

Doresc să exprim deosebite mulțumiri și sincera mea recunoștință d-lui prof. dr. ing. Dumitru Becherescu pentru îndrumarea științifică, înțelegerea și sprijinul moral acordat în elaborarea tezei..

Totodată adresez deosebite mulțumiri și recunoștință deosebită d-lui prof. dr. ing. Ioan Lazău pentru toate sfaturile și ideile bune și pentru tot sprijinul moral și efectiv acordat pe tot parcursul celor mai bine de opt ani de colaborări fructuoase.

Mulțumiri și recunoștință doresc să exprim și d-nei conf. dr. ing. Cornelia Păcurariu pentru sfaturi și ajutorul acordat pe parcursul elaborării tezei și în special în redactarea părții grafice.

Adresez mulțumiri atât colegilor cât și prietenilor care m-au înțeles, susținut și sprijinit pe tot parcursul elaborării și redactării tezei.

Nu în ultimul rând mulțumesc familiei pentru încurajarea, ajutorul și sprijinul moral acordat întotdeauna.

CUPRINS

	Pag.
Introducere	1
I. Considerații teoretice asupra unor sisteme oxidice concrete și asupra compușilor oxidici ai acestor sisteme	3
I.1. Sistemul binar CaO-SiO ₂	3
I.1.1. Compuși ai sistemului CaO-SiO ₂ - silicați de calciu	4
I.2. Sistemul CaO-Al ₂ O ₃	7
I.2.1. Compuși ai sistemului binar CaO-Al ₂ O ₃ – aluminați de calciu	8
I.3. Sistemul binar BaO-SiO ₂	10
I.3.1. Compuși ai sistemului binar BaO-SiO ₂ – silicați de bariu	11
I.4. Sistemul ternar CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	13
I.4.1. Compuși ternari ai sistemului CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ – aluminosilicați de calciu	14
I.4.2. Seria feldspaților plagioclazi	16
I.4.2.1. Variația indicelui de refracție în seria feldspaților plagioclazi.....	19
I.5. Sistemul ternar CaO - BaO – SiO ₂	21
I.5.1. Sistemul binar C ₂ S – B ₂ S	22
II. Considerații teoretice privind unele procese și metode de investigare ale compușilor oxidici	25
II.1. Procesul de hidratare-hidroliză și întărire a unor compuși mineralogici - silicați și aluminați de calciu	25
II. 1.1. Procesul de întărire	25
II.1.2. Sistemul CaO-SiO ₂ -H ₂ O	26
II.1.2.1. Hidrosilicați de calciu	26
II.1.2.1.1. Hidrosilicați de calciu înrudiți structural cu wollastonitul	27
II.1.2.1.2. Hidrosilicați de calciu de tip tobermoritic	27
II.1.2.1.2.1. Tobermoriți cristalini	28
II.1.2.1.2.2. Tobermoriți semicristalini	28

II.1.2.1.2.3.	Tobermoriții aproape amorfi	29
II.1.2.1.3.	Sisteme silicați de calciu – apă din punct de vedere termodinamic	29
II.1.3.	Sistemul CaO-Al ₂ O ₃ -H ₂ O	30
II.1.3.1.	Hydroalumiinați de calciu	31
II.1.3.2.	Sisteme aluminați de calciu – apă din punct de vedere termodinamic	35
II.1.4.	Sistemul BaO-SiO ₂ -H ₂ O	37
II.2.	Procesul de opacizare a glazurilor	37
II.2.1.	Mecanismul procesului de opacizare a glazurilor	38
II.3.	Metode spectroscopice de analiză	40
II.3.1.	Spectrofotometrie	41
II.3.2.	Spectroscopia în infraroșu	42
II.3.3.	Specroscopia de raze X	43
II.3.3.1.	Analiza difractometrică calitativă	43
II.4.	Metode termice de analiză	44
II.4.1.	Analiza termică diferențială (ATD)	45
II.4.2.	Analiza termogravimetrică directă și diferențială (TG și DTG)	45
III. Metode de sinteză ale compușilor oxidici		46
III.1.	Calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi sau săruri de metale	46
III.1.1.	Factorii care influențează reacțiile în stare solidă	48
III.1.1.1.	Starea inițială a reactanților	48
III.1.1.2.	Compoziția granulometrică	49
III.1.1.3.	Temperatura	50
III.1.1.4.	Presiunea	50
III.1.1.5.	Mineralizatorii	51
III.1.2.	Desfășurarea reacției în fază solidă	51
III.1.3.	Stratul de produs nou format	52
III.1.4.	Sucesiunea formării produșilor de reacție în reacții în stare solidă	53
III.1.5.	Reacții în stare solidă în sisteme ternare	53
III.1.6.	Dezavantajele metodei	55
III.2.	Metoda precursorilor hidrosilicatici	55
III.2.1.	Specificul metodei	55

III.2.2.	Avantajele metodei	57
III.2.3.	Dezavantajele metodei	58
III.3.	Metoda sol-gel	58
III.3.1.	Factori care influențează procesul sol-gel	61
III.3.1.1.	Natura aloxidului metalic	61
III.3.1.2.	Influența catalizatorului	62
III.3.1.3.	Influența solventului	64
III.3.1.4.	Influența raportului molar al reactanților $r=H_2O/M(OR)_n$	65
III.3.2.	Aplicații ale metodei sol-gel	66
III.3.3.	Avantajele metodei sol-gel	69
III.3.4.	Dezavantajele metodei sol-gel	69
III.4.	Metoda precursorilor organici	69
III.4.1.	Avantajele metodei precursorilor organici	71
III.5.	Metoda precipitării sau coprecipitării de hidroxizi, carbonați, oxalați, etc., urmată de calcinarea amestecurilor respective	71
IV. Contribuții privind obținerea unor compuși oxidici prin metoda precursorilor hidrosilicatici		72
IV.1.	Sinteza ortosilicaților de calciu și bariu respectiv a unor soluții solide ortosilicaticice	72
IV.1.1.	Obținerea ortosilicaților de calciu și bariu respectiv a unor soluții solide ortosilicaticice prin metoda precursorilor hidrosilicatici	72
IV.1.1.1.	Materii prime	72
IV.1.1.2.	Prepararea probelor	72
IV.1.2.	Obținerea ortosilicaților de calciu și bariu respectiv a unor soluții solide ortosilicaticice prin metoda clasică	73
IV.1.3.	Caracterizarea probelor	74
IV.1.3.1.	Formarea mineralelor	74
IV.1.3.2.	Studiul proprietăților hidraulice	80
IV.1.4.	Concluzii	82
IV.2.	Sinteza anortitului sintetic și a gehlenitului	82

IV.2.1.	Obținerea anortitului sintetic și a gehlenitului folosind metoda precursorilor hidrosilicatici	82
IV.2.1.1.	Materii prime	83
IV.2.1.2.	Prepararea probelor prin metoda precursorilor hidrosilicatici	83
IV.2.1.3.	Caracterizarea probelor	85
IV.2.2.	Obținerea anortitului sintetic și a gehlenitului prin metoda clasică	89
IV.2.2.1.	Prepararea probelor prin metoda clasică	89
IV.2.2.2.	Caracterizarea probelor	89
IV.2.3.	Sinteza unor feldspați plagioclazi cu raport molar anortit (CAS_2) albit (NAS_6) variabil	92
IV.2.3.1.	Prepararea probelor	92
IV.2.4.	Testarea anortitului sintetic respectiv a soluțiilor solide de plagioclaz pentru opacizarea unor glazuri ceramice.....	93
IV.2.5.	Concluzii	96
IV.2.6.	Obținerea unor glazuri ceramice utilizând materii prime neconvenționale cu conținut de anortit	97
IV.2.6.1.	Materii prime	97
IV.2.6.2.	Compoziția mineralogică	98
IV.2.6.3.	Localizarea cenușilor în diagrama ternară $CaO-Al_2O_3-SiO_2$	99
IV.2.6.4.	Prepararea glazurilor colorate pentru produse de tip vitrus	101
IV.2.6.5.	Rezultate obținute în elaborarea glazurilor	103
IV.2.6.6.	Concluzii	104
V. Contribuții privind obținerea unor compuși oxidici prin metoda precursorilor organici		105
V.1.	Obținerea unor compuși oxidici din sistemul binar $CaO-Al_2O_3$ prin metoda precursorilor organici	105
V.1.1.	Sinteza unor aluminați de calciu prin calcinarea glioxilaților de calciu și aluminiu	105
V.1.1.1.	Materii prime	106
V.1.1.2.	Prepararea probelor	106

V.1.2.	Caracterizarea probelor	107
V.1.2.1.	Formarea mineralelor	108
V.1.2.2.	Studiul proprietăților hidraulice	111
V.1.2.2.1.	Spectrele de difracție ale probelor hidratate	113
V.1.3.	Concluzii	115
V.2.	Sinteza alumiinaților de calciu CA, CA ₂ și a unor mase binare cu raport molar CA/CA ₂ = 1/1, prin metoda precursorilor organici și comparativ prin alte metode	115
V.2.1.	Obținerea alumiinaților de calciu CA, CA ₂ și a unor mase binare cu raport molar CA/CA ₂ = 1/1, prin calcinarea glioxilaților de calciu și aluminiu	115
V.2.1.1.	Prepararea probelor	116
V.2.1.2.	Caracterizarea probelor	117
V.2.2.	Obținerea CA, CA ₂ și a unor mase binare cu raport molar CA/CA ₂ = 1/1 prin calcinarea amestecurilor mecanice de Ca(OH) ₂ și hidrat de aluminiu	118
V.2.2.1.	Prepararea probelor	118
V.2.2.2.	Caracterizarea probelor	118
V.2.3.	Obținerea CA, CA ₂ și a unor mase binare cu raport molar CA/CA ₂ = 1/1 prin calcinarea amestecurilor de azotați de calciu și aluminiu	119
V.2.3.1.	Prepararea probelor	119
V.2.3.2.	Caracterizarea probelor	119
V.2.4.	Formarea mineralelor	119
V.2.5.	Studiul proprietăților hidraulice ale probelor obținute prin trei metode de sinteză	120
V.2.6.	Urmărirea evoluției compoziției fazale în timpul hidratării alumiinaților de calciu obținuți prin metoda precursorilor organici prin diferite metode de analiză	122
V.2.6.1.	Evoluția compoziției fazale în timpul hidratării prin difracție RX	122
V.2.6.2.	Analizele termice și termogavimetrice ale probelor hidratate	126
V.2.6.3.	Spectrele de absorbție IR ale probelor hidratate	131

V.3.	Concluzii	140
VI. Studiul comparativ privind utilizarea diferitelor metode de sinteză ale unor compuși oxidici		141
VI.1.	Prepararea probelor prin diferite metode	141
VI.1.1.	Prepararea probelor prin metoda ceramică tradițională	141
VI.1.2.	Prepararea probelor prin metoda precursorilor hidrosilicatici	141
VI.1.3.	Prepararea gelurilor prin metoda sol-gel	142
VI.1.4.	Prepararea probelor prin metoda bazată pe calcinarea unor combinații complexe heteropolinucleare	143
VI.1.5.	Prepararea probelor prin metoda coprecipitării	143
VI.2.	Caracterizarea probelor	144
VI.2.1.	Studiul influenței naturii alcoxidului	144
VI.2.2.	Studiul influenței naturii solventului	145
VI.2.3.	Analizele termice și termogavimetrice ale gelurilor	145
VI.2.4.	Analize difractometrice RX	147
VI.3.	Concluzii	151
VII. Concluzii generale		154
Bibliografie		160

INTRODUCERE

Metoda bazată pe calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri este considerată ca fiind *tradițională* sau *convențională* pentru sinteza compușilor oxidici, toate celelalte metode de sinteză care permit obținerea de compuși oxidici pot fi considerate ca *netradiționale* sau *neconvenționale*.

Prepararea materialelor oxidice anorganice prin metode convenționale necesită în general temperaturi ridicate și/sau timp lung de calcinare. Preocuparea permanentă a cercetărilor de a obține compuși oxidici prin metode neconvenționale este justificată de dificultățile specifice reacțiilor în stare solidă în amestecuri mecanice de reactanți. O particularitate a reacțiilor în stare solidă este aceea că se desfășoară dificil, în timp îndelungat și au un caracter complex care se materializează prin desfășurarea reacțiilor în etape, cu formarea compușilor intermediari, care coexistă mult timp sau chiar până la sfârșitul procesului. Elucidarea factorilor și mecanismelor care influențează desfășurarea și rezultatul final al unor reacții de interes practic este departe de a fi completă. În literatura de specialitate există informații privind dificultatea obținerii sau chiar imposibilitatea sintezei unor compuși mineralogici (silicați, aluminați, etc.) prin anumite metode în timp ce prin alte metode aceștia se obțin în mod uzual.

În ultimul timp într-o serie de lucrări științifice s-a prezentat obținerea de compuși oxidici prin noi metode *neconvenționale* de sinteză cum sunt: metoda precursorilor hidrosilicatici, metoda precursorilor organici, metoda sol-gel, coprecipitarea de hidroxizi sau săruri, etc.

Aplicarea metodelor neconvenționale urmărește realizarea unui amestec intim între reactanți, formarea lor în stare născândă (*status nascendi*) în timpul tratamentului termic al amestecului și eventual formarea unora dintre legăturile chimice ale produsului final chiar din faza de preparare a amestecului de reactanți (cum se întâmplă uneori în cazul metodei sol-gel).

În afara acestor trăsături specifice ale metodelor neconvenționale, în general mai pot apărea unele particularități specifice cu efect favorabil pentru diferite sisteme oxidice concrete. Rezultatul acestor trăsături caracteristice ale metodelor neconvenționale constă în reducerea temperaturii de sinteză a compușilor oxidici, posibilitatea obținerii unor faze

monominerale pure, obținerea unor pulberi cu grad de dispersie avansat sau în unele cazuri posibilitatea obținerii unor straturi sau filme continui.

Metodele neconvenționale prin specificul lor asigură un avantaj important și anume reducerea temperaturii de sinteză, în raport cu metoda clasică și posibilitatea obținerii unor pulberi ultrafine de produs de reacție – deseori monomineral. Creșterea purității și omogenității chimice, reducerea temperaturii de sinteză a materialelor oxidice precum și obținerea unor particule de o anumită formă și dimensiune, constituie obiective importante de realizat.

Scopul tezei de doctorat îl constituie în special sintetizarea unor compuși oxidici prin diferite metode, testarea acestor compuși și studiul interacțiunilor în sistemele din care fac parte compușii respectivi. *Au fost abordate sistemele CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃, BaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂ și CaO-BaO-SiO₂.*

Teza de doctorat și-a propus să aducă unele contribuții în elaborarea unor noi metode de sinteză ale compușilor oxidici în scopul reducerii temperaturii de sinteză cu 150÷200°C (uneori chiar mai mult) comparativ cu metoda clasică și dacă se poate și a costurilor de fabricație ale acestora precum și elaborarea unui studiu comparativ referitor la avantajele și dezavantajele diferitelor metode de sinteză ale compușilor oxidici.

Domeniile de interes pentru compușii oxidici obținuți derivă din proprietățile acestora și pot fi împărțite în două categorii și anume:

- ❖ *Silicații de calciu, respectiv silicații de calciu și bariu, precum și aluminații de calciu prezintă proprietăți hidraulice și sunt constituenții principali ai cimenturilor silicatică, respectiv aluminoase;*
- ❖ *Aluminosilicații alcalino-pământoși, respectiv micști – de tipul feldspaților plagioclazi - prezintă interes ca opacizanți în unele glazuri ceramice.*

În consecință, pentru compușii oxidici obținuți a fost urmărită comportarea lor din punct de vedere al proprietăților hidraulice, respectiv ca opacizanți.

I. Considerații teoretice asupra unor sisteme oxidice concrete și asupra compușilor oxidici ai acestor sisteme.

I.1. Sistemul binar CaO-SiO₂

Sistemul binar CaO-SiO₂ este un sistem complex, prin numărul mare de componente și diversitatea transformărilor polimorfe. Sistemul este definit prin existența a patru compuși: metasilicatul de calciu - CaO·SiO₂, pirosilicatul de calciu - 3CaO·2SiO₂, ortosilicatul de calciu - 2CaO·SiO₂ și silicatul tricalcic - 3CaO·SiO₂, care prin congruență și polimorfism determină relații de echilibru fazal deosebit de complexe. Complexitatea se datorează în mare măsură suprapunerii factorilor termodinamici și cinetici.

Diagrama de echilibru pentru sistemul CaO-SiO₂ este prezentată în figura I.1. [1].

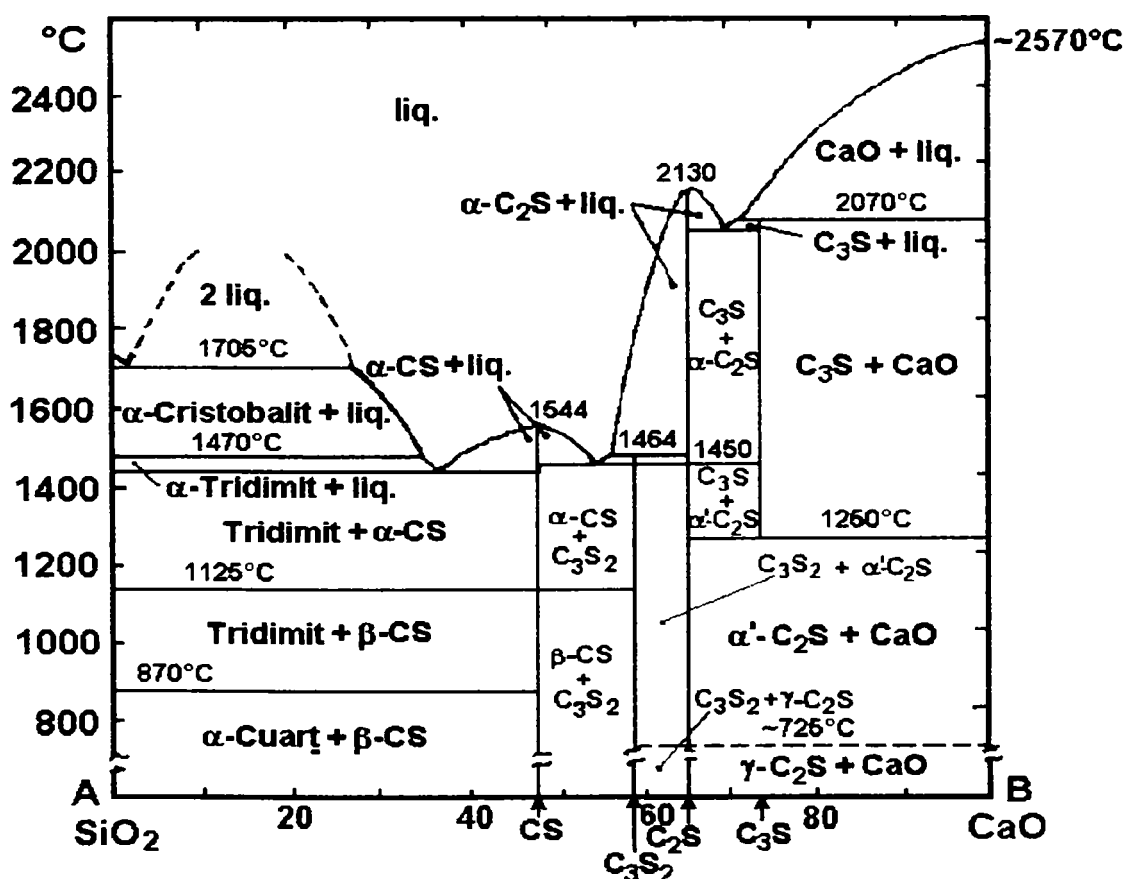


Fig. I.1. Diagrama de faze a sistemului binar CaO-SiO₂ [1].

Sistemul se împarte în cinci subsisteme binare, adică cinci câmpuri de cristalizare. Subsistemele I și II alcătuiesc un sistem binar cu compus incongruent în prezența fazei lichide (C₃S). Subsistemele III și IV alcătuiesc și ele un sistem binar cu compus incongruent (C₃S₂). Subsistemul V pune în evidență un domeniu larg de topituri nemiscibile situat în zona compozițiilor bogate în SiO₂.

Sistemul CaO-SiO₂ este deosebit de important pentru înțelegerea unor aspecte esențiale ale chimiei și tehnologiei cimentului portland precum și a unor categorii de refractare dolomitice.

I.1.1. Compuși ai sistemului CaO-SiO₂ - silicați de calciu

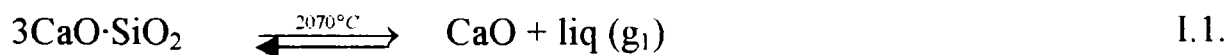
Principalele faze cristaline ale sistemului binar CaO-SiO₂ împreună cu transformările polimorfe acolo unde este cazul sunt prezentate în tabelul 1.1 [2].

Tabelul I.1. Principalele proprietăți ale compușilor din sistemul CaO- SiO₂ [2].

Compusul	Temperatura caracteristică [°C]	Densitatea [g/cm ³]	Sistem cristalin	Habitus	Indici de refracție			Linii RX principale d [Å]
					N _g	N _m	N _p	
3CaO·SiO ₂	2070 CaO+topitură	3,224	hexagonal	granule	1,722	-	1,717	3.86; 2.76 2.74; 2.59
α - 2CaO·SiO ₂	2130 topitură	3,27	hexagonal	prisme	1,738	-	1,724	2.76; 2.68 2.37
β - 2CaO·SiO ₂	1436 α - C ₂ S	3,4	rombic pseudohexagonal	granule	1,732	1,72	1,712	3.81; 2.73 2.66; 2.26
β' - 2CaO·SiO ₂	675 β - C ₂ S	3,28	monoclinic	prisme	1,736	1,73	1,717	1.90; 2.80 2.78; 2.74
γ - 2CaO·SiO ₂	750 β - C ₂ S	2,97	rombic	prisme	1,654	1,65	1,642	5.62; 3.01 2.73; 1.91
3CaO·2SiO ₂	1464 α - C ₂ S	2,96	monoclinic	granule	1,650	1,65	1,641	6.4; 3.18 3.02; 2.72
α - CaO·SiO ₂	1544 topitură	2,92	triclinic pseudohexagonal	plăcuțe	1,654	1,61	1,610	5.87; 3.20 2.97; 1.86
β - CaO·SiO ₂	1126 α - CS	2,88	triclinic	acicular	1,631	1,63	1,616	7.7; 3.83 3.60; 2.97
β' - CaO·SiO ₂	monotrop	2,913	monoclinic	prisme	1,633	1,63	1,620	7.7; 3.83 3.52; 2.97

Silicații de calciu semnalati în sistemul binar CaO-SiO₂ sunt în număr de patru: silicatul tricalcic, ortosilicatul de calciu, pirosilicatul de calciu și metasilicatul de calciu.

♦ Silicatul tricalcic – *alit* - 3CaO·SiO₂, este un compus incongruent în prezența fazei lichide, conform relației:



- la răcire 3CaO·SiO₂ este incongruent în fază solidă la temperatura de 1250°C:



acționează ca mineralizatori stabilizanți și se adăunează izomorf în cantități mici în rețeaua C_2S și întârzie transformarea lui în forma $\gamma - C_2S$.

În conformitate cu unele lucrări recente [5,6] silicatul dicalcic se prezintă sub următoarele stări polimorfe: α , α'_H , α'_L , β și γ . Schema pentru aceste transformări polimorfe este următoarea:

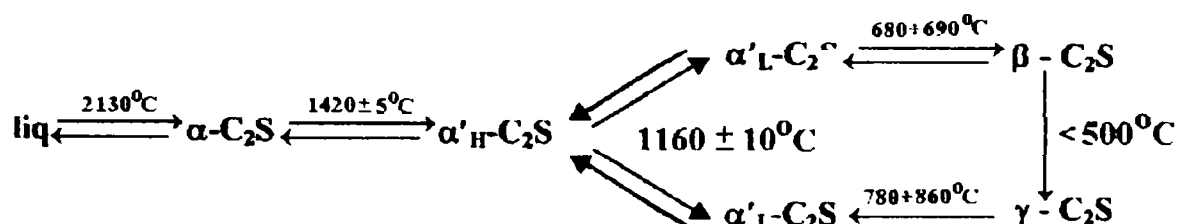


Fig. I.3. Schema transformărilor polimorfe α , α'_H , α'_L , β și $\gamma - C_2S$ [5,6].

În tabelul I.2. sunt prezentate unele proprietăți ale celor patru modificaliți polimorfe.

Tabelul I.2. Unele proprietăți ale modificaliților polimorfe ale $2CaO \cdot SiO_2$ [5].

Compusul	Sistemul de cristalizare	Densitatea [g/cm ³]	Temperatura domeniului de stabilitate [°C]		Substanțe analoage
			superioară	inferioară	
$\alpha - 2CaO \cdot SiO_2$	trigonal	3,07 la 1500°C	2130	1420	$NaK_3(SO_4)_2$
$\alpha'_H - 2CaO \cdot SiO_2$	rombic	3,31 la 700°C	1420	1160	$\beta - K_2SO_4$
$\alpha'_L - 2CaO \cdot SiO_2$			1160	630÷680	
$\beta - 2CaO \cdot SiO_2$	monoclinic	3,28 la 20°C	630÷680	< 500	-
$\gamma - 2CaO \cdot SiO_2$	rombic	2,97 la 20°C	< 500	-	$\gamma - Na_2BeF_4$

După unii autori forma $\alpha - C_2S$ este nehidraulică; la fel forma $\gamma - C_2S$ este aproape inertă; modificaliția $\alpha' - C_2S$ prezentând proprietăți slab hidraulice. Forma $\beta - C_2S$ este modificaliția polimorfă cu cele mai bune proprietăți hidraulice.

Numeroase relații de izomorfie prezintă forma $\alpha - C_2S$, astfel introducerea unor cantități mici de substanțe cu care formează soluții solide determină o anumită stabilizare a sa, o scădere a temperaturii sale de transformare în formele de temperatură joasă. Stabilizarea formei se face introducând în sistem ioni mai mari decât Ca^{2+} sau a unor ioni ce formează grupe anionice mai mici decât gruparea $[SiO_4]^{4-}$.

Ținând seama de complexitatea chimică a făinii brute pentru obținerea clincherului de ciment portland și de condițiile de ardere și de răcire a clincherului, ortosilicatul de calciu

nu se găsește în clincher ca atare, ci sub trei forme, belit I, belit II și belit III, care se deosebesc între ele prin aspect și modificarea polimorfă din care sunt constituite.

◆ **Pirosilicatul de calciu** - $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ – se topește incongruent la 1464°C . Prezintă polimorfism sub două modificări: *rankinit* care cristalizează în sistem monoclinic și *kilchoanit* care cristalizează în sistem rombic. Cele două modificări se găsesc și în natură. Modificarea de temperatură joasă este kilchoanitul, deoarece tratat termic la 1000°C timp de zece ore se transformă integral în rankinit. Rankinitul se găsește în diferite zguri metalurgice și nu prezintă activitate hidraulică.

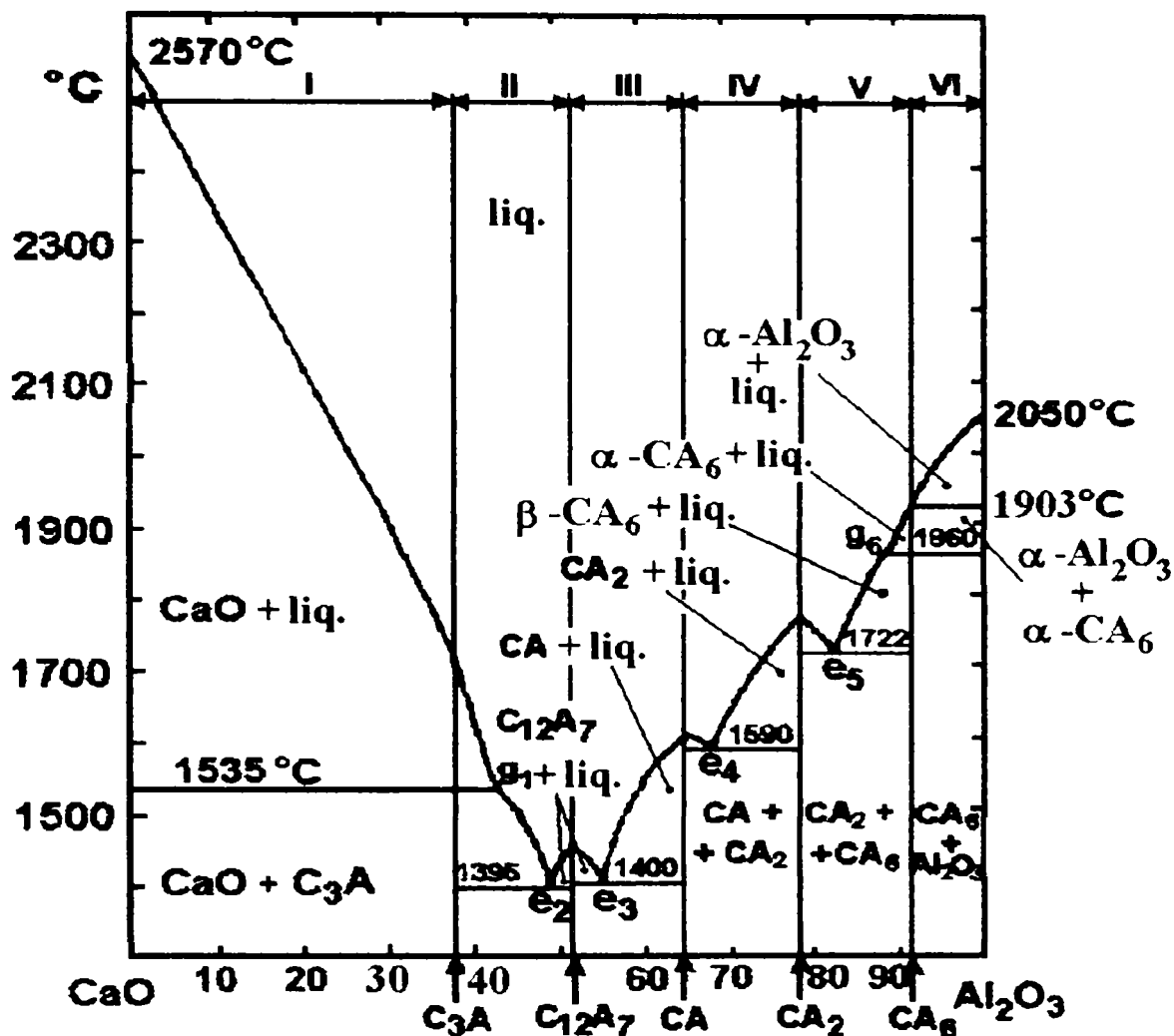
◆ **Metasilicatul de calciu** – wollastonitul - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ se topește congruent la 1540°C . Wollastonitul prezintă trei modificări polimorfe dintre care două la temperatură joasă și una la temperatură ridicată. Modificările de temperatură joasă β - CS (wollastonit) și β' - CS (parawollastonit) cristalizează acicular monoclinic. Modificarea de temperatură ridicată α - CS (pseudowollastonit sau ciclowollastonit) are rețea pseudohexagonală, deoarece modificarea este metastabilă și la temperatură joasă. Modificările α - CS și β - CS apar și în natură. Wollastonitul se poate întâlni și la devitrifierea unor sticle silico-calco-sodice precum și în zgura metalurgică acidă.

I.2. Sistemul $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Sistemul binar $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ se caracterizează prin existența unui număr mare de componente imprimându-i un caracter complex. Interesul deosebit de mare acordat studiului acestui sistem arată importanța sistemului $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ pentru tehnologia cimentului, materialelor abrazive, maselor catalitice, precum și a sticlelor speciale.

Sistemul binar $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ este caracterizat printr-un număr relativ mare de compuși redați amănunțit în diagrama din figura I.4 [4].

Diagrama de faze a sistemului binar $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ este împărțită în șase subsisteme binare. Eutecticele cele mai joase ale sistemului se află în subsistemele: $\text{C}_3\text{A}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ și $\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{CA}$. Aceste două subsisteme prezintă interes pentru chimia cimentului portland și a cimentului aluminos. Odată cu creșterea conținutului de oxid de aluminiu în sistemul binar $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, subsistemele $\text{CA}-\text{CA}_2$, CA_2-CA_6 și $\text{CA}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ componente cuprind mase cu temperaturi de topire tot mai ridicate.

Fig. I.4. Diagrama de faze a sistemului binar CaO-Al₂O₃ [4].

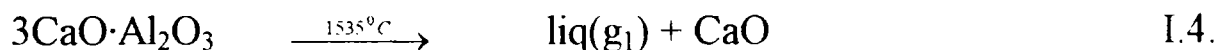
Masele cu un conținut de CA și CA₂ prezintă proprietăți importante de întărire hidraulică, prezentând interes pentru chimia cimentului aluminos și refractar.

I.2.1. Compuși ai sistemului binar CaO-Al₂O₃ – alumiinați de calciu

În tabelul I.3. sunt prezentați principalii compuși precum și principalele proprietăți ale compușilor din sistemul CaO-Al₂O₃ [2].

Principalii compuși ai sistemului binar CaO- Al₂O₃ sunt:

♦ **Aluminatul tricalcic** - 3CaO·Al₂O₃ (C₃A) este un compus cu topire congruentă la 1535 °C.



Aluminatul tricalcic (C₃A) este un constituent mineralogic valoros al clincherului de ciment portland accelerând procesul de întărire a cimentului. Hidratat, acest constituent reacționează energetic cu apa rezultând hidroalumiinați de calciu (alumiinați de calciu hidratați). Acești hidroalumiinați cristalizând contribuie la întărirea pastelor de ciment și la dezvoltarea rezistențelor mecanice.

Tabelul I.3. Principalele proprietăți ale compuşilor din sistemului CaO- Al₂O₃ [2].

Compusul	Temperatura caracteristică [°C]	Densitatea [g/cm ³]	Sistem cristalin	Habitus	Indici de refracție			Linii RX principale d [Å]
					N _e	N _m	N _p	
3CaO·Al ₂ O ₃	1535 CaO+topitură	3,00	cubic	granule	-	1,71	-	2,70; 1,91 1,56
12CaO·7Al ₂ O ₃	1455	2,69	cubic	granule	-	1,61	-	2,68; 4,89 2,447
CaO·Al ₂ O ₃	1608 topitură+CA ₂	2,98	rombic sau monoclinic	plăcuțe prisme fibre	1,663	1,66	1,643	2,97; 2,52 2,41
α -CaO· 2Al ₂ O ₃	1770 topitură+CA ₆	2,9	monoclinic	prisme și fibre	1,652	1,62	1,617	3,52; 2,61 4,44
CaO·6Al ₂ O ₃	1860 topitură+ Al ₂ O ₃	3,38	hexagonal	prisme	1,702	-	1,607	1,39; 2,48 2,11

◆ **Heptaaluminatul de calciu** -12CaO·7Al₂O₃ (C₁₂A₇)- este constituentul mineralogic căruia în literatura veche i se atribuia formula 5CaO·3Al₂O₃ (C₅A₃) și prezenta două forme polimorfe: una cubică (stabilă) și alta ortorombică (instabilă). În prezent s-a stabilit că cele două forme polimorfe sunt faze independente; astfel compusul ortorombic fiind dat de formula C₅A₃, iar cel cubic de formula C₁₂A₇. Prezența compusului C₁₂A₇ în cimenturi determină întărirea rapidă datorită interacțiunii puternice cu apa a C₁₂A₇.

Compusul C₁₂A₇ are o structură complexă permițându-i modificări de compoziție în funcție de condițiile de sinteză. În cadrul sintezei în atmosferă anhidră la temperatura de 1250÷1350 °C, compusul C₁₂A₇ conține un surplus de oxigen care poate ajunge până la maxim 0,56%, corespunzând formulei 11CaO·7Al₂O₃·CaO_{1,49}.

◆ **Aluminatul monocalcic** - CaO·Al₂O₃ (CA) este constituentul mineralogic de bază a cimentului aluminos prezentând proprietatea de a se întări prin hidratare atingând rezistențe foarte mari.

◆ **Dialuminatul monocalcic** - CaO·2Al₂O₃ (CA₂) compus mineralogic care prezintă două modifiții cristaline: o fază (α) stabilă, monoclinică care se topește incongruent și o fază instabilă (β) care se presupune că este rombică.

◆ **Hexaaluminatul de calciu** - CaO·6Al₂O₃ (CA₆) reprezintă una din varietățile posibile ale β- Al₂O₃. Este un compus mineralogic care prezintă două modifiții cristaline α și β- CA₆. De interes este capacitatea de formare a soluțiilor solide între CA₆ și Al₂O₃.

I.3. Sistemul binar BaO-SiO₂

Sistemul binar BaO-SiO₂ prezintă importanță pentru tehnologia obținerii de sticle optice, respectiv termostabile, pentru unele produse din ceramică specială și mai ales pentru chimia cimenturilor cu un conținut ridicat de BaO, care sunt folosite pentru a realiza ecrane de protecție împotriva radiațiilor. Sistemul prezintă un interes particular datorită bogăției în compuși definiți dintre care Ba₂Si₃O₈ prezintă o structură cristalină fără analogie la alți silicați alcalini sau alcalino-pământoși.

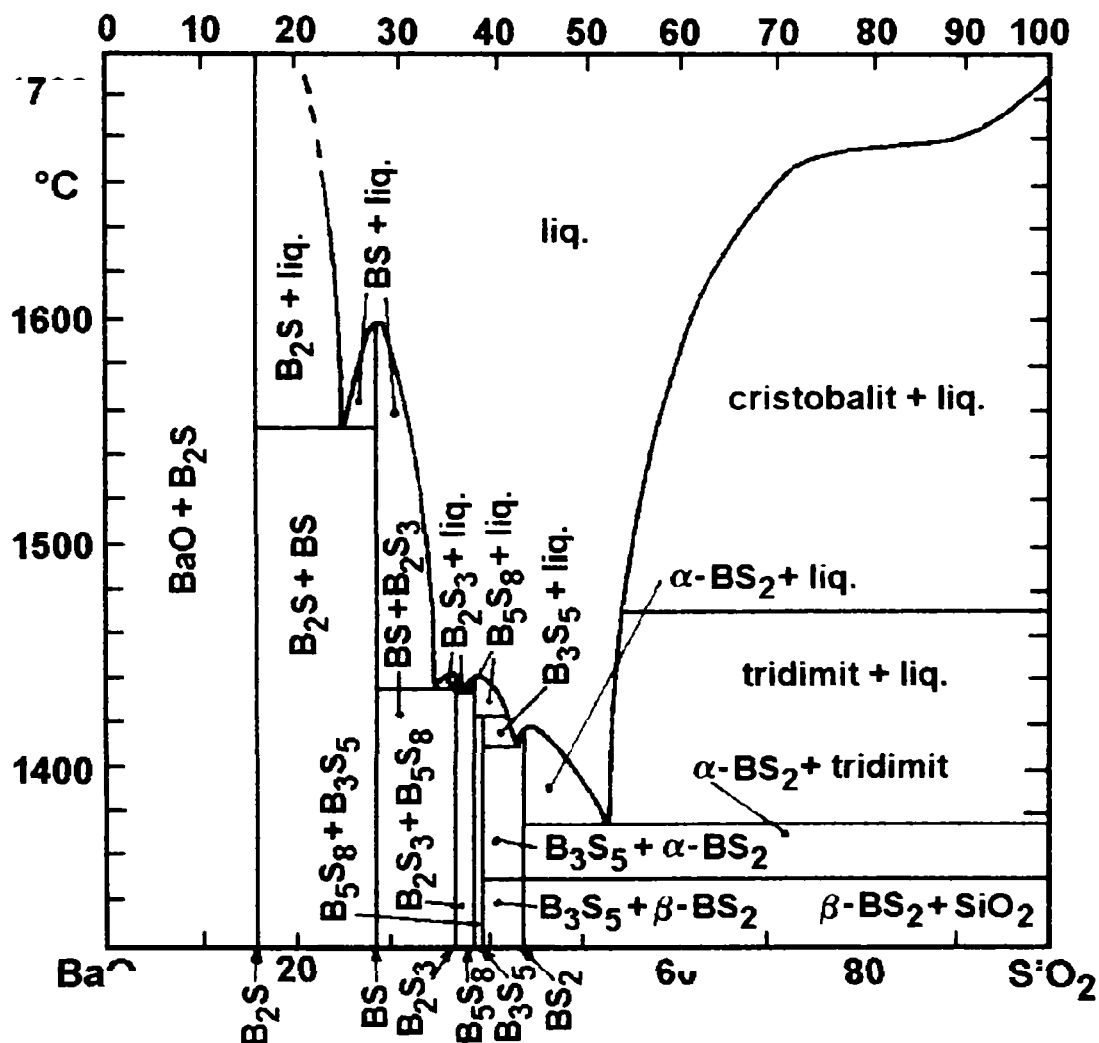


Fig. I.5. Diagrama de faze a sistemului binar BaO-SiO₂ [1].

Diagramele mai vechi nu cuprind decât patru compuși binari (BS₂, B₂S₃, BS și B₂S) a căror existență este unanim acceptată. În domeniul bogat în SiO₂, alura curbei lichidus sugerează pentru acest sistem nemiscibilitatea în fază lichidă (fig.I.5.).

Sistemul binar BaO-SiO₂ este împărțit în cinci subsisteme binare: subsistemul I (BaO-B₂S), subsistemul II (B₂S-BS), subsistemul III (BS-B₂S₃), subsistemul IV (B₂S₃-BS₂) și subsistemul V (BS₂-SiO₂). Subsistemele II și III au fiecare câte un eutectic de

temperatură mult mai coborât decât cele corespunzătoare din celelalte sisteme de silicați alcalino-pământoși. Subsistemul IV este un sistem cu izomorfie completă și este lipsit de eutectic.

Dacă se ține seama și de cei doi compuși binari puși în evidență mai recent (B_5S_8 și B_3S_5), diagrama de faze a subsistemului IV (B_2S_3 - BS_2) arată ca în figura I.6.

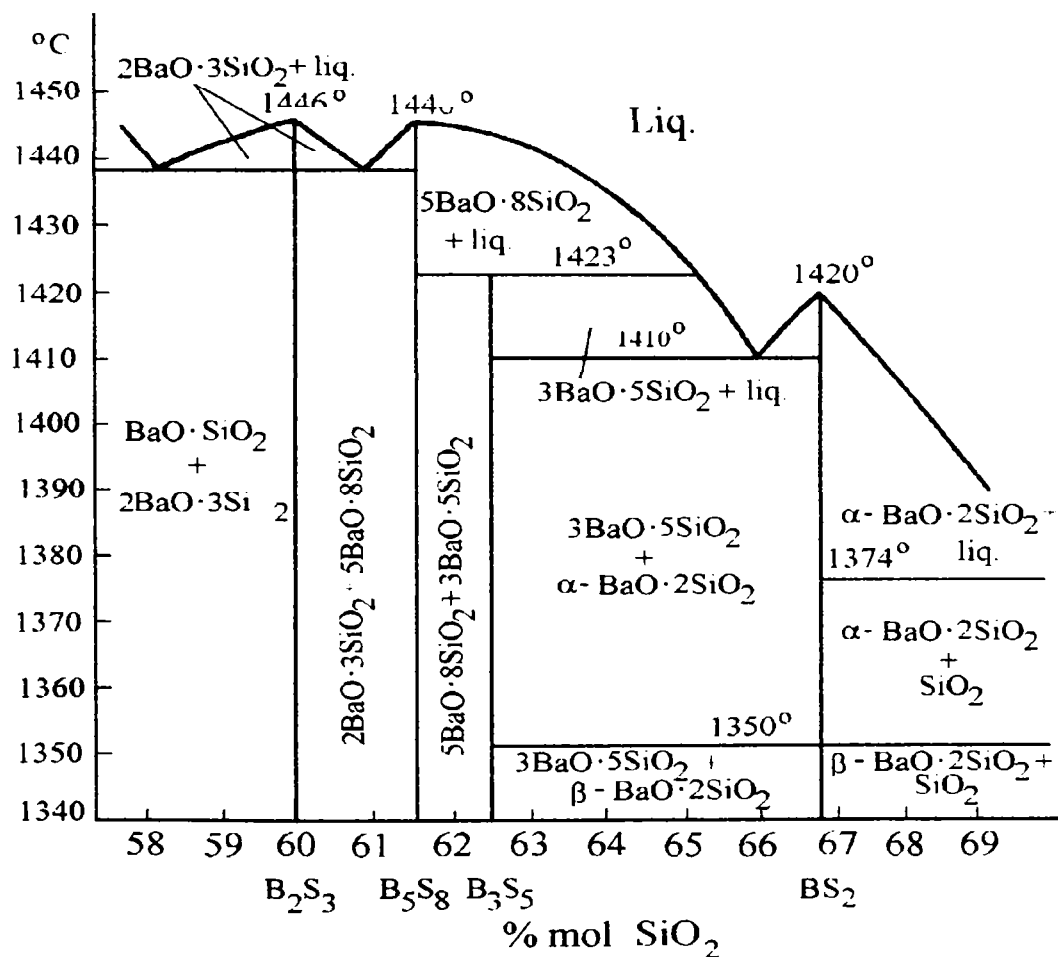


Fig. I.6. Diagrama de faze a sistemului binar $2BaO \cdot 3SiO_2$ - $BaO \cdot 2SiO_2$ [7].

