Prasad S.N. - Glasstehn. Ber., 29, 266, 1966.
104. Kreish V.
105. Kreish V.