Subsistemul V BS_2 - SiO_2 are un eutectic la circa $1358^\circ C$, aflat mult mai jos decât eutecticele celorlalte sisteme de silicați alcalino-pământoși, ceea ce demonstrează ca BaO față de SiO_2 este un fondant mai energetic decât ceilalți oxizi alcalino-pământoși. Acțiunea fondantă a oxizilor alcalino-pământoși asupra SiO_2 crește în următoarea ordine: $r_{Mg^{2+}} < r_{Ca^{2+}} < r_{Sr^{2+}} < r_{Ba^{2+}}$, BaO fiind cel mai energetic fondant din seria oxizilor alcalino-pământoși.

I.3.1. Compuși ai sistemului binar BaO - SiO_2 – silicați de bariu

După cum am prezentat în subcapitolul anterior în sistemul binar BaO - SiO_2 au fost identificați șase compuși cristalini. În tabelul I.4. sunt redate principalele proprietăți ale

acestor compuși ținându-se seama și de cei doi compuși care apar în diagramele mai noi, B_5S_8 și B_3S_5 [7].

Tabelul I.4. Principalele proprietăți ale compușilor din sistemului BaO-SiO₂ [7].

Compușul	Temperatura caracteristică [°C]	Densitatea [g/cm ³]	Sistem cristalin	Habitus	Indici de refracție			Linii RX principale d [Å]
					N _g	N _m	N _p	
2BaO·SiO ₂	1750 → topitură	5,20	rombic	granule	1,830	1,810	1,800	4,23; 2,95; 2,91; 2,03
BaO·SiO ₂	1605 → topitură	4,40	rombic	granule (aciculare)	1,678	1,674	1,673	5,19; 3,73; 3,42; 3,36
2BaO·3SiO ₂	1447 → topitură	3,93	monoclinic	granule	1,645	1,625	1,620	3,75; 3,76; 2,23
5BaO·8SiO ₂	1446 → topitură	-	-	-	-	-	-	6,85; 3,80; 3,74; 3,26
3BaO·5SiO ₂	1423 → B ₂ S ₈ + topitură	-	-	-	-	-	-	6,79; 3,85; 3,78; 3,25
α -BaO·2SiO ₂	1420 → topitură	3,73	rombic	plăcuțe	1,621	1,612	1,597	6,9; 4,05; 3,17; 2,22
β - BaO·2SiO ₂	1350 → β - BS ₂	-	rombic bipi-ramidal	-	1,625	1,617	1,598	6,80; 4,00; 3,32; 3,09

■ 2BaO·SiO₂ – *ortosilicat de bariu* este un compus congruent, cu punct de topire la aproximativ 1780°C. În comparație cu ortosilicații de Mg și Ca, refractaritatea sa este de mică importanță.

■ BaO·SiO₂ – *metasilicat de bariu* este un compus care se topește congruent la 1600°C.

■ 2BaO·3SiO₂ – *trisilicatul dibaric* este tot un compus congruent, cu punct de topire la 1430°C.

■ BaO·2SiO₂ – *disilicatul de bariu* - compus congruent, cu punct de topire la 1400°C. Împreună cu silicatul dibaric formează o serie izomorfă continuă B₂S₃-BS₂. Ultimii doi silicați, cu caracter acid, nu au corespondență în sistemele MgO-SiO₂ și CaO-SiO₂.

Făcând referință la structura silicaților de bariu este important de remarcat că în trei dintre ei: BS, β - BS₂ și B₂S₃ există macroanioni, formați din grupările [SiO₄]⁺, unidimensionali de tip lanț (BS), bandă (B₂S₃) și bidimensional stratificat (BS₂). O particularitate structurală remarcată pentru B₂S₃ constă în existența unor benzi alcătuite din trei lanțuri simple spre deosebire de cele obișnuite formate din două lanțuri simple [7].

I.4. Sistemul ternar $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Sistemul $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ este sistemul ternar care prezintă cel mai mare interes pentru chimia cimentului portland, liant al cărui conținut de silicați și aluminați de calciu depășește de obicei 85÷90%, tinzând pentru cimenturile albe, la 97÷98 %. Acest sistem mai prezintă interes și pentru chimia și tehnologia zgurilor metalurgice și a ceramicii fine, etc.

Este primul sistem ternar studiat în chimia silicaților între anii 1907÷1915, pentru care a fost necesar să se experimenteze peste 7000 de analize termice. Ulterior s-au întreprins în completare cercetări care au adus modificări de mică importanță.

Diagrama de fază a sistemului $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ este prezentată în figura I.7 [8].

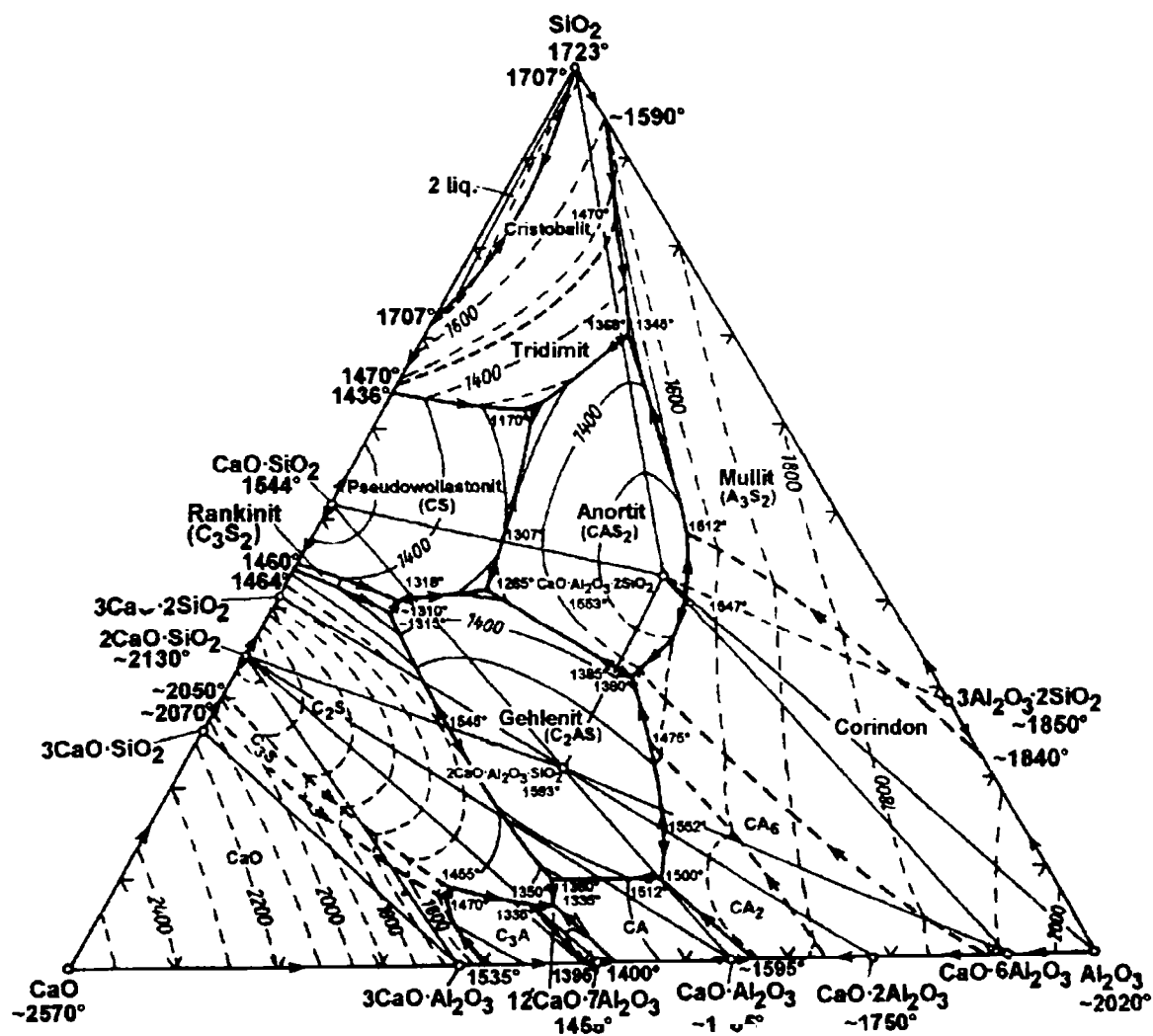


Fig. I.7. Diagrama de faze a sistemului $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [8].

Diagrama de faze a sistemului $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ se împarte în 15 subsisteme de echilibru termic.

Subsistemele I, II, III alcătuiesc un sistem ternar complex cu doi compuși binari incongruenți C_3S și C_3A . Subsistemele IV și V alcătuiesc un sistem ternar cu compus binar

congruent C_2AS . Subsistemele VI și VII sunt pseudosisteme ternare cu eutectice deplasate în subsistemele vecine. Subsistemele VIII și IX formează împreună un subsistem ternar cu un compus binar incongruent CA_6 . Subsistemele X și XI formează un sistem ternar cu compus binar incongruent A_3S_2 . Subsistemele XII și XIII sunt sisteme ternare elementare. Subsistemele XIV și XV formează un subsistem ternar cu un compus incongruent C_3S_2 .

Pentru chimia lianților prezintă interes deosebit subsistemele I-VI. Pentru chimia cimentului portland este utilă examinarea grupului complex de subsisteme I-III. Subsistemele IV și VI prezintă interes pentru cimenturile aluminoase.

I.4.1. Compuși ternari ai sistemului $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ – aluminosilicați de calciu

Diagrama de fază a sistemului $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (figura I.7), cu completările aduse ulterior pentru precizarea domeniului de cristalizare primară a $CaO \cdot 6Al_2O_3$ în figura I.8 [9], pune în evidență doi compuși ternari congruenți: *anortit și gehlenit*.

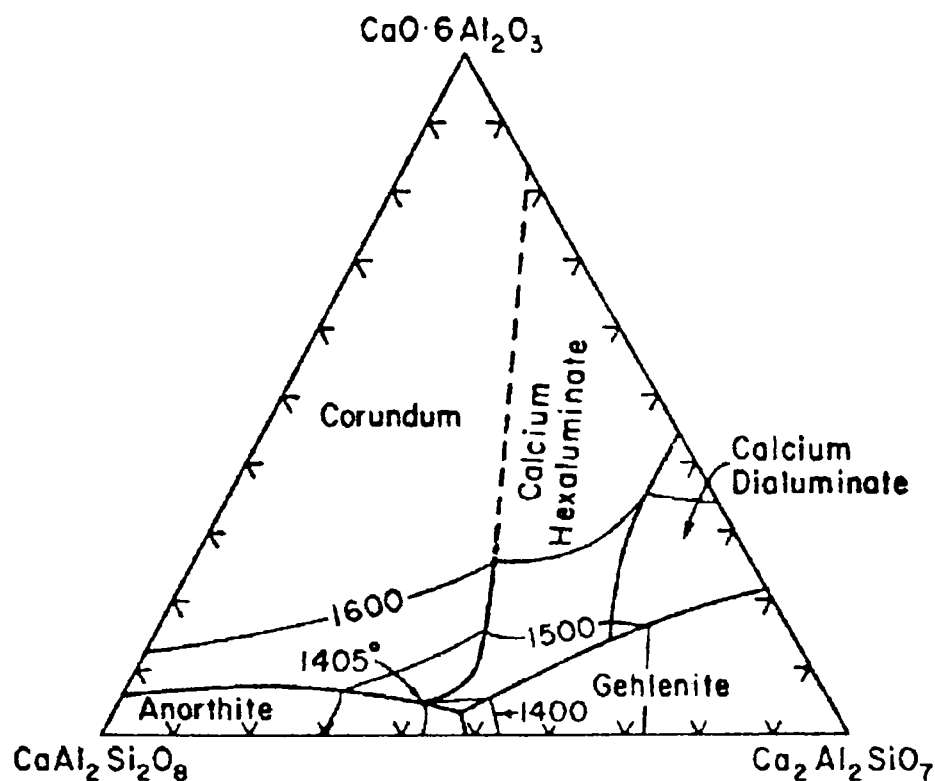


Fig. I.8. Diagrama de faze a sistemului ternar $CA_6 - C_2AS - CAS_2$ [9].

Anortitul - $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ este un compus care cristalizează în lamele triclinice și se topește congruent la $1550^\circ C$ și se găsește în rocile eruptive și în silicații tehnici ca zgurile metalurgice acide și;

Gehlenitul - $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ este un compus care se topește congruent la $1590^\circ C$ și cristalizează în forme cristaline pătratice.

În sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, în afara compușilor binari silicați de calciu și aluminați de calciu prezenți și în sistemele binare $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ și CaO-SiO_2 se remarcă și compusul binar incongruent mullit - $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$.

Alți compuși ternari care se încadrează în acest sistem sunt prezentați în figura 1.9 [10,11], *granatul de calciu* - $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ (denumit *grossular*) incongruent în stare solidă cristalizează cubic și nu apare în silicații tehnici, ci numai în mineralele care s-au format la presiuni ridicate și *piroxenul de calciu*- $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ care se formează în condițiile unei presiuni ridicate.

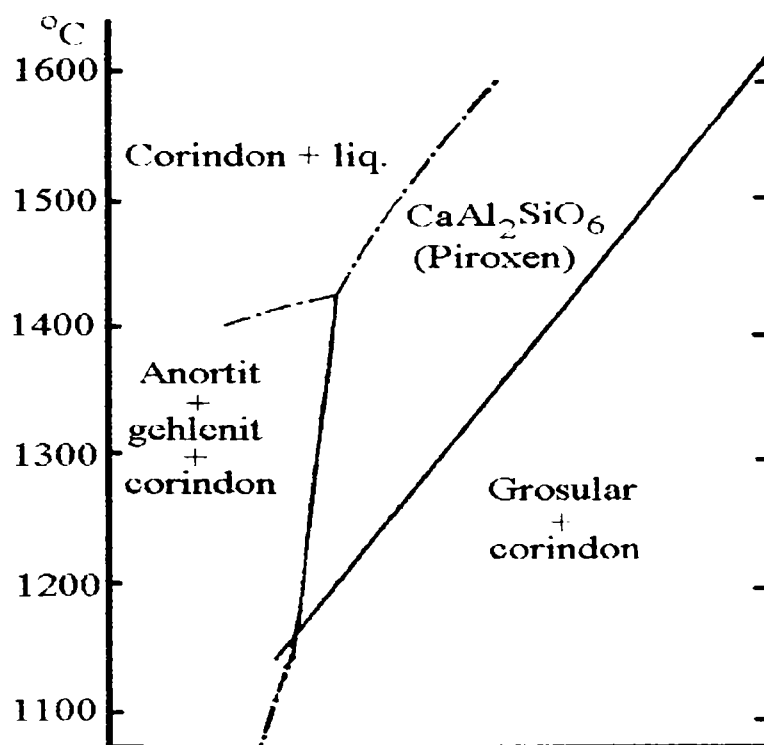
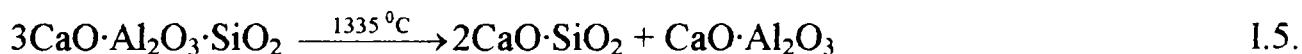


Fig. 1.9. Diagrama de stare a aluminosilicaților de calciu [10, 11].

Diagrama motivează absența piroxenului de calciu printre mineralele naturale piroxenice, prin domeniul îngust de stabilitate în comparație cu celelalte faze cristaline ale sistemului $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (anortit, gehlenit, grossular). Compușii $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ și $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ nu prezintă modificării polimorfe nici în condiții variate de presiune și temperatură.

Un alt compus ternar admis în trecut, aluminosilicatul tricalcic- $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ este incongruent în stare solidă, se descompune la 1335°C după următoarea reacție:



și cristalizează sub formă de fibre rombice, din cauza incongruenței în stare solidă, nu apare ca și component de echilibru, în prezența fazei lichide, în diagrama sistemului ternar.

Compusul $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - *anortit* prezintă trei modificări polimorfe. Forma stabilă este cea triclinică care corespunde și mineralului natural, termenul final calcic al seriei izomorfe a feldspaților plagioclazi. Celelalte două modificări sunt metastabile. O fază hexagonală se formează la încălzirea unei sticle cu compoziția $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ până la 2000°C urmată de răcirea lentă la 1258°C și cristalizare ulterioară sau în condiții hidrotermale în jur de 375°C . Cea de-a doua fază metastabilă se obține prin cristalizarea sticlei anortitice la aproximativ 950°C , în prezența unei cantități corespunzătoare de albit. La temperaturi ridicate, cele două forme metastabile trec în formă triclinică, în prezența apei transformarea are loc chiar la 700°C . Diagrama de stare ipotetică a sistemului $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ este redată în figura I.10 [12].

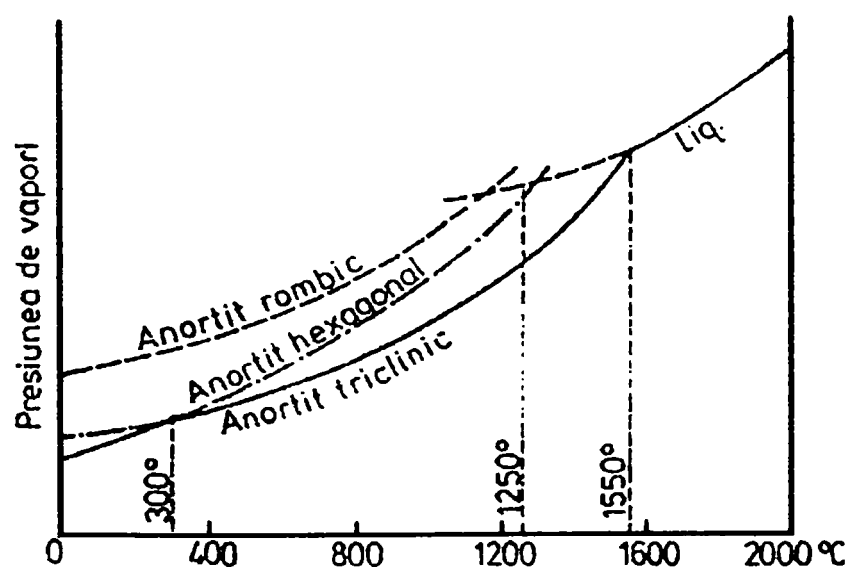


Fig. I.10. Diagrama de stare ipotetică a sistemului $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [12].

I.4.2. Seria feldspaților plagioclazi

Anortitul face parte din grupa feldspaților. Dintre toți silicații, feldspații sunt cei mai răspândiți în scoarța terestră, constituind aproximativ 15% din greutatea ei, fiind cuprinși în roci eruptive, roci metamorfice, șisturilor cristaline, precum și în gresii și conglomerate. După compoziția lor chimică feldspații sunt aluminosilicați de calciu, sodiu și potasiu - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 și foarte rar de bariu - $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

O altă particularitate foarte caracteristică a mineralelor din această grupă este proprietatea lor de a forma serii izomorfe, seria izomorfă continuă a feldspaților calco-sodici denumiți "*plagioclazi*" $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - CaAl_2Si_2 , care deseori în cantități neînsemnate conțin și KAlSi_3O_8 adăugat izomorf.

Feldspații plagioclazi cristalizează în sistem triclinic, clasa pinacoidală. Cristalele au un habitus tabular și tabular prismatic. Feldspații au culoarea albă, alb-cenușie, uneori cu nuanță verzuie, albastruie, mai rar roșietică și luciul sticlos. În cristalele și granulele de dimensiuni variabile plagioclazii pot fi deosebiți de feldspații potasici și sodo-potasici asemănători cu ei, după unghiul lor ascuțit dintre clivaj. Totuși în interiorul seriei plagioclazilor, diversele specii minerale nu pot fi deosebite una de alta.

Structura feldspaților este spațială. Structura spațială se caracterizează prin faptul că toți cei patru atomi de oxigen ai tetraedrilor $[\text{SiO}_4]$ sunt punctați ceea ce înseamnă că în acest caz toate tetraedrele de $[\text{SiO}_4]$ din rețeaua cristalină sunt cuplate în toate direcțiile între ele, respectiv că toți ionii O^{2-} au sarcinile lor negative saturate de cationii Si^{4+} . Feldspații sunt aluminosilicați alcalini sau alcalino-pământoși în care rețeaua tridimensională de tetraedrii cuprinde pe lângă $[\text{SiO}_4]$ și $[\text{AlO}_4]$.

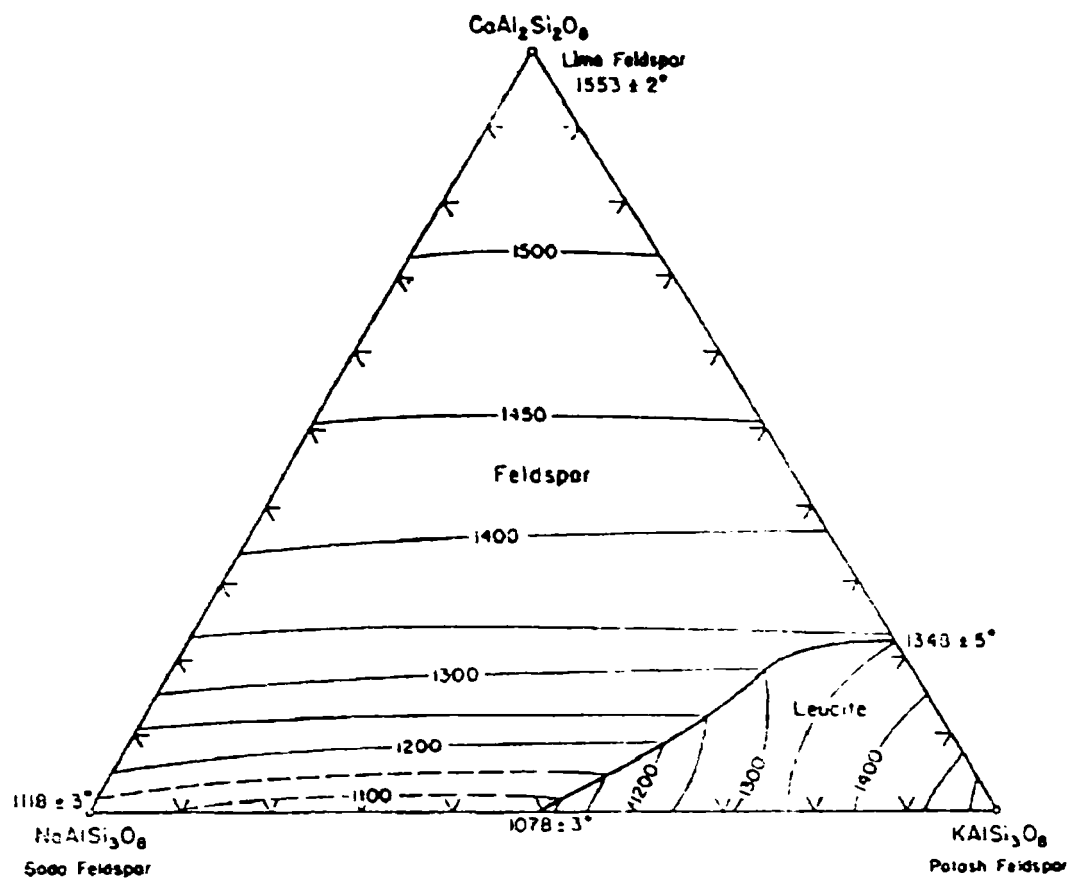
Feldspații și alți silicați tridimensionali au proprietatea de a forma serii izomorfe continue. Cel mai înalt grad de înrudire cristalochimică este reprezentat de izomorfie. Două sau mai multe substanțe cristaline sunt izomorfe atunci când particulele lor îndeplinesc concomitent următoarele condiții:

- prezintă același tip de structură;
- particulele constituente ale rețelelor cristaline sunt legate prin același tip de legături chimice;
- particulele nodale au dimensiuni absolute apropiate;
- prezintă interacțiuni de polarizare asemănătoare.

Astfel diagrama de faze a sistemului ternar $\text{CAS}_2\text{-NAS}_6\text{-KAS}_6$ care la temperatură ridicată prezintă izomorfie continuă este prezentată în figura I.11[13].

O serie izomorfă naturală deosebit de importantă formată prin substituție cuplată, este aceea a feldspaților plagioclazi. Această serie are ca termeni extremi: albitul $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ și anortitul $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, termenii intermediari formându-se prin substituția cuplată a grupelor $\text{Na}^+\text{Si}^{4+}$ cu $\text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}$: $\text{Na}^+\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}$

În urma substituției parțiale Si^{4+} cu Al^{3+} , în structură apar sarcini negative reziduale, care sunt compensate prin includerea în rețea a ionilor K^+ . Aceasta face ca în tectosilicații complecși să apară pe lângă grupările tetraedrice și alte poliedre de coordinare specifice cationilor prezenți în rețeaua cristalină.

Fig. I.11. Diagrama de stare a sistemului ternar $CAS_2-NAS_6-KAS_6$ [13].

Substituția cuplată este o substituție heterovalentă în care are loc un transfer între specii de ioni cu sarcini diferite astfel încât pentru atingerea neutralității electrice devine necesară o nouă înlocuire. Pentru ca o substituție cuplată să ducă la o serie izomorfă este necesar ca perechile să fie astfel alcătuite, încât ionul cu sarcină mai mică dintr-o grupă să se poată substitui izomorf cu ionul cu sarcină mai mare din grupa cealaltă (asemenea ioni se găsesc pe diagonalele Sistemului Periodic) sau ca volumul perechilor să fie același. Într-o serie izomorfă, proprietățile fizice variază continuu între cele ale termenilor extremi după cum rezultă din tabelul I.5 pentru seria feldspaților plagioclazi [14].

Tabelul I.5. Unele proprietăți fizice pentru seria feldspaților plagioclazi [14].

Mineralul	Compoziția chimică	Greutate specifică [g/cm ³]	Punct de topire [°C]	Indice de refracție
Albit (Ab)	Na[AlSi ₃ O ₈]	2,61	1080	2,61 - 2,625
Oligoclaz	Ab ₄ An ₁	2,64	1320	2,625 - 2,645
Andezin	Ab ₃ An ₂	2,67	1358	2,645 - 2,675
Labrador	Ab ₂ An ₃	2,70	1435	2,660 - 2,720
Bytownit	Ab ₁ An ₄	2,73	1489	2,720 - 2,740
Anortit (An)	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	2,76	1532	2,740 - 2,765

Studiind tabelul I.5. se observă o creștere continuă de la albit la anortit a greutateii specifice, a punctului de topire și respectiv al indicelui de refracție.

La feldspații alcalini fiecare inel de tetraedre este format din tetraedre $[\text{SiO}_4]$ și un tetraedru $[\text{AlO}_4]$. La feldspații alcalino-pământoși, inelele sunt formate din două tetraedre $[\text{SiO}_4]$ și două tetraedre de $[\text{AlO}_4]$ așa cum rezultă din formulele cristalochimice.

În figura I.12 [13] este prezentată o serie izomorfă continuă între albit și anortit. Seria izomorfă continuă rezultă când raportul celor doi compuși izomorfi în soluție solidă poate fi oricare. În acest caz izomorfismul se caracterizează prin continuitatea proprietăților fizice ale cristalelor mixte în raport cu compoziția acestora.

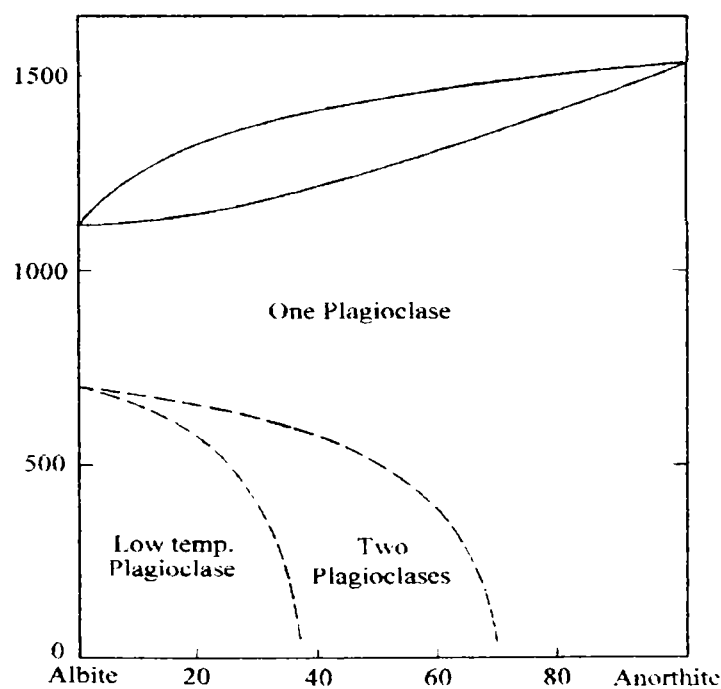


Fig. I.12. Diagrama de stare a sistemului binar $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [13].

Dacă rețeaua feldspaților intră în contact cu apa, ionii de Na^+ , K^+ și Ca^{2+} sunt ușor cedați din rețea. În urma hidrolizei, ionii alcalini, respectiv alcalino-pământoși trec în soluție, iar în locul lor pătrund protonii, care prin legare de ionii de O_2 ai rețelei cristaline formează grupări OH^- (apă de cristalizare). Acest proces stă la baza genezei argilelor și caolinurilor [15].

I.4.2.1. Variația indicelui de refracție în seria feldspaților plagioclazi

Conform datelor prezentate de Betehtin [16] asupra compușilor naturali și artificiali, există toate varietățile cu compoziție permanent variabilă de la albitul pur până la anortitul pur.

În figura I.13 [1] se poate vedea dependența liniară a indicelui de refracție în seria izomorfă continuă a feldspaților plagioclazi (albit-anortit).

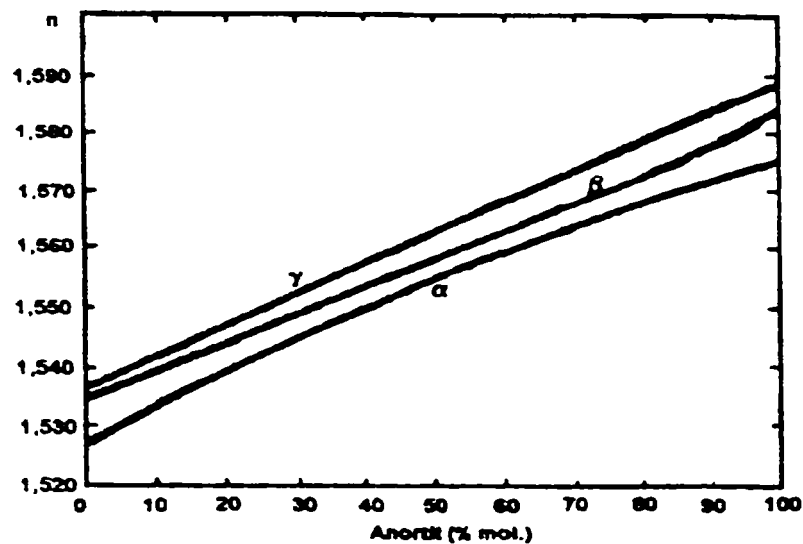


Fig. I.13. Dependenta liniară a indicilor de refracție în funcție de compoziție în seria izomorfă a feldspaților plagioclazi [1].

În figura I.14 [13] se poate observa variația continuă a indicelui de refracție a cristalelor mixte în funcție de compoziție.

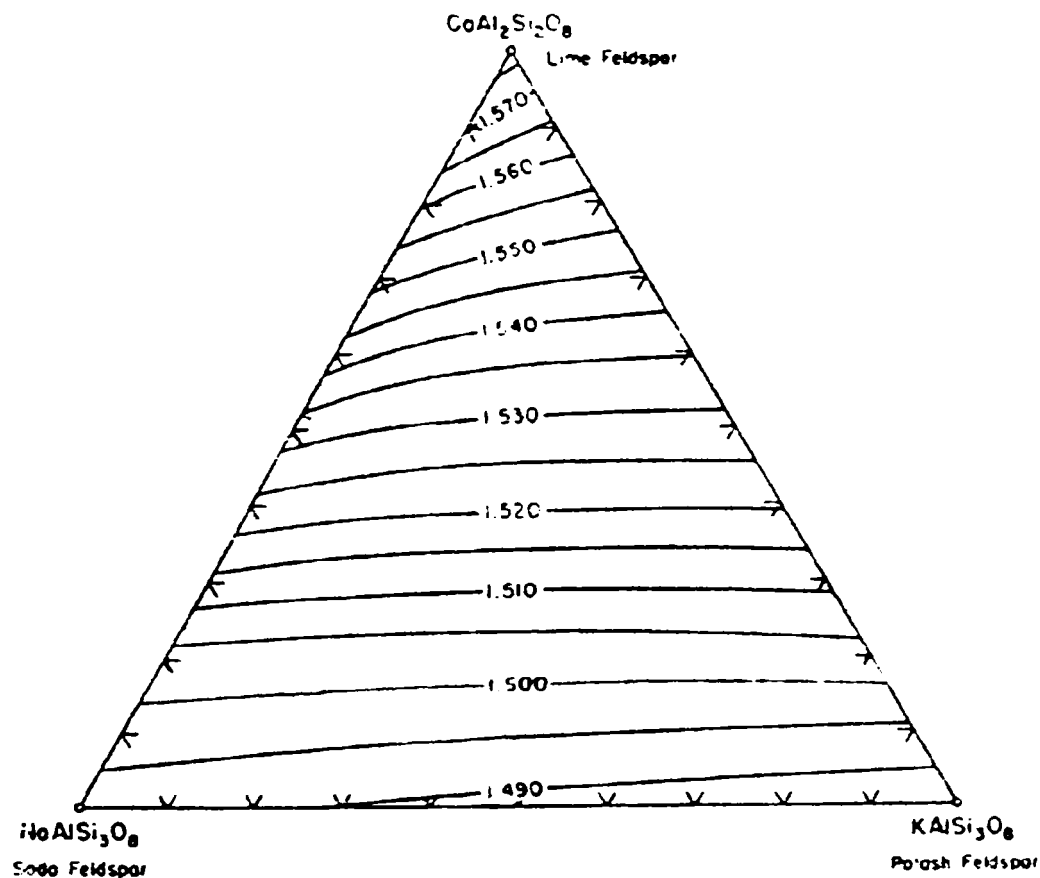


Fig. I.14. Variația indicelui de refracție a cristalelor mixte în funcție de compoziție în sistemul ternar CAS₂-NAS₆-KAS₆ [13].

Ținând seama de variația indicelui de refracție al anortitului, în lucrarea [8] s-a încercat folosirea lui ca opacizant pentru unele glazuri ceramice.

I.5. Sistemul ternar CaO - BaO - SiO₂

Sistemul ternar CaO-BaO-SiO₂ este la rândul său divizat în 3 sisteme binare ce conțin silicați de bariu și silicați de calciu (fig.I.15.).

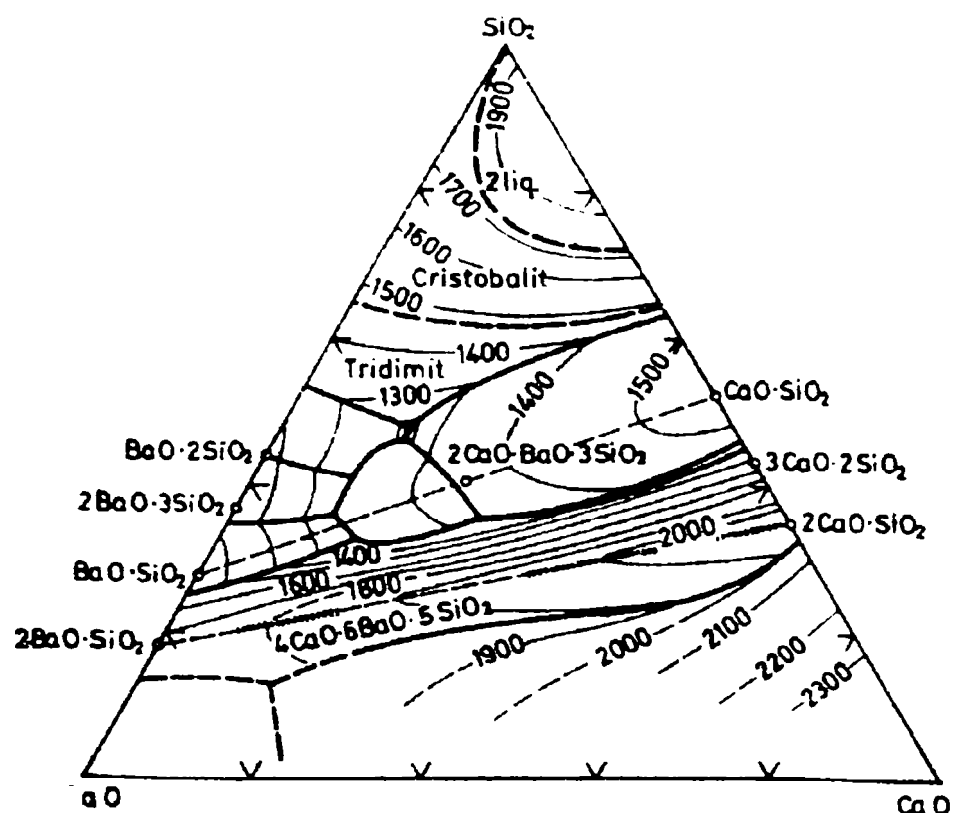


Fig.I.15. Diagrama de faze a sistemului ternar CaO-BaO-SiO₂ [7].

În sistemul ternar CaO- BaO- SiO₂ apar doi compuși ternari 2CaO·BaO·3SiO₂, care la temperatura de 1320°C se transformă în α - CS și topitură și 4CaO·6BaO·5SiO₂ cu densitatea de 4,86 g/cm³. Principalele proprietăți ale celor doi compuși sunt prezentate în tabelul I.6.

Tabelul I.6. Principalele proprietăți ale compușilor din sistemului CaO-BaO-SiO₂ [7].

Compusul	Temperatura caracteristică [°C]	Densitatea [g/cm ³]	Sistem cristalin	Indici de refracție		
				N _g	N _m	N _p
2CaO·BaO·3SiO ₂	1320 → α - CS + topitură	-	hexagonal	1,681	-	1,668
4CaO·6BaO·5SiO ₂	1875 → topitură	4,86	-	1,771	-	1,767

Compusul 4CaO·6BaO·5SiO₂ reprezintă un termen intermediar în seriile discontinue de soluții solide ale ortosilicaților. Spre deosebire de compusul ternar 4CaO·6BaO·5SiO₂, compusul 2CaO·BaO·3SiO₂ analog din seria metasilicaților nu formează soluții solide cu compușii marginali.

În sistemul ternar pe lângă compușii ternari menționați mai apar și compuși binari ca: $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ și $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ care sunt localizați în diagramele de fază ale sistemelor binare $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ (fig I.16.) și $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - 2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ (fig.I.17.) [7].

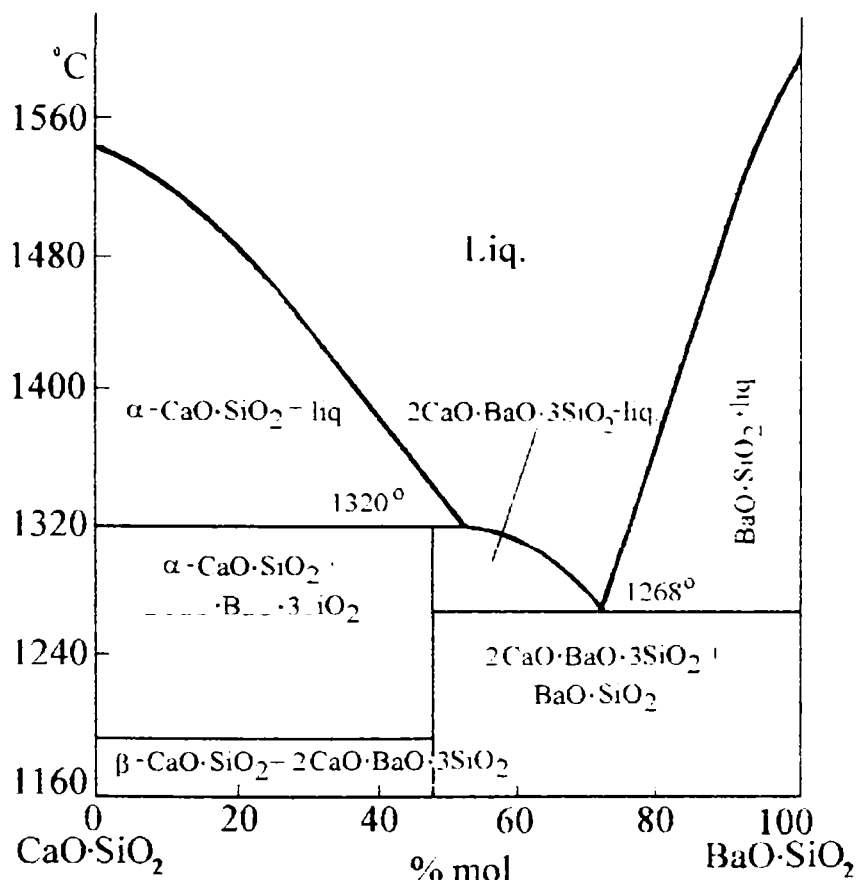


Fig.I.16. Diagrama de faze a sistemului CS – BS [7].

Sistemul ternar CaO-BaO-SiO_2 prezintă interes pentru chimia sticlelor speciale (tip Jena) în care înlocuirea parțială a CaO cu BaO permite să se lucreze la temperaturi mai joase și cu un conținut mai mare de SiO_2 ceea ce asigură coeficienți de dilatare mai mici și în mod implicit stabilitate mai bună la șoc termic.

Sistemul ternar CaO-BaO-SiO_2 prezintă de asemenea interes pentru chimia cimenturilor. Înlocuirea parțială în cimenturi a CaO cu BaO determină formarea unor soluții solide ortosilicaticice $(\text{C,B})_2\text{S}$, care prezintă activitate hidraulică mai bună decât C_2S . Cimenturile cu conținut ridicat de BaO sunt utilizate pentru protecție împotriva radiațiilor deoarece BaO (element greu) prezintă absorbție ridicată.

I.5.1. Sistemul binar $\text{C}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}$

În sistemul $\text{C}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}$, ortosilicatul de calciu și ortosilicatul de bariu formează prin substituție izomorfă cristale mixte de compoziție $x\text{CaO}\cdot y\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ unde $x+y=2$.

Substituirea atomilor de Ca^{2+} din rețeaua silicaturii dicalcic cu atomi de Ba^{2+} conduce la realizarea stabilizării unor modifiții de temperatură înaltă (β , α , α') corespunzătoare silicaturii de calciu. Diagrama de faze a sistemului $\text{C}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}$ este dată în figura I.17. [7].

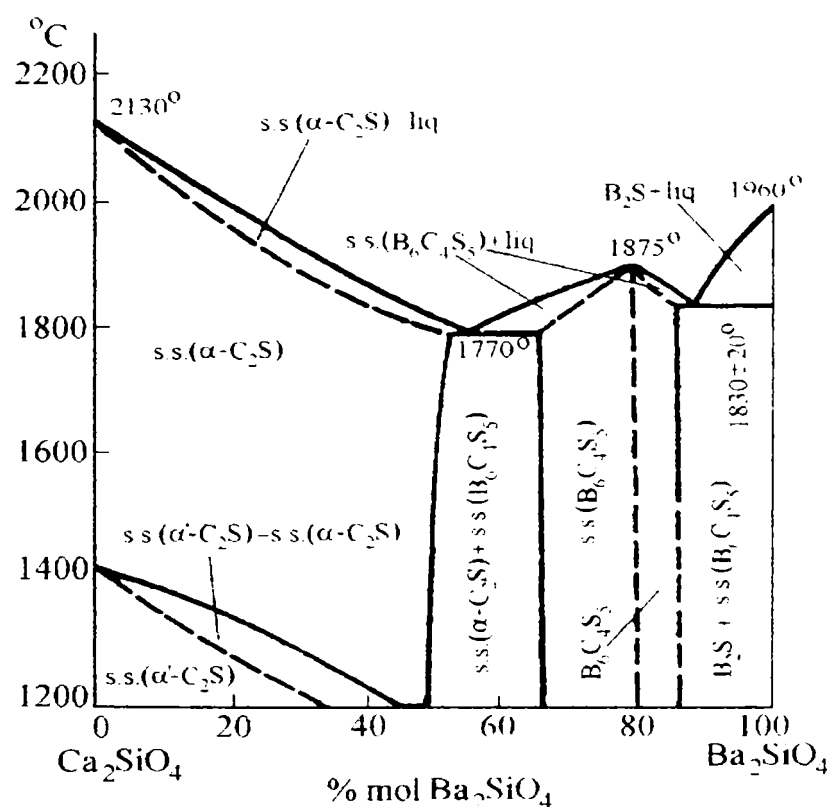


Fig.I.17. Diagrama de faze a sistemului $\text{C}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}$ [7].

În lucrarea [17] este prezentată corelația dintre compoziția mineralogică-structură - proprietăți liante în sistemul $\text{C}_3\text{S} - \text{C}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}$. Se consideră că pentru cimenturile silicice de calciu și bariu, sistemul $\text{C}_3\text{S} - \text{C}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}$ este de importanță esențială.

Rezultatele obținute prin analize difractometrice pe probele sintetizate au pus în evidență, în toate compozițiile elaborate, prezența a două faze: silicat tricalcic și soluții solide de α' - C_2S . În cristalele mixte care se formează (α' - C_2S) substituția atomilor de Ca^{2+} prin atomi de Ba^{2+} determină deformarea celulei elementare a α' - C_2S .

Efectul favorabil al Ba^{2+} reprezintă o însumare a mai multor efecte. Pe de o parte atomul de Ba^{2+} intervine în procesele de sinteză a fazelor mineralogice prin formarea unei faze intermediare silicioase, bogată în atomi de Ba^{2+} , care facilitează procesele de difuziune prin structuri cu o concentrație mare de defecte.

Rezultatele obținute au evidențiat că integrarea atomului de Ba^{2+} prin substituția izomorfă a Ca^{2+} în rețeaua ortosilicaturii de calciu stabilizând C_2S_{ss} în forma α' cu structură mai reactivă contribuie la intensificarea cineticii de întărire a lianților sintetizați.

A fost evidențiat rolul determinant al compoziției mineralogice și al structurii fazelor prezente și posibilitatea ca prin modificări corespunzătoare ale acestora să se obțină cimenturi cu rezistență ridicată.

Alte contribuții la sistemul $C_2S - B_2S$ au fost aduse de Czechowski [18]. Au fost investigate fazele existente în acest sistem. Difrakția RX a fost utilizată pentru identificarea fazelor.

Sistemul $C_2S - B_2S$ a fost investigat pe larg datorită importanței pentru cimenturi. Compușii B_2S și C_2S au proprietăți de a lega și de a încorpora Ba în rețeaua cristalină a C_2S stabilizând modificările lui de temperatură înaltă [19-24]. Sistemul a fost examinat pentru importanța lui la obținerea materialelor refractare deoarece componentele prezentate în sistem au puncte ridicate de topire [25-27].

Au fost puse în evidență prin difracție RX și analiză termică existența a șase faze a sistemului $C_2S - B_2S$ stabile la temperatura camerei ca: B_2S , T, X, α' - C_2S , β - C_2S și γ - C_2S . Faza „T” formează soluții solide stabile la temperatura camerei în intervalul dintre $Ca_{0,8}Ba_{1,2}SiO_4$ și $Ca_{0,45}Ba_{1,55}SiO_4$ [22]. Acest interval cuprinde faze ternare descrise anterior $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ [25] și $Ba_6Ca_4Si_5O_{20}$ [21]. Faza „X” cu formula $Ca_{0,48}Ba_{1,52}SiO_4$ are structură ortorombică și a fost definită ca o fază pură în locul celei prezentate anterior α' - C_2S_{ss} . Pentru α' - C_2S_{ss} și β - C_2S_{ss} formulele date $Ba_{0,15}Ca_{1,85}SiO_4$ și $Ba_{0,05}Ca_{1,95}SiO_4$ au fost determinate ca fiind izostructuri care corespund modificărilor de temperatură înaltă a C_2S .

În prezența oxidului de bariu, ortosilicatul de calciu formează soluții solide de capăt, cu stabilizarea modificărilor sale de temperatură ridicată.

În concluzie prin tratarea termică a unor mase situate în sistemul $C_2S - B_2S$, la temperaturi cuprinse între 800÷1300°C, au loc interacțiuni care în domeniul temperaturilor sub 1000÷1100°C conduc la formarea unor soluții solide ortosilicatice – faza „T” cu structură hexagonală având compoziția cuprinsă în limitele $Ca_{0,8}Ba_{1,2}SiO_4$ și $Ca_{0,45}Ba_{1,55}SiO_4$. La creșterea temperaturii peste 1100°C soluțiile solide ortosilicatice se îmbogățesc rapid în CaO, putându-se stabili pentru compoziția mai puțin bogată în BaO, modificarea polimorfă α' - C_2S_{ss} , iar pentru compoziția mai bogată în BaO - faza „X” o soluție solidă cu structură ortorombică descrisă de formula $Ca_{0,48}Ba_{1,52}SiO_4$. Ortosilicații dublii de calciu și bariu prezintă proprietăți hidraulice bune.

II. Considerații teoretice privind unele procese și metode de investigare ale compușilor oxidici

II.1. Procesul de hidratare-hidroliză și întărire a unor compuși oxidici – silicați și aluminați de calciu

II.1.1. Procesul de întărire

Întărirea lianților presupune un complex de procese fizice și chimice, în prezența apei, care conduc la transformarea substanțelor inițiale într-o piatră. Înțelegerea comportării lianților în timpul întăririi, a dezvoltării proprietăților fizice și chimice ale pietrei întărite, depinde în esențială măsură de cunoașterea mecanismului și chimismului procesului.

Cu toate că această problemă a constituit obiectul a numeroase cercetări și studii, acumulându-se un bogat material experimental, nu s-a ajuns încă la un punct comun în acest domeniu.

Tipul de întărire a cimentului portland se bazează pe hidratarea silicaților de calciu cu formare de hidrosilicați de calciu, mai ales de tip *tobermoritic*, precum și pe hidratarea unor aluminați, feriti și feritaluminați de calciu, cu formare de hidroaluminați și hidroferiti de calciu. În funcție de natura adausurilor folosite și prin interacțiunea lor cu hidrocompușii menționați mai sus se formează de asemenea soluții solide și compuși hidratați complecși.

Tipul de întărire a cimentului aluminos presupune un complex de procese fizico-chimice asemănătoare cu cele care au loc la întărirea cimentului portland, doar că în acest caz procesele de hidratare ale aluminaților au importanță primordială [28].

Mecanismul întăririi lianților în urma unor procese de hidratare-hidroliză a fost mult cercetat, în special mecanismul întăririi cimentului portland. Chiar în urma multor cercetări în legătură cu mecanismul întăririi cimentului portland nu există în toate cazurile un punct de vedere comun cu privire la calea prin care are loc procesul de interacțiune cu apa, natura noilor compuși de hidratare și cauzele dezvoltării rezistenței mecanice proprii structurii de întărire.

Analizând toate explicațiile ar exista două puncte de vedere care presupun următoarele:

✓ liantul se dizolvă în apă, formând o soluție suprasaturată, în care compușii hidratați se separă sub formă de cristale și în timp dezvoltă structuri spațiale de întărire și;

✓ hidratarea liantului are loc fără trecerea sa prin soluție formând un gel care ulterior se întărește prin pierderea apei pe care o conține.

În legătură cu natura noilor compuși de hidratare, folosind mijloace moderne de investigație, devine de netăgăduit faptul că formațiunile gelice care apar în perioada inițială de întărire a lianților sunt de natură cristalină, cristalele formate având dimensiuni submicroscopice.

Procesul de întărire a lianților trebuie privit în ansamblul său și luând în considerare toate fenomenele componente. Cunoașterea mecanismului pentru fiecare caz în parte oferă posibilitatea de a influența procesul de hidratare-hidroliză, de a accelera sau întârzia procesul de întărire acționând asupra acelor etape ale întăririi care convin mai mult ținând seama de scopul și rezultatele urmărite [29].

II.1.2. Sistemul CaO-SiO₂-H₂O

Cunoașterea amănunțită a echilibrelor de fază din sistem dă posibilitatea aprofundării proceselor care au loc la întărirea lianților hidraulici și în particular pentru cimentul portland prezintă o importanță majoră.

În sistemul CaO-SiO₂-H₂O există un număr mare de compuși denumiți hidrosilicați de calciu.

II.1.2.1. Hidrosilicați de calciu

Se întâlnesc des ca hidrosilicați naturali. Ei s-au putut obține și în laborator în anumite condiții de lucru.

Astfel se pot aminti ca metode de sintetizare folosite frecvent în laborator:

- hidratarea silicaților de calciu sau a cimenturilor bogate în silicați de calciu;
- reacția dintre hidroxid de calciu și silice hidratată (proaspăt preparate) sau a unui amestec corespunzător de materii prime care aduc calce și silice;
- obținerea unor hidrosilicați de calciu pe seama hidrosilicaților mai răspândiți (pornind de la tobermorit).

Pentru a obține un anumit tip de hidrosilicat de calciu trebuie să fie riguros respectate condițiile de lucru. Orice abatere intervenită (variația temperaturii, variația conținutului de

apă, variația raportului CaO/SiO_2) cât de mică poate duce la obținerea altui tip de hidrosilicat decât cel dorit sau la transformarea hidrosilicatului de calciu obținut inițial.

Hidrosilicații de calciu se prezintă atât sub forma unor compuși cristalini bine definiți, cât și sub formă de compuși slab cristalizați.

II.1.2.1.1. Hidrosilicați de calciu înrudiți structural cu wollastonitul

Din această grupă de hidrosilicați fac parte: okenitul (CS_2H_2), nekoitul ($\text{C}_3\text{S}_6\text{H}_8$), xonotlitul ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$), foshagitul ($\text{C}_4\text{S}_3\text{H}$), hillebranditul (C_2SH).

Structura acestor hidrosilicați este foarte asemănătoare cu a wollastonitului prezentând aceleași *catene tritetraedrice* (fiecare al treilea tetraedru $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se repetă periodic). Toți compușii au fost identificați ca minerale naturale.

Compoziția și structura *okenitului* (CS_2H_2) și *nekoitului* ($\text{C}_3\text{S}_6\text{H}_8$) este foarte asemănătoare, singura diferență este conținutul diferit de apă. Odată cu creșterea temperaturii okenitul și nekoitul suferă o serie de transformări, iar la 800°C se deshidratează complet transformându-se în wollastonit.

Xonotlitul ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$) se poate sintetiza ușor în condiții hidrotermale, la $150\div 400^\circ\text{C}$ din materii prime care aduc calce și silice în proporții corespunzătoare ($\text{CaO/SiO}_2 = 1/1$). La încălzire la $\approx 700^\circ\text{C}$ xonotlitul se descompune rezultând wollastonit. În condiții hidrotermale, procesul se desfășoară la temperaturi mai scăzute, la $\approx 400^\circ\text{C}$.

Foshagitul ($\text{C}_4\text{S}_3\text{H}$) se obține, în laborator, la o temperatură cuprinsă între 300 și 500°C și presiune variabilă $80\div 2000 \text{ dN/cm}^2$ din materii prime care aduc calce și silice în proporții corespunzătoare. La încălzire la $\approx 700^\circ\text{C}$ foshagitul se descompune topotactic rezultând wollastonit.

Hillebranditul se poate obține din $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$, din amestecuri de calce și silice și din tobermoriți slab cristalizați prin tratare hidrotermală la temperaturi de $150\div 250^\circ\text{C}$. La temperaturi de $520\div 540^\circ\text{C}$ hillebranditul se deshidratează și trece într-o fază amorfă intermediară ($\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$).

II.1.2.1.2. Hidrosilicați de calciu de tip tobermoritic

Tobermoriții sunt foarte importanți deoarece includ toți hidrosilicații de calciu care se formează la hidratarea silicaților de calciu și a cimenturilor silicatică în condiții obișnuite de

lucru. Compușii care aparțin grupului au o structură asemănătoare cu a mineralului natural – tobermorit ($C_5S_6H_5$).

Denumirea de tobermorit nu se atribuie unui singur compus ci unui grup de compuși care prezintă variație din punct de vedere compozițional și mai ales a gradului de cristalizare. Din punct de vedere a gradului de cristalizare tobermoriții pot fi: cristalini, semicristalini și aproape amorfi.

II.1.2.1.2.1. Tobermoriți cristalini

Tobermoritul cel mai bine studiat este *11,3 Å tobermorit* denumit astfel datorită structurii stratificate (grosimea fiecărui strat este de 11,3 Å).

Dacă se încălzește *11,3 Å tobermorit*, la 300°C pierde o parte din apă și se transformă în *9,3 Å tobermorit*, iar la 800°C deshidratarea are loc complet și este însoțită de formarea wolastonitului.

II.1.2.1.2.2. Tobermoriți semicristalini

Se deosebesc două tipuri de tobermoriți C-S-H (I) cu raportul $CaO/SiO_2 \leq 1,5$ și C-S-H (II) cu raportul $CaO/SiO_2 \geq 1,5$. Ca structură acești tobermoriți sunt înrudiți cu *11,3 Å tobermorit*.

Obținerea C-S-H (I) se face foarte ușor la temperatura camerei sau în condiții hidrotermale ca produs al reacției dintre calce și gel de silice sau al reacției dintre săruri de calciu cu un silicat alcalin.

Prin încălzirea C-S-H (I) la temperatura de 400÷600°C rezultă o substanță amorfă, care dacă se încălzește în continuare până la 800°C duce la obținerea wolastonitului.

Denumirea C-S-H (II) este atribuită oricărui tobermorit semicristalin cu raportul $1,5 \leq CaO/SiO_2 \leq 2$. Tobermoritul C-S-H (II) se poate forma în condiții normale sau hidrotermale din suspensii sau paste de silicați de calciu, din amestecul de materii prime care aduc calce și silice în proporții corespunzătoare și prin tratarea $\beta-2CaO \cdot SiO_2$ cu vapori de apă.

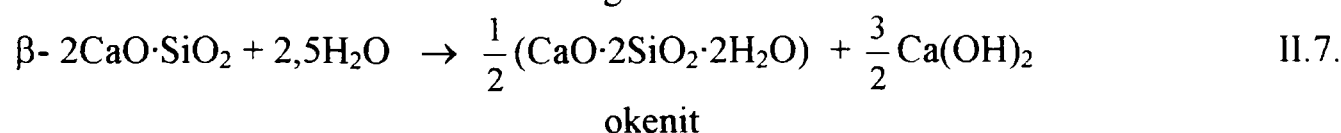
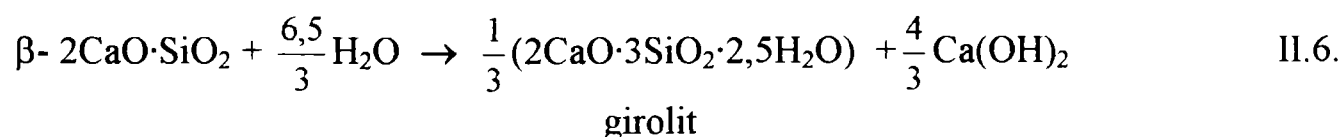
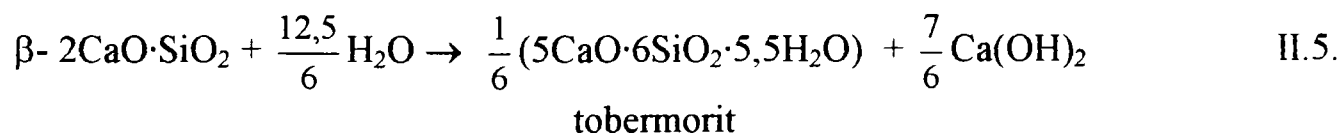
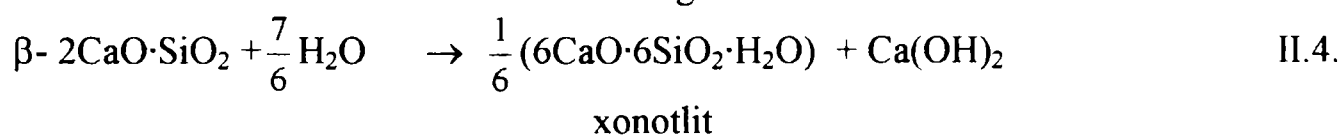
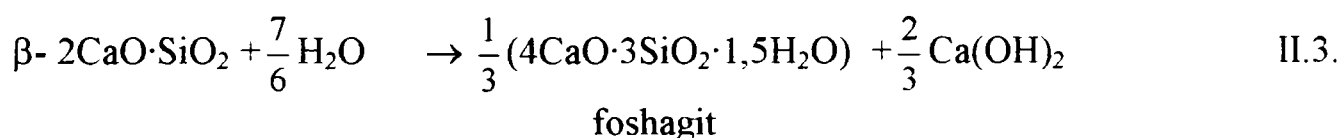
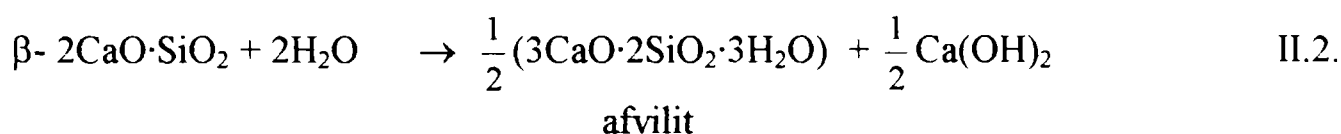
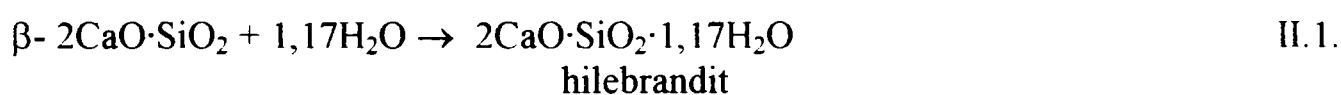
La încălzire C-S-H (II) se deshidratează treptat. La temperatura 600÷700°C, C-S-H (II) se transformă în $\beta-2CaO \cdot SiO_2$.

II.1.2.1.2.3. Tobermoriții aproape amorfii

Se prezintă sub forma unor geluri de hidrosilicați de calciu- gel tobermoritic, care se formează la hidratarea la temperatura camerei a C_3S , $\beta-C_2S$ sau a cimentului portland normal. Gelurile tobermoritice sunt un amestec de faze tobermoritice amorse și cristaline cu raport molar $CaO/SiO_2 \geq 1,5$.

II.1.2.1.3. Sisteme silicați de calciu – apă din punct de vedere termodinamic

Hidratarea $\beta- 2CaO \cdot SiO_2$ prezintă un interes de prim ordin. Pentru aceasta trebuie să se țină seama de următoarele reacții chimice.

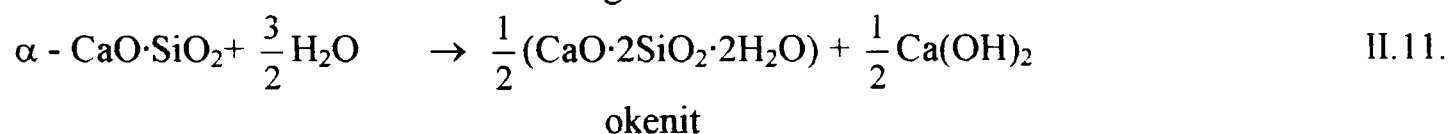
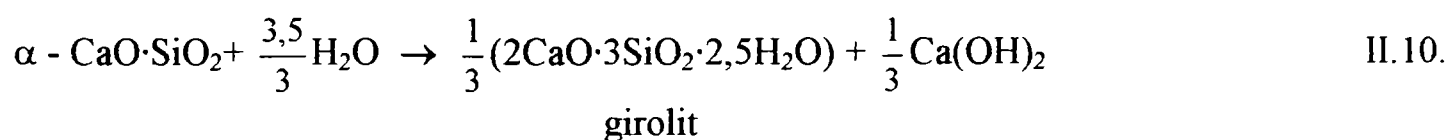
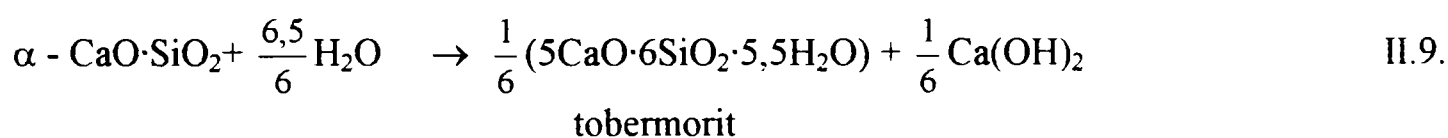
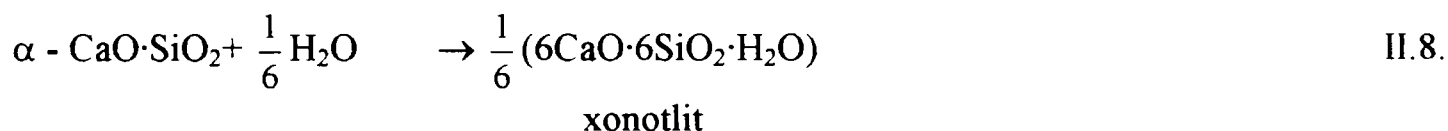


Pe baza datelor din literatura de specialitate se obțin pentru ΔZ° la diferite temperaturi valorile cuprinse în tabelul II.1 [28].

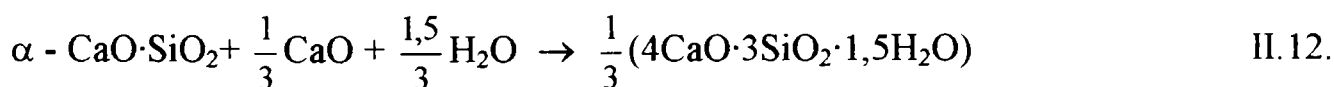
Tabelul II.1. Valorile potențialului izobar pentru diferite temperaturi [28].

Temperatura [°C]	$\Delta Z^\circ \cdot 10^{-3}$ pentru diferite reacții de hidratare – hidroliză a $\beta- 2CaO \cdot SiO_2$ în [J/mol]						
	II.1.	II.2.	II.3.	II.4.	II.5.	II.6.	II.7.
25	- 10,09	16,49	- 7,16	- 1,76	- 5,78	- 1,63	5,78
100	- 6,70	28,55	- 2,70	2,05	0,75	- 5,22	8,66
200	- 2,26	46,59	4,20	8,04	9,17	14,65	28,38

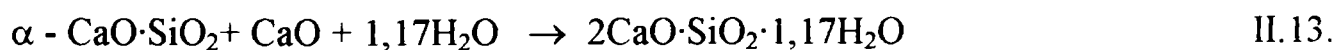
Din tabel se observă că la temperatura de 25°C sunt posibile toate reacțiile de hidratare făcând excepție reacțiile II.2. și II.7. Ținând seama de valoarea ΔZ°_{298} rezultă că hilebranditul este cel mai stabil compus de hidratare. Astfel orice hidrosilicat s-ar forma mai întâi în sistemul β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, datorită condițiilor cinetice de desfășurare a procesului, poate, din punct de vedere termodinamic, ca mai devreme sau mai târziu să treacă în hilebrandit. Analog modului în care s-a procedat pentru β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, s-a calculat ΔZ°_{298} și pentru hidratarea α - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. În acest scop s-au efectuat calcule pentru reacțiile:



Rezultatele obținute indică valori pozitive pentru ΔZ°_{298} corespunzătoare reacțiilor II.8.-II.11. Astfel se trage concluzia, că în condiții normale de temperatură și presiune, hidratarea α - wollastonitului nu este posibilă. Se știe că prin activare cu oxid de calciu (sau donor de oxid de calciu), wollastonitul se poate întări. Constatarea practică este în concordanță cu rezultatele calculelor termodinamice, care arată ca posibilă hidratarea α - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ în prezența oxidului de calciu. Ca exemplu în reacțiile:



și



II.1.3. Sistemul $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

Este extrem de dificil de prezentat o imagine completă a relațiilor de echilibru care se stabilesc între diferite forme de hidroalumiinați, în condiții diferite de obținere. Astfel s-a ajuns la o diversitate de opinii asupra naturii, caracteristicilor și stabilității fazelor aluminatice hidratate.

Cele mai folosite metode de preparare a hidroalumiinaților de calciu sunt: hidratarea alumiinaților de calciu sau a cimenturilor care-i conțin, precipitarea din soluții suprasaturate de hidroxid de calciu și hidroxid de aluminiu și reacția gelului proaspăt de hidroxid de aluminiu cu hidroxid de calciu și apă. Aceste metode sunt capabile să conducă la obținerea unor informații pentru condiții foarte variate de existență a hidroalumiinaților.

II.1.3.1. Hidroalumiinați de calciu

Studiul naturii și caracteristicilor hidroalumiinaților de calciu rezultați în procesul de întărire a unor lianți este realizat prin diferite metode ca: metode microscopice, analiză prin difracție RX precum și analize termice.

Principalii hidroalumiinați de calciu și proprietățile lor caracteristice sunt prezentate în tabelul II.2 [29].

Tabelul II.2 Proprietăți fizice ale principalilor hidroalumiinați de calciu [29].

Compusul	Densitatea [g/cm ³]	Morfologie	Interferență caracteristică în spectrul RX [Å]	Dimensiunile celulei elementare <i>E</i> sau ale elementului structural <i>S</i> în [Å]		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\alpha_1 - C_4AH_{19}$	1,79	plăci hexagonale	10,70	5,77	-	64,08 (E)
$\alpha_2 - C_4AH_{19}$	1,81	plăci hexagonale	10,70	5,77	-	21,37 (E)
$\alpha - C_4AH_{13}$	2,01	plăci hexagonale	8,20	5,74	-	8,20 (S)
$\beta - C_4AH_{13}$	2,02	plăci hexagonale	7,90	5,74	-	7,92 (S)
$\beta - C_2AH_8$	1,97(8)	plăci hexagonale	10,40	5,70	-	10,40 (S)
$\alpha_1 - C_2AH_8$	1,95	plăci hexagonale	10,70	5,70	-	10,70 (S)
$\alpha_2 - C_2AH_8$	1,95	plăci hexagonale	10,70	5,70	-	10,70 (S)
CAH_{10}	-	prisme hexagonale	14,20	-	-	-
C_3AH_6	2,52	forme cubice	5,14; 2,30	12,58	-	- (E)
$C_4A_3H_3$	2,71	plăci ortorombice	3,61; 2,80	12,78	12,42	8,90 (E)

Unde: A = Al₂O₃; C = CaO; H = H₂O.

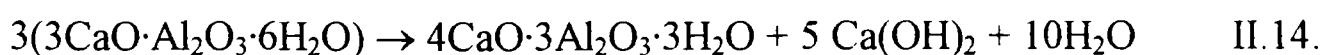
Compusul 3CaO·Al₂O₃·6H₂O este singurul hidrat definit a aluminatului tricalcic (C₃A) care are existență certă și cristalizează în sistem cubic centrat cu opt molecule în celula elementară. Structura sa derivă de la *grossular* (3CaO·Al₂O₃·3SiO₂) prin înlocuirea totală a tetraedrilor [SiO₄]⁴⁻ cu patru grupe hidroxilice.

Hexahidroaluminatul tricalcic (C₃AH₆) se poate prepara prin tratament hidrotermal la 150°C, sub presiune, fie din aluminat tricalcic, fie dintr-un amestec de var și alumină. Hexahidroaluminatul tricalcic se formează și în pastele de alumiinați sau de cimenturi cu

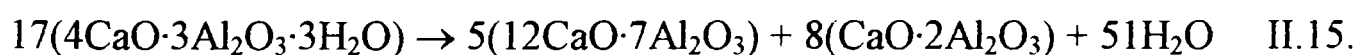
conținut de aluminați hidratați la temperatură normală prin transformarea hidroaluminaților hexagonali metastabili, în prezența soluțiilor apoase. Transformarea are loc lent la temperatura camerei și se intensifică atât cu creșterea temperaturii cât și a pH-ului. Cercetătorii Wells și Pepler în 1954 au descoperit că pentru temperaturi de peste 50°C singurele faze stabile sunt $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Prezența hidroaluminaților de calciu hexagonali în jurul temperaturii de 100°C este cu totul întâmplătoare [29].

Hidroaluminatul tricalcic (C_3A) nu pierde apă până la temperatura de 275°C. La această temperatură curba termogravimetrică pune în evidență o scădere bruscă de greutate ca urmare a pierderii apei și a trecerii $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în compusul rezidual metastabil $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Rețelele de difracție ale $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ seamănă foarte mult cu ale $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. La temperaturi peste 275°C, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ se deshidratează în continuare treptat. La temperatura de aproximativ 550°C are loc descompunerea compusului rezidual în CaO și $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. La temperatura de 1050°C are loc recombinația oxidului de calciu cu heptaaluminatul dodecacalcic reformându-se C_3A .

Deshidratarea hidrotermală a $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are loc într-un mod diferit față de deshidratarea $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. La temperaturi cuprinse între 200÷400°C apa și $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sunt eliberate ducând la formarea de $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ conform următoarei reacții:



Hidroaluminatul $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ este stabil în condiții de temperatură și presiune la care s-a format în raport cu $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și cristalizează în plăcuțe rectangulare ortorombice. La temperatură sub cea normală, aproximativ 1°C, $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se dizolvă în H_2O , în soluții suprasaturate de CaO având loc descompunerea sa și formându-se $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Prin încălzire uscată $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se descompune la aproximativ 720÷750°C rezultând $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. La temperatură și presiune ridicată se descompune în $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ și apă conform următoarei reacții:



Hidroaluminații tetracalcici pot fi descriși de formula generală $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ și au fost observați mai întâi de către Lafuma. Se prezintă sub formă de plăci hexagonale,

subțiri, celulele elementare fiind hexagonale sau trigonale. Din punct de vedere morfologic sunt indicate structuri stratificate, grosimea fiecărui strat elementar fiind indicată de intervalul de bază cel mai lung dat de spectrele de difracție RX prezentate în tabelul II.2.

Fazele individuale de tip C_4AH_x a căror existență este indicată în literatură sunt: C_4AH_{19} (respectiv $\alpha_1 - C_4AH_{19}$ și $\alpha_2 - C_4AH_{19}$) și C_4AH_{13} (respectiv $\alpha - C_4AH_{13}$ și $\beta - C_4AH_{13}$). De asemenea sunt indicate ca faze reziduale de deshidratare hidroaluminatii C_4AH_{11} și C_4AH_7 .

Obținerea hidroaluminatilor C_4AH_x s-a realizat pe căi diferite. Astfel s-a obținut C_4AH_x amestecând o soluție de $CaO \cdot Al_2O_3$ cu o soluție suprasaturată de $Ca(OH)_2$. S-au obținut cristale foarte bine dezvoltate de C_4AH_x la $5^\circ C$, prin reacția dintre hidroxidul de calciu și gelul de alumină, precum și din interacțiunea dintre $CaO \cdot 2Al_2O_3$ cu apă de var.

Hidroaluminatul C_4AH_{19} se formează în suspensii fiind la $20 \div 25^\circ C$ în echilibru cu soluția din care provine. Forma sa inițială, instabilă, este notată cu $\alpha_1 - C_4AH_{19}$, trecând repede în $\alpha_2 - C_4AH_{19}$. La temperatura camerei și la umiditate relativă de 12-18%, C_4AH_{19} trece în C_4AH_{13} . Hidroaluminatul C_4AH_{13} prezintă două faze polimorfe $\alpha - C_4AH_{13}$ și $\beta - C_4AH_{13}$. Unii cercetători presupun că forma $\alpha - C_4AH_{13}$ este un hidroaluminat tetracalcic contaminat cu CO_2 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$).

Hidroaluminatii din această categorie se obțin la hidratarea, în anumite condiții, a aluminatilor de calciu și cimentului aluminos. Prezența lor este observată și la hidratarea cimentului portland în condiții normale de presiune în suspensie (C_4AH_{19}) sau în pastă (C_4AH_{13}).

Prin uscare pe hidroxid de potasiu sau clorură de calciu anhidră, C_4AH_{19} și C_4AH_{13} trec în C_4AH_{11} , care încălzit la $120^\circ C$ sau uscat pe pentoxid de fosfor trece în C_4AH_7 . Între temperatura de $150^\circ C$ și $300^\circ C$ are loc o dehidroxilare cu formarea de $C_4A_3H_3$ și $Ca(OH)_2$. La temperaturi peste $700^\circ C$ are loc deshidratarea totală a C_4AH_x cu formare de $C_{12}A_7$ și calce liberă.

Hidroaluminatul $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ este altă fază hexagonală pusă în evidență la hidratarea cimentului portland sau a cimentului aluminos și se prezintă sub formă de plăcuțe hexagonale subțiri. Octohidroaluminatul dicalcic se prepară în mod similar cu C_4AH_{19} . Cercetătorii au sugerat pentru C_2AH_8 o structură bazată pe structura C_4AH_{13} . Pornind de la

ideea analogiei hidroalumiinaților hexagonali cu mineralele argiloase se pot face asemănări între C_2AH_8 și structurile stratificate asemănătoare montmorilonitului.

Se cunosc trei forme polimorfe pentru C_2AH_8 : $\alpha_1 - C_2AH_8$; $\alpha_2 - C_2AH_8$ și $\beta - C_2AH_8$. Formele $\alpha_1 - C_2AH_8$ și $\beta - C_2AH_8$ există în prezența soluțiilor apoase. Forma $\beta - C_2AH_8$ fiind instabilă trece în forma $\alpha_1 - C_2AH_8$ pentru care se folosește în mod uzual formula C_2AH_8 . Dacă este supusă succesiv la mai multe cicluri de hidratare și deshidratare forma $\alpha_1 - C_2AH_8$ trece în $\alpha_2 - C_2AH_8$. Prin deshidratarea C_2AH_8 pe clorură de calciu anhidră, pe pentaoxid de fosfor sau prin încălzire poate trece, succesiv, în $C_2AH_{7.5}$, C_2AH_5 și C_2AH_4 . Într-o atmosferă umedă compușii $C_2AH_{7.5}$ și C_2AH_5 se rehidratează la C_2AH_8 , iar la $600^\circ C$ se deshidratează practic complet.

Compusul $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$ este hidroaluminatul hexagonal caracteristic cimenturilor aluminose care se întăresc în condiții de temperatură joasă. Decahidroaluminatul monocalcic se poate obține la temperaturi în jur de $1^\circ C$ din soluții de hidroalumiinați de calciu metastabili sau prin hidratarea $CaO \cdot Al_2O_3$. Compusul $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$ este principala fază cristalină la hidratarea $CaO \cdot Al_2O_3$, la temperatura camerei, conform schemei următoare [30].

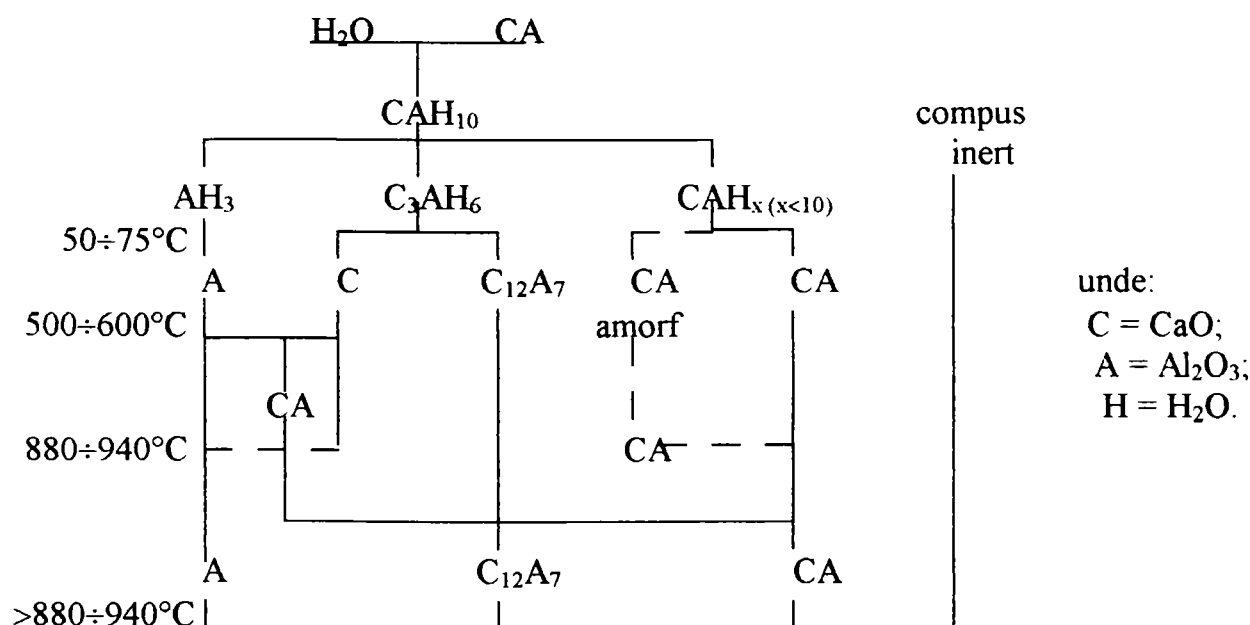


Fig. II.1. Schema hidratării $CaO \cdot Al_2O_3$ la temperatura camerei [30].

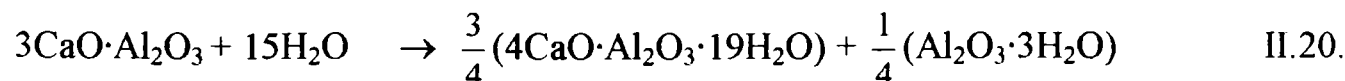
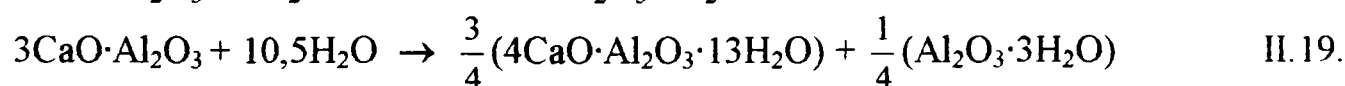
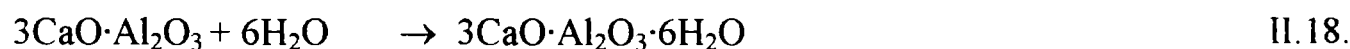
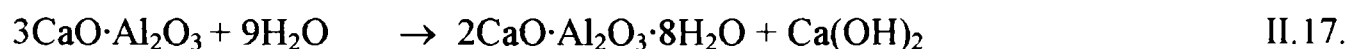
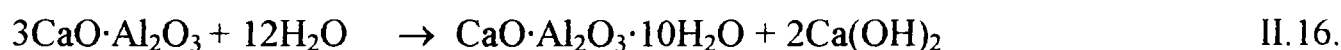
La temperatura de $50^\circ C$, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$, trece direct în C_3AH_6 și gel de alumina. Prin uscare în atmosferă cu umiditate relativă $40 \div 45\%$ CAH_{10} trece în CAH_7 , prin uscare sub pentaoxid de fosfor trece în $CAH_{5.5}$, iar prin încălzire la $100 \div 105^\circ C$ se formează $CAH_{2.5}$. Peste $600^\circ C$ apa este înlăturată complet rezultând $CaO \cdot Al_2O_3$.

Alături de fazele individuale prezentate sunt menționate în literatura de specialitate și faze bazice a căror existență este incertă ca : C_6AH_{32-33} și C_5AH_{34} . astfel s-a sintetizat un compus căruia i s-a atribuit formula C_6AH_{33} și s-a constatat că are proprietăți optice asemănătoare etringitului ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$) [29].

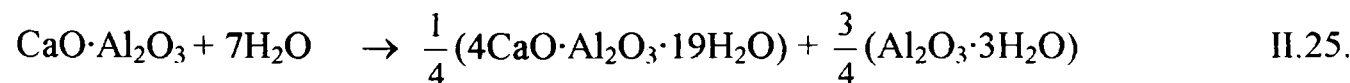
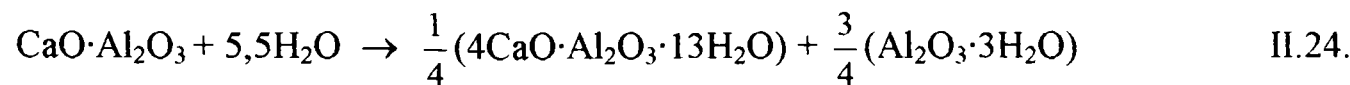
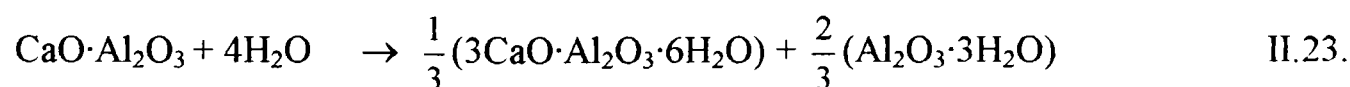
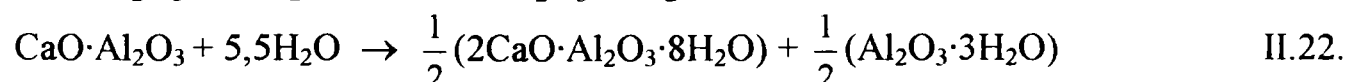
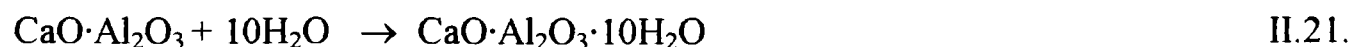
II.1.3.2. Sisteme aluminați de calciu – apă din punct de vedere termodinamic

În cazul sistemelor aluminați de calciu – apă cel mai mare interes pentru întărirea lianților îl prezintă hidratarea $3CaO \cdot Al_2O_3$ pentru cimentul portland și $CaO \cdot Al_2O_3$ pentru cimentul aluminos. O mare importanță o are și hidratarea compușilor $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ și $CaO \cdot 2Al_2O_3$. Pentru a putea examina din punct de vedere termodinamic procesul de interacțiune cu apa a aluminaților de calciu se scriu pentru fiecare în parte reacțiile de formare ale hidroaluminaților de tip $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$; $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$; $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$; $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ și $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$.

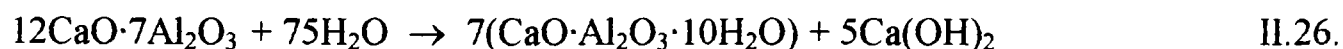
Pentru sistemul $3CaO \cdot Al_2O_3 - H_2O$

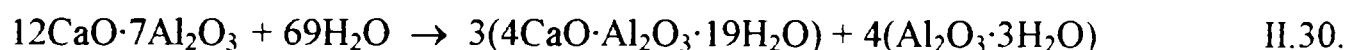
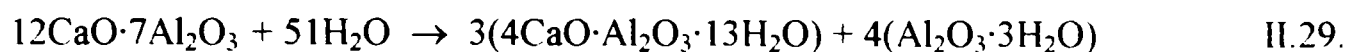
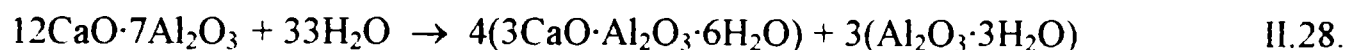
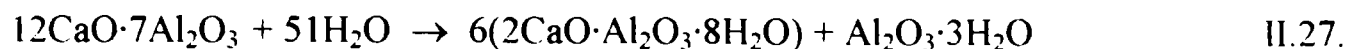


Pentru sistemul $CaO \cdot Al_2O_3 - H_2O$

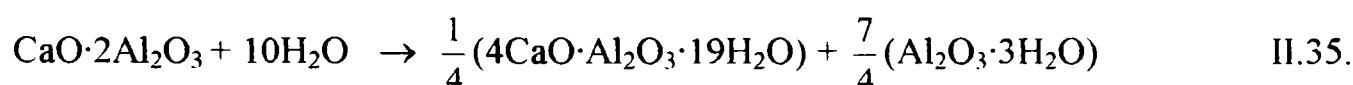
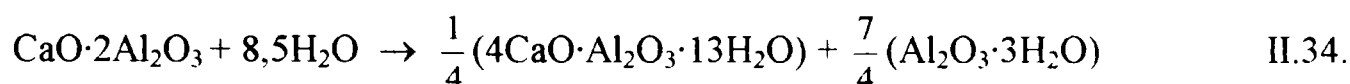
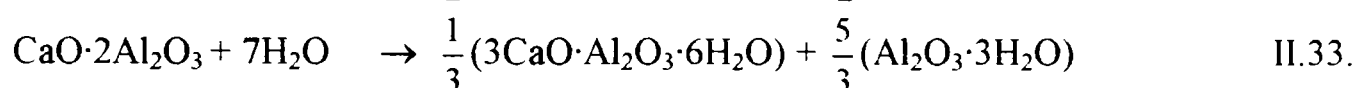
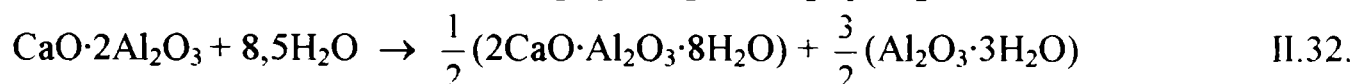
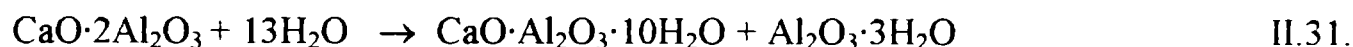


Pentru sistemul $12CaO \cdot 7Al_2O_3 - H_2O$





Pentru sistemul $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$



Valorile potențialului izobar standard se obțin folosind relația: $\Delta Z_{298}^{\circ} = \Delta Z_{\text{produși}}^{\circ} - \Delta Z_{\text{reactanți}}^{\circ}$. Valorile potențialului la 25°C sunt redate în tabelul II.3 [28].

Tabelul II.3. Valorile potențialului izobar la temperatură de 25°C [28].

Indicativul reacției	$\Delta Z_{298}^{\circ} \cdot 10^{-3} \text{ [J/mol]}$			
	Sistemul $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$	Sistemul $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$	Sistemul $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$	Sistemul $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$
(16),(21),(26),(31)	-156,45	-11,52	-383,86	-7,24
(17),(22),(27),(32)	-163,76	-26,79	-450,46	-22,37
(18),(23),(28),(33)	-169,37	-33,36	-492,07	-25,85
(19),(24),(29),(34)	-194,10	-39,35	-600,15	-32,91
(20),(25),(30),(35)	-201,52	-42,36	-637,07	-37,88

Examinând datele din tabel se observă că la temperatura de 25°C toate reacțiile sunt termodinamic posibile. Cele mai probabile reacții sunt II.20, II.25, II.30, II.35 deoarece hidroaluminatul tetracalcic care se formează $4\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ este cel mai stabil din punct de vedere termodinamic.

Procesele de transformare care au loc în compoziția hidroalumiinaților întăriți, atât în condiții normale, cât și în condiții deosebite de temperatură, presiune sau concentrație, prezintă un real interes practic. Condițiile pot influența negativ asupra structurii și proprietăților pietrei de ciment. Valorile ΔZ_{298}° arată că la 25°C, hidroalumiinații hexagonali

de tip $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ nu se transformă în hidroaluminat cubic, în schimb fiind posibilă transformarea celorlalți hidroalumiinați hexagonali în $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La hidratarea $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, hidroaluminatul tetracalcic de tip $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ rămâne cel mai stabil compus hidratat până la temperatura de 120°C , după care cel mai stabil devine hexahidroaluminatul tricalcic.

La hidratarea aluminatului monocalcic $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, în intervalul de temperatură $25\div 125^\circ\text{C}$, cel mai stabil compus hidratat este tot $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$; peste temperatura de 125°C stabilitatea cea mai mare o are hidroaluminatul cubic $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

II.1.4. Sistemul $\text{BaO}\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Cercetările efectuate în sistemul $\text{BaO}\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sunt încă extrem de reduse, astfel încât până în prezent nu se cunosc decât puțini hidrosilicați de bariu și nu s-a trasat nici o diagramă de faze pentru sistem.

În sistemul $\text{BaO}\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ s-a identificat un număr de șase hidrosilicați de bariu, bine definiți, al căror raport molar BaO/SiO_2 este cuprins între $0,5\div 2$ și raportul molar $\text{BaO}/\text{H}_2\text{O}$ este cuprins între $(0,1) 0,3\div 2$. În sistem nu s-au putut delimita domeniile de existență a fiecărei faze individuale.

II.2. Procesul de opacizare a glazurilor

Opacizarea glazurilor ceramice se datorează în cele mai multe cazuri existenței unei particule foarte fin dispersate în matricea sticloasă. Opacizarea se datorează difuziei luminii, ca urmare a prezenței în glazură a particulelor foarte fine, cu proprietăți optice diferite de cele ale matricei sticloase. Difuzia depinde în mod esențial de numărul și mărimea particulelor în suspensie ca și de diferența dintre indicii de refracție al lor și cel al mediului de dispersie.

Efectul de acoperire se produce prin refracția, reflexia și difracția luminii la trecerea ei prin stratul de glazură.

Dacă un fascicol de lumină cade pe o suprafață lucioasă a sticlei, aceasta va fi de regulă reflectată într-o direcție determinată. Una din legile reflexiei arată că unghiul de incidență este egal cu unghiul de reflexie: $i = r$. Refracția reprezintă schimbarea bruscă a direcției razei luminoase când trece dintr-un mediu transparent în alt mediu transparent.

Dacă lumina pătrunde în glazură, ea urmărește particulele de opacizant și va fi reflectată prin difuzie în toate direcțiile. Dacă raza de lumină traversează particulele suficient de mici, are loc difracția.

Opacizantul poate fi asimilat cu un cristal mare, cu indice de refracție n_2 , care poate fi comparat cu o lamă cu fețe plan paralele. Cantitatea de lumină reflectată, deci opacitatea glazurii va fi cu atât mai mare cu cât diferența dintre indicii de refracție ai celor două medii este mai mare ($n_1 > n_2$).

Particulele care provoacă difuziunea luminii, deci opacizarea, sunt foarte mici de ordinul unei fracțiuni de micron până la câțiva microni. Particulele care sunt de domeniul coloizilor, deci dimensiunile sunt inferioare lungimii de undă a luminii vizibile (sub $0,1 \mu\text{m}$) provoacă difracția luminii.

Când lumina cade pe o glazură cu particule coloidale, difuzia se supune Legii Rayleigh. Această lege valabilă numai pentru particule coloidale, indică că lumina difuză reflectată este mai bogată în raze din spectrul albastru violet decât din raze roșu-portocaliu.

Odată cu creșterea dimensiunii particulelor, opacitatea scade. Legea lui Rayleigh nu mai este valabilă și glazura riscă să devină mată, din cauza cristalelor prea mari.

II.2.1. Mecanismul procesului de opacizare a glazurilor

Faza dispersată solidă din masa glazurilor poate fi realizată prin :

- includerea unor substanțe coloidale solide inerte față de faza vitroasă ca SnO_2 , ZrO_2 , TiO_2 ;
- includerea unor substanțe solide, solubile în glazură și care cristalizează în cursul procesului de răcire a topiturii, cum este cazul cu NaF , CaF_2 , ZnO .

◆ *Recristalizarea opacizantului*

În glazură se adaugă anumite produse care se dizolvă la cald, dar care recrystalizează în cursul răcirii, fie în starea lor inițială, fie sub o altă formă.

Procesul oricărei cristalizări se supune legilor lui Tamman.

Cristalizarea materialelor în suspensie depinde de doi factori :

- a) viteza de nucleație (V_N) care se referă la numărul germenilor care pot lua naștere

spontan în unitatea de volum în timpul unității de timp :
$$V_N = \frac{\text{numarul de germeni}}{\text{volum} \cdot \text{timp}}$$

b) viteza de cristalizare (V_C), altfel spus viteza liniară cu care cristalele cresc plecând de la germeni :

$$V_C = \frac{\text{lungimea cristalului}}{\text{timp}}$$

Viteza de nucleație și viteza de cristalizare sunt în funcție de temperatură și pot fi reprezentate pe același grafic (figura II.2)[31]. Scăderea temperaturii are loc astfel: $t_1 > t_2 > t_3$.

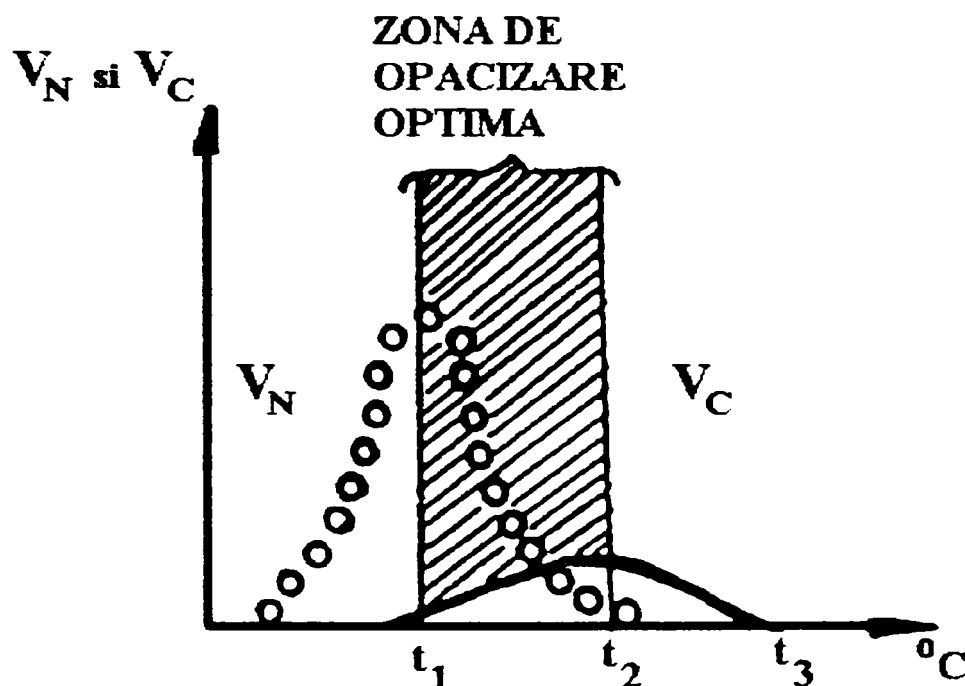


Fig.II.2. Reprezentarea grafică a vitezei de nucleație și a vitezei de cristalizare în funcție de temperatură [31].

Viteza de nucleație crește în măsura în care ne îndepărtăm de temperatura de solidificare; ia trece printr-un maxim și devine practic nulă la atingerea unei temperaturi deasupra căreia particulele susceptibile de a cristaliza sunt solubile.

Curba (V_C) prezintă ca și curba (V_N) un maxim care însă nu se găsește la aceeași temperatură cu maximumul curbei (V_N). Zona de maximă opacizare este intervalul de temperatură cuprins între cele două maxime. În această zonă se obține cel mai mare număr de cristale și cu dimensiunile cele mai mari.

Mecanismul de opacizare al glazurilor prin recristalizare cu $ZrSiO_4$ constă în dizolvarea sa în topitură și recristalizarea parțială a echilibrului dintre topitură și faza cristalină, dependent la rândul său de compoziția chimică a glazurii. Rezultatele cele mai bune se obțin prin introducerea întregii cantități de silicat de zirconiu în frită. Acest lucru ridică însă mult temperatura de topire a fritei. Rezultate bune se obțin și prin introducerea

silicatului de zirconiu parțial în frită și parțial în glazură cu condiția ca cel din urmă să aibă o finețe foarte mare.

◆ ***Incorporarea mecanică a opacizantului***

În glazură sau în frită se adaugă produse care se dizolvă dificil la cald și care rămân în suspensie atât în glazura topită cât și în glazura răcită.

◆ ***Prezența bulelor în faza vitroasă***

Calitățile difuzante se datorează în acest caz unei multitudini de bule mici de aer care sunt incluse în sticlă.

◆ ***Imiscibilitatea***

În cursul topirii se pot forma două faze lichide nemiscibile care sunt dispersate una în alta și au proprietăți optice diferite. La temperatură înaltă, componentii sunt solubili unii în alții. La răcire solubilitatea este limitată, ceea ce conduce la scindarea în două faze, din care una este mediul dispersant, iar cealaltă fază dispersată. Prin răcire rapidă în continuare se pot stabiliza în această formă.

După cum am mai specificat și în capitolul precedent, în lucrarea [8] s-a folosit anortitul pentru opacizarea unor glazuri ceramice. Cum anortitul face parte din clasa feldspaților plagioclazi rezultă că și acești feldspați se pot folosi ca opacizanți în glazurile ceramice. Având în vedere că indicele de refracție a feldspaților are valoare destul de apropiată de indicele de refracție al sticlei de bază, deci diferența dintre cei doi indici nu este elocventă, se produce o opacizare mai slabă (semiopacizare). Tot datorită indicelui de refracție mai mic gradul de alb este și el mai scăzut.

II.3. Metode spectroscopice de analiză

Interacțiunile radiațiilor electromagnetice cu substanțele stau la baza metodelor optice de analiză. Acestea se clasifică după natura interacțiunii dintre sistemul studiat și radiație, cât și după domeniile spectrale. *Interacțiunile absorbitive* (cuantificate) determină clasificarea în metode de emisie și de absorbție, iar *interacțiunile neabsorbitive* (necuantificate) stau la baza metodelor refractometrice, polarimetrice, de difuzie (turbidimetrice și nefelometrice).

Domeniile spectrale delimitate din motive instrumentale după aparatura utilizată în fiecare domeniu determină următoarea clasificare: metode de analiză în raze X, în UV, în VIS, în IR, etc. [32].

II.3.1. Spectrofotometrie

Metodele spectrale de investigație se bazează pe studiul radiațiilor electromagnetice emise, absorbite sau reflectate de diferite sisteme materiale.

Pentru chimia silicaților interesează în mod deosebit acele spectre care oferă informații asupra structurii interne a eșantioanelor cercetate. Aceste spectre sunt discontinue, obținute prin absorbție de energie radiantă cu lungimea de undă între 20 și 0,2 μ , adică de la infraroșu apropiat la ultraviolet apropiat.

Absorbția (respectiv emisia) discontinuă de energie radiantă în cazul unor sisteme de microparticule reprezintă o tranziție între două stări energetice staționare proprii sistemului. În urma tranziției sistemul primește (cedează) o cantă de energie a cărei frecvență este determinată de frecvența de energie dintre cele două stări [34]:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad \text{unde: } h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s, constanta lui Planck}$$

Conform acestei relații spectrul oricărui sistem ar trebui să fie alcătuit din linii care corespund unor radiații monocromatice ale căror frecvențe sunt determinate de energia stărilor staționare. În realitate spectrele de linii nu se observă decât în cazul atomilor respectiv a moleculelor excitate cu frecvențe foarte scăzute (microunde).

Probabilitatea unei tranziții este determinată de o serie de condiții referitoare la interacțiunea cantă-particulă respectiv la cele două nivele între care are loc tranziția. Condițiile sunt exprimate în „regulile de selecție” proprii fiecărui tip de spectre.

Tranzițiile care respectă regulile de selecție – tranziții „permise”- au probabilitatea apropiată de unitate și corespund unor benzi intense. Tranzițiile „interzise” (care nu satisfac regulile de selecție) pot să apară în spectre însă vor avea intensități mult scăzute în comparație cu cele permise.

În tabelul II.4. sunt prezentate unele date caracteristice metodelor experimentale utilizate pentru diferite domenii spectrale [33].

Tabelul II.4. Caracteristicile metodelor experimentale utilizate pentru diferite domenii spectrale [33].

Domeniul spectral		Surse de radiație	Modul de descompunere spectrală	Receptoare de radiație	Putere de rezoluție
Denumirea domeniului	Gama lungimilor de undă				
Infraroșu	1 mm – 0.75 μ	Izvoare termice	Eșelet, prisme	Bolometre, fotoelemente, plăci fotografice	10 ³ - 10 ⁵
Vizibil Ultraviolet	0.75 μ – 0.40 μ 400 nm – 10 nm	Descărcări în gaze, arcuri, scânteie, izvoare luminescente	Prisme, rețele de difracție	Plăci fotografice, fotoelemente	10 ⁵
Roentgen	< 10 nm	Tuburi Roentgen	Rețele de difracție, cristale	Plăci fotografice, fotoelemente, camere de ionizare	10 ⁵

II.3.2. Spectroscopia în infraroșu

Spectroscopia în infraroșu și-a găsit în ultimele decenii o aplicație mai largă în cercetarea silicaților deoarece mult timp spectroscopia în infraroșu era limitată pentru substanțele solide la spectrele de reflexie care prezintă dezavantajul unei interpretări greoaie a spectrelor și necesitatea unor probe relativ mari cu suprafețe adecvate în prealabil pregătite pentru obținerea spectrelor.

Domeniul de aplicare al spectroscopiei în infraroșu este vast. Spectrele de absorbție în infraroșu pot fi utilizate atât pentru cercetări de structură cât și pentru analize calitative și cantitative.

Pentru cercetarea silicaților un avantaj mare îl prezintă faptul că permite un studiu eficient al legării apei în silicații hidratați. Acest studiu nu poate fi realizat prin metoda röntgenografică din cauza dispersiei reduse pe care o prezintă ionii de hidrogen. Importanța spectroscopiei în infraroșu pentru studiul silicaților constă în faptul că ea nu este aplicabilă numai la substanțe cristaline cum este analiza röntgenografică, ea putând fi folosită cu succes și la cercetarea fazelor necristaline.

Din punct de vedere spectral, se deosebesc: domeniul spectrelor de vibrație – rotație, și domeniul spectrelor de rotație pură. Spectrele de vibrație sunt întotdeauna combinate cu spectre de rotație. Fiecare nivel de vibrație este compus dintr-o succesiune de niveluri de rotație de energie mai mică. Tranzițiile între două nivele de vibrație sunt compuse dintr-un număr mare de tranziții între diferitele niveluri de rotație aparținând celor două niveluri de

vibrație. Tranzițiile corespund la frecvențe foarte apropiate dar nu identice. Astfel între două niveluri tranziția de vibrație nu produce în spectru o singură linie, ci un număr mai mare de linii echidistante apropiate.

În spectrele moleculelor mai complicate liniile se contopesc într-o bandă mai largă. Maximele benzilor corespund tranzițiilor celor mai frecvente (celor mai probabile) având loc între nivelele de energie de vibrație- rotație cele mai „populate”[35].

II.3.3. Spectroscopia de raze X

Metoda de difracție **RX** este utilizată pe scară largă datorită rapidității cu care se lucrează, a posibilității de determinare cantitativă a fazelor prezente, a deformațiilor în rețelele cristaline cât și a dimensiunilor cristalitelor și permite automatizarea operațiilor de colectare și prelucrare a datelor experimentale [37,38,39].

Radiația **X** se produce prin excitarea atomilor folosind cuante de energie suficient de ridicată pentru a disloca electronii de pe primele straturi (K, L) a elementelor. Electronii smulși părăsesc complet învelișul devenind fotoelectroni. Golurile electronice vor fi reocupate prin salturile în cascadă a unor electroni de pe straturi mai îndepărtate (cu energie mai mare) emițându-se cuantele de radiație corespunzătoare.

Radiația röntgen ia naștere atunci când electronii cu viteză suficient de mare se ciocnesc cu un material și își transformă energia cinetică în energie de radiație.

II.3.3.1. Analiza difractometrică calitativă

Această metodă de analiză servește la identificarea fazelor cristaline prezente într-un material pe baza spectrului de difracție înregistrat pe hârtie. Un fragment dintr-un cristal poate fi privit ca un ansamblu de plane reticulare prezente sub formă de șiruri paralele.

Fiecare șir de plane reticulare paralele este caracterizat prin valoarea echidistanței d care depinde de poziția în spațiu a șirului considerat și de valorile parametrilor fundamentali ai rețelei respective. Identitatea unei faze cristaline este reprezentată de o familie de valori numerice, constituind echidistanțele d în Å, specifice pentru specia cristalină. Valorile d prezente într-un material oarecare se pot pune în evidență prin difracția radiației X pe cale

experimentală. Unghiurile de interferență pozitivă a radiației difractate de o rețea cristalină sunt legate de echidistanțele d și de lungimea de undă a radiației prin ecuația lui Bragg:

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

Prin difracția unui fascicul de radiații X monocromatice cu lungime de undă cunoscută și prin măsurarea unghiurilor θ se pot determina valorile d existente într-un preparat. În acest scop s-a tabelat dependența $d = \lambda/2 \cdot \sin\theta$ pentru lungimea de undă $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, emisă de un anod $\text{Cu}(K_{\alpha})$ (fișa JCPDS) [40].

Dacă se compară valorile d obținute experimental cu familiile de valori d indicate în literatură pentru diferitele faze cristaline se pot identifica fazele prezente într-o probă.

În tabelul II.5. sunt prezentate datele corespunzătoare fișei JCPDS 23-1045 a ortosilicatului de calciu – Ca_2SiO_4 și sunt trecute familii de valori d și valorile intensităților relative I/I_0 corespunzătoare liniilor din spectrul de difracție [40]:

Tabelul II.5. Fișa JCPDS 23-1045 - Ca_2SiO_4 [40].

Sistem tetragonal		Linii principale					
$a_0 = 5,526$	b_0	$c_0 = 7,307$	dA	2,90	2,76	2,00	4,00
α	β	γ	I/I ₀	100	85	65	18
dA	I/I ₀						
4,00	18						
3,65	45						
2,904	100						
2,763	85						
2,393	14						
2,274	55						
2,002	65						
1,827	35						
1,707	14						

II.4. Metode termice de analiză

Metodele termice de analiză sunt acele metode cu ajutorul cărora se urmărește variația unui parametru fizic sau a mai multor parametri ai unui sistem ținând seama de modificările temperaturii lui.

După principiul înregistrării variației temperaturii respectiv al masei care este suferită de sistem în timpul tratamentului termic se pot distinge trei metode principale: analiza termică diferențială (ATD), termogravimetrică (TG) și termogravimetrică diferențială (DTG) [34].

II.4.1. Analiza termică diferențială (ATD)

Metoda permite urmărirea transformărilor de faze, dintr-un sistem, care sunt însoțite de variația de entalpie în timpul unui tratament termic.

Orice transformare de fază exotermă sau endotermă a probei, care duce la o încălzire sau răcire a acesteia în raport cu etalonul, duce la punerea în evidență a unei diferențe de temperatură (ΔT) între probă și etalon. Această diferență este înregistrată în funcție de temperatura substanței etalon obținându-se curba ATD.

Metoda termică diferențială, fiind simplă și rapidă, este o metodă de investigație ideală pentru studiul transformărilor de faze în stare solidă și ca atare este mult utilizată în studiul sistemelor silicaticice.

II.4.2. Analiza termogravimetrică directă și diferențială (TG și DTG)

Analiza termogravimetrică se bazează pe urmărirea variației masei probei cercetate în funcție de temperatură în timpul unui tratament termic.

Derivata curbei TG în raport cu temperatura, calculată sau înregistrată direct printr-o tehnică experimentală oarecare, reprezintă curba DTG.

Curba DTG permite citirea temperaturii la care transformarea însoțită de variație de masă se petrece cu viteză maximă (corespunzător vârfului picului din curba DTG) în timp ce curba TG permite doar citirea intervalului de temperatură în care se produce transformarea. Curba DTG permite separarea a două procese (prin dedublarea picului) pentru două reacții succesive care în curba TG se confundă cu un singur proces.

III. Metode de sinteză ale compușilor oxidici

După cum am specificat la început, metodele de sinteză ale compușilor oxidici pot fi clasificate în metode convenționale menționând :

- ❖ calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi sau săruri de metale;

și metode neconvenționale dezvoltate mai recent ca:

- ❖ metoda *precursorilor hidrosilicatici*;
- ❖ metoda *precursorilor organici*;
- ❖ metoda *sol-gel*;
- ❖ metoda *precipitării* sau *coprecipitării* de hidroxizi, carbonați, oxalați, etc., urmată de calcinarea amestecurilor respective.

III.1. Calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi sau săruri de metale

Toate interacțiunile care au loc între compușii chimici aflați în stare solidă se remarcă prin particularități importante care le diferențiază de reacțiile chimice în sisteme omogene (lichide sau gazoase). Aceste particularități derivă din legarea particulelor constituente (ioni, atomi, molecule) ale solidelor în rețele cristaline cu o mobilitate foarte mică. Alte particularități le prezintă solidele oxidice și în special silicaticice deoarece acestea sunt insolubile în majoritatea solvenților.

În cazul reacțiilor în stare solidă, prima condiție pentru desfășurarea unei interacțiuni chimice este aducerea în contact a reactanților solizi, ceea ce se realizează destul de dificil. Pentru aceasta amestecurile reactante necesită o dispersie avansată și o bună omogenitate. Chiar și în aceste condiții contactul dintre reactanți este asigurat doar prin punctele de contact dintre granulele solide, ceea ce reprezintă o fracțiune foarte redusă din volumul reactanților.

Reacțiile chimice în stare solidă sunt precedate de procese elementare ca difuzia, recristalizarea și sinterizarea care se desfășoară după mecanisme variate și influențează în mare măsură desfășurarea ulterioară a reacțiilor. Reacțiile chimice în stare solidă se desfășoară la temperaturi ridicate (frecvent peste 1000°C), în timp îndelungat și decurg în două etape, formându-se compuși chimici intermediari care coexistă mult timp sau chiar până la terminarea reacției.

Această metodă este larg utilizată pentru obținerea industrială a diferiților compuși oxidici. Metoda constă în primul rând în dozarea materiilor prime în raportul dorit urmată de omogenizarea lor, care se poate realiza pe cale uscată sau umedă. Amestecul omogen obținut este supus calcinării la temperaturi peste 1000°C.

Formarea produsului de reacție, respectiv a fazei cristaline care stă la baza compusului oxidic are loc prin reacții preponderent sau chiar exclusiv în fază solidă. Astfel la utilizarea acestei metode pentru sinteza compușilor oxidici trebuie să se acorde o atenție maximă particularităților specifice reacțiilor în fază solidă.

La nivel macroscopic, reacția în stare solidă se inițiază la contactul între reactanți și duce la formarea unui strat de produs a reacției care separă parțial reactanții inițiali. Desfășurarea mai departe a reacției implică transportul de materie, respectiv migrarea reactanților prin stratul de produs.

Contactul între reactanți este determinat de condițiile inițiale din amestecul de pulberi numai în momentul de start al reacției. La începutul reacției componentul mai mobil difuzează la suprafața componentului mai inert realizând "acoperirea" acestuia. Urmează stadiile de activare și deformare a unui strat de produs a reacției, grosimea lui crește pe măsură ce reacția progresează. Continuarea reacției devine dependentă de posibilitatea difuziei unuia sau mai multor reactanți prin stratul de produs al reacției.

Când rețeaua cristalină este continuă și ordonată, condițiile difuziei sunt cele determinate prin legile difuziei. În cea mai mare parte a timpului de desfășurare a reacției, structura produsului nou a reacției nu este la nivelul de ordine care să poată fi caracterizat numai prin concentrația de echilibru a defectelor reversibile la o anumită temperatură. Formarea produsului are loc deseori în condiții care fac dificilă cristalizarea și ca atare fac deosebit de probabilă apariția a numeroase defecte de rețea. Poate avea loc o intensificare deosebită a difuziei datorită dimensiunilor foarte reduse a cristalelor și a asamblării lor imperfecte.

Dacă în reacțiile în stare solidă, combinațiile inițiale și cele finale nu formează soluții solide, atunci activitățile lor termodinamice în cursul procesului rămân constante. Această particularitate importantă a tipului de reacții amintit, nu este, deseori, luată în seamă la tratarea elementară a problemei. De aici urmează că, astfel de reacții nu pot atinge echilibrul cu excepția unor cazuri speciale. Sistemul ajunge într-o stare termodinamic stabilă

numai după ce substanțele inițiale au fost consumate în întregime, reacțiile decurgând până la sfârșit într-un singur sens.

Reacțiile practice din amestecul de substanțe solide în stare de pulberi, rareori ajung până la sfârșit, deoarece o parte din particulele solide nu vine în contact cu particulele celuilalt reactant. Cauza transformării incomplete, legată de particularitățile stării de dispersie, trebuie privită separat de factorii termodinamici, care determină atingerea echilibrului. Reacția între substanțe solide are loc în sensul corespunzător modificării entalpiei libere.

Această metodă clasică se distinge prin temperaturi de lucru mai ridicate decât în cazul altor metode și prin preocupări permanente de găsire de noi soluții care să permită reducerea temperaturii de sinteză.

Interacțiunile în fază solidă sunt importante deoarece ele stau la baza sintezei unei game de materiale extrem de variate: materiale refractare, cimenturi, ceramică de construcții și menaj, frite, pigmenți termorezistenți, materiale piezoelectrice, supraconductori oxidici, materiale compozite, etc.

Reacțiile în stare solidă sunt influențate de anumiți factorii asupra cărora se acționează în vederea sporirii reactivității amestecului de materii prime, respectiv scăderii temperaturii de sinteză și/sau a duratei de tratament termic. Factorii care influențează reacțiile în stare solidă sunt: starea inițială a reactanților, compoziția granulometrică, temperatura, presiunea și prezența mineralizatorilor [15].

III.1.1. Factorii care influențează reacțiile în stare solidă

III.1.1.1. Starea inițială a reactanților

Este unul dintre factorii importanți ai reactivității solidelor. Rețelele substanțelor cristaline reale prezintă o serie de defecte care duc la o creștere foarte importantă a reactivității acestora în stare solidă.

Transportul de materie în stare solidă se realizează strict prin difuzie. Pentru cazurile de difuzie prin rețele cristaline ionice s-a arătat că în majoritatea cazurilor difuzia este realizată printr-un mecanism bazat pe migrarea cu ajutorul lacunelor sau prin interstiții.

Starea defectă a rețelei cristaline duce la o creștere importantă a reactivității substanțelor în stare solidă.

O serie de date experimentale au arătat că în structura unei combinații care a luat naștere din alta, prin descompunere termică, se păstrează anumite particularități structurale manifestate printr-o anumită dispunere a unor defecte genetice (ereditare). Aceste structuri ereditare manifestă deosebiri importante atât în ceea ce privește unele proprietăți fizice ale lor cât și în ceea ce privește reactivitatea.

Reactivitatea mărită a reactanților *in status nascendi* a devenit astfel un factor cunoscut și în chimia stării solide. Pentru oxizii, care în mod obișnuit se obțin prin calcinare din diferite săruri sau din hidroxizii corespunzători, cu cât temperatura de obținere a oxidului a fost mai joasă cu atât reactivitatea oxidului obținut va fi mai mare.

O rețea cu multe defecte, cu grad mare de afânare va prezenta o mare reactivitate, o ușurință mare de difuzie în viitoarea reacție în stare solidă. Când se urmăresc scopuri de sinteză ale unui compus chimic prin reacții în stare solidă ale oxizilor se vor prefera reactanții obținuți prin calcinare la temperaturi cât mai joase sau se va porni de la amestecul sărurilor respective.

III.1.1.2. Compoziția granulometrică

Forma și dimensiunile granulelor de reactanți pot influența sub multe aspecte reacțiile în stare solidă influențând o serie de parametri. Viteza reacției în stare solidă este cu atât mai mare cu cât granulele au dimensiuni mai reduse (crește gradul de dispersie). Reactivitatea chimică a solidelor prezintă o creștere accentuată odată cu creșterea gradului de dispersie. Deoarece în sistemele eterogene vitezele unor reacții chimice sunt direct proporționale cu mărimea suprafeței de contact dintre reactanți, creșterea avansată a gradului de dispersie poate să confere unor reacții - foarte lente în condițiile solidului compact - un caracter exploziv.

Dimensiunea particulelor reactanților are o importanță deosebită. În timp ce particulele fine pot fi complet transformate, se poate ca alte granule mai grosiere să atingă doar 15-20% din acest grad de transformare. De aceea, pentru sintezele în stare solidă a căror cinetică este controlată de difuzie, este recomandabil să se utilizeze pulberi cu o finețe cât mai avansată.

III.1.1.3. Temperatura

Datele prezentate privind succesiunea fazelor și mecanismului de desfășurare al reacțiilor în stare solidă au scos în evidență necesitatea unei anumite mobilități a elementelor constitutive de la suprafața rețelei și din interiorul acesteia, pentru realizarea diferitelor stadii de difuzie superficială și de difuzie în volum.

Tamman a presupus că mobilitatea elementelor rețelei cristaline a substanțelor prezintă o anumită dependență de caracterele structurale și de componenții rețelei, exprimabilă prin dependența temperaturii acestei mobilități de temperatura de topire a substanței.

"Temperatura Tamman" a unei substanțe poate fi astfel socotită, foarte aproximativ, ca temperatura minimă la care substanța este capabilă să reacționeze în fază solidă cu o viteză vizibilă. Cu toate că temperaturile caracteristice (Tamman) ale substanțelor pot servi numai pentru o evaluare aproximativă a reacționabilității substanțelor solide o asemenea evaluare se dovedește deseori foarte utilă. În practică, multe substanțe solide se folosesc în "*stări active*" a căror reacționabilitate este mai ridicată decât a rețelelor normale ale acestora.

Intensitatea influenței temperaturii asupra vitezei de reacție, depinde de natura procesului care controlează reacția.

III.1.1.4. Presiunea

Influența presiunii poate fi privită sub aspectul unei mai bune apropieri a granulelor și un contact mai intim (suprafață mărită de contact), ceea ce influențează favorabil viteza de desfășurare a reacției. La o comprimare puternică prin presare a unei pulberi reale, au loc unele modificări ca: micșorarea distanței medii dintre suprafața granulelor învecinate, modificarea formei particulelor producându-se ruperea lor, însoțită de creșterea suprafeței totale și modificarea suprafeței zonei de contact nemijlocit între granule.

Comprimarea unei pulberi conduce și la o oarecare micșorare a volumului porilor intragranulari și astfel la creșterea densității granulelor. Compresibilitatea solidelor fiind însă foarte mică, acest efect este cu totul neînsemnat, și creșterea densității aparente proprii a granulelor, la comprimarea puternică a pulberii, poate fi neglijată.

Suprafața zonelor de contact dintre granulele unei pulberi suferă o creștere însemnată prin comprimare puternică.

Dacă se consideră două granule aflate în contact comprimarea va începe în momentul când presiunea specifică depășește o anumită valoare critică, necesară deformării plastice a materialului. La menținerea forței de comprimare, suprafața de contact va crește. În general creșterea suprafeței de contact între granulele unei pulberi sub acțiunea unei forțe de comprimare poate să se producă atât prin deformări plastice sau elastice ale granulelor, cât și prin apariția unor noi zone de contact.

III.1.1.5. Mineralizatorii

Mineralizatorii sunt microadaosuri de substanțe sau chiar impurități, care au ca efect mărirea vitezei transformărilor în fază solidă, în raport cu viteza reacției în cazul aceluiași reactanți puri. Mineralizatorii nu se conservă în timpul transformării, însă din punct de vedere practic nu contează în interacțiunea chimică, în sensul că de regulă nu formează compuși cu reactanții sau cu produșii finali ai reacției. Acțiunea mineralizatorilor este foarte utilă pentru reacțiile în fază solidă, care decurg în condiții dificile, permițând o intensificare considerabilă a reacției sau scăderea temperaturii de realizare a acesteia.

Mineralizatorii pot influența toate procesele elementare și stadiile care apar într-o reacție. Din acest motiv acțiunea mineralizatorului asupra unei reacții concrete poate fi înțeleasă numai dacă se cunosc bine procesele elementare de bază ale reacției. Se poate menționa acțiunea mineralizatorilor asupra reacțiilor în stare solidă la formarea clincherului de ciment portland. Conform Teoreanu [9] la interacțiunea componentei argiloase și a CaCO_3 , din amestecul de materii prime pentru obținerea clincherului, influența mineralizatorilor se realizează prin labilizarea rețelei cristaline a reactanților ducând la accelerarea descompunerii CaCO_3 și la deshidratarea componentei argiloase rezultând metastructuri active.

III.1.2. Desfășurarea reacției în fază solidă

La nivelul microscopic, reacția în stare solidă se inițiază la contactul între reactanți și duce la formarea unui strat de produs a reacției care separă parțial reactanții inițiali.

Luând în considerare structura cristalină a reactanților, reacția implică desprinderea din rețeaua cristalină a particulelor constituente ale reactanților, migrarea și fixarea lor în rețeaua cristalină a particulelor constituente ale reactanților, migrarea și fixarea lor în rețeaua cristalină a partenerului de reacție urmată de consolidarea structurii cristaline a produsului de reacție astfel format. Schema reacției în stare solidă la limitele de separație între reactanții solizi elaborată de Jander și Weitendorf este prezentată în figura III.1 [41].

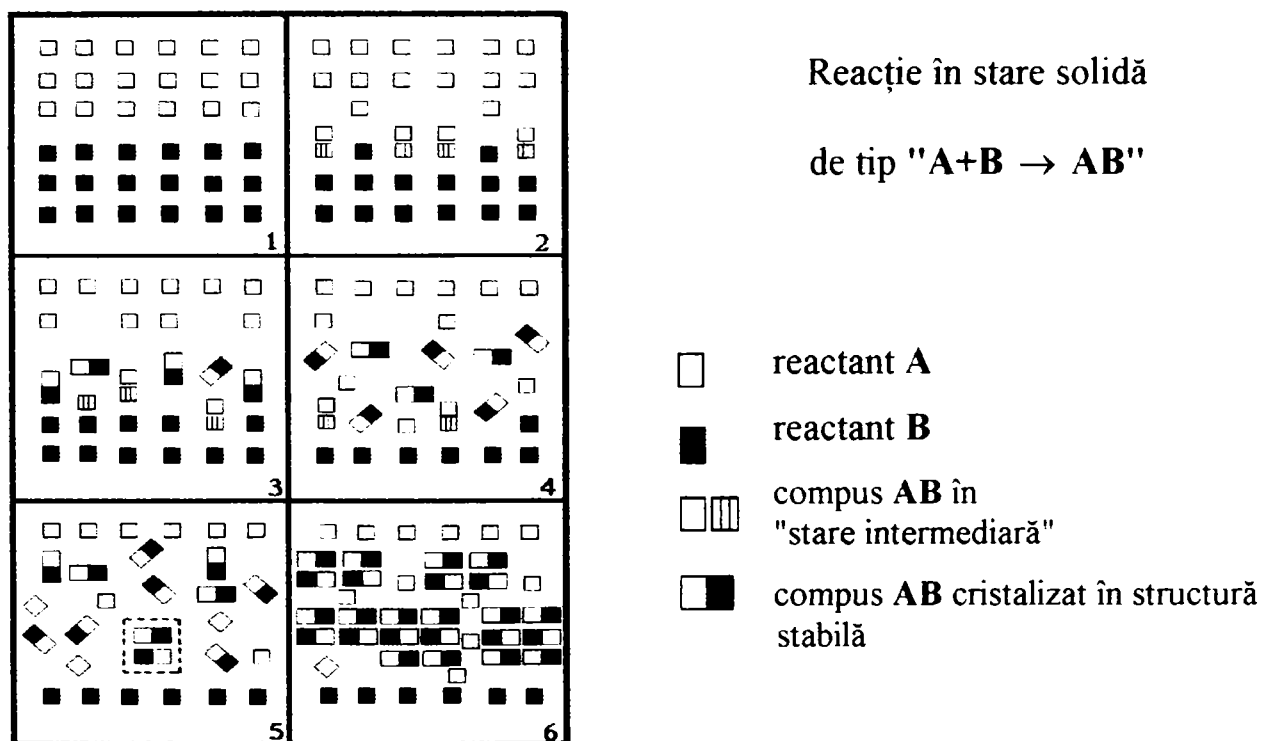


Fig. III.1. Reprezentarea schematică a interacțiunii la limita de separație a rețelelor cristaline ale reactanților [41].

O reacție în stare solidă decurge pornind de la suprafața de contact între reactanți, se formează, pornind de la această suprafață, un strat al produsului de reacție, iar continuarea reacției este condiționată de difuzia prin acest strat a cel puțin unuia dintre reactanți.

III.1.3. Stratul de produs nou format

Contactul între reactanți este determinat de condițiile inițiale din amestecul de pulberi numai în momentul de start al reacției.

La începutul reacției componentul mai mobil difuzează la suprafața componentului mai inert realizând "acoperirea" acestuia. Urmează stadiile de activare și deformare a unui strat de produs a reacției, grosimea lui crește pe măsură ce reacția progresează. Continuarea reacției devine dependentă de posibilitatea difuziei unuia sau mai multor reactanți prin stratul de produs al reacției.

III.1.4. Succesiunea formării produșilor de reacție în reacții în stare solidă

O particularitate importantă a multor reacții în stare solidă o constituie desfășurarea procesului în trepte. Dacă în cazul interacțiunii între reactanți se pot obține diferite combinații, atunci procesul de formare al produsului final trece printr-o serie de stadii sau trepte. Ordinea de succesiune a produșilor intermediari nu depinde de raportul molar între reactanți în amestecul inițial, ci de viteza reacțiilor de formare a acestora și de stabilitatea lor termodinamică.

Mecanismul interacțiunilor chimice între sisteme cu mulți componenți este mai complex. De exemplu în sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ există doi compuși ternari [15]: C_2AS - gehlenitul și CAS_2 - anortitul.

După Lîghina și Kingsberg procesul de formare a anortitului din oxizi la 1100-1200°C decurge în felul următor [15]:

La început ca produse intermediare se formează: C_{12}A_7 , ortosilicatul de calciu, metaaluminat de calciu și metasilicat de calciu.



Metaaluminatul de calciu și metasilicatul de calciu reacționează între ei formând gehlenitul:



În final are loc reacția între gehlenit și SiO_2 rămas:



Astfel gehlenitul este unul din produșii intermediari ai procesului de formare a anortitului din oxizi.

III.1.5. Reacții în stare solidă în sisteme ternare

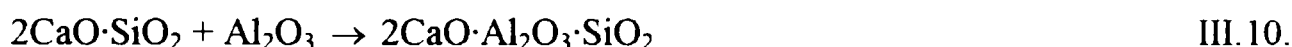
În sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, dacă se pleacă de la oxizii puri în proporții molare 2:1:1 corespund *gehlenitului* $\text{-2Ca}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, reacțiile în stare solidă, la 1100°C decurg conform [5] astfel:

Etapa 1: au loc reacțiile cu viteza mare, formându-se *ortosilicatul de calciu* și *heptaaluminatul dodecocalcic* (compuși bazici), care pot fi identificați roentgenografic.



CaO reacționează total, rămânând o cantitate de SiO_2 și Al_2O_3 necombinată;

Etapa a 2-a: este cea care duce la formarea *gehlenitului*:



Timpii de desfășurare a reacțiilor sunt diferiți și anume pentru: reacția (III.9) 15 ore, reacția (III.35) 30 de ore și reacția (III.36) 50 de ore. Pentru obținerea unui produs absolut omogen reacția completă a gehlenitului se realizează la 1100°C în 185 de ore.

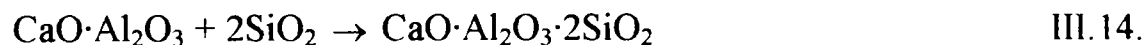
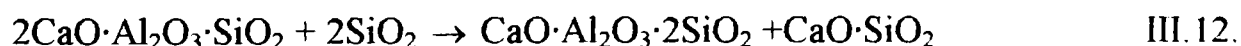
Dacă se pleacă de la oxizii puri, în proporție molară 1:1:2 corespunzând *anortitului*- $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, care este un compus mai acid, au loc reacții intermediare mai complexe:

Etapa 1: au loc reacțiile de formare a compușilor bazici (III.7) și (III.8), ca și în cazul precedent.

În această etapă se formează $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (ortosilicat de calciu) și $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (maianit) rămânând un rest important de SiO_2 și Al_2O_3 necombinat.

Etapa a 2-a: au loc reacțiile (III.9), (III.10) și (III.11), ca în cazul precedent, cu formare de *gehlenit* - $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$; de asemenea se mai formează $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (metasilicat de calciu) și $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (aluminat de calciu);

Etapa a 3-a: au loc reacțiile de formare a anortitului:



Studiindu-se fiecare din aceste reacții în parte se deduc vitezele de reacție diferite; astfel, reacția (III.12) decurge cu viteză maximă, pe când reacția (III.14) are loc cu viteză minimă. Pentru obținerea unui compus omogen reacția completă a anortitului decurge la 1100°C în 300 de ore.

III.1.6. Dezavantajele metodei

Această metodă de sinteză a compușilor oxidici, deși larg utilizată, prezintă o serie de dezavantaje putându-se menționa următoarele:

- ✓ utilizarea de materii prime de înaltă puritate, cu granulație foarte mică;
- ✓ omogenizare de lungă durată (de regulă pe cale umedă) în scopul asigurării unui amestec mecanic cât mai intim al materiilor prime;
- ✓ temperaturi ridicate de reacție;
- ✓ timp îndelungat de calcinare pentru desfășurarea completă a reacției condiționate de fenomenul de difuziune a unei faze în alta;
- ✓ la temperatura de difuziune apar fenomene complexe putându-se forma combinații foarte variate;
- ✓ frecvent este necesară utilizarea unor mineralizatori pentru a scădea temperatura de sinteză a compușilor oxidici.

Dezavantajele ca temperatura ridicată de sinteză și timpul îndelungat de reacție trebuie privite cu prudență pentru că ele înseamnă consumuri energetice ridicate, dar prezintă și avantajul obținerii unor compuși cu cristalinitate avansată.

III.2. Metoda precursorilor hidrosilicatici

III.2.1. Specificul metodei

Metoda precursorilor hidrosilicatici se bazează pe reacția de precipitare care are loc la aducerea în contact a unei soluții de silicat de sodiu cu soluții ale unor săruri ale metalelor alcalino-pământoase în raport echimolecular, urmată de filtrarea la cald a precipitatului care se formează și de uscare în etuvă în vederea calcinării ulterioare.

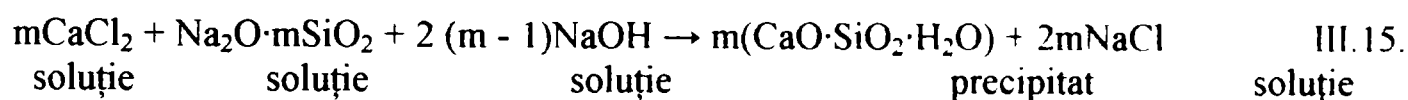
În sinteza unor silicați de calciu magneziu, etc., precum și în sinteza unor compuși mineralogici cu conținut de SiO_2 , el este de regulă componentul cu reactivitatea cea mai mică dintre toți oxizii care intervin în obținerea acestor compuși. SiO_2 controlează viteza reacțiilor în stare solidă, impunând temperaturi ridicate de sinteză. Chiar utilizând silicea coloidală, o formă reactivă de silice, reactivitatea amestecului este modestă, deoarece reacțiile în fază solidă care duc la obținerea silicaților și compușilor cu conținut de SiO_2 amintiți se desfășoară cu viteze mari de reacție doar peste temperaturi de 900°C sau chiar

1000°C, temperaturi la care are loc și cristalizarea SiO₂ cu formarea de α-cristobalit, rezultând inertizarea lui și anularea efectului pozitiv așteptat ca urmare a utilizării formei reactive de silice.

În cadrul metodei se disting două variante:

1. Obținerea unor hidrosilicați în urma reacției care are loc la aducerea în contact a unei soluții de silicat de sodiu cu soluții ale unor săruri ale metalelor dorite.
2. Sinteza hidrotermală a unor silicați, în special alcalino – pământoși.

Prima varianta a fost pe larg aplicată și studiată pentru obținerea unor silicați alcalino – pământoși (wollastonit, enstatit, diopsid) [42-49]. Spre exemplu la obținerea hidrosilicatului de calciu cu raport molar CaO/SiO₂ = 1/1 are loc următoarea reacție:



Urmărind desfășurarea reacției se observă că hidrosilicații metalelor alcalino-pământoase se obțin în urma unor reacții de precipitare care au loc aducând în contact săruri solubile ale metalelor alcalino-pământoase cu o soluție de silicat de sodiu [42-49]. Specific pentru această metodă este faptul că la calcinarea hidrosilicaților se formează metasilicatul de calciu, respectiv de magneziu la temperatura de 800°C.

Prin creșterea temperaturii în continuare, metasilicatul metalelor alcalino-pământoase reprezintă sursa de SiO₂ legat care reacționează cu ceilalți oxizi din amestecul de reacție conducând la formarea fazei finale (sfen de staniu, uvarovit, etc.). Pe această cale se evită în mare măsură inerția chimică ridicată a SiO₂ din amestecurile mecanice utilizate în metoda clasică. Rezultatul final constă în reducerea temperaturii de formare a fazelor silicatice cu aproximativ 200÷300°C în raport cu metoda clasică.

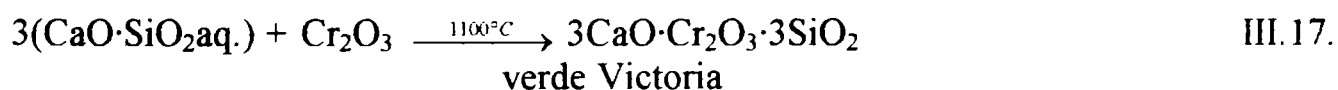
Ținând seama de considerentele anterioare, în cazul utilizării hidrosilicatului de calciu de precipitare, ca materie primă purtătoare de SiO₂, formarea silicatulului tricalcic (C₃S) [50] începe la temperaturi în jur de 1000°C, iar la 1200°C reacțiile sunt complete. Următoarele proprietăți hidraulice ale C₃S obținute pe această cale [51,52] a dovedit dependența acestora de temperatura de sinteză. În cazul hidrosilicatului de calciu este dovedit că reprezintă un xonolit (C₆S₆H) foarte slab cristalizat.

În colectivul catedrei de silicați - Timișoara [42-45] s-a sintetizat CaO·SiO₂ sub formă de xonolit și wollastonit sintetic pornind de la reacția chimică dintre CaSO₄ și

Na_2SiO_3 . Xonotlitul este o materie primă valoroasă pentru industria prefabricatelor ușoare, iar wollastonitul pentru industria ceramică. Procedul de obținere a celor doi compuși prezintă avantajul valorificării unui deșeu poluant (fosfogipsul) și al obținerii unui wollastonit de calitate superioară concomitent cu obținerea Na_2SO_4 (ca produs secundar cu utilizări multiple în economia națională). Wollastonitul sintetic este o materie primă foarte valoroasă în obținerea ceramicii fine și a pigmentilor ceramici prezentând puritate înaltă, grad de alb ridicat permițând arderea rapidă în condițiile reducerii substanțiale a rebuturilor la uscare și la ardere.

Metoda precursorilor hidrosilicatici a fost aplicată pentru sinteza unor pigmenți termorezistenți [53-57] prezentând avantajul reducerii temperaturii de sinteză cu $50\div 100^\circ\text{C}$ comparativ cu metoda ceramică tradițională.

Pentru obținerea unor pigmenți termorezistenți în sisteme silicatiche cum ar fi pigmentul „verde Victoria” în sistemul $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [58] are loc sinteza prealabilă a hidrosilicatului de calciu prin reacția de precipitare, urmată de calcinarea hidrosilicatului în prezența oxidului de crom. Reacțiile care au loc la obținerea pigmentului „verde Victoria” cu structură de granat sunt următoarele [53]:



Metoda a fost de asemenea aplicată pentru sinteza altor pigmenți termorezistenți din sisteme silicatiche, după cum urmează:

- În sistemul $\text{CaO-SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [59]
- În sistemul $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ [60]
- În sistemul CaO-MgO-FeO-SiO_2 [61]

Metoda precursorilor hidrosilicatici prezintă avantaje și dezavantaje specifice.

III.2.2. Avantajele metodei

✓ se poate evita inertizarea SiO_2 , din silicea coloidală, format ca și α -cristobalit la temperaturi ridicate prin utilizarea unor hidrosilicați ai metalelor alcalino-pământoase formați în urma unor reacții de precipitare;

✓ se reduce temperatura de ardere a silicaților și a compușilor cu SiO_2 cu aproximativ 150-200°C;

✓ în cazul obținerii feldspaților plagioclazi prin metoda precursorilor hidrosilicatici nu se mai folosește etapa de spălare și filtrare pentru eliminarea sărurilor de sodiu formate.

III.2.3. Dezavantajele metodei

✓ precipitatul obținut în urma reacției deseori trebuie omogenizat în moara cu bile (Pulverizette) înainte de a fi supus filtrării și spălării;

✓ în general precipitatele obținute trebuie să fie supuse filtrării și spălării pentru îndepărtarea sărurilor de sodiu.

III.3. Metoda sol-gel

După cum am mai specificat prepararea materialelor oxidice anorganice prin metode convenționale necesită în general temperaturi ridicate și/sau timp lung de calcinare. Pentru aceasta s-au încercat să se utilizeze noi metode de sinteză ale compușilor oxidici care să aibă ca scop reducerea temperaturii de sinteză a compușilor oxidici, precum și obținerea unei omogenități avansate a amestecului de reacție și eventual chiar prezența în amestecul inițial de reacție a unora dintre legăturile chimice specifice compusului final.

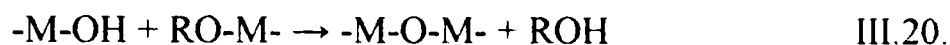
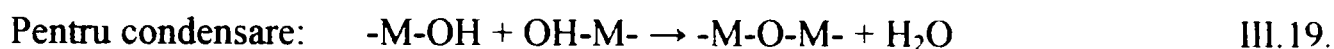
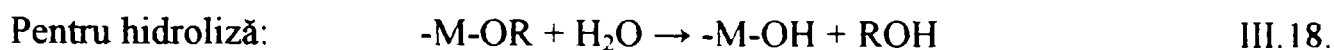
Utilizând metode noi de sinteză dintre care metoda *sol-gel* s-au obținut progrese importante în domeniile microelectronicii, opticii, microsenzorilor, catalizei. Procedeele neconvenționale sol-gel oferă posibilitatea realizării cerințelor menționate mai sus [62,63]. Prima sinteză sol-gel a fost realizată de Geffcken [64] în anul 1939.

Procesul sol-gel reprezintă sinteza unei rețele anorganice amorfe, cel puțin inițial, ca urmare a unor reacții chimice în soluție, la temperaturi joase. Polimerii anorganici amorfi pot fi ulterior transformați în materiale oxidice cristaline sau vitroase prin tratamente termice adecvate. Tranziția de la faza lichidă (soluție coloidală-sol) la faza solidă (gel) a dat denumirea procesului. Precursorii utilizați în metoda sol-gel pot fi substanțe organice (alcoxizi, citrați, acetati) sau anorganice (azotați, cloruri, silicagel) lichide sau solide ușor solubile.

Metoda sol-gel are la bază reacția de hidroliză-condensare a unor precursori, care pot

fi săruri metalice în soluție apoasă sau alcoxizi metalici ($M(OR)_n$ unde M este un ion metalic și R grupare alchil) în solvenți organici. Această metodă asigură un contact intim la nivel molecular între precursori, care conduce la oxizi de înaltă puritate cu proprietăți bine definite funcție de modul de utilizare în diferite procese.

Reacțiile care stau la baza hidrolizei și condensării alcoxizilor metalici sunt:



În cadrul metodei sol-gel rețeaua oxidică este construită progresiv în urma unei reacții de policondensare anorganică.

Reacțiile de hidroliză-condensare în solvenți organici sunt complexe și greu de controlat, datorită reactivității diferite a alcoxizilor ca precursori. Controlul reacțiilor se poate face prin alegerea corectă a unor agenți complexanți nucleofili și a tipului de alcoxid. Introducând direct agentul complexant în soluția de alcoxid, se pot obține compuși noi cu structură complexă, care prin tratament termic la temperaturi adecvate se transformă în compuși oxidici cu proprietăți texturale dirijate.

Prin metoda sol-gel s-au obținut alcoxizi metalici simpli și multicompenți (binari și ternari) cu proprietăți microstructurale și texturale bine precizate pentru domenii de utilizare determinate (catalizatori, pigmenți anorganici, membrane ceramice, etc.). În cadrul metodei sol-gel rețeaua oxidică este construită progresiv ca urmare a unei reacții de policondensare anorganică.

Procedeul sol-gel este procedeul cel mai modern care asigură omogenitatea chimică la nivel molecular între compenți și pentru obținerea unor compuși unitari.

Procesul sol-gel prezintă un deosebit interes datorită multiplelor aplicații ale compușilor oxidici obținuți, mai ales în domeniul tehnologiei catalizatorilor [65-68], ceramicii [69-96] și sticlei [97-119] datorită avantajelor pe care le prezintă, comparativ cu metodele convenționale.

Industria ceramică a început să manifeste interes față de metoda sol-gel între anii 1960 ÷ 1970 când s-a demonstrat posibilitatea fabricării de sticle, vitroceramuri și alte diferite materiale ceramice utilizând această metodă (sticle borosilicatică "Duran").

După primele publicații în domeniu și după o perioadă de mai mulți ani, metoda

sol-gel s-a dezvoltat spectaculos. Principala caracteristică a procesului sol-gel care l-a impus în tehnică, este temperatura joasă, prin care gelurile sau pulberile anorganice pot fi transformate în produse finite (oxizi) în forma dorită, comparativ cu procedeele clasice, ce necesită temperaturi ridicate. Interesul științific asupra procesului sol-gel a condus la numeroase lucrări de cercetare fundamentală în sistemele abordate, lucrări publicate și prezentate la un număr mare de simpozioane.

Succesul procesului sol-gel este datorat numeroaselor posibilități chimice pe care le oferă în domeniul obținerii de sticle [97-119], fibre ceramice [70,87,95,96], filme [120-149], materiale dielectrice [150-155], membrane ceramice [71-74], pudre ceramice [89-94], catalizatori [65-68], pigmenți [156-168] sau lianți [169-171] sau compuși mineralogici ai cimenturilor [169,172-174].

Aplicabilitatea metodei în sinteza de materiale liante este limitată de considerente de ordin economic, corelate cu cantitățile mari din care aceste materiale se produc în general.

Există informații privind sinteza unor varietăți de $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ foarte reactive [170], sinteza unor constituenți silicatici binari precum și tendințe de realizare a unor mase liante polinare. Metoda poate fi oportună, în domeniul lianților, pentru realizarea unor sortimente speciale, cum sunt cimenturi super albe și colorate sau obținerea unor clinchere la temperaturi joase prin valorificarea unor subproduse industriale.

În figura III.2. [62] sunt prezentate schematic căile de urmărit în procesul sol-gel.

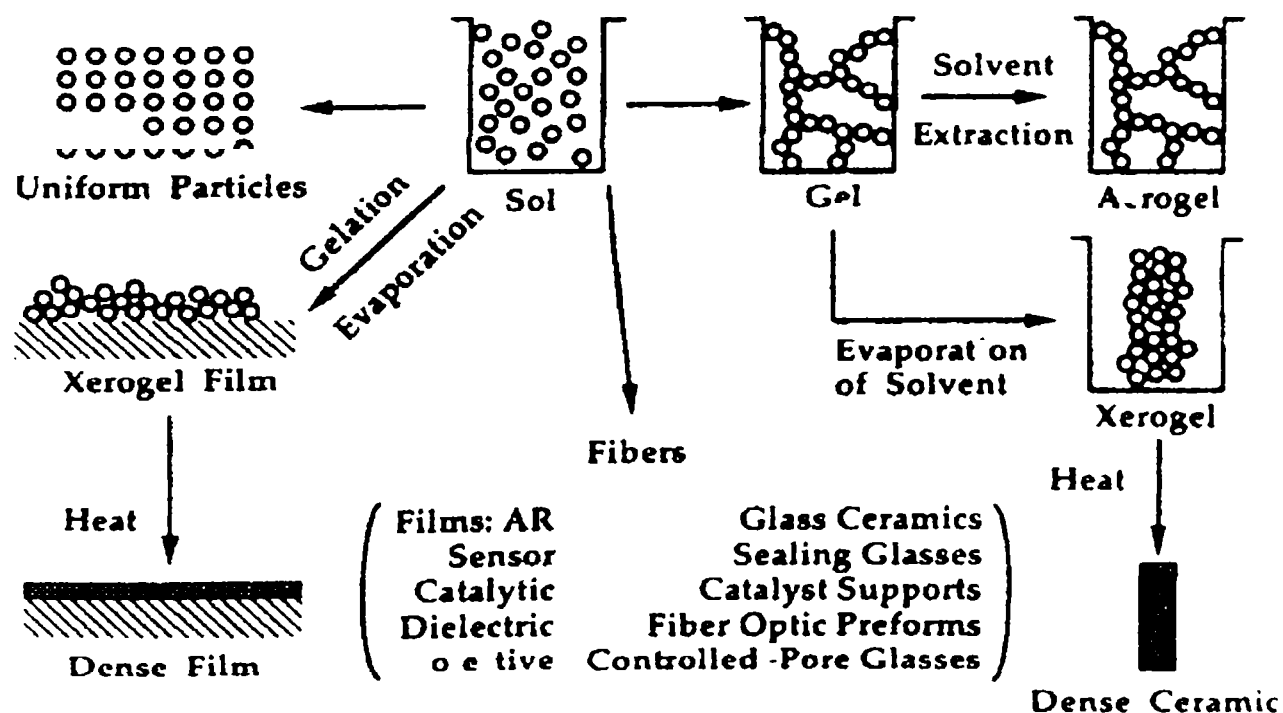


Fig. III.2. Schema procesului sol-gel [62].

III.3.1. Factori care influențează procesul sol-gel

Timpul de gelifiere, proprietățile fizice și microstructura gelului sunt în mod semnificativ influențate de natura precursorilor moleculari, natura solventului, catalizatorul, pH și temperatura procesului de gelifiere.

III.3.1.1. Natura alcoxidului metalic

Reactivitatea chimică a alcoxizilor metalici în reacția de hidroliză - condensare depinde de sarcina pozitivă a atomului metalic **M** și de posibilitatea metalului de a-și mări numărul de coordinare **N**.

Ca regulă generală în sistemul periodic, în grupă, pe măsură ce se mărește raza metalului electropozitivitatea și numărul de coordinare ale acestuia cresc, iar reactivitatea chimică a alcoxidului metalic corespunzător crește în sistemul periodic de sus în jos. Creșterea numărului de coordinare la alcoxizii metalelor tranziționale este rezultatul existenței orbitalilor vacanți, ce pot accepta electroni la liganzii nucleofili.

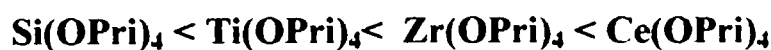
În tabelul III.1 [158] se prezintă influența acestor factori asupra numărului de coordinare, pentru izopropoxizii unor metale tetravalente:

Tabelul III.1. Electronegativitatea " χ " sarcina parțială (δ_M), raza ionică r și numărul maxim de coordinare N al e unor metale tetravalente ($Z=4$) [158].

Aloxid	χ	δ_M	$r(\text{Å})$	N
Si(OPri)_4	1,74	+0,32	0,40	4
Ti(OPri)_4	1,32	+0,60	0,64	6
Zr(OPri)_4	1,29	+0,64	0,87	7
Ce(OPri)_4	1,17	+0,75	1,02	8

Si(OPri)_4 – tetraizopropoxid de siliciu; Ti(OPri)_4 – tetraizopropoxid de titan
 Zr(OPri)_4 – tetraizopropoxid de zirconiu; Ce(OPri)_4 – tetraizopropoxid de ceriu

Pe baza datelor din tabelul III.1. rezultă că reactivitatea alcoxizilor prezenți crește în ordinea:



Ca exemplu, la pH=7, constanta de viteză a reacției de hidroliză în cazul tetraetoxidului de siliciu Si(OEt)_4 este $k_h = 5 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, în timp ce constanta de viteză a reacției de hidroliză în cazul tetraetoxidului de titan Ti(OEt)_4 este $k_h = 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Constanta de viteză a reacției de condensare în cazul Si(OEt)_4 este $k_c = 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ și respectiv constanta de viteză a reacției de condensare în cazul Ti(OEt)_4 este $k_c = 30 \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

Prepararea unor geluri multicomponente este mult mai dificilă. O rezolvare ideală a problemei ar consta în utilizarea mai multor alcoxizi metalici $[M(OR)_x, M'(OR)_y, \dots]$, care să hidrolizeze cu viteză similară astfel încât să rezulte rețele polimere omogene cu o distribuție uniformă a legăturilor $-M-O-M'$. De obicei, hidroliza alcoxizilor metalici are loc cu viteze foarte diferite astfel încât acești compuși nu sunt indicați pentru prepararea de geluri multicomponente. Ținând seama de acest considerent, unii cationi metalici se introduc sub formă de compuși organometalici și alții sub forma unor săruri (cloruri, nitrați) sau sub forma unor combinații complexe [158].

Creșterea cantității de aloxid metalic utilizat are ca efect scăderea timpului de gelifiere și implicit creșterea vâscozității amestecului reactant deoarece speciile polimerizabile se vor forma cu mai multă ușurință.

III.3.1.2. Influența catalizatorului

Catalizatorul influențează atât viteza procesului de hidroliză - condensare cât și structura și proprietățile finale ale gelului rezultat [62,63]. În cazul $Si(OEt)_4$ variația vitezei reacției de hidroliză și condensare ca funcție de pH este redată în figura III.3 [158].

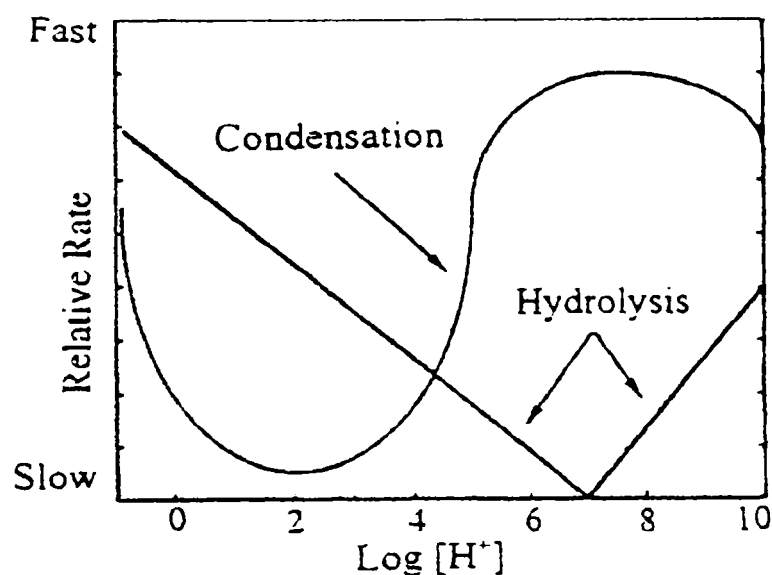
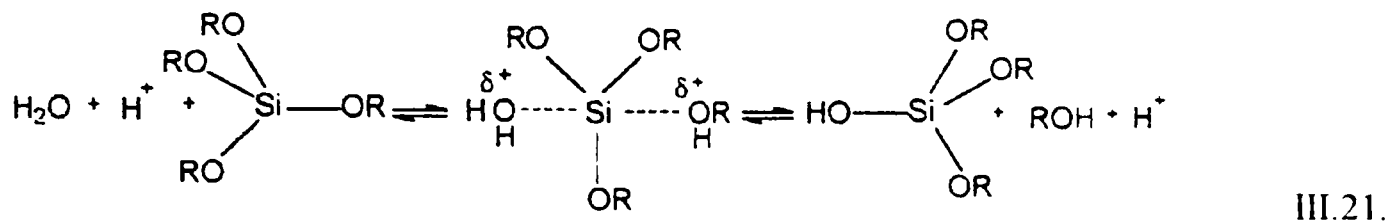


Fig. III.3. Variația vitezei reacției de hidroliză și condensare în funcție de pH în cazul $Si(OEt)_4$ [158].

Catalizatorii acizi și bazici influențează, atât gradul de hidroliză - condensare, cât și structura produșilor de condensare. Rolul catalizatorului acid este de a protona grupările aloxid încărcate negativ intensificând cinetica reacției și formând grupări ce pot stimula reactivitatea sistemului.

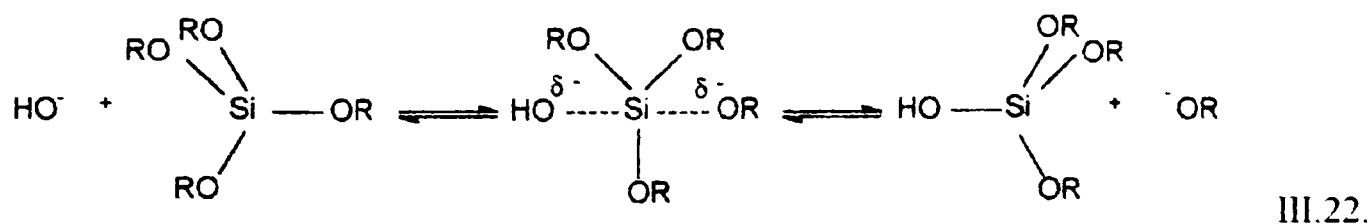
În cataliză acidă reacția de hidroliză are loc ca urmare a protonării unei grupări -OR din alcoxid. În cazul reacției de hidroliză acidă a $\text{Si}(\text{OEt})_4$, mecanismul reacției propus de Pohl și Osterholtz [62] este:



În aceste condiții reacția de hidroliză este rapidă comparativ cu reacția de condensare a monomerilor rezultați în urma hidrolizei, ceea ce determină obținerea de polimeri liniari fig. III.4 [158].

Catalizatorii bazici produc grupări puternic nucleofile prin deprotonarea hidroxo-liganzilor. În acest caz hidroliza este completă, dacă se adaugă o cantitate suficientă de apă.

În cataliză bazică, reacția de hidroliză este condiționată de atacul nucleofil al ionilor OH^- asupra ionului metalic M^+ din alcoxid. În cazul reacției de hidroliză bazică a $\text{Si}(\text{OEt})_4$ mecanismul reacției propus de Iler și Keefer [62] este următorul:



În acest caz condensarea este rapidă comparativ cu hidroliza (fig.III.3.) ducând la obținerea de polimeri reticulari tridimensionali (fig.III.4.) [158].

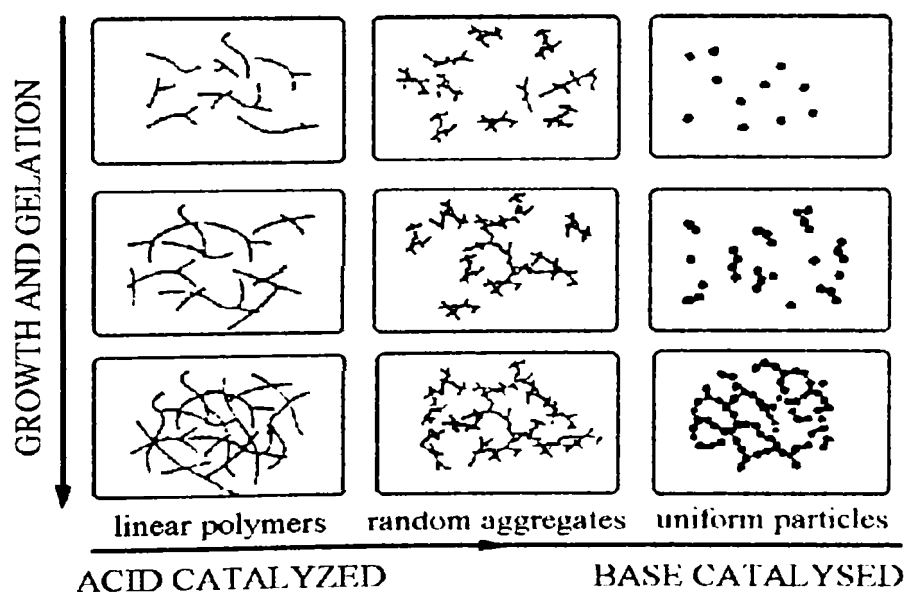


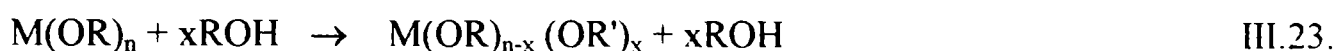
Fig. III.4. Diagrama schematică a efectului pH-ului asupra evoluției și gelifierii $\text{Si}(\text{OEt})_4$ [158].

III.3.1.3. Influența solventului

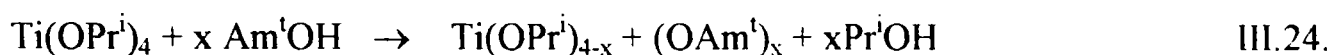
Natura solventului în care are loc dizolvarea alcoxidului are un rol foarte important. Viteza procesului de condensare și structura produșilor de condensare sunt influențate de solvent, el putând determina modificarea chimică a alcoxidului metalic.

Dizolvarea unui alcoxid în solvenți nepolari (benzen, xilen) se caracterizează prin constante dielectrice mici și nu solvatează ionii micșorând gradul de polimerizare al alcoxidului.

Cei mai utilizați solvenți sunt alcoolii. Dacă sunt diferiți de cei ai ligandului alcoxidului pot determina reacții de interschimb în urma cărora se obține o gamă largă de noi alcoxizi metalici.



În urma dizolvării $Ti(OPri)_4$ în alcool terț-amilic (Am^tOH), se pot obține cinci specii chimice noi conform reacției următoare: unde $x = 0 \div 4$.



Variind valoarea lui x , reacția de hidroliză și condensare poate fi controlată. Experimental s-a constatat că prin hidroliza $Ti(OPr^i)_4$ ($x = 0$) rezultă un precipitat în cazul $Ti(OAm^t)_4$ ($x = 4$) se obțin coloizi stabili și geluri polimerice când $x = 2$.

Modificarea chimică a alcoxidului metalic se poate realiza și prin utilizarea acizilor carboxilici sau a β -dicetonelor. În reacția dintre $Ti(OPr^i)_4$ și CH_3COOH , numărul de coordinare al Ti crește de la $M=4$ la $M=6$ ducând la obținerea unei largi varietăți de oxopolimeri în care ionul acetat acționează ca ligand bidentat. În cazul unui raport molar unitar între $Ti(OPr^i)_4$ și CH_3COOH rezultă oligomeri mici de tipul $[Ti(OPr^i)_3(OOCCH_3)]_n$ unde $n=2,3$ (fig. III.5.a.) [62].

Deoarece liganzii acetat hidrolizează mult mai greu decât grupările alcoxi, ei vor încetini reacția de condensare promovând obținerea de polimeri liniari.

Acetilcetona este adesea utilizată pentru stabilizarea alcoxizilor metalici foarte reactivi. Forma sa enolică conține grupări OH ce reacționează ușor cu alcoxizii metalici.

În cazul unui raport molar între $Ti(OPr^i)_4$ și $CH_3COOCH_2COCH_3$ rezultă un precursor de titan (fig. III.5.b.) în care ligandul chelatic nu poate fi hidrolizat chiar în prezența unui mare exces de apă [62]. În aceste condiții are loc încetinirea reacției de

condensare și se formează doar oligomeri mici.

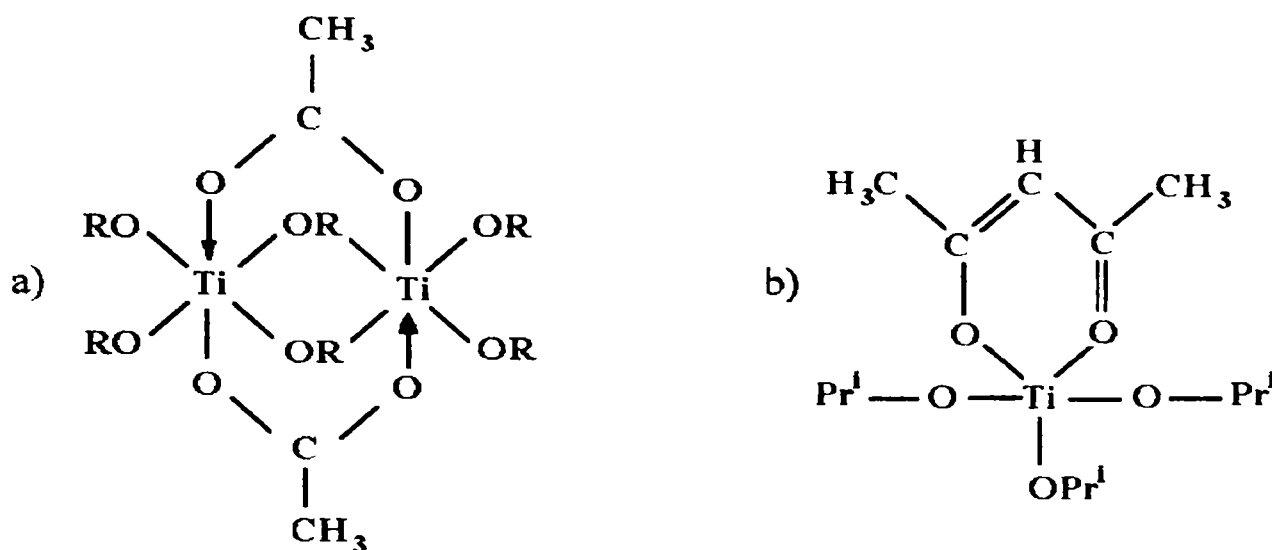


Fig. III.5. Modificarea chimică a $Ti(OPr^i)_4$ cu:
a) CH_3COOH ; b) $CH_3COCH_2COCH_3$ [62]

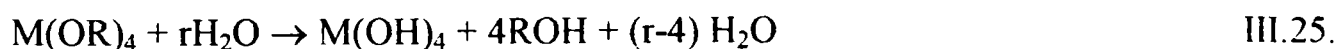
III.3.1.4. Influența raportului molar al reactanților $r=H_2O/M(OR)_n$

La un exces de apă $r \gg n$, toate grupările aloxid sunt înlăturate și se formează polimeri tridimensionali, care duc în final la obținerea oxidului hidratat $MO_{n/2} \cdot xH_2O$ asemeni cu cel obținut în soluție apoasă.

Dacă $r \ll n$, nu se îndepărtează toate grupările aloxidice se formează lanțuri de oxopolimeri, care pot fi folosiți la tragerea fibrelor sau pentru acoperiri.

Pentru un raport de hidroliză mic, $r < 1$, condensarea duce la formarea legăturilor μ - oxo aloxid obținându-se oxoalcoxizi solubili ce pot fi separați ca monocristale.

Luând în considerare cazul alcoxizilor metalelor tetravalente, $M(OR)_4$ se poate spune doar pentru $r \geq 4$ reacția de hidroliză este completă:



Reacția de policondensare poate evolua în toate direcțiile rezultând polimeri tridimensionali ce conduc la obținerea de pudre monodisperse a căror dimensiune și formă poate fi controlată prin alegerea corespunzătoare a condițiilor de reacție.

Dacă $r < 4$, reacția de hidroliză este incompletă:



iar polymerul rezultat în reacția de policondensare va fi liniar.

III.3.2. Aplicații ale metodei sol-gel

Metoda sol-gel a fost aplicată și în catedra de silicați – Timișoara pentru sinteza unor pigmenți [175-178] cu structură de cordierit [177], a unor pigmenți din clasa nesosilicaților [176] și a unor pigmenți spinelici în sisteme MeO-TiO₂ [175].

Pentru exemplificare sunt prezentate schemele procedeelelor experimentale de preparare a gelurilor în vederea obținerii pigmenților cu structură de cordierit (figura III.6) [177] și a pigmenților spinelici din sistemele MeO-TiO₂ (figura III.7) [175].

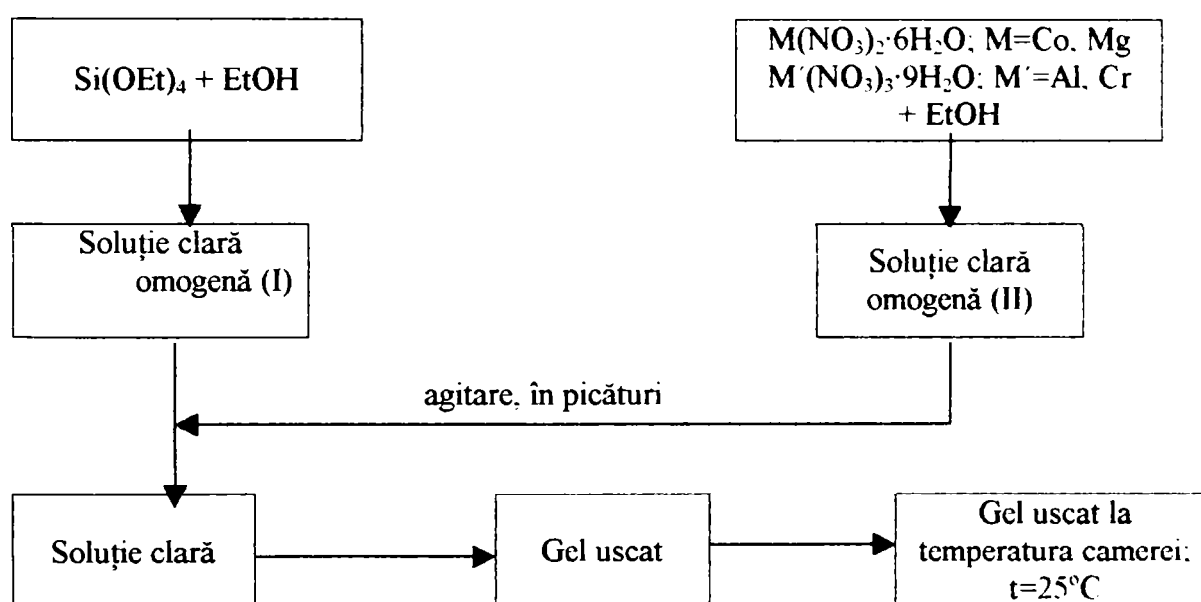


Fig. III.6. Schema procedurii experimentale pentru prepararea gelurilor în sistemul MgO-Al₂O₃-SiO₂ [177].

La obținerea pigmenților amintiți prin calcinarea gelurilor obținute s-au desprins următoarele concluzii:

➤ prin calcinarea gelului de silice cu conținut de Mg²⁺ și Al³⁺ (în raport molar MgO:Al₂O₃:SiO₂ = 2:2:5) la temperatura de 1100°C timp de 1 oră, se formează cordieritul, modificarea μ . Formarea μ -M₂A₂S₅ nu este precedată de apariția altor compuși oxidici binari sau ternari (spinel, silicați de magneziu, mullit);

➤ prin substituția parțială a Al³⁺ cu Cr³⁺ respectiv Mg²⁺ cu Co²⁺ din compoziția corespunzătoare cordieritului, la aceeași temperatură de calcinare, 1100°C se formează modificarea β -M₂A₂S₅. Aceste substituții sunt însoțite de modificări structurale minore în cazul Co²⁺ și mai însemnate în cazul Cr³⁺;

➤ metoda descrisă permite obținerea unor pigmenți roz-pal (cu conținut de Cr³⁺)

respectiv albaștri (cu conținut de Co^{2+}), cu structură de cordierit, la temperaturi cu circa 300°C mai scăzute decât prin metoda clasică;

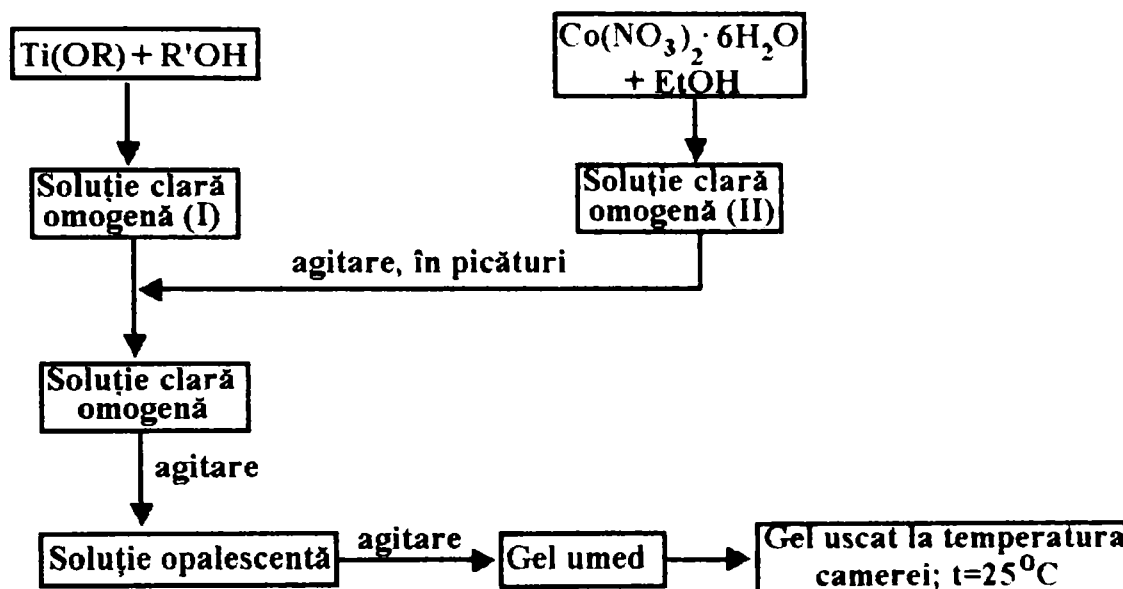


Fig. III.7. Schema procedurii experimentale pentru prepararea gelurilor în sistemul MeO-TiO_2 ($\text{Me}^{2+}=\text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) [175].

- metoda sol-gel permite obținerea de pigmenți din clasa nesilicaților la temperaturi inferioare celor impuse de metoda ceramică tradițională;
- sporul de reactivitate obținut prin metoda sol-gel este maxim în sistemul ZnO-SiO_2 , când willemitul se formează la 770°C ;
- în sistemul MeO-SiO_2 în care intervine echilibrul $\text{Me}^{2+} \rightleftharpoons \text{Me}^{3+}$, chiar utilizând metoda sol-gel, reactivitatea este mult diminuată - direct proporțional cu stabilitatea cifrei de oxidare 3^+ ;
- compușii oxidici obținuți prin metoda sol-gel prezintă puritate ridicată, iar dimensiunea particulelor poate fi reglată prin raportul alcool/alcoxid;
- metoda sol-gel permite obținerea spinelului Co_2TiO_4 la o temperatură cu 200°C mai redusă decât în cazul metodei tradiționale, fapt explicat prin omogenitatea chimică deosebit de ridicată ce determină condiții de maximă reactivitate prin această metodă;
- timpul de gelificare este influențat de natura solventului utilizat, valoarea acestuia scade în ordinea: $\text{Bu}^t\text{OH} > \text{Pr}^i\text{OH} > \text{EtOH}$;
- timpul de gelificare este influențat de natura alcoxidului metalic utilizat, valoarea acestuia scade în ordinea: $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 > \text{Ti}(\text{OBu})_4 > \text{Ti}(\text{OPr}^t)_4$;
- metoda sol-gel oferă avantajul obținerii unor pudre cu particule foarte fine și aspect uniform.

Metoda sol-gel se mai poate exemplifica și în cazul obținerii pigmentului „verde Victoria” [179].

În acest scop s-a utilizat $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ca sursă de silice, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ca sursă de Cr^{2+} și respectiv $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ca sursă de Ca^{2+} . În urma reacției de hidroliză-condensare a rezultat un gel umed care după uscare a fost supus calcinării la diferite temperaturi. Analiza fazală folosită, ca metodă de analiză a constituenților mineralogici, a evidențiat formarea uvarovitului: $3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ca fază unică și foarte bine cristalizată în urma calcinării timp de 12 ore la temperatura de 1000°C .

Literatura de specialitate semnalează preocupări de utilizare a metodei sol-gel și pentru sinteza unor constituenți mineralogici ai cimenturilor [169]. Spre exemplu pentru obținerea silicaților de calciu s-a folosit o schemă de procesare sol-gel aplicată la obținerea silicaților de calciu (figura III.8) [169].

Dintre rezultatele interesante obținute prin această metodă trebuie subliniat pe lângă reducerea importantă a temperaturii de sinteză a C_3S și C_2S și faptul că se obține modificarea $\beta\text{-C}_2\text{S}$ la temperaturi de 800°C cu o activitate hidraulică foarte bună ($\sim 5\text{MP}$ după o zi de la întărire).

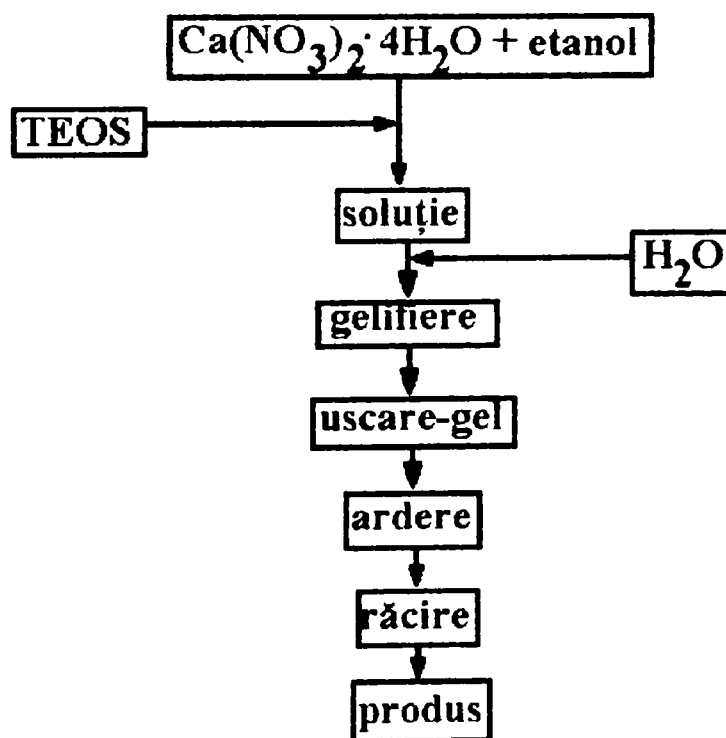


Fig. III.8. Schema de procesare sol-gel (variante neapoasă) a silicaților de calciu $m\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($m=2,3,1$) [169]

La obținerea aluminaților de calciu după o schemă similară, folosind $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7^i)_3$ ca precursor pentru Al_2O_3 , sunt semnalate o serie de particularități specifice dintre care

dificultatea sintezei C_3A ca fază monominerală.

S-a mai studiat și posibilitatea utilizării procedurii sol-gel la obținerea oxizilor radioactivi, utilizați în industria combustibililor nucleari [180-183].

III.3.3. Avantajele metodei sol-gel

- ✓ obținerea unor particule cu formă și dimensiuni controlabile;
- ✓ este posibilă obținerea unor materiale foarte pure și omogene precum și obținerea unor compoziții ce nu pot fi preparate prin metode convenționale;
- ✓ metoda permite eliminarea unor operații costisitoare pe care le implică metoda clasică cum ar fi măcinarea și omogenizarea.

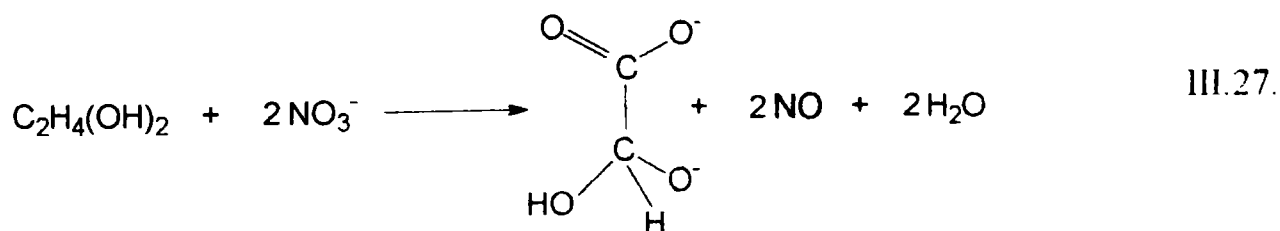
III.3.4. Dezavantajele metodei sol-gel

- ✓ schema procesului tehnologic este relativ complexă;
- ✓ preț de cost al materiilor prime relativ ridicat.

III.4. Metoda precursorilor organici

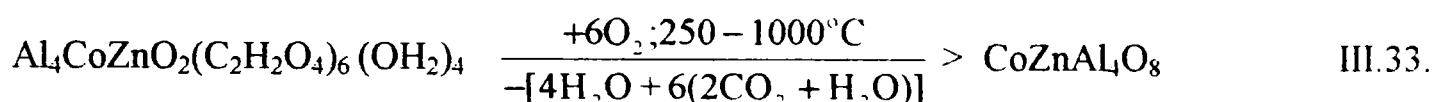
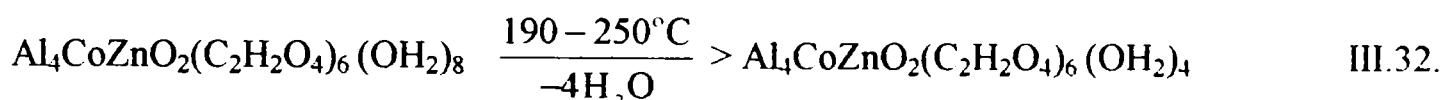
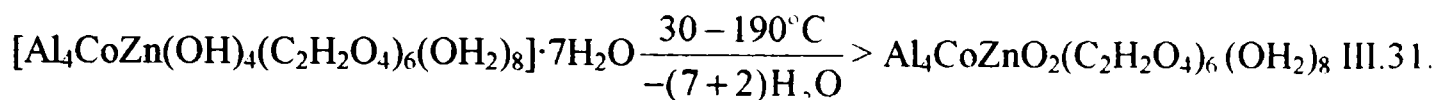
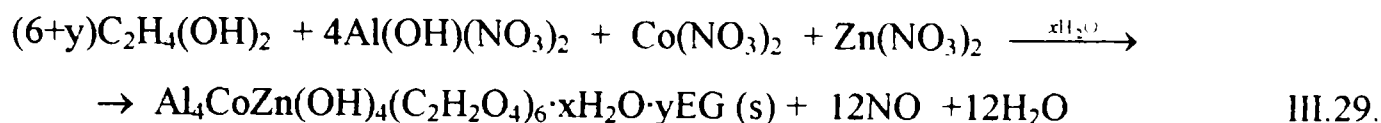
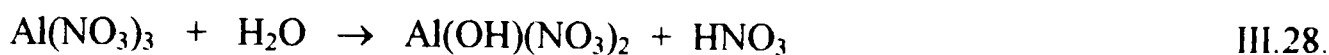
În literatură sunt prezentate încercări numeroase de sinteză a unor compuși oxidici prin calcinarea unei game variate de compuși organici care conțin metalele a căror oxizi urmează să se găsească în produsul final. În ultimii ani s-a acordat o atenție deosebită obținerii unor pigmenți termorezistenți prin calcinarea glioxilaților metalelor dorite [184-186]. Metoda presupune obținerea în prealabil a unor combinații complexe heteropolinucleare ce conțin ca ligand dianionul glioxilat ($C_2H_2O_4^{2-}$). Aceste combinații complexe rezultă prin calcinarea la cald în soluție apoasă a 1,2-etandiolului de către soluțiile apoase ale unor azotați ai metalelor dorite, la aproximativ $100^\circ C$, în sistem deschis.

Reacția redox se prezintă astfel:



Prin această metodă a fost obținută o gamă largă de pigmenți spinelici [187-189].

Reacțiile care au loc în timpul sintezei pot fi redată astfel:



Ca o trăsătură importantă a acestei metode de sinteză este aceea că în timpul tratamentului termic componenta organică a combinației complexe consumă oxigenul din incinta cuptorului pentru ardere. Aceasta înseamnă în mod implicit un aport intrinsec de căldură. Mai important este însă faptul că în condițiile unui volum limitat de aer componenta organică induce un efect reducător în amestecul de reacție [158].

Aplicarea acestei metode permite reducerea temperaturii de sinteză a pigmentilor spinelici, în special în sisteme $\text{MeO-Al}_2\text{O}_3$ în care Me^{2+} participă la echilibru redox de tipul $\text{Me}^{2+} \rightleftharpoons \text{Me}^{3+}$ așa cum este cazul Ca^{2+} , Ni^{2+} și Fe^{2+} .

Rezultatele anterioare obținute în studiile [190-194] au arătat că aluminații de calciu obținuți pornind de la combinații complexe de tipul glioxilaților de calciu și aluminiu prezintă particularități importante din punct de vedere al proprietăților hidraulice, în raport cu aluminații de calciu obținuți prin metoda clasică. În esență aceste particularități se regăsesc într-o viteză sporită de interacțiune cu apa, în strânsă corelație cu temperatura relativ joasă de formare.

Abordarea metodelor neconvenționale în sinteza compușilor oxidici, în general și a silicaților de calciu și bariu, a aluminosilicaților de calciu precum și a aluminaților de calciu în mod particular, reprezintă un pas important în tratarea sistematică a factorilor care influențează desfășurarea reacțiilor în stare solidă. Totodată se creează premisele unei mai bune corelații între condițiile de sinteză și proprietățile compușilor oxidici obținuți.

În esență aceste metode urmăresc realizarea unei omogenități avansate a amestecului de reacție, eventual chiar prezența în amestecul inițial al unora dintre legăturile chimice specifice compusului final (cum se întâmplă uneori în metoda sol-gel). Și în cazul acestor metode produsul final rezultă tot în urma unor reacții în fază solidă, dar temperatura necesară formării acestuia este mai redusă decât în metoda clasică; în mod implicit proprietățile compușilor obținuți prin metode neconvenționale diferă în limite destul de largi față de aceiași compuși obținuți prin metoda clasică.

Pentru sinteza unora dintre compușii oxidici din sistemele $MO-R_2O_3$ în care $M^{2+} = Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}$ iar $R^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}$ s-a folosit cu succes metoda bazată pe utilizarea unor precursori organici [158,195-198].

III.4.1. Avantajele metodei precursorilor organici

- ✓ se evită în mare măsură inerția chimică ridicată a SiO_2 din amestecurile mecanice utilizate în metoda clasică;
- ✓ reducerea temperaturii de formare a fazelor silicatică cu aproximativ $200\div 300^\circ C$ în raport cu metoda clasică;
- ✓ în cazul sistemelor care intervin procese redox este mult mai indicată metoda precursorilor organici decât metoda sol – gel;
- ✓ în cazul sistemelor silicatică metoda precursorilor hidrosilicatici este de preferat (din motive economice) în raport cu metoda sol – gel.

III.5. Metoda precipitării sau coprecipitării de hidroxizi, carbonați, oxalați, etc., urmată de calcinarea amestecurilor respective.

Metoda precipitării sau coprecipitării de hidroxizi, carbonați, oxalați, etc., urmată de calcinarea amestecurilor respective reprezintă de fapt o situație intermediară între metoda convențională și metodele neconvenționale. Unii autori o consideră chiar o variantă a metodei convenționale.

Prin precipitare respectiv coprecipitare se obține tot un amestec mecanic al reactanților dar cu o omogenitate mult mai bună decât cea care se poate atinge prin dozarea succesivă a reactanților urmată de omogenizare mecanică, fie și pe cale umedă.

IV. Contribuții privind obținerea unor compuși oxidici prin metoda precursorilor hidrosilicatici

IV.1. Sinteza ortosilicaților de calciu și bariu respectiv a unor soluții solide ortosilicaticice.

IV.1.1. Obținerea ortosilicaților de calciu și bariu respectiv a unor soluții solide ortosilicaticice prin metoda precursorilor hidrosilicatici

Metoda precursorilor hidrosilicatici se bazează pe reacția de precipitare care are loc la aducerea în contact a unei soluții de silicat de sodiu cu soluții ale unor săruri ale metalelor alcalino-pământoase [42-46].

Ortosilicatul de calciu și bariu precum și soluțiile solide ortosilicaticice de calciu și bariu se pot obține din precursori hidrosilicatici ca: hidrosilicat de calciu, hidrosilicat de bariu, hidrosilicat de calciu și bariu.

Formarea silicatulului tricalcic (C_3S) prin această metodă începe la temperaturi în jur de $1000^\circ C$, iar la $1200^\circ C$ reacțiile sunt practic complete. Urmărirea proprietăților hidraulice ale C_3S obținut pe această cale [51, 52] a dovedit dependența acestora de temperatura de sinteză.

S-a urmărit sinteza ortosilicaților de calciu și bariu, respectiv a unor soluții solide ortosilicaticice $(C,B)_2S$, cunoscut fiind rolul pozitiv al BaO asupra proprietăților hidraulice ale fazei belitice [17,23,25,199].

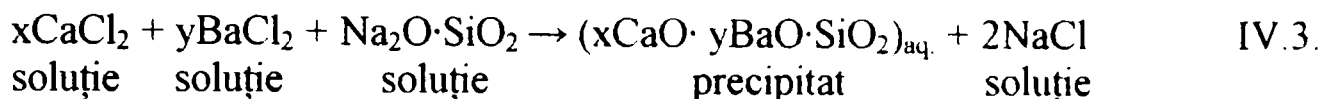
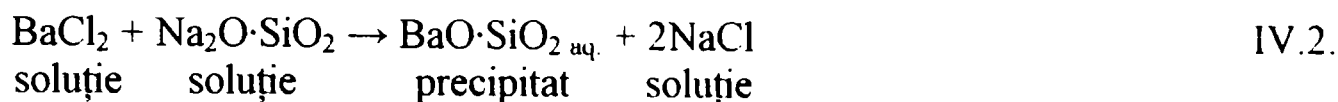
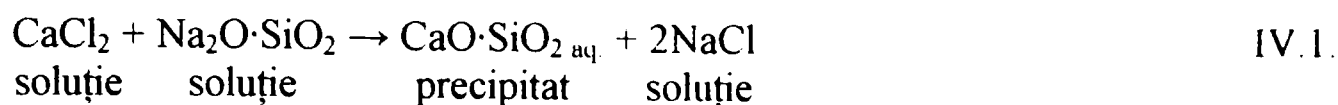
IV.1.1.1. Materii prime

Materiile prime utilizate au fost silicat de sodiu de proveniență industrială tipul SD (Ocna Mureș conținând $Na_2O = 12 \%$, $SiO_2 = 31,5 \%$, $m = 2,625$) precum și clorură de calciu p.a. și clorură de bariu p.a. (Reactivul București) și hidroxid de calciu și hidroxid de bariu.

IV.1.1.2. Prepararea probelor

Obținerea hidrosilicatulului de calciu, hidrosilicatulului de bariu și a hidrosilicatulului de calciu și bariu a avut loc la aducerea în contact a soluțiilor de silicat de sodiu cu soluția de clorură de calciu, respectiv clorură de bariu.

Reacțiile care au stat la bază sintezei sunt următoarele:



unde: $x+y = 1$

Raportul molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/1$ s-a realizat prin adausul corespunzător de NaOH la soluția de silicat de sodiu cu $m = 2,625$.

În cazul precipitatului $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2_{\text{aq}}$ este dovedit [46] că reprezintă un xonolit ($6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foarte slab cristalin, în timp ce în cazul celorlalte precipitate formulele utilizate subliniază doar raportul molar MeO/SiO_2 .

Pentru obținerea finală a ortosilicaturii de calciu, bariu, respectiv a unei soluții solide ortosilicatică, raportul molar MeO/SiO_2 ($\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) s-a adus la valoarea 2/1 prin adaos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și/sau $\text{Ba}(\text{OH})_2$ p.a.

Hidroxizii au fost adăugați în proporțiile dorite la soluțiile de CaCl_2 și/sau BaCl_2 , iar peste suspensia rezultată, adusă la temperatura de $50-60^\circ\text{C}$, s-a adăugat soluția de silicat de sodiu, sub agitare continuă.

Reacția de precipitare are loc practic instantaneu; suspensia obținută a fost menținută la cald ($50-60^\circ\text{C}$) timp de 30 de minute, după care s-a trecut la separarea precipitatului prin filtrare, spălare și apoi a fost uscat.

IV.1.2. Obținerea ortosilicaturilor de calciu și bariu respectiv a unor soluții solide ortosilicatică prin metoda clasică

Pentru comparație s-a sintetizat ortosilicat de calciu și bariu precum și soluții solide ortosilicatică prin metoda clasică pornind de la amestecuri de carbonat de calciu (CaCO_3), carbonat de bariu (BaCO_3) și SiO_2 (gel de silice cu conținut de 96% SiO_2 – Reahim Leningrad) care apoi au fost supuse omogenizării umede și uscării în etuvă.

IV.1.3. Caracterizarea probelor

În vederea urmării formării mineralelor în sistemele CaO-SiO₂, BaO-SiO₂ și CaO-BaO-SiO₂, precipitatele au fost calcinate la temperaturi de 900°C și 1000°C, iar în vederea studiului proprietăților hidraulice calcinarea s-a realizat la 1200°C. Palierul la temperatura maximă de ardere a fost de o oră, urmat de răcire rapidă în aer. În amestecul destinat obținerii C₂S (prin cele două metode precizate) s-a adăugat și 3% B₂O₃ (sub formă de H₃BO₃) cu scopul stabilizării modității β-C₂S.

Probele sintetizate sunt prezentate în tabelul IV.1.

Tabelul IV.1. Compoziția probelor sintetizate [48].

Nr. probă	Compoziția oxidică	Compoziția fazală după calcinare la:	
		900°C	1000°C
1.	CS	β-CS	β-CS
2.	BS	β-BS; BaO	β-BS; BaO
3.	C ₂ S	β-C ₂ S; β-CS; CaO	β-C ₂ S
4.	B ₂ S	β-BS; B ₂ S; BaO	B ₂ S; β-BS; BaO
5.	C _{1,8} B _{0,2} S	β-CS; β-C ₂ S; BaO	β-C ₂ S s.s.
6.	C _{1,6} B _{0,4} S	β-CS; β-C ₂ S; BaO	β-C ₂ S s.s.
7.	C _{1,4} B _{0,6} S	β-CS; β-BS; β-C ₂ S; BaO	β-C ₂ S s.s.
8.	C _{1,2} B _{0,8} S	β-CS; β-BS; β-C ₂ S; BaO	β-C ₂ S; B ₂ S
9.	CBS	β-CS; β-BS; β-C ₂ S; BaO	β-C ₂ S; B ₂ S

C = CaO; B = BaO; S = SiO₂

Probele sintetizate au fost măcinate și supuse analizei fazale prin difracție RX și respectiv studiului proprietăților hidraulice.

IV.1.3.1. Formarea mineralelor

Rezultatele analizei fazale calitative sunt prezentate în tabelul nr.IV.1. Identificarea fazelor s-a făcut pe baza fișelor JCPDS: 29-371 (β-C₂S) [200]; 17-930 (Ba_{1,55}Ca_{0,45}SiO₄ – soluție solidă ortosilicatică-faza T) [201]; 31-299 (α'-C₂S) [202]; 26-1403 (B₂S) [203]; 10-489 (β-CS) [204]; 26-1402 (β-BS) [205]; 26-177 (BaO) [206]; 4-777 (CaO) [207].

Pe baza rezultatelor analizei fazale a probelor de compoziție deferită, calcinate la 900°C și 1000°C se pot face următoarele observații:

- ❖ în cazul probei 1, cu raport molar $\text{CaO/SiO}_2 = 1/1$ singura fază identificată după calcinarea la 900°C este β -CS (fig. IV.1) [48].

- ❖ în cazul probei 2, cu raport molar $\text{BaO/SiO}_2 = 1/1$ chiar și după calcinarea la 1000°C, alături de metasilicatul de bariu (β -BS) se regăsește BaO nereacționat și desigur SiO_2 ; faptul că acesta din urmă nu este prezent în spectrul de difracție RX se poate explica prin prezența lui într-o stare încă amorfă (fig. IV.1). Această compoziție fazală dovedește că în sistemul BaO-SiO₂ utilizarea metodei bazată pe reacții de precipitare asigură un spor de reactivitate mai puțin pronunțat decât în sistemul CaO-SiO₂.

- ❖ în cazul probelor 3 și 4 cu raport molar $\text{CaO/SiO}_2 = 2/1$ respectiv $\text{BaO/SiO}_2 = 2/1$ se observă o comportare asemănătoare cu probele 1 și 2 în sensul că în sistemul CaO-SiO₂ se observă o reactivitate mai mare decât în sistemul BaO-SiO₂; la 1000°C β -C₂S este singura fază prezentă în proba 3 în timp ce în proba 4 alături de B₂S coexistă β -BS și BaO (fig. IV.2) [48]. Este evident însă că formarea ortosilicaților este precedată de formarea metasilicaților – aceasta fiind caracteristica metodei bazate pe reacții de precipitare.

- ❖ în cazul probelor cu raport molar $\text{MeO/SiO}_2 = 2/1$, în care MeO este reprezentat de CaO și BaO în proporții variabile spectrele de difracție RX (fig. IV.3) [48] evidențiază doar β -C₂S în proba 5 (cu raport molar $\text{CaO:BaO:SiO}_2 = 1,8:0,2:1$), în timp ce în proba 9 (cu raport molar $\text{CaO:BaO:SiO}_2 = 1:1:1$) este prezent β -C₂S alături de B₂S. Desigur nu se exclude substituția parțială Ca^{2+} cu Ba^{2+} însoțită de variații ale parametrului reticular al soluțiilor solide derivate de la β -C₂S. Se impune precizarea că nu sunt semnalate fazele ortosilicice ternare indicate în literatură [18]: faza „T” reprezentând soluții solide de compoziție cuprinsă între $\text{Ca}_{0,8}\text{Ba}_{1,2}\text{SiO}_4$ și $\text{Ca}_{0,45}\text{Ba}_{1,55}\text{SiO}_4$ și faza X cu compoziția $\text{Ba}_{0,48}\text{Ca}_{1,52}\text{SiO}_4$. Lipsa acestor faze precum și lipsa modifațiilor α -C₂S și α' -C₂S se poate explica doar prin temperatura relativ joasă (1000°C) la care s-a făcut calcinarea probelor. Esențial este faptul că după calcinare la 1000°C spectrele nu pun în evidență CaO sau BaO nereacționați.

În cazul probelor arse la 1200°C, în vederea determinării proprietăților hidraulice, analiza fazală prin difracție RX a evidențiat prezența modifației α' -C₂S pentru compoziția C_{1,4}B_{0,6}S precum și faza T pentru compoziția CBS (fig. IV.4) [48].

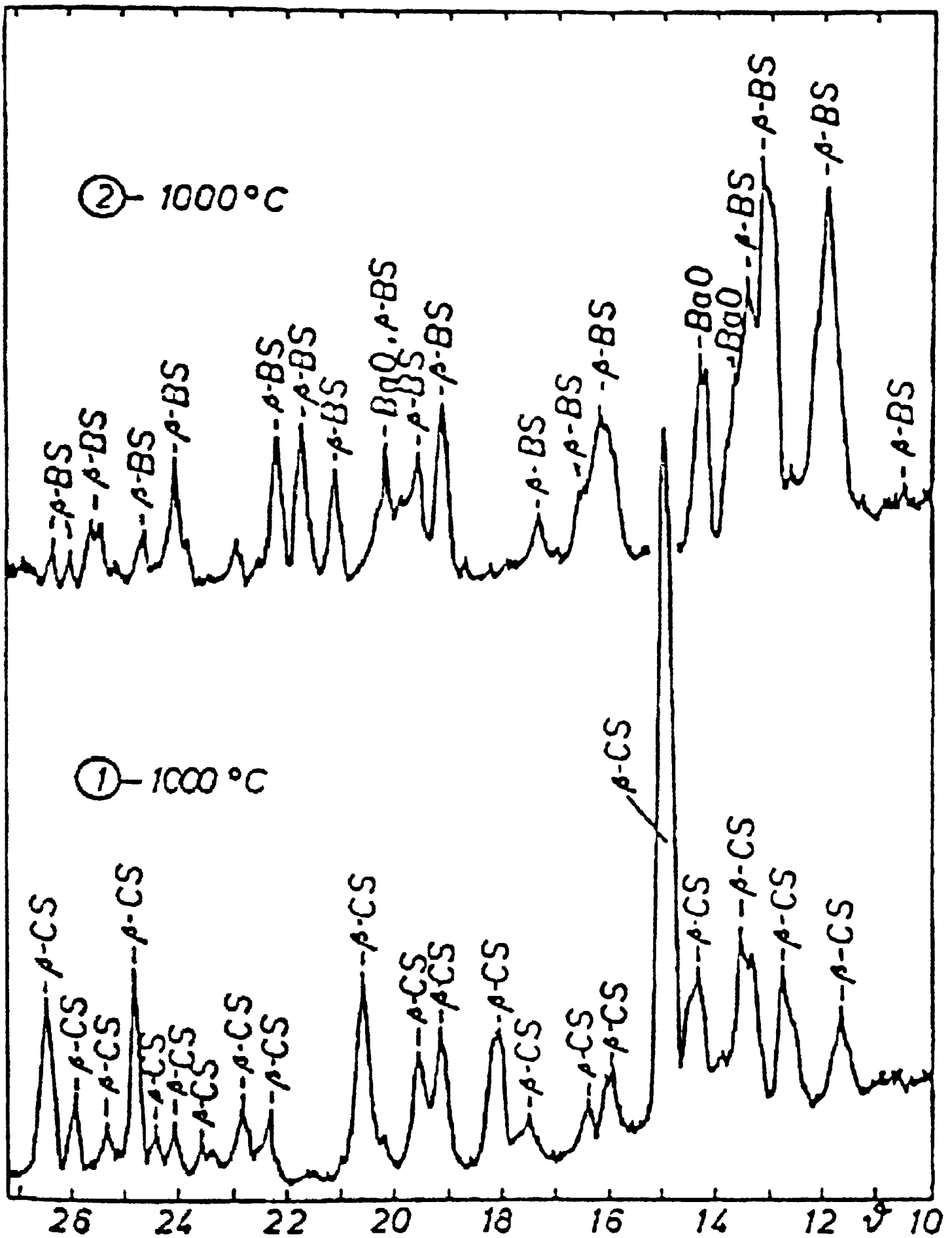


Fig.IV.1. Spectrele de difracție RX ale probelor 1 și 2 calcinate la 1000°C [48].

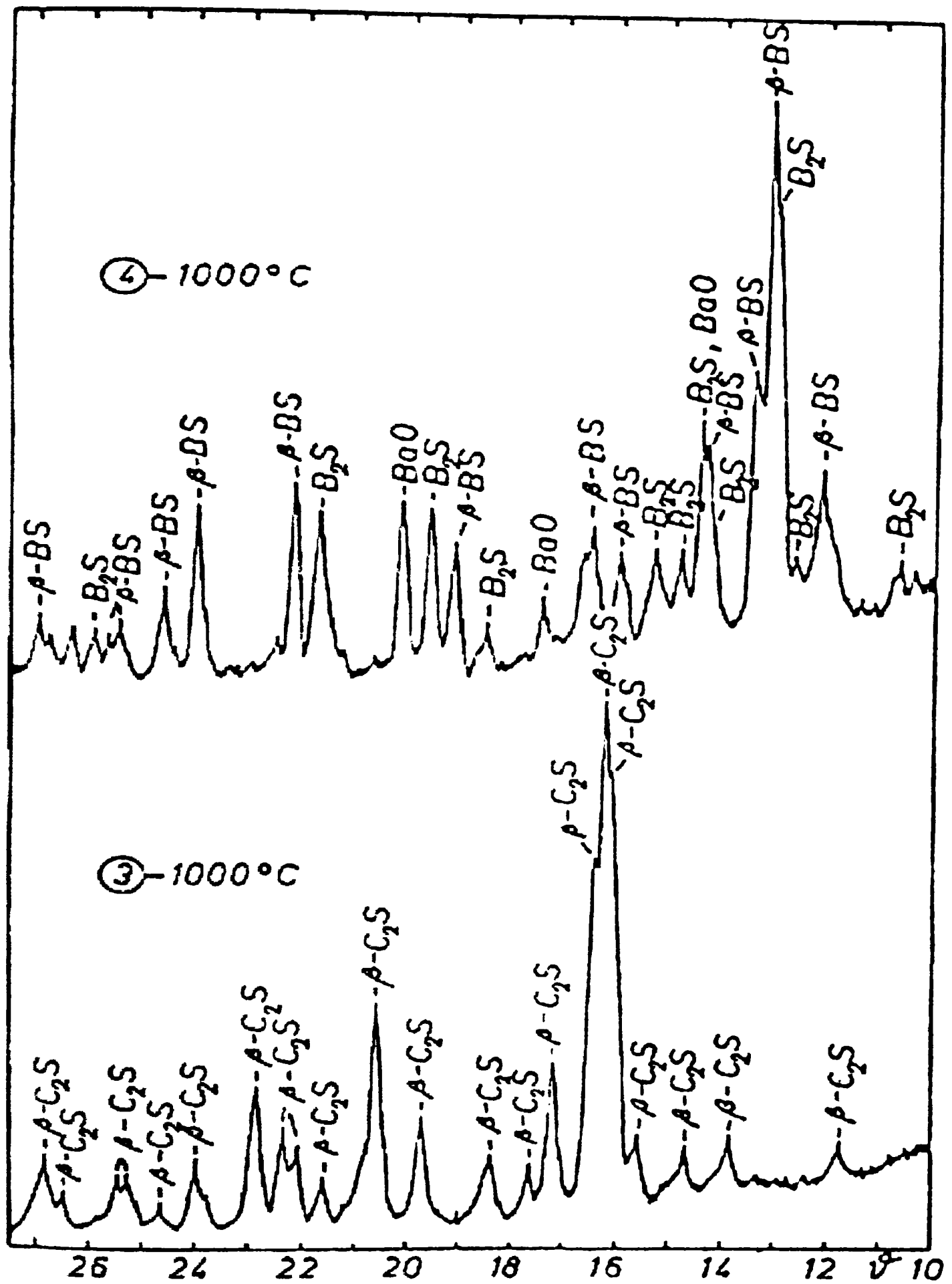


Fig.IV.2. Spectrele de difracție RX ale probelor 3 și 4 calcinate la 1000°C [48].

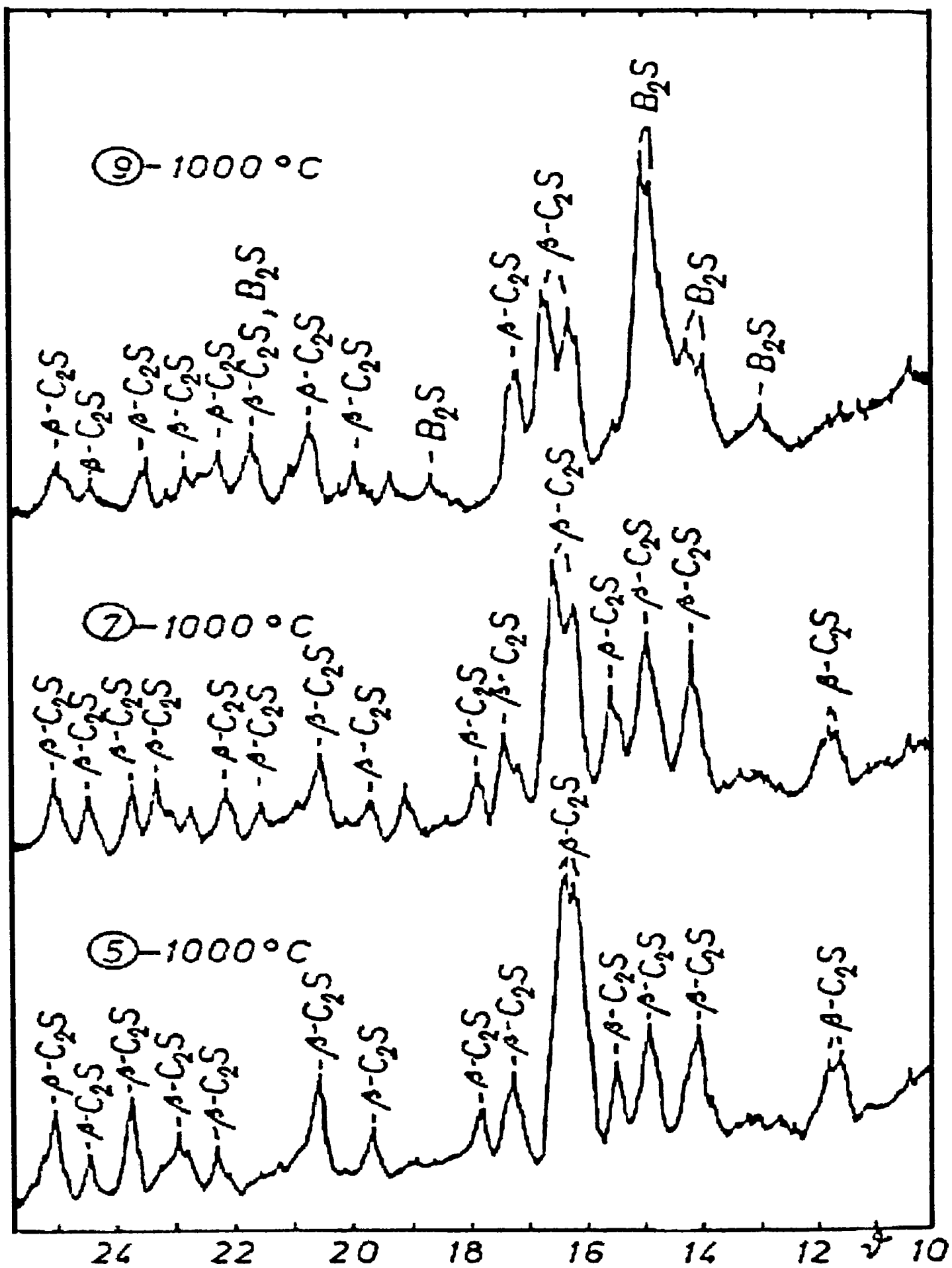


Fig.IV.3. Spectrele de difracție RX ale probelor 5, 7 și 9 calcinate la 1000°C [48].

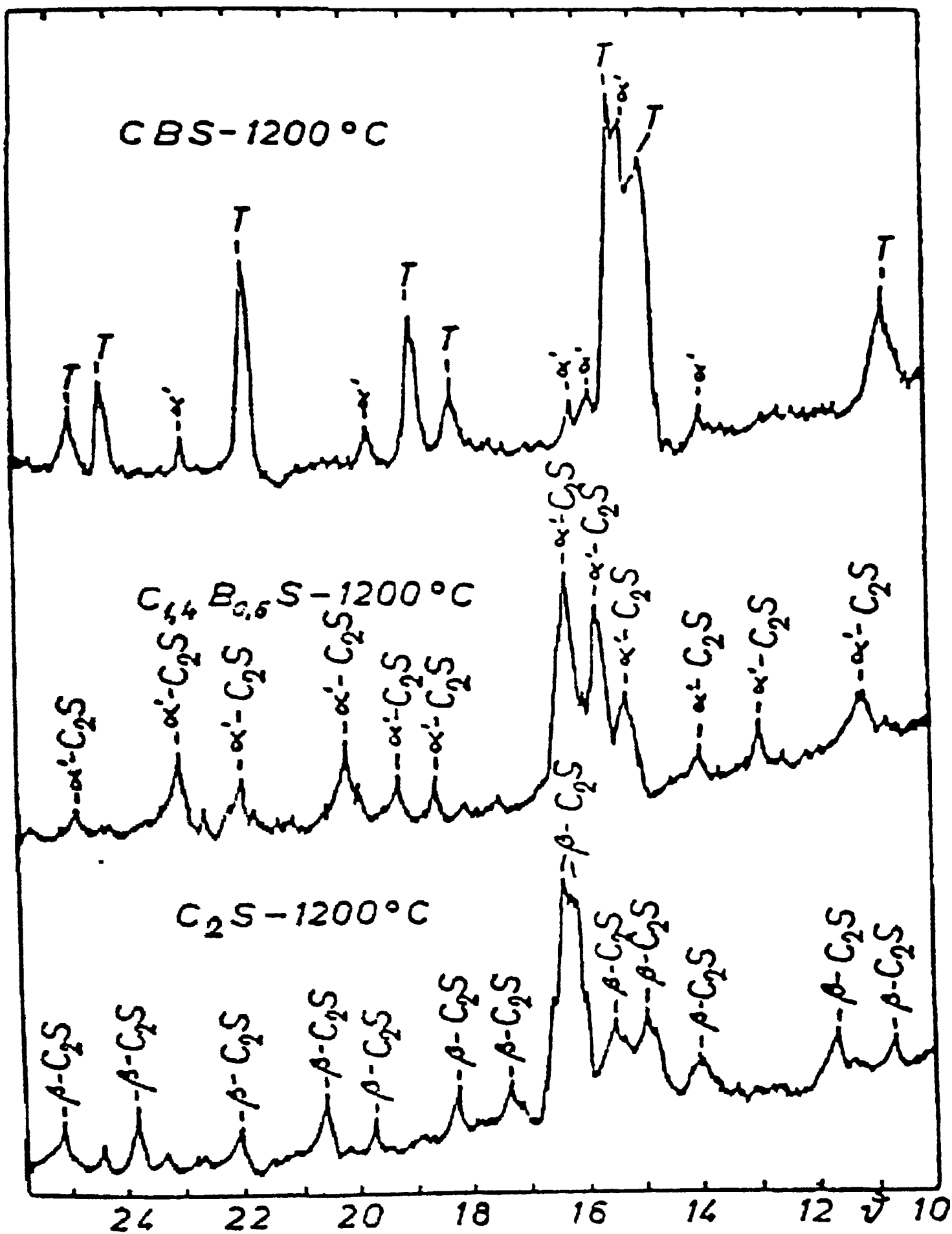


Fig.IV.4. Spectrele de difracție RX ale probelor calcinate la 1200°C [48].

IV.1.3.2. Studiul proprietăților hidraulice

Pentru determinarea proprietăților hidraulice s-au preparat probe de compoziții diferite atât pornind de la reacții de precipitare – după metoda descrisă anterior, cât și prin metoda clasică – din amestecuri de CaCO_3 , BaCO_3 , și SiO_2 (gel de silice) supuse omogenizării umede. Compozițiile studiate sunt prezentate în tabelul IV.2. În probele 1 și I s-a adăugat și 3% B_2O_3 . Arderea probelor s-a făcut sub formă de brichete cilindrice, $\phi = 50$ mm, la temperatura de 1200°C , cu palier de o oră, urmată de răcire în aer. Temperatura de ardere a fost stabilită pe baza datelor din literatură [199], precum și pe baza rezultatelor obținute în studiul proprietăților hidraulice ale silicatului tricalcic [51,52].

Măcinarea probelor a urmărit realizarea unor suprafețe specifice cuprinse între $2900\text{-}3200$ cm^2/g . Rezultatele obținute sunt cuprinse în tabelul IV.2. Rezistențele mecanice au fost determinate pe microepruvete ($1,4 \times 1,4 \times 1,4$ cm) confecționate din mortar cu raport compus mineralogic/nisip poligranular = 1/1. Pentru comparație în tabelul IV.2 sunt prezentate și rezistențele mecanice ale unor probe confecționate dintr-un ciment PA 35, în condiții identice. Reprezentarea grafică a probelor este redată în figura IV.5 [48].

Tabelul IV.2. Proprietățile hidraulice ale probelor studiate [48].

Nr. probă	Metoda utilizată	Compoziția	S_0 [cm^2/g]	Apa de consistență normală [ml/20 g probă]	Timp de priză		Rezistențe mecanice [dN/cm^2]			
					τ_i	τ_r	3 zile	7 zile	14 zile	28 zile
1.	Pornind de la reacții de precipitare	C_2S	3189	5,8	1 h 40'	2 h 10'	6	39	82	138
2.		$\text{C}_{1,6}\text{B}_{0,4}\text{S}$	2933	5,1	1 h 35'	1 h 50'	86	205	283	334
3.		$\text{C}_{1,4}\text{B}_{0,6}\text{S}$	2929	5,0	2 h 05'	2 h 30'	262	324	381	413
4.		$\text{C}_{1,2}\text{B}_{0,8}\text{S}$	2950	5,2	1 h 30'	2 h 40'	62	186	270	289
5.		CBS	2937	5,5	1 h 40'	2 h 15'	19	160	305	286
I.	Amestecuri de CaCO_3 , BaCO_3 și SiO_2	C_2S	3200	6,6	55'	1 h 40'	3	11	44	79
II.		B_2S	3168	5,2	-	-	1,5	4	8	16
III.		$\text{C}_{1,6}\text{B}_{0,4}\text{S}$	2972	5,3	2 h 05'	3 h	63	163	213	245
IV.		CBS	2911	5,1	5'	25'	-	11	89	120
PA 35							156	273	341	412

Se constată că rezistențele mecanice dezvoltate diferă foarte mult în funcție de compoziția mineralelor și metoda de sinteză:

- mineralele obținute pornind de la reacții de precipitare dezvoltă rezistențe net mai bune în raport cu mineralele similare obținute prin metoda clasică;
- între mineralele obținute pe baza reacțiilor de precipitare există diferențe mari ale rezistențelor mecanice în funcție de compoziția acestora. Aceste diferențe sunt maxime la termene mici de hidratare;

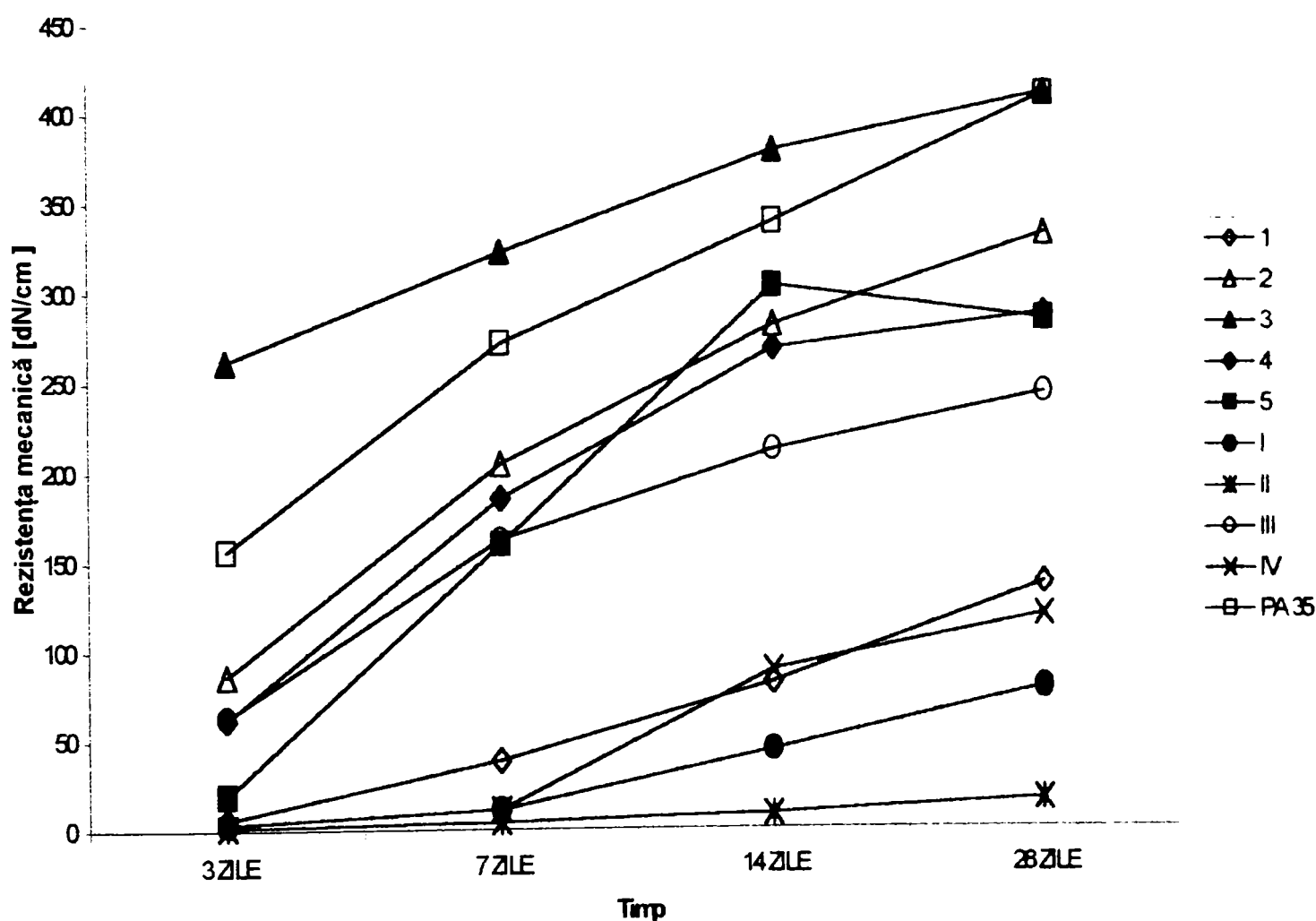


Fig. IV.5. Rezistențele mecanice ale probelor studiate [48].

□ cele mai bune rezistențe mecanice le dezvoltă proba **3** cu compoziția $C_{1,4}B_{0,6}S$. În special după 3 și 7 zile de hidratare aceasta dezvoltă rezistențe mecanice net mai bune decât celelalte compoziții. La toate termenele compoziția $C_{1,4}B_{0,6}S$ prezintă rezistențe mecanice superioare celor dezvoltate de cimentul PA 35.

□ probele I, II și IV obținute prin metoda clasică, cu aceeași temperatură de ardere (1200°C), au prezentat CaO respectiv BaO nelegat, care au determinat interacțiunea rapidă cu apa. În cazul compoziției II (B_2S) a fost necesară utilizarea gipsului ca întârziator de priză, pentru a putea fi pusă în operă. Excepția o face proba III ($\text{C}_{1,6}\text{B}_{0,4}\text{S}$) care prezintă o viteză moderată de interacțiune cu apa. Rezistențele mecanice ale acestor probe sunt foarte slabe; excepție face proba III la termene de 7 zile și mai lungi, dar rămânând oricum inferioară probei similare obținută pe baza reacțiilor de precipitare.

IV.1.4. Concluzii

➤ Ortosilicații de calciu sau bariu, precum și soluțiile solide ortosilicaticice se pot obține pe baza unor reacții de precipitare între silicat de sodiu și săruri solubile de calciu și/sau bariu, urmate de calcinarea acestor precipitate. Temperatura de formare a ortosilicaților în acest caz este cu $150\text{-}200^{\circ}\text{C}$ mai joasă decât în cazul metodei clasice;

➤ Proprietățile hidraulice ale fazelor ortosilicaticice $2(\text{CaO}, \text{BaO})\cdot\text{SiO}_2$ obținute prin ardere la 1200°C depind de compoziția lor. Cele mai bune rezistențe mecanice le dezvoltă compoziția $1,4\text{CaO}\cdot 0,6\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$;

➤ Toate probele obținute pe baza reacțiilor de precipitare dezvoltă rezistențe mecanice mai bune decât probele similare obținute prin metoda clasică.

IV.2. Sinteza anortitului sintetic și a gehlenitului

IV.2.1. Obținerea anortitului sintetic și a gehlenitului folosind metoda precursorilor hidrosilicatici

În sistemul $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2$ există doi compuși ternari congruenți: $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ sau C_2AS -denumit gehlenit și $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ sau CAS_2 denumit anortit. Datele din literatură [208,209] arată că pornind de la un amestec oxidic cu raport molar $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 2:1:1$, supus tratamentului termic la temperaturi de $1100\text{-}1200^{\circ}\text{C}$ mai întâi se formează compușii mai bazici: C_{12}A_7 și C_2S . În continuare restul de SiO_2 din amestec interacționează cu C_{12}A_7 (formând C_2AS și CA), iar C_2S interacționează cu Al_2O_3 (formând CS și CA), prin reacția dintre CA și CS se formează de asemenea C_2AS .

Pornind de la un amestec oxidic cu raport molar $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:2$ se consideră [5,210] că în prima etapă lucrurile decurg la fel, formându-se C_{12}A_7 și C_2S și apoi C_2AS . În continuare C_2AS interacționează cu surplusul de SiO_2 din amestec formând anortitul (CAS_2).

În continuare s-a urmărit sinteza gehlenitului și a anortitului atât prin intermediul precursorilor hidrosilicatici cât și prin calcinarea unor amestecuri oxidice clasice.

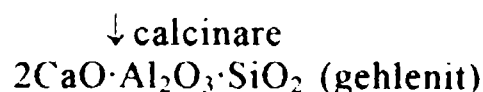
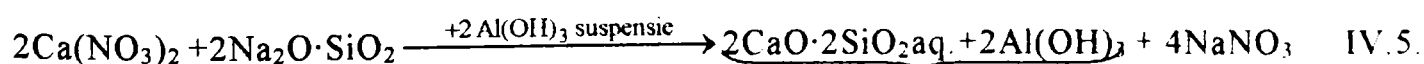
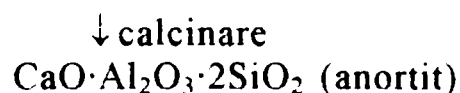
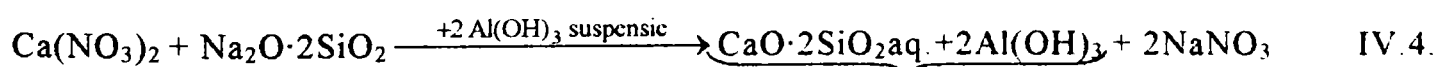
IV.2.1.1. Materii prime

Materiile prime utilizate au fost [49]:

- soluție de silicat de sodiu de proveniență industrială (Ocna Mureș) tip SD, cu următoarele caracteristici: $\text{SiO}_2=31,5\%$, $\text{Na}_2\text{O}=12,0\%$, modulul (m) = 2,625;
- hidrat de alumina, conținând 68,77% Al_2O_3 (ALOR-Oradea);
- soluție de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ de concentrație 263 g/l;
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tehnic;
- gel de silice cu conținut de 96% SiO_2 (Reahim-Leningrad).

IV.2.1.2. Prepararea probelor prin metoda precursorilor hidrosilicatici

S-a pornit de la reacțiile de precipitare, realizându-se stoechiometriile dorite pentru probele 1 și 2 (reacțiile IV.4 respectiv IV.5):



Soluția de silicat de sodiu s-a adăugat treptat, sub agitare continuă, peste suspensia de $\text{Al}(\text{OH})_3$ în soluția de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. În urma reacției de precipitare rezultă un amestec intim între hidrosilicatul de calciu și $\text{Al}(\text{OH})_3$. În privința hidrosilicatului de calciu, pe baza datelor din literatură se poate spune că în realitate este un xonotlit ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$) foarte slab cristalizat ($\text{C}=\text{CaO}$, $\text{S}=\text{SiO}_2$, $\text{H}=\text{H}_2\text{O}$) [46]. Surplusul de SiO_2 se găsește sub forma unui precipitat gelatinos intim amestecat cu hidrosilicatul de calciu.

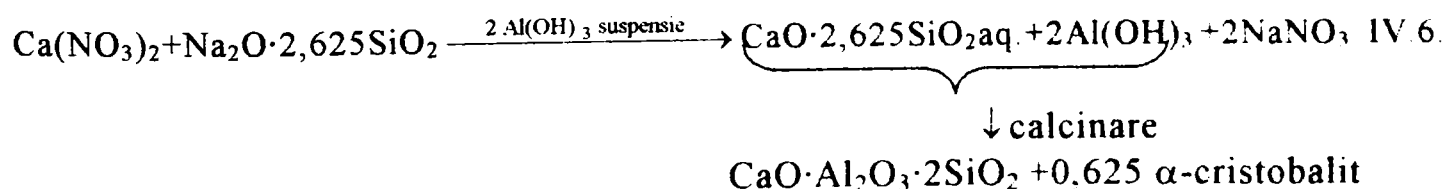
Silicatul de sodiu utilizat în reacția de precipitare (IV.4) s-a obținut pornind de la silicatul de sodiu industrial prin adaus de NaOH în raport molar:

$$\frac{\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,625\text{SiO}_2}{\text{NaOH}} = \frac{1}{0,625}$$

Silicatul de sodiu utilizat în reacția (IV.5) s-a obținut pornind de la silicatul de sodiu industrial, prin adaus de NaOH în raport molar:

$$\frac{\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,625\text{SiO}_2}{\text{NaOH}} = \frac{1}{8,5}$$

Se poate preciza că dacă nu se realizează corecția de modul, utilizându-se silicatul de sodiu industrial ca atare, în urma reacției de precipitare se obține un amestec cu conținut de SiO_2 mai mare decât cel specific anortitului; final (după calcinare) se obține un amestec de anortit și α -cristobalit. Această variantă poate fi favorabilă dacă acest amestec prezintă interes de utilizare ca atare. De exemplu proba 3 (reacția IV.6) are următoarea stoechiometrie:



După desfășurarea reacțiilor de precipitare suspensia s-a menținut 30 de minute la cald ($50\text{-}60^\circ\text{C}$), după care s-a trecut la separarea precipitatelor prin filtrare sub vid și spălare. Precipitatele obținute au fost supuse uscării și calcinării la diferite

temperaturi cu palier de o oră în vederea urmării interacțiunilor care au loc în sistemul CaO-Al₂O₃-SiO₂ utilizând metoda descrisă.

IV.2.1.3. Caracterizarea probelor

După răcire în cuptor probele au fost mojarate și apoi supuse analizei fazale prin difracție RX. Compoziția fazală calitativă stabilită prin difracție RX, pentru probele obținute conform stoechiometriilor (1), (2) și (3) după calcinare la temperaturi cuprinse între 700°C și 1150°C cu palier de o oră este prezentată în tabelul IV.3 [49]. Identificarea fazelor a fost făcută pe baza fișelor JCPDS: 5-528 (CAS₂) [211]; 10-489 (β-CS) [212]; 11-695 (α - cristobalit) [213].

Pentru exemplificare în figura IV.6 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probei 3 calcinate la 1000°C și 1100°C [49].

Tabelul IV.3. Compoziția fazală a probelor 1, 2 și 3 [49].

Temperatura de calcinare [°C]	Compoziția fazală după calcinare		
	Proba 1	Proba 2	Proba 3
700	Amorf	Amorf	Amorf
800	β-CS slab cristalizat	β-CS slab cristalizat	β-CS slab cristalizat
900	β-CS	β-CS, C ₁₂ A ₇	β-CS
1000	β-CS, CAS ₂	C ₁₂ A ₇ , C ₂ AS	β-CS, CAS ₂
1100	CAS ₂ , β-CS	C ₂ AS, C ₁₂ A ₇	CAS ₂ , β-CS, α - cristobalit
1150	CAS ₂	C ₂ AS	CAS ₂ , α - cristobalit

Evoluția compoziției fazale sugerează următorul tablou al interacțiunilor odată cu creșterea temperaturilor:

În probele 1 și 3 (cu raport molar CaO:Al₂O₃:SiO₂=1:1:2):

❖ prima fază formată, începând la temperaturi în jur de 800°C, este metasilicatul de calciu ca rezultat al transformării hidrosilicatulului de calciu (xonotlit). Această observație este în deplină concordanță cu rezultatele prezentate în literatură

[42-47,48,210,214]. Formarea metasilicatului de calciu la temperatură atât de joasă se explică prin înrudirea cristalochimică avansată dintre xonotlit și β -CS. Este important de remarcat că formarea β -CS nu este precedată de semnalarea prezenței CaO în probe la temperaturi mai mici de 800°C. Altfel spus întreaga cantitate de CaO din probele necalcinate se găsește sub forma hidrosilicatului de calciu pe seama căruia se formează β -CS;

- ❖ la 900°C singura fază semnalată pe spectrele de difracție RX este β -CS. Ținând seama de compoziția oxidică a probelor se înțelege că Al_2O_3 și restul de SiO_2 se află într-o stare amorfă, într-un amestec intim cu β -CS;

- ❖ la 1000°C în probe este semnalată prezența anortitului alături de β -CS;

- ❖ la 1100°C, în proba 3, alături de anortit și β -CS este semnalat și α – cristobalit ca rezultat al cristalizării excesului de SiO_2 în raport cu stoechiometria anortitului;

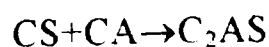
- ❖ la 1150°C singura fază semnalată este anortitul (C_2AS).

În proba 2 (cu raport molar $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=2:1:1$)

- ❖ prima fază formată, începând la temperaturi în jur de 800°C este de asemenea β -CS;

- ❖ la 900°C alături de β -CS este semnalat și C_{12}A_7 . Aceasta înseamnă că în precipitatul supus calcinării o parte din CaO se găsește sub forma unui hidrosilicat de tipul xonotlitului ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$) și aceasta prin calcinare se transformă în β -CS; restul de CaO se află ca hidroxid, sub formă de coprecipitat, intim asociat cu hidrosilicatul și cu $\text{Al}(\text{OH})_3$. În timpul tratamentului termic acest din urmă CaO reacționează cu Al_2O_3 formând C_{12}A_7 . Se înțelege că la 900°C alături de β -CS și C_{12}A_7 în probă se mai găsește SiO_2 nelegat care încă se află într-o stare amorfă.

- ❖ la 1000°C în probă este semnalat C_2AS alături de C_{12}A_7 . Formarea C_2AS poate fi rezultatul reacției: $\text{C}_{12}\text{A}_7+5\text{A}\rightarrow 12\text{CA}$, urmată imediat de reacția:



- ❖ la 1100°C C_2AS este faza principală, iar la 1150°C este singura fază semnalată.

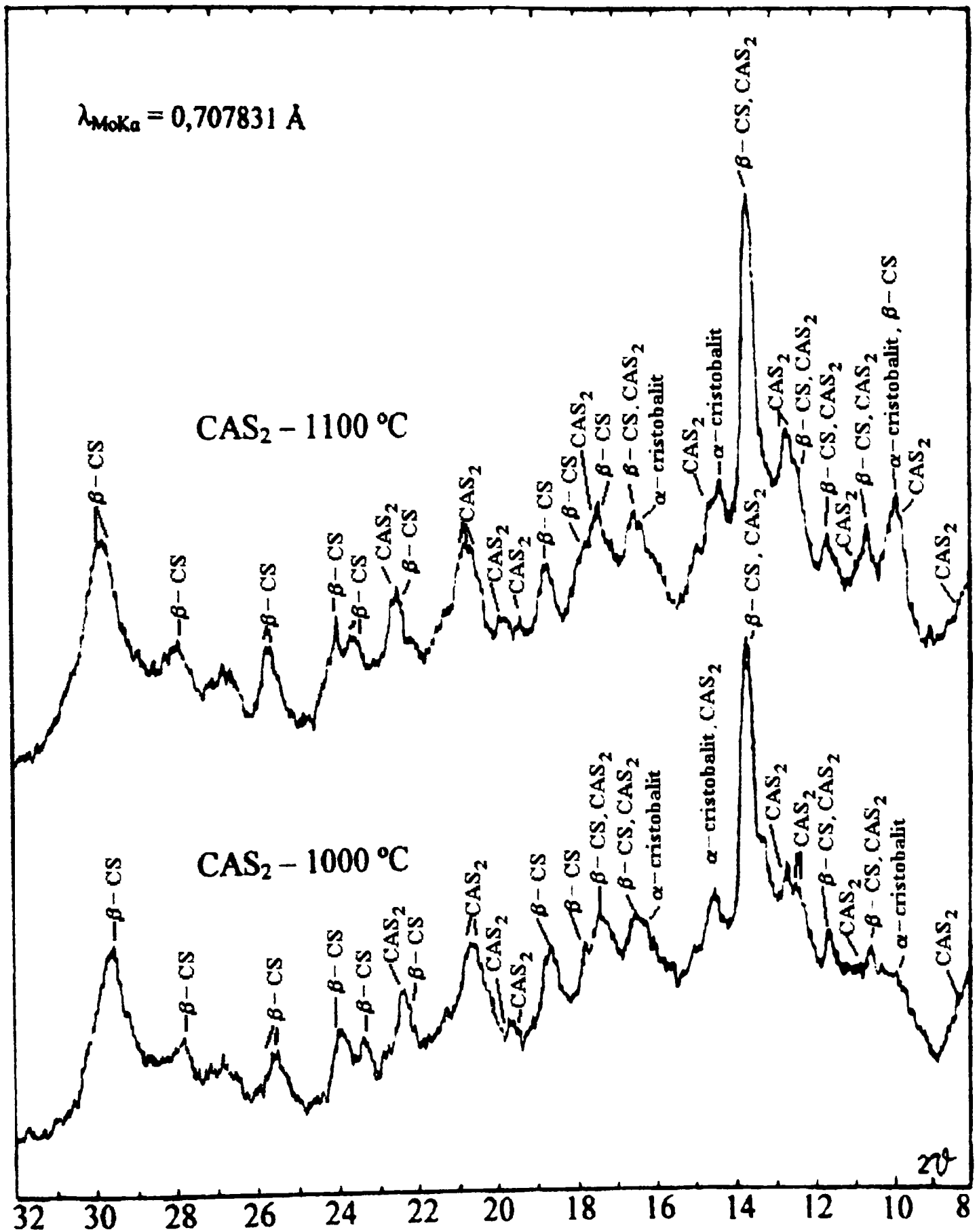


Fig. IV.6. Spectrul de difracție RX al probei 3 calcinate la 1000 și 1100°C [49].

Este esențial de subliniat că în evoluția compoziției fazale a probelor în timpul tratamentului termic nu au fost semnalati aluminați de calciu și nici silicați de calciu mai bazici (ca faze intermediare) așa cum se întâmplă la calcinarea unor amestecuri clasice de calcit, cuarț și alumină. În plus în proba 1 nu a fost semnalată prezența C_2AS ca fază intermediară. Mai trebuie subliniat că utilizând metoda precursorilor hidrosilicatici temperatura de formare a anortitului (în proba 1) respectiv gehlenitului (în proba 2) ca faze unice este $1150^{\circ}C$.

Această temperatură este cu aproximativ $100-150^{\circ}C$ mai joasă decât în cazul utilizării unor amestecuri clasice de materii prime chiar dacă se folosesc și mineralizatori adecvați.

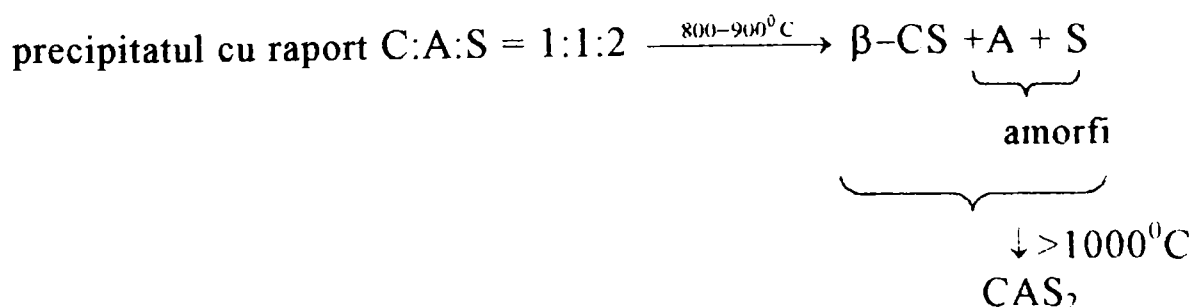
Tabloul care se conturează privind evoluția interacțiunilor în amestecurile studiate este următorul:

- **În proba 1:**

Hidrosilicatul de calciu prezent în precipitatul inițial formează prin calcinare, la temperaturi cuprinse între $800^{\circ}C$ și $900^{\circ}C$ wollastonitul care se află într-un amestec intim cu Al_2O_3 și restul de SiO_2 încă amorfi. Omogenitatea avansată a amestecului favorizează reacția în continuare între wollastonit și $Al_2O_3+SiO_2$.

În esență această interacțiune constă în modificări cristalochimice care duc la transformarea rețelei wollastonitului constituită din lanțuri de tetraedrii $[SiO_4]$ legate prin poliedrii $[CaO_8]$ într-o rețea tridimensională reprezentată de tetraedrii $[SiO_4]$ și $[AlO_4]$ în a cărei ochiuri sunt incluși cationii Ca^{2+} .

Sintetic:



- **În proba 2:**

Hidrosilicatul de calciu prezent în precipitatul inițial se transformă de asemenea în β -CS la temperaturi peste $800^{\circ}C$; restul de CaO din amestec reacționează

cu Al_2O_3 formând C_{12}A_7 . Prin ridicarea temperaturii, în jur de 1000°C , C_{12}A_7 reacționează cu restul de Al_2O_3 formând CA care în continuare reacționează cu CS formând de asemenea C_2AS .

IV.2.2. Obținerea anortitului sintetic și a gehlenitului prin metoda clasică

IV.2.2.1. Prepararea probelor prin metoda clasică

Pentru comparație s-a sintetizat anortit sintetic și gehlenit prin metoda clasică. În metoda amestecurilor oxidice clasice au fost realizate două stoechiometrii, corespunzătoare anortitului respectiv gehlenitului folosind $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hidrat de alumina și gel de silice.

(I) $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{Al}(\text{OH})_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2 : 2$ (raport molar)

(II) $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{Al}(\text{OH})_3 : \text{SiO}_2 = 2 : 2 : 1$ (raport molar)

Amestecurile au fost supuse omogenizării umede, uscării și apoi calcinării la diferite temperaturi, în paralel cu probele (1), (2) și (3).

IV.2.2.2. Caracterizarea probelor

Compoziția fazală a probelor (I) și (II), după calcinare la diferite temperaturi este prezentată în tabelul IV.4 [49].

Tabelul IV.4. Compoziția fazală a probelor I și II [49].

Temperatura de calcinare [$^\circ\text{C}$]	Proba I		Proba II	
	Compoziția fazală calitativă	Compoziția fazală calculată (%) (max.)	Compoziția fazală calitativă	Compoziția fazală calculată (%) (max.)
1000	C_{12}A_7	$\text{C}_{12}\text{A}_7=41,55$ $\text{C}_2\text{AS}=41,07$	C_{12}A_7	$\text{C}_{12}\text{A}_7=72,26$ $\text{C}_2\text{S}=8,97$
1100	C_{12}A_7 , C_2AS , CAS_2	CA =9,47 CS =17,38 CAS ₂ =100,00	C_{12}A_7 , γ - C_2S C_2AS	CA =16,47 CS =12,09 $\text{C}_2\text{AS}=100,00$
1250	CAS_2		C_2AS	

Rezultatele prezentate în tabelul IV.4 permit următoarele observații:

În proba I (cu raport molar $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:1:2$)

❖ prima fază formată este C_{12}A_7 ; în acest fel se consumă complet CaO din amestec. În continuare C_{12}A_7 reacționează cu SiO_2 formând C_2AS și CA . Urmează reacția dintre C_2AS și excesul de SiO_2 din amestec cu formare de CAS_2 și CS . Prin reacția dintre CA și CS se formează de asemenea C_2AS care în continuare leagă noi cantități de SiO_2 , formând CAS_2 . O parte din CS reacționează cu Al_2O_3 și SiO_2 încă prezenți în amestec, formând CAS_2 . Deci reacțiile care au loc succesiv ar fi:



În tabelul IV.4 este trecut și conținutul maxim al fazelor care intervin, calculat conform acestor reacții. Se observă că:

❖ formarea anortitului (CAS_2) este precedată de formarea gehlenitului (C_2AS) ca și compus ternar; la rândul lui C_2AS rezultă mai ales prin reacția dintre C_{12}A_7 și SiO_2 ; cantitățile maxime de CA și CS care intervin în evoluția fazală a sistemului sunt relativ mici: 4,74% respectiv 3,48%; ținând însă cont că reacția (IV.10) se desfășoară concomitent cu reacțiile (IV.8) și (IV.9) este de așteptat ca în realitate conținutul de CA și CS din sistem să fie chiar mai mic.

❖ trebuie remarcat că în amestecul de reacție nu apare ortosilicatul de calciu, ceea ce este justificat prin conținutul relativ redus de CaO din amestecul inițial, respectiv prin ușurința cu care se formează C_{12}A_7 , legând întreaga cantitate de CaO din amestecul inițial.

În proba II (cu raport molar $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=2:1:1$):

❖ prima fază formată este de asemenea C_{12}A_7 urmată însă de ortosilicatul de calciu (C_2S); în acest fel se consumă complet CaO și Al_2O_3 din sistem. În continuare restul de SiO_2 interacționează cu C_{12}A_7 (formând C_2AS și CA) și cu C_2S (formând

CS); prin reacția dintre CA și CS se formează de asemenea C₂AS. Deci reacțiile care au loc succesiv ar fi:



Se observă că:

❖ majoritatea (71,43%) din C₂AS se formează prin intermediul C₁₂A₇; numai 28,57% C₂AS a trecut prin faza de C₂S→CS respectiv CA;

❖ compoziția fazală în timpul tratamentului termic poate atinge maxim 8,97% C₂S și maxim 16,47% CA. Cum însă reacțiile (IV.13) și (IV.14) în care se formează CA și CS decurg în paralel cu reacția (IV.15) în care se consumă cele două faze înseamnă că există chiar posibilitatea ca CA și CS să nu fie decelate în timpul evoluției fazale la temperaturi de 1100–1200°C.

O privire comparativă a rezultatelor sintetizate în tabelele IV.3 și IV.4 conduce la următoarele concluzii:

➤ Utilizând metoda precursorilor hidrosilicatici succesiunea formării fazelor în sistemul CaO–Al₂O₃–SiO₂ diferă esențial în raport cu metoda clasică bazată pe calcinarea unor amestecuri oxidice. Principala diferență derivă din faptul că prima metodă conduce cu ușurință la metasilicatul de calciu (CS), indiferent de raportul molar global al oxizilor din amestec. Ca urmare în cazul acestei metode formarea CAS₂ este precedată doar de CS, iar formarea C₂AS este precedată de formarea CS și C₁₂A₇. Nu a fost semnalat C₂S.

➤ Utilizând metoda clasică bazată pe calcinarea unor amestecuri oxidice în prima fază se formează compuși binari cu bazicitate ridicată; aceștia sunt C₁₂A₇ și C₂S în cazul amestecurilor cu raport molar CaO:Al₂O₃:SiO₂=2:1:1; această constatare este în concordanță cu datele din literatură. În cazul amestecului cu raport molar CaO:Al₂O₃:SiO₂=1:1:2 nu a fost semnalată prezența C₂S ca fază intermediară și considerăm acest lucru normal ținând cont de compoziția amestecului și de reacțiile

propuse. În schimb în acest amestec formarea CAS_2 este precedată de compusul ternar mai bazic C_2AS .

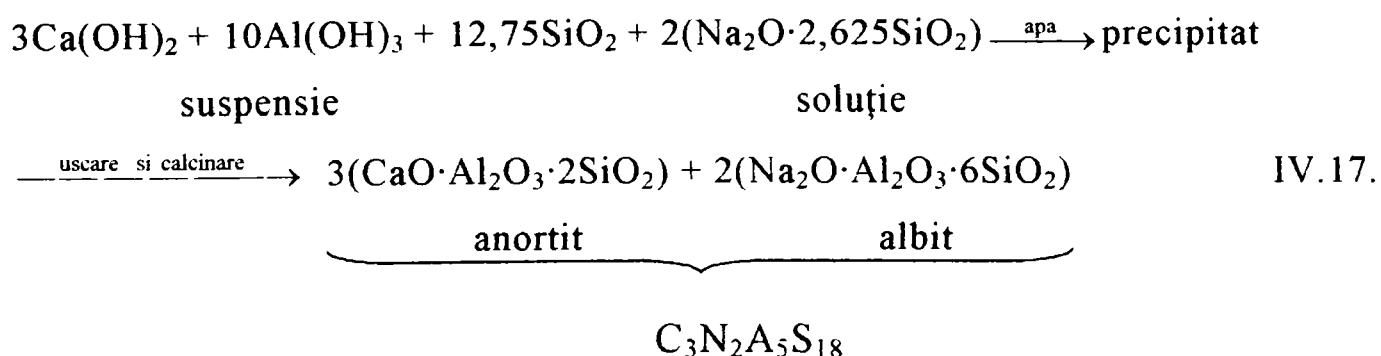
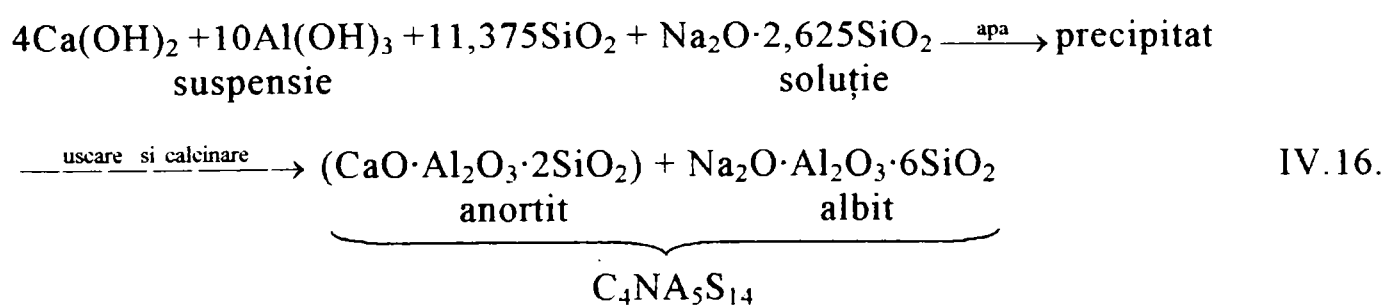
IV.2.3. Sinteza unor feldspați plagioclazi cu raport molar *anortit* (CAS_2) /*albit* (NAS_6) variabil

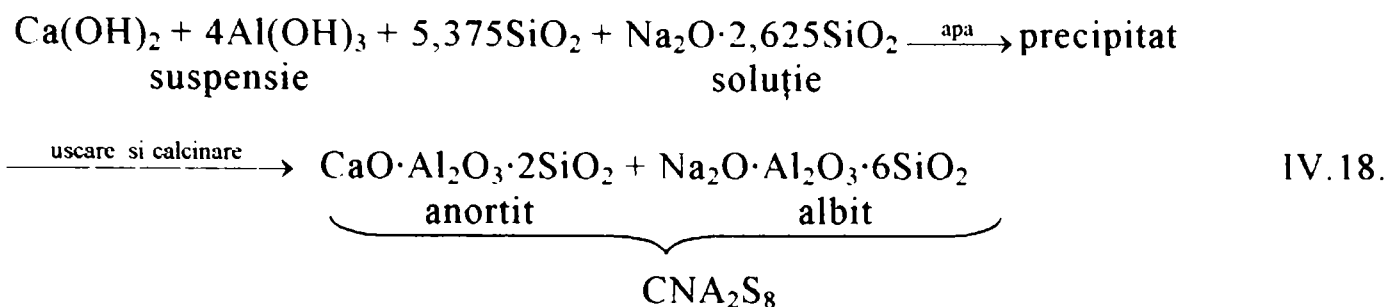
Sinteza acestor feldspați plagioclazi cu raport molar *anortit* (CAS_2) /*albit* (NAS_6) variabil prin această metodă creează avantajul evitării etapei de filtrare și spălare, nemaifiind necesară îndepărtarea cationilor de sodiu utilizată în cazul obținerii unor feldspați prin metoda precursorilor hidrosilicatici [49,214].

Amestecul mecanic al reactanților obținut prin precipitare respectiv coprecipitare are o omogenitate mult mai bună decât cea care se poate atinge prin dozarea succesivă a reactanților urmată de omogenizare mecanică chiar și pe cale umedă.

IV.2.3.1. Prepararea probelor

Reacția de precipitare s-a desfășurat în prezența $Al(OH)_3$ (ca sursă pentru ionii Al^{3-}) aflat sub forma unei suspensii împreună cu $Ca(OH)_2$ peste care s-a adăugat treptat silicatul de sodiu. Pentru realizarea stoechiometriei dorite a produsului final s-a făcut corecția SiO_2 prin adaus de gel de silice în suspensia inițială. S-au realizat următoarele stoechiometrii [49]:





Pentru realizarea unei omogenități avansate suspensia formată din Ca(OH)_2 , Al(OH)_3 și SiO_2 (gel) a fost supusă în prealabil măcinării în moara cu bile (Pulverisette) timp de 45 de minute. Precipitatele formate au fost supuse uscării în etuvă, mojarării și apoi brichetate (utilizând ca liant o soluție de APV 10%) în vederea calcinării. Calcinarea brichetelor s-a realizat la 1150°C , cu palier de o oră în cuptor cu bare de silită. Răcirea brichetelor s-a făcut prin cufundare în apă (răcire rapidă), după care au fost supuse măcinării umede.

IV.2.4. Testarea anortitului sintetic respectiv a soluțiilor solide de plagioclaz pentru opacizarea unor glazuri ceramice

Pentru testare s-a urmărit elaborarea unor glazuri ceramice în care anortitul sintetic și soluțiile solide de plagioclaz s-au folosit ca agenți de opacizare. În acest scop s-au preparat două glazuri:

- G.1. o glazură crudă pentru temperatura de $1150\text{-}1180^\circ\text{C}$
- G.2. o glazură fritată pentru temperatura de $1020\text{-}1050^\circ\text{C}$

Pentru glazura G.1. s-a folosit următoarea rețetă:

Feldspat Muntele Rece	- 40,0 p.m.
Nisip	- 23,0 p.m.
ZnO	- 4,5 p.m.
Calcar	- 8,0 p.m.
Dolomită	- 3,0 p.m.
BaCO_3	- 4,8 p.m.
Caolin Harghita	- 4,0 p.m.
Bi_2O_3	- 3,0 p.m.
CAS_2	- 9,7 p.m.
Apă	- 56 ml

Rezultatele obținute au fost nesatisfăcătoare din punct de vedere al gradului de opacizare. În cazul adăugării unor pigmenți adecvați, chiar și cu această rețetă se pot obține glazuri colorate de calitate corespunzătoare fără conținut de $ZrSiO_4$. Astfel de glazuri pot fi utilizate pentru porțelanul sanitar. Întrucât temperatura de ardere a acestor glazuri este relativ ridicată favorizând o asimilare avansată a anortitului în topitură (formând fază sticloasă) se pot explica rezultatele necorespunzătoare privind efectul opacizant al anortitului. Desigur că această comportare trebuie asociată cu indicele de refracție al anortitului destul de mic. Ca urmare s-a trecut la elaborarea unei glazuri pentru temperatură de ardere mai joasă. În acest scop s-a elaborat o frită cu următoarea compoziție oxidică:

59,02 % SiO_2
13,56 % B_2O_3
2,72 % CaO
6,55 % Al_2O_3
5,66 % BaO
1,97 % Na_2O
3,24 % K_2O
4,85 % ZnO
2,43 % Bi_2O_3

Temperatura de elaborare a fritei este $1300^\circ C$ cu palier de 1 oră la această temperatură.

Utilizând această frită s-au realizat glazurile G.2., iar pentru comparație s-a preparat o glazură de referință G.2.R. utilizând o frită industrială cu conținut de $ZrSiO_4$.

G.2.R.	Frită N4	- 90 g
	Caolin	- 8 g
	$ZrSiO_4$	- 2 g
	Apă	- 46 ml
G.2.0.	Frită	- 90 g
	Caolin	- 8 g
	Apă	- 46 ml

G.2.1.a.	Frită	- 90 g
	Caolin	- 8 g
	Anortit (1)	- 6 g
	Apă	- 48 ml
G.2.1.b.	Frită	- 90 g
	Caolin	- 8 g
	Anortit (1)	- 12 g
	Apă	- 50 ml
G.2.2.	Frită	- 90 g
	Caolin	- 8 g
	Feldspat (VI.1)	- 10 g
	Apă	- 49 ml
G.2.3.	Frită	- 90 g
	Caolin	- 8 g
	Feldspat (VI.2)	- 10 g
	Pigment (Zn-Co-Al)	- 4 g
	Apă	- 51 ml
G.2.4.	Frită	- 90 g
	Caolin	- 8 g
	Feldspat (VI.3)	- 10 g
	Pigment (Zn-Co-Al-Cr)	- 4 g
	Apă	- 51 ml

Glazurile s-au obținut prin măcinarea umedă a componentelor în moara cu bile (Pulverizette) timp de jumătate de oră. Aceste glazuri au fost aplicate pe ciob de faianță precum și pe un ciob de culoare roșie (țiglă). Rezultatele obținute (probele) evidențiază un efect opacizant clar al anortitului în aceste glazuri. Se poate afirma că între glazurile G.2.1.b. și G.2.2. nu există o diferență vizibilă privind gradul de opacizare. Deci feldspatul plagioclaz obținut în condiții mai avantajoase economic decât anortitul prezintă comportare similară.

Este clar însă că gradul de opacizare al glazurilor obținute prin utilizarea anortitului respectiv al feldspatilor plagioclazi este insuficient pentru obținerea unor glazuri albe. În schimb aceste glazuri opacizate cu anortit (semiopacizate) sunt foarte potrivite pentru obținerea unor culori variate prin utilizarea pigmentilor adecvați (vezi G.2.3. și G.2. 4.).

Mai mult însă efectul favorabil al anortitului nu se limitează la rolul opacizant el are și un rol pozitiv asupra coeficientului de dilatare al glazurii. Acest rol s-a văzut clar în timpul experimentărilor prin faptul că, în cazul glazurii G.2.0. (fără anortit), în special în straturi mai groase s-a constatat fisurarea glazurii. Acest defect nu a fost sesizat în nici una din glazurile opacizate cu anortit respectiv soluții solide de plagioclaz.

IV.2.5. Concluzii

Sucesiunea formării fazelor în sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ diferă esențial în funcție de metoda utilizată:

➤ pornind de la precursori hidrosilicatici formarea CAS_2 este precedată doar de CS, iar formarea C_2AS este precedată de CS și C_{12}A_7 ;

➤ utilizând metoda clasică bazată pe calcinarea unor amestecuri oxidice formarea C_2AS este precedată de C_{12}A_7 și C_2S , iar formarea CAS_2 este precedată de C_{12}A_7 și C_2AS .

➤ Anortitul sintetic se poate obține pe baza unor reacții de precipitare între silicatul de sodiu și o sare solubilă de calciu, în prezența $\text{Al}(\text{OH})_3$ aflat în suspensie. Prin calcinare la 1150°C a precipitatului obținut rezultă anortitul ca fază unică; această temperatură este cu aproximativ $100\text{-}150^\circ\text{C}$ mai joasă decât în cazul utilizării unor amestecuri clasice de materii prime.

➤ Metoda descrisă, bazată pe reacții de precipitare, permite obținerea feldspaților plagioclazi în condiții mult mai avantajoase economic evitându-se filtrarea și spălarea precipitatului folosită în cazul metodei precursorilor hidrosilicatici.

➤ Anortitul, respectiv feldspații plagioclazi obținuți pot fi utilizați ca opacizanți în glazuri pentru $1020\text{-}1050^\circ\text{C}$; atunci când se urmărește obținerea glazurilor colorate se obțin rezultate foarte bune. Nu se pot obține însă pe această cale glazuri cu un grad de alb ridicat.

IV.2.6. Obținerea unor glazuri ceramice utilizând materii prime neconvenționale cu conținut de anortit

IV.2.6.1. Materii prime

Pornind de la rolul pozitiv al anortitului în compoziția glazurilor testate și cunoscând compoziția oxidică a unor cenuși provenite din industria hârtiei s-a urmărit utilizarea acestor cenuși ca sursă de anortit în compoziția unor glazuri ceramice.

În fabricile de hârtie rezultă zilnic zeci de tone de deșeu, sub forma unui șlam provenit din procesul de prelucrare a deșeurilor de hârtie [8].

În urma prelucrării a 100 tone deșuri de hârtie reciclabile rezultă circa 30 tone deșeu (șlam uscat), constituit în principal din filer și fibre celulozice; filerul reprezintă umplutura din compoziția hârtiei. În principal filerul este format din: componentă caolinitică, calcit, talc, TiO_2 , etc., în proporții variabile în funcție de tipul (destinația) hârtiei. Ca urmare și compoziția șlamului rezultat la prelucrarea deșeurilor va fi variabilă.

Pentru exemplificare în tabelul IV.5 sunt prezentate compozițiile șlamurilor rezultate la prelucrarea a două tipuri de hârtie [215]. Se observă că raportul de masă între partea organică din șlam (constituită mai ales din fibre celulozice) și partea anorganică (preponderent oxidică) este în jur 1:1.

Tabelul IV.5. Compozițiile (%) șlamurilor uscate, rezultate la prelucrarea a două tipuri de deșuri de hârtie: I - amestec de deșuri de la birouri; II - deșuri din hârtie de ziare și reviste [8].

Componente	Șlam I	Șlam II
Fază organică amorfă (mai ales fibre)	52-53	45-60
Argilă caolinitică ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	17-18	10-15
Calcit (CaCO_3)	18-19	25-30
Fază amorfă (tip Al-Si)	≤ 5	nd
Apă liberă	3-4	nd
Anatas (TiO_2)	1-2	1-2
Rutil (TiO_2)	0,5-1	nd
Talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	0,5-1	nd
α - Cuarț	nd	≤ 1
Muscovit ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	nd	1-2
Dolomită ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	nd	0,5-1

nd – nedecelat

IV.2.6.2. Compoziția mineralogică

Compoziția mineralogică a cenușilor depinde de compoziția filerului utilizat și de condițiile în care s-a realizat incinerarea șlamului.

Evoluția compoziției mineralogice în funcție de temperatura de calcinare a șlamului a făcut obiectul a numeroase lucrări [216, 217]. În tabelul IV.6 este prezentată compoziția oxidică a unei cenuși după calcinare la 600°C și 1140°C, iar în tabelul IV.7 este dată compoziția fazală a aceleiași cenuși pentru diverse temperaturi de calcinare [216].

Tabelul IV.6. Compoziția oxidică a unei cenuși calcinată la 600°C și 1140°C [8].

Oxidul	Calcinare la 600°C	Calcinare la 1140°C
SiO ₂	35.19	39.77
TiO ₂	0.55	0.64
Al ₂ O ₃	22.05	25.05
Fe ₂ O ₃	0.76	0.80
MnO	3.43	3.93
CaO	24.69	27.86
Na ₂ O	1.49	1.31
K ₂ O	0.64	0.23
P ₂ O ₅	0.22	0.23
Pierderi la calcinare	10.64	0.34
Total	99.69	100.19

Tabelul IV.7. Compoziția fazală a cenușii după calcinare la diverse temperaturi [8].

Proba	Faze principale	Faze în proporție mică	Faze în proporție foarte mică
Șlamul inițial	Calcit, caolinit	Talc	
d.c. la 600°C	Metacaolinit Calcit (conținut redus)	Talc	
d.c. la 800°C	Metacaolinit Silice amorfă	Talc Larnit	Calcit
d.c. la 1000°C	Larnit (Ca ₂ SiO ₄)	Cristobalit	Metacaolinit, talc
d.c. la 1100°C	Larnit (Ca ₂ SiO ₄)	Cristobalit	
d.c. la 1140°C	Larnit (Ca ₂ SiO ₄)	Mullit Cristobalit	
d.c. la 1200°C	Larnit (Ca ₂ SiO ₄)	Mullit Cristobalit	
d.o.h. la 150°C, 200°C, 240°C, 260°C	Calcit Caolinit	Talc	

d.c. - după calcinare; d.o.h. - după oxidare hidrotermală

Pentru obținerea unei imagini mai complexe privind factorii care influențează compoziția fazală a cenușilor rezultate la incinerarea șlamurilor, în tabelul IV.8 este prezentată compoziția cenușilor rezultate din șlamurile I și II (tabelul IV.5) incinerate în condiții diferite.

Tabelul IV.8. Compoziția fazală aproximativă a cenușilor rezultate după arderea în condiții diferite [8].

Compoziția fazală	Șlam I ars în cuptor rotativ pilot	Șlam II ars în cuptor cu mufă, de laborator	Șlam II ars în strat fluidizat
Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)	75-80	50-70	75-80
Anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	5-10	10-15	10-15
Perowskit (CaTiO_3)	5-10	1-2	nd
Larnit (Ca_2SiO_4)	nd	10-15	≤ 5
Fază amorfă (tip Al-Si)	nd	10-20	≤ 5
Diopsid/Augit	5.0	1-2	≤ 1
Anhidrit (CaSO_4)	nd	nd	≤ 5

IV.2.6.3. Localizarea cenușilor în diagrama ternară $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Studiile s-au făcut utilizând două cenuși rezultate în urma incinerării șlamului, în strat fluidizat, la temperatura de 700 - 800°C.

Tabelul IV.9. Compoziția chimică a cenușilor A și B utilizate în determinările experimentale [8].

Compoziția chimică [%]	Cenușa A	Cenușa B
SiO_2	37.2	31.6
Al_2O_3	21.2	16.0
Fe_2O_3	1.2	0.82
CaO	28.6	33.5
MgO	3.5	3.9
Mn_2O_3	0.06	0.03
P_2O_5	0.33	0.24
TiO_2	0.55	0.44
BaO	-	0.02
SO_3	0.58	0.22
K_2O	0.67	0.50
Na_2O	0.47	0.30
Cl	0.053	0.06
F	0.12	-
Pierdere la calcinare	5.2	13.37
TOTAL	99.7	100.00
CaO liber	1.6	-
S/(A+F)	1.65	1.88
A/F	18	19.51

Imediat după ieșirea cenușilor din cuptor acestea sunt stropite cu apă, pentru a evita prăfuirea, după care sunt transportate la haldă.

Caracteristicile celor două cenuși sunt prezentate în tabelele IV.9 și IV.10.

Tabelul IV.10. Dimensiunea particulelor din cenușa A și compoziția fazală a cenușii B utilizate în determinările experimentale [8].

Cenușa A		Cenușa B
Dimensiunea particulelor	Trecere [%]	Compoziție fazală (determinată prin DRX)
Sita cu ochiuri: 1 mm	100	Faze predominante:
500 μm	100	- anortit
250 μm	99,9	- gehlenit
125 μm	98	- fază amorfă
90 μm	91	Faze minore:
63 μm	80	- calcit
45 μm	61	- dolomit
Sedimentare 40 μm	56	- cuarț
30 μm	52	
20 μm	42	
15 μm	33	
10 μm	24	
5 μm	13	
2 μm	4	

Pentru localizarea celor două cenuși în diagrama ternară $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (fig.IV.7) [8] au fost luați în considerare numai cei trei oxizi care dețin ponderea în compoziția cenușilor și s-a recalculat proporția celor trei oxizi (%), tabelul IV.11.

Tabelul IV.11. Compoziția oxidică a celor două cenuși recalculată în sistemul $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [8].

Proba	SiO_2 [%]	Al_2O_3 [%]	CaO [%]	Suma
Cenușa A	42,76	24,37	32,87	100,00
Cenușa B	38,96	19,73	41,31	100,00

Se observă că în sistemul ternar $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ aceste cenuși aparțin subsistemului $\text{CAS}_2 - \text{C}_2\text{AS} - \text{CS}$; cenușa A aparține câmpului de cristalizare primară a anortitului (C_2AS), în timp ce cenușa B aparține câmpului de cristalizare primară a gehlenitului (CAS_2). Pozițiile celor două cenuși în diagrama ternară $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ reflectă variații compoziționale destul de importante ale acestor cenuși, în funcție de originea șlamului din care provin.

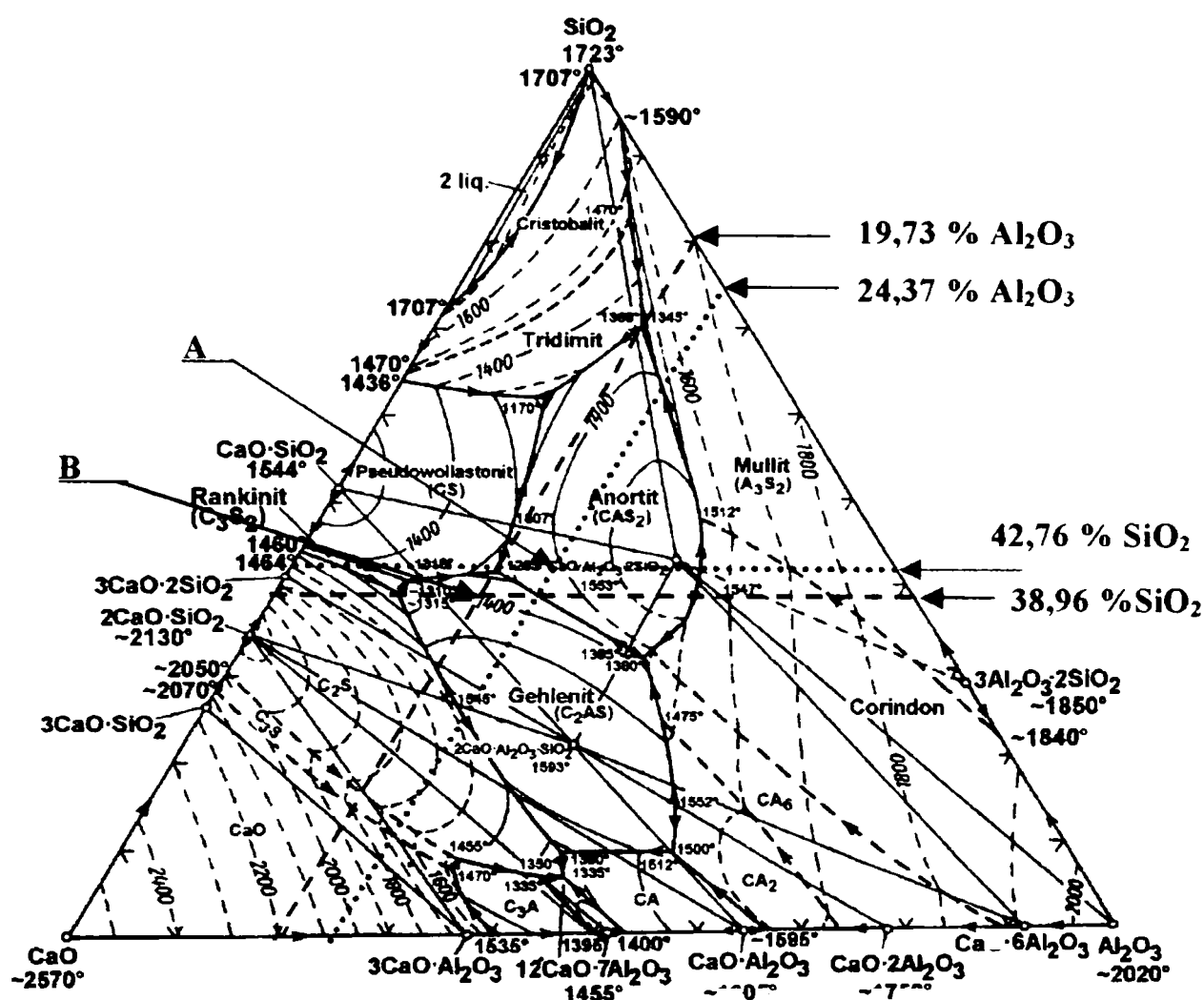


Fig. IV.7. Localizarea celor două cenuși studiate în diagrama sistemului $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [8].

IV.2.6.4. Prepararea glazurilor colorate pentru produse de tip vitrus

Pornind de la poziția cenușilor în diagrama ternară $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ precum și ținând cont de compoziția oxidică globală, cenușile au fost folosite ca materie primă la fabricarea glazurilor colorate pentru produse de tip vitrus [8].

Informațiile existente în literatura de specialitate [218,219] subliniază rolul favorabil al anortitului sintetic asupra proprietăților glazurilor ceramice pentru temperaturi de $1050-1200^\circ\text{C}$: ridică indicele de refracție, îmbunătățește luciul acestora, iar în unele cazuri particulare determină chiar o opacizare parțială.

Pe de altă parte pe lângă CaO , Al_2O_3 și SiO_2 în compoziția cenușilor amintite intră oxizi ca: P_2O_5 , TiO_2 , Na_2O , K_2O care este de așteptat să aibă de asemenea un rol pozitiv asupra proprietăților glazurilor. Conținutul de Fe_2O_3 și MnO din cenușile

studiate nu vor permite obținerea unor glazuri albe. Rămâne însă deschis câmpul de utilizare al cenușilor pentru obținerea glazurilor colorate.

În tabelul IV.12 sunt prezentate rețetele de măcinare pentru câteva dintre glazurile studiate.

Măcinarea glazurilor s-a realizat în moară de laborator: 3 kg material, 1,8 kg apă, 3 kg bile timp de 48 ore. Rezidiul la măcinare a fost de 0,03% pe sita cu latura ochiurilor de 63 μ m.

G.O. reprezintă rețeta de referință, care permite obținerea unor glazuri colorate, cu temperatură de ardere 1200 – 1230°C, destinate unor obiecte de tip vitrus.

Rețeta G.A.1 este lipsită de silicat de zirconiu precum și de pigmenți adăugați la măcinare. Această rețetă a urmărit stabilirea posibilității de obținere a unor glazuri pe bază de cenușă (15%), respectiv aprecierea culorii acesteia.

Tabelul IV.12. Rețetele de măcinare pentru câteva glazuri studiate [8].

Materia primă	Cantitatea [%]					
	Glazura G.0.	Glazura G.A.1.	Glazura G.A.2.	Glazura G.A.3.	Glazura G.A.4.	Glazura G.B.4.
Feldspat sodic (Căpuș)	47	38	38	21	19	19
Feldspat potasic (India)	–	–	–	21	21	21
Nisip S ₁ (Dorohoi)	20	18	18	18	18	18
Marmură	11	11	11	8	8	8
Dolomită	6	6	6	3	–	–
Caolin Standard	4	4	4	6	6	6
Carbonat de bariu	4	4	4	4,7	4,7	4,7
Oxid de zinc	4	4	4	3,3	3,3	3,3
Silicat de zirconiu	4	–	–	–	–	–
Cenușă A	–	15	15	15	20	–
Cenușă B	–	–	–	–	–	20
Pigment	4÷6	–	5÷6	5÷6	5÷6	5÷6

Trebuie menționat faptul că rețeta G.A.1 s-a realizat în două variante:

- utilizând cenușă uscată;
- utilizând cenușa calcinată în prealabil la 1180°C.

S-a constatat că la utilizarea cenușii uscate (necalcinate) apar o serie de probleme privind proprietățile reologice ale barbotinelor. Întrucât aceste probleme (tendință de stratificare, spumare și sedimentare accelerată) nu au putut fi rezolvate într-un mod convenabil s-a renunțat la această variantă deși calitatea glazurilor a fost promițătoare.

În continuare s-a lucrat numai cu cenușa calcinată în prealabil la 1180°C.

Glazura obținută cu rețeta G.A.1 este bine topită la 1180°C și cu ușoară tendință de scurgere la 1220°C, prezintă luciu pronunțat și este practic transparentă cu o ușoară tentă alb-crem. Culoarea acestei glazuri este normală ținând cont de oxizii de fier și mangan din compoziția cenușii, care se adaugă la oxidul de fier introdus de celelalte materii prime. Această rețetă a stat la baza obținerii în continuare a unor glazuri colorate, prin adaosul unor pigmenti adecvați în rețeta G.A.2:

- 5% pigment negru (P.C. 318);
- 5% pigment albastru ($2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$);
- 6% pigment maro ($\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$)

În rețeta G.A.3 s-a urmărit lărgirea intervalului de ardere a glazurii (respectiv reducerea tendinței de scurgere odată cu creșterea temperaturii); în acest scop s-a mărit conținutul de K_2O în detrimentul Na_2O prin înlocuirea parțială a feldspatului sodic cu unul potasic (India); de asemenea s-a redus conținutul de marmură și dolomită din rețetă.

Utilizând rețeta G.A.3 s-au realizat glazuri colorate folosind aceeași pigmenti ca și în cazul rețetei precedente.

Rețeta G.A.4 conține 20% cenușă A, reducându-se conținutul de feldspat sodic și eliminându-se dolomita. Glazurile colorate s-au obținut folosind aceeași pigmenti și în aceleași proporții ca și în cazurile precedente.

Rețeta G.B.4 diferă de G.A.4 doar prin cenușa utilizată (prezentând compoziția dată în tabelul IV.9).

IV.2.6.5 Rezultate obținute în elaborarea glazurilor

Pornind de la rețeta de referință G.0 se pot obține glazuri cu conținut de 15–20% cenușă provenită de la arderea șlamului din industria hârtiei. Pe această cale se înlocuiește parțial feldspatul și nisipul din rețeta de referință.

Un inconvenient principal îl reprezintă însă necesitatea calcinării prealabile a cenușii în vederea legării componentilor solubili ai acesteia.

Glazura G.A.1 se remarcă prin luciu deosebit și o temperatură de ardere cu aproximativ 20°C mai joasă decât glazura de referință.

Conținutul de cenușă din rețetele studiate este limitat de aportul de CaO; un conținut prea ridicat de CaO în glazură determină scăderea vâscozității topiturii și apariția pericolului de scurgere. Se înțelege că în cazul unor cenuși mai sărace în CaO se poate utiliza chiar o proporție mai ridicată de cenușă în rețeta pentru glazură.

Glazurile cu conținut de cenușă nu intră în discuție pentru glazurile albe din cauza indicelui de refracție destul de mic al anortitului [220], dar sunt foarte potrivite pentru glazurile negre, maro sau albastre, obținute prin utilizarea unor pigmenți adecvați.

Calitatea glazurilor colorate obținute poate fi apreciată ca foarte bună.

Prin înlocuirea parțială a feldspatului sodic din rețetă cu feldspat potasic și eliminarea dolomitei se pot obține glazuri cu conținut de 20% cenușă. Comportarea acestora în timpul arderii într-un cuptor cameră industrial a fost foarte bună, dovedind o sensibilitate mai mică decât glazura de referință față de gradientul de temperatură din cuptor.

Glazura G.B.4 (în care s-a utilizat 20% cenușă B) se comportă practic identic cu G.A.4 (în care s-a utilizat 20% cenușă A).

IV.2.6.6. Concluzii

➤ Cenușile rezultate la arderea șlamului provenit din industria hârtiei pot fi utilizate în proporție de 15–20% în rețetele de fabricație a unor glazuri destinate produselor de tip vitrus.

➤ Pentru utilizarea în condiții optime în rețetele pentru glazuri, cenușile trebuie calcinate în prealabil la temperaturi de $1100 \div 1180^{\circ}\text{C}$.

➤ Rețetele studiate, cu un conținut de 15–20% cenușă și 5–6% pigmenți adecvați permit obținerea unor glazuri colorate (cu temperatură de ardere $1180\text{--}1220^{\circ}\text{C}$) de calitate foarte bună. Obținerea acestor glazuri nu necesită utilizarea ZrSiO_4 .

V. Contribuții privind obținerea unor compuși oxidici prin metoda precursorilor organici

V.1. Obținerea unor compuși oxidici din sistemul binar CaO-Al₂O₃ prin metoda precursorilor organici

În ultimul timp tot mai multe lucrări abordează metodele neconvenționale în sinteza aluminaților de calciu, dintre care: metoda sol-gel [169,171,221], metoda coprecipitării hidroxizilor de Ca²⁺ și Al³⁺ (cu soluție de amoniac) [222, 223] sau metode bazate pe calcinarea unor combinații complexe organice ale calciului și aluminiului [224].

Sistemul CaO-Al₂O₃ este bine studiat datorită interesului deosebit pe care aluminații de calciu îl prezintă pentru chimia cimentului. Proprietăți hidraulice prezintă în special C₃A, C₁₂A₇ și CA (s-a notat: C=CaO; A=Al₂O₃). Modificațiile halogenate ale C₁₂A₇ (11CaO·7Al₂O₃·CaX₂ în care X=F,Cl) prezintă proprietăți hidraulice sensibil mai bune decât C₁₂A₇ [225-228]. Proprietățile hidraulice ale aluminaților de calciu depind însă și de condițiile de sinteză, respectiv de metoda utilizată.

În plus în cazul sintezei halogenoaluminaților de calciu (C₁₁A₇·CaX₂) reducerea temperaturii de sinteză este foarte importantă pentru diminuarea volatilizării halogenurilor; în metoda clasică pierderea de halogeni prin volatilizare poate depăși 20% din cantitatea introdusă [229].

Ținând cont de rezultatele obținute în sinteza unor compuși oxidici [186,189,195,197] în sistemele MeO-Al₂O₃ (Me²⁺ =Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺) prin utilizarea unor combinații complexe heteropolinucleare conținând dianionul glioxilat ca ligand, s-a urmărit în continuare aplicarea acestei metode pentru sinteza compușilor din sistemul binar CaO-Al₂O₃.

V.1.1. Sinteza unor aluminați de calciu prin calcinarea glioxilaților de calciu și aluminiu

Una dintre metodele neconvenționale pentru sinteza aluminaților de calciu este cea bazată pe utilizarea glioxilaților de calciu și aluminiu (precursori organici).

Metoda precursorilor organici se bazează pe sinteza prealabilă a unor combinații complexe heteropolinucleare, conținând dianionul glioxilat ca ligand. Metoda constă în oxidarea la cald, în soluție apoasă a 1,2-etandiolului la dianionul glioxilat de către azotații

metalici, respectiv ionul azotat, simultan cu izolarea combinațiilor complexe ale glioxilaților corespunzători [158,186,189,195,197,230].

Rezultatele obținute de noi [190-194] au arătat că aluminații de calciu sintetizați pornind de la combinații complexe de tipul glioxilaților de calciu și aluminiu prezintă particularități importante din punct de vedere al proprietăților hidraulice, în raport cu aluminații de calciu obținuți prin metoda clasică. În esență aceste particularități se regăsesc într-o viteză sporită de interacțiune cu apa, în strânsă corelație cu temperatura relativ joasă de formare.

V.1.1.1. Materii prime

Materiile prime utilizate pentru sintetizarea compușilor oxidici sunt:

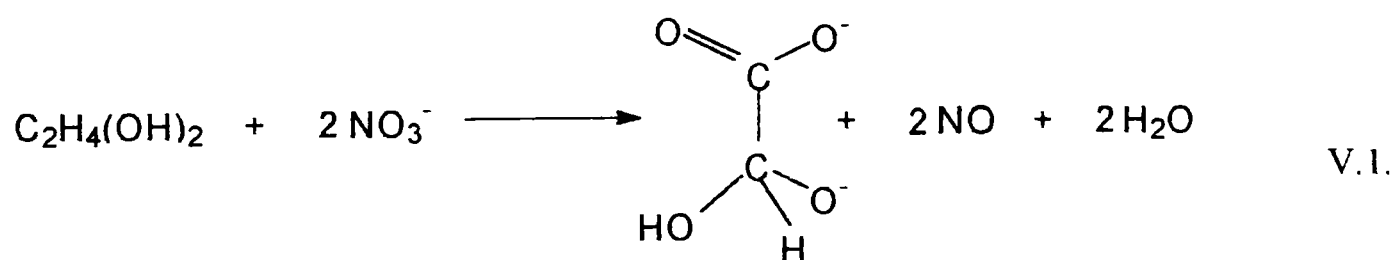
- 1,2 – etandiol;
- azotat de calciu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a.;
- azotat de aluminiu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ p.a..

Reactivii utilizați sunt de puritate avansată și provin de la Reactivul București.

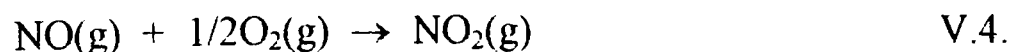
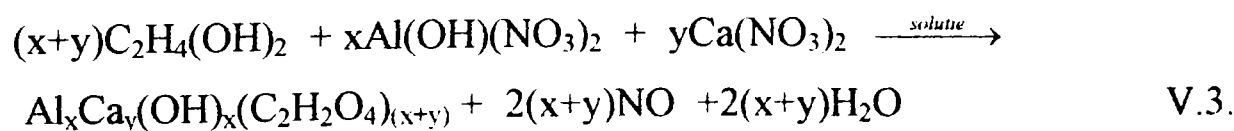
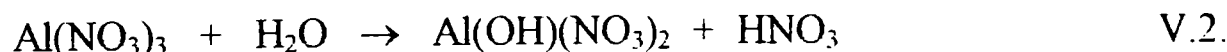
V.1.1.2. Prepararea probelor

Pornind de la etilenglicol și azotați de calciu și aluminiu (Reactivul București) s-au obținut combinațiile complexe heteropolinucleare, cu raport molar $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ variabil.

Reacția redox se poate prezenta astfel [190-194]:



Reacțiile ce au loc pot fi reprezentate astfel [190-194]:



Soluția apoasă care conține $\text{Al}(\text{NO})_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și 1,2- etandiolul se încălzește la $90\div 100^\circ\text{C}$, în sistem deschis. Pe parcursul reacției se degajă HNO_3 și NO_2 (produs de culoare maro-roșcat) cu separarea unui produs solid – combinația complexă (precursorul organic). După încetarea degajării dioxidului de azot combinația complexă rezultată a fost purificată prin agitare cu un amestec de acetonă și apă, apoi a fost filtrată și uscată în etuvă.

Calcinarea s-a realizat în cuptoare electrice, cu palier de 1 oră la temperatura maximă. Calcinarea probelor s-a făcut la temperaturi relativ joase (900°C și 1000°C) ținând cont de reactivitatea ridicată a amestecului reactant.

V.1.2. Caracterizarea probelor

După răcire probele au fost măcinate până la suprafețe specifice cuprinse între $3700 \div 4300 \text{ cm}^2/\text{g}$. Analiza fazală a probelor calcinate s-a realizat prin difracție RX, utilizând un difractometru DRON 3, radiația $\text{Cu}_{K\alpha}$. Compoziția probelor studiate este prezentată în tabelul V.1 [192].

Tabelul V.1. Compoziția probelor studiate [192].

Proba nr.	Raport molar			Temperatura de calcinare [$^\circ\text{C}$]	Compoziția fazală a probelor calcinate	% CaO liber	Suprafața specifică [cm^2/g]
	CaO	Al_2O_3	CaX_2				
1	3	1	-	1000	C_3A	10,2	-
				1200	C_3A	7,9	-
2	12	7	-	900	C_{12}A_7	1,2	-
				1000	C_{12}A_7	0,4	-
3	11	7	1(X=F)	900	$\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$	0,3	4210
				1000	$\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$	lipsă	4096
4	11	7	1(X=Cl)	900	$\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaCl}_2$	0,4	4185
				1000	$\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaCl}_2$	lipsă	3982
5	1	1	-	900	CA	0,5	3960
				1000	CA	lipsă	3726
6	1	2	-	1000	CA_2	0,1	3820
7	1	6	-	1000	CA_6	-	-
8	1	8	-	1000	s.s. CA_6	-	-
9	1	10	-	1000	s.s. CA_6	-	-

Determinarea CaO liber s-a făcut prin tratare cu etilenglicol, filtrare, spălare cu alcool izopropilic și titrare cu HCl 0,1M în prezență de Tymol Blue și α -Naphtholphthalein (conform SR 226-5/1995). Această determinare s-a făcut pentru probele 1, 2, 3, 4, 5 și 6

care prezintă interes din punct de vedere al proprietăților hidraulice. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul V.1.

V.1.2.1. Formarea mineralelor

Spectrele de difracție RX arată că practic în toate probele calcinate la 1000°C este prezentă o singură fază – conform stoechiometriei proiectate. În figura V.1 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probei 1, destinată obținerii C₃A, după calcinare la 1000 și 1200 °C [190].

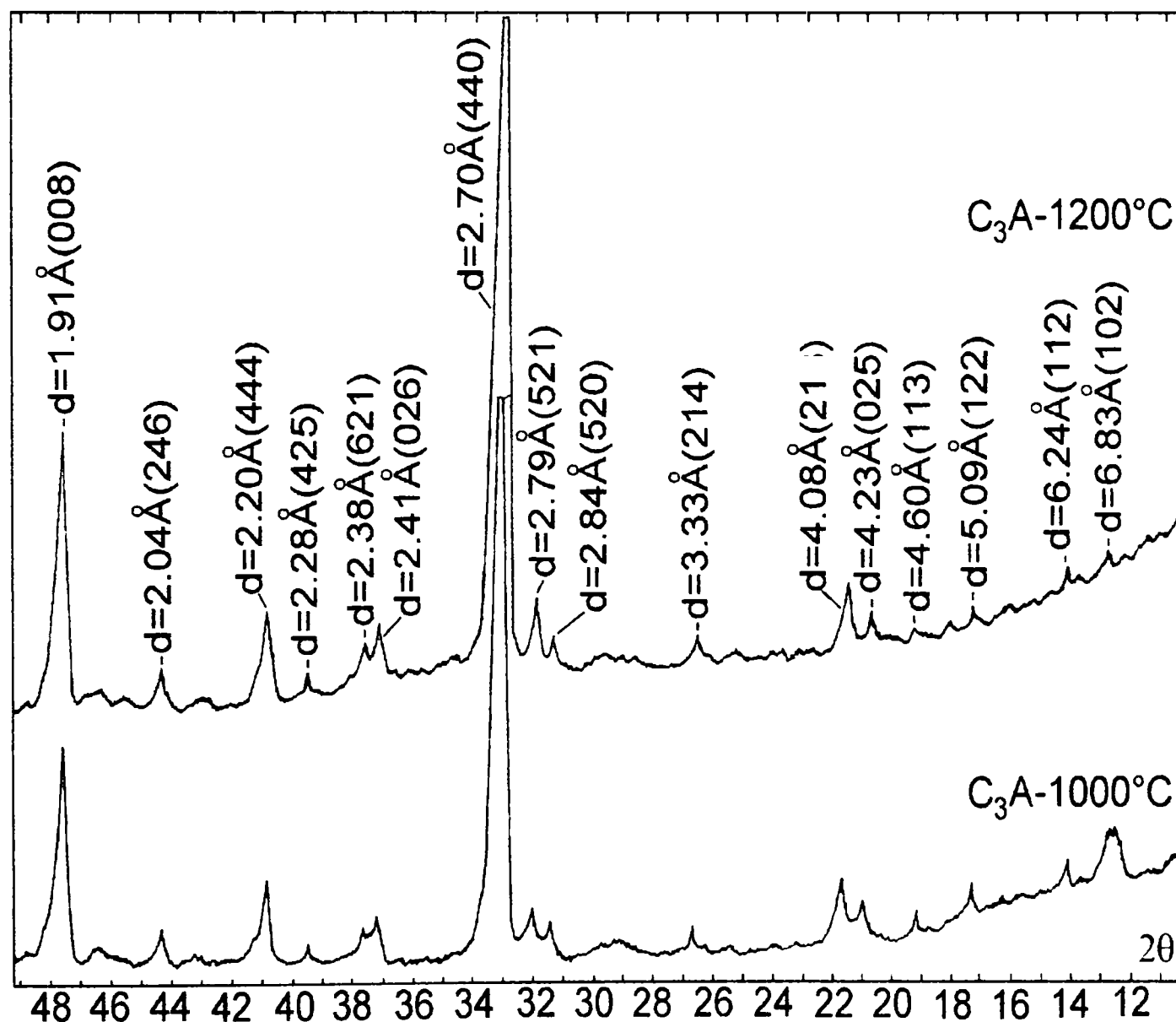


Fig. V.1. Spectrele de difracție RX ale probei C₃A calcinate la 1000 și 1200°C [190].

Se observă că deja în proba calcinată la 1000 °C sunt prezente doar maximele caracteristice pentru C_3A ; lipsesc maximele caracteristice pentru $C_{12}A_7$ și CaO liber – semnalate în literatură în cazul sintezei C_3A prin metoda sol-gel [169]. Proba 1 calcinată la 1000 °C și respectiv 1200 °C prezintă spectre de difracție RX practic identice; singura fază evidențiată în spectre este C_3A . Aceste rezultate dovedesc că metoda de sinteză utilizată permite obținerea C_3A la temperaturi relativ joase (1000 °C).

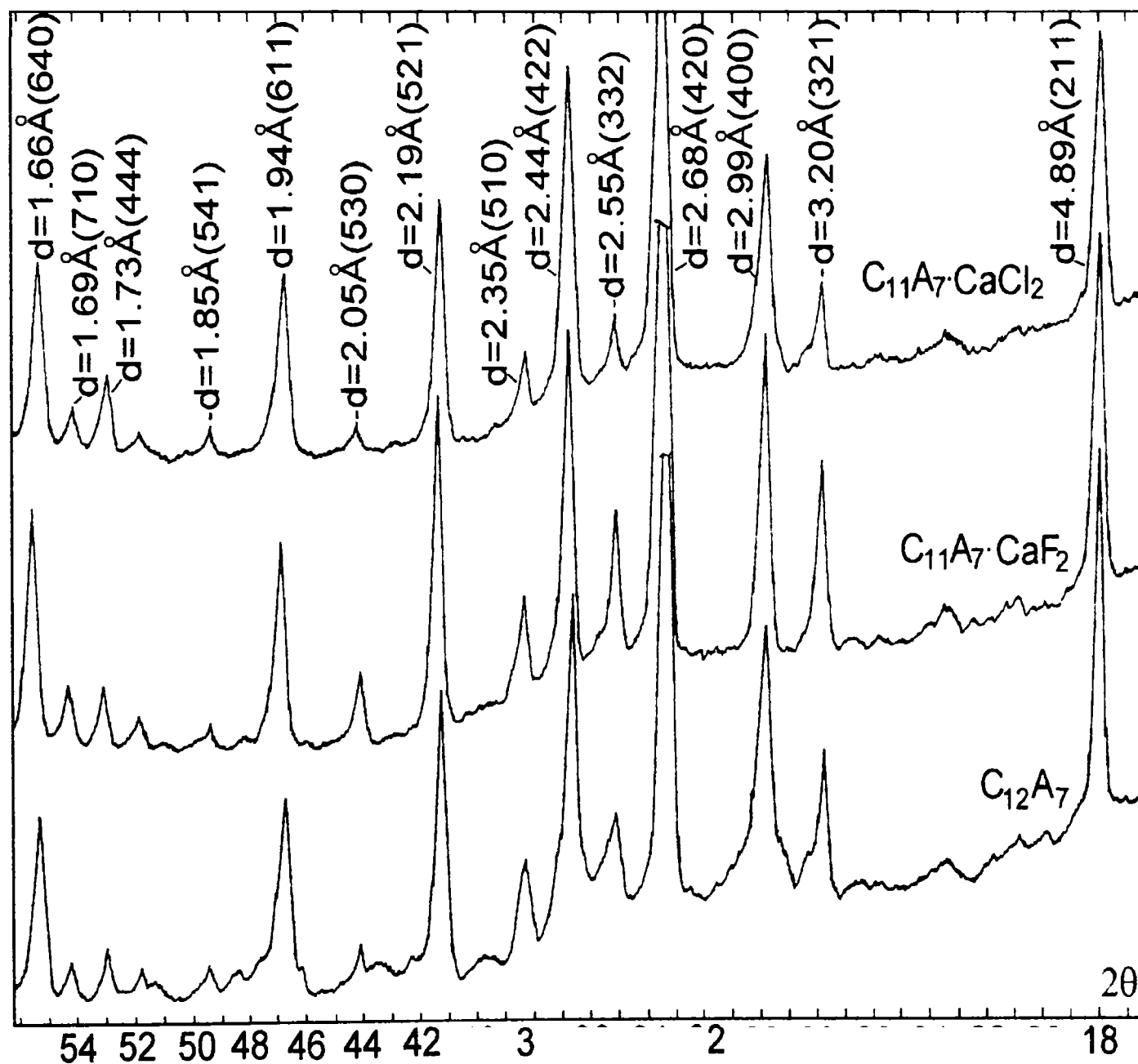


Fig. V.2. Spectrele de difracție RX ale probelor 2, 3 și 4 calcinate la 900°C [190].

În figura V.2 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor 2,3 și 4, destinate obținerii $C_{12}A_7$ respectiv a modificărilor lui halogenate. Se observă că după calcinare la 900°C singura fază semnalată în probe este cea proiectată, adică $C_{12}A_7$ respectiv $C_{11}A_7\cdot\text{CaF}_2$ sau $C_{12}A_7\cdot\text{CaCl}_2$ [190].

În figura V.3 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor 5 și 6 destinate obținerii CA respectiv CA_2 . Se constată că singura fază prezentă în probe este cea proiectată [190].

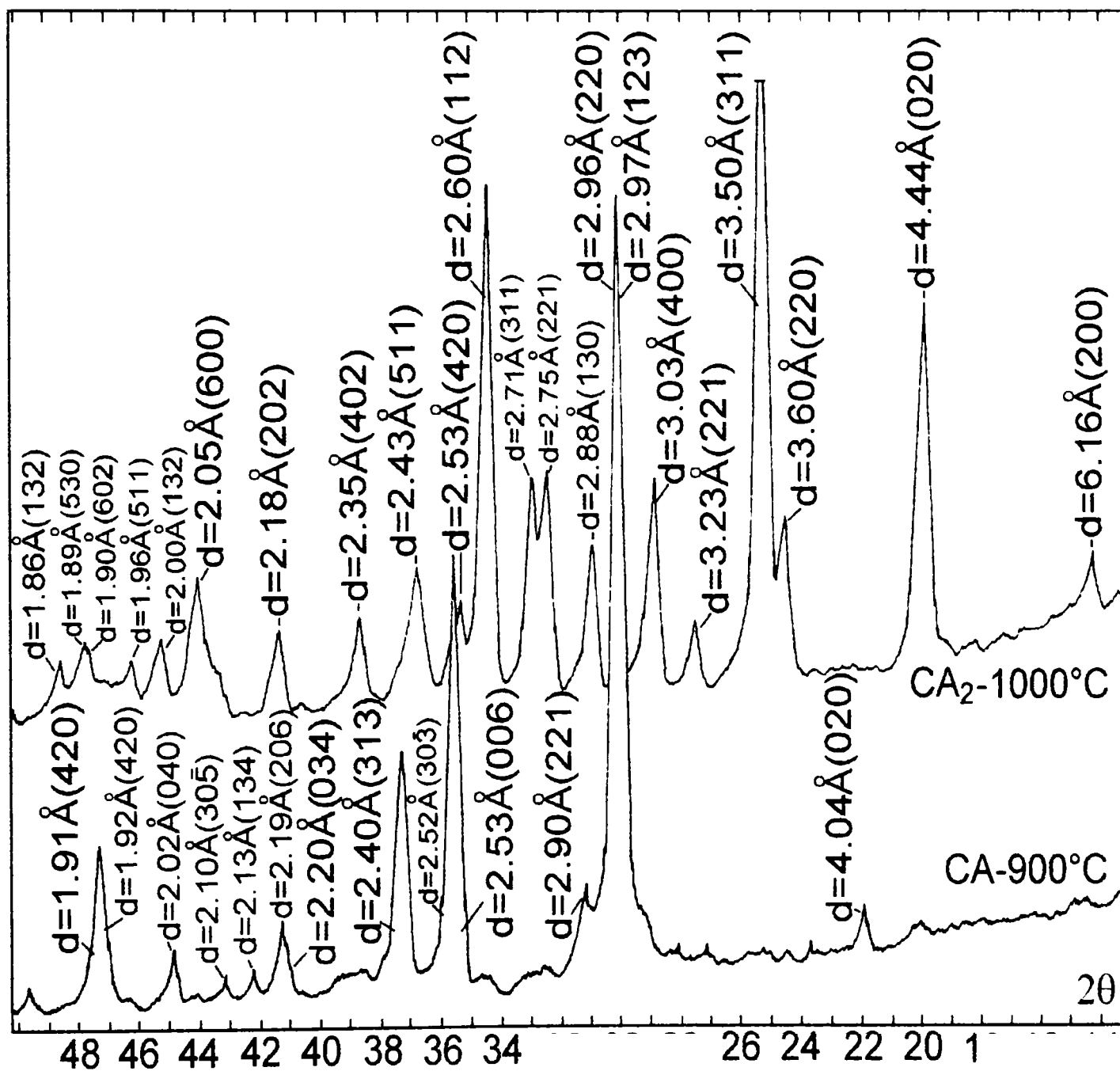


Fig. V.3. Spectrele de difracție RX ale probelor 5 și 6 după calcinare la 900°C respectiv 1000°C [190].

În privința interacțiunii cu apa a C_3A , $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ și CA se constată că primul (C_3A) se hidratează extrem de rapid, reacția fiind puternic exotermă – similară cu hidratarea varului (CaO). Ceilalți compuși prezintă o comportare normală, ținând cont de condițiile de sinteză.

Pentru a putea explica mai bine aceste diferențe în comportarea față de apă s-a determinat și conținutul de CaO liber din probele calcinate. Rezultatele prezentate în tabelul V.1 arată o situație normală în probele 2, 3, 4, 5 și 6 - în concordanță cu spectrele de difracție RX; conținutul de CaO este foarte mic la $900^\circ C$, iar la $1000^\circ C$ acesta practic lipsește.

În proba 1 (C_3A) calcinată la $1000^\circ C$ conținutul de CaO , determinat conform metodei standardizate este anormal de ridicat în condițiile în care acesta nu este evidențiat în spectrul de difracție RX. Considerăm că acest rezultat se explică în principal printr-o comportare specială a C_3A sintetizat în condițiile descrise; această comportare este rezultatul unei reactivități foarte ridicate, încât pune în libertate CaO chiar în reacția cu etilenglicolul. Această reactivitate ridicată face ca reacția cu apa să se producă violent și probele nu dezvoltă rezistențe mecanice măsurabile.

V.1.2.2. Studiul proprietăților hidraulice

Pentru compușii CA , $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ și CA_2 obținuți la $900^\circ C$ și $1000^\circ C$ s-au determinat și proprietățile hidraulice. Apa de consistență normală și timpul de priză sunt prezentate în tabelul V.2 [190].

Tabelul V.2. Compoziția probelor studiate [190].

Compoziția fazală a probelor calcinate	Temperatura de calcinare [$^\circ C$]	Raport Apă / Aluminat	Timp de priză [min]		Rezistențe mecanice [dN/cm^2]			
			τ_i	τ_f	1 zi	3 zile	7 zile	28 zile
CA	900	0,75	85	200	221	217	264	282
CA	1000	0,57	115	230	271	272	383	441
$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$	900	0,87	3	25	52	56	86	112
$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$	1000	0,61	5	25	74	95	117	204
$C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$	900	0,94	3	20	51	54	59	147
$C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$	1000	0,66	3	20	165	197	227	285
CA_2	1000	0,75	65	180	75	84	86	94
Ciment portland I	-	-	125	490	21	122	320	380

Rezistențele mecanice ale probelor 3, 4, 5 și 6 s-au determinat pe microepruvete (14×14×14mm) confecționate din mortar cu raport aluminat/nisip = 1/3. Pentru comparație s-au realizat microepruvete, în aceleași condiții, utilizând ciment portland I.

Proprietățile hidraulice ale probelor 1, 2, 3 și 6 sunt prezentate în tabelul V.2 [190]. Se observă că viteza de interacțiune cu apa a $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ ($X = F, Cl$) este încă foarte rapidă. Ea poate fi reglată însă în limite destul de largi prin utilizarea unor adaosuri întârziatoare cum sunt acid boric, acid adipic, acid fumaric [229].

Rezistențele mecanice ale probelor studiate sunt prezentate în figura V.4 [192].

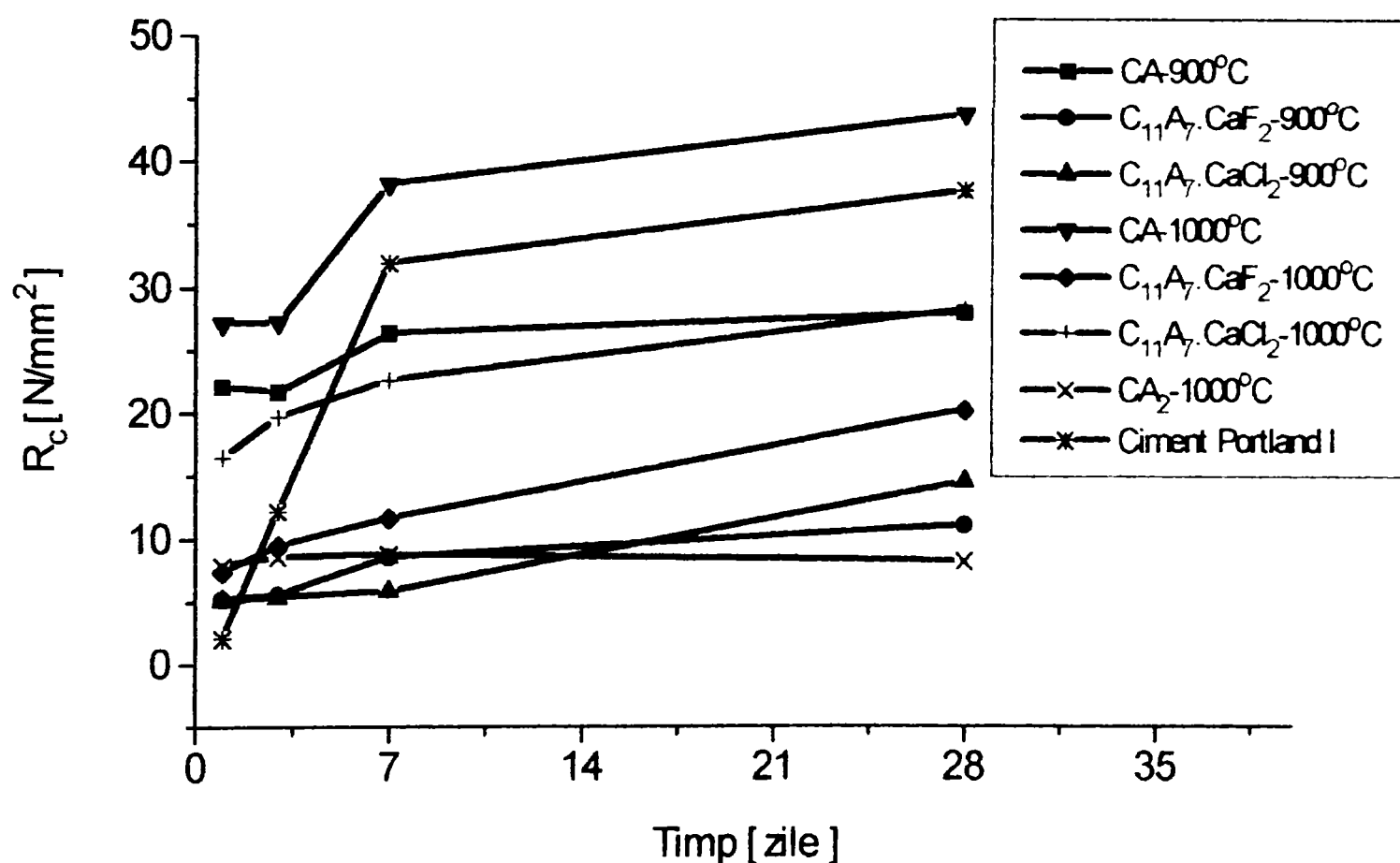


Fig.V.4. Rezistențele mecanice ale probelor studiate [192].

Se remarcă faptul că $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ și CA sintetizați chiar la 900°C și mai ales la 1000°C dezvoltă rezistențe mecanice importante, similare cu rezistențele aceluiași compuși obținuți prin metoda clasică la temperaturi în jur de 1200°C. Aceasta dovedește că metoda utilizată permite formarea aluminatilor de calciu, cu proprietăți hidraulice importante, la temperaturi cu circa 200-300°C mai joase decât metoda clasică. Această reducere a temperaturii de sinteză este foarte importantă în special în cazul $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ pentru că asigură diminuarea semnificativă a pierderii de halogeni prin volatilizare.

Reactivitatea alumiinaților de calciu obținuți prin metoda descrisă este foarte ridicată. În cazul C_3A sintetizat la $1000^\circ C$ interacțiunea cu apa este chiar violentă. Această comportare se păstrează și pentru C_3A obținut la $1200^\circ C$.

În ce privește rezistențele mecanice dezvoltate de CA_2 obținut la $1000^\circ C$ se poate aprecia că ele sunt semnificative, comparabile cu ale halogenoalumiinaților obținuți la $900^\circ C$. Această constatare a condus la un interes sporit privind procesul de interacțiune cu apa a CA_2 obținut în condițiile descrise.

V.1.2.2.1. Spectrele de difracție ale probelor hidratate

În figura V.5 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale CA_2 inițial precum și după hidratarea acestuia timp de o zi, respectiv 12 zile [192].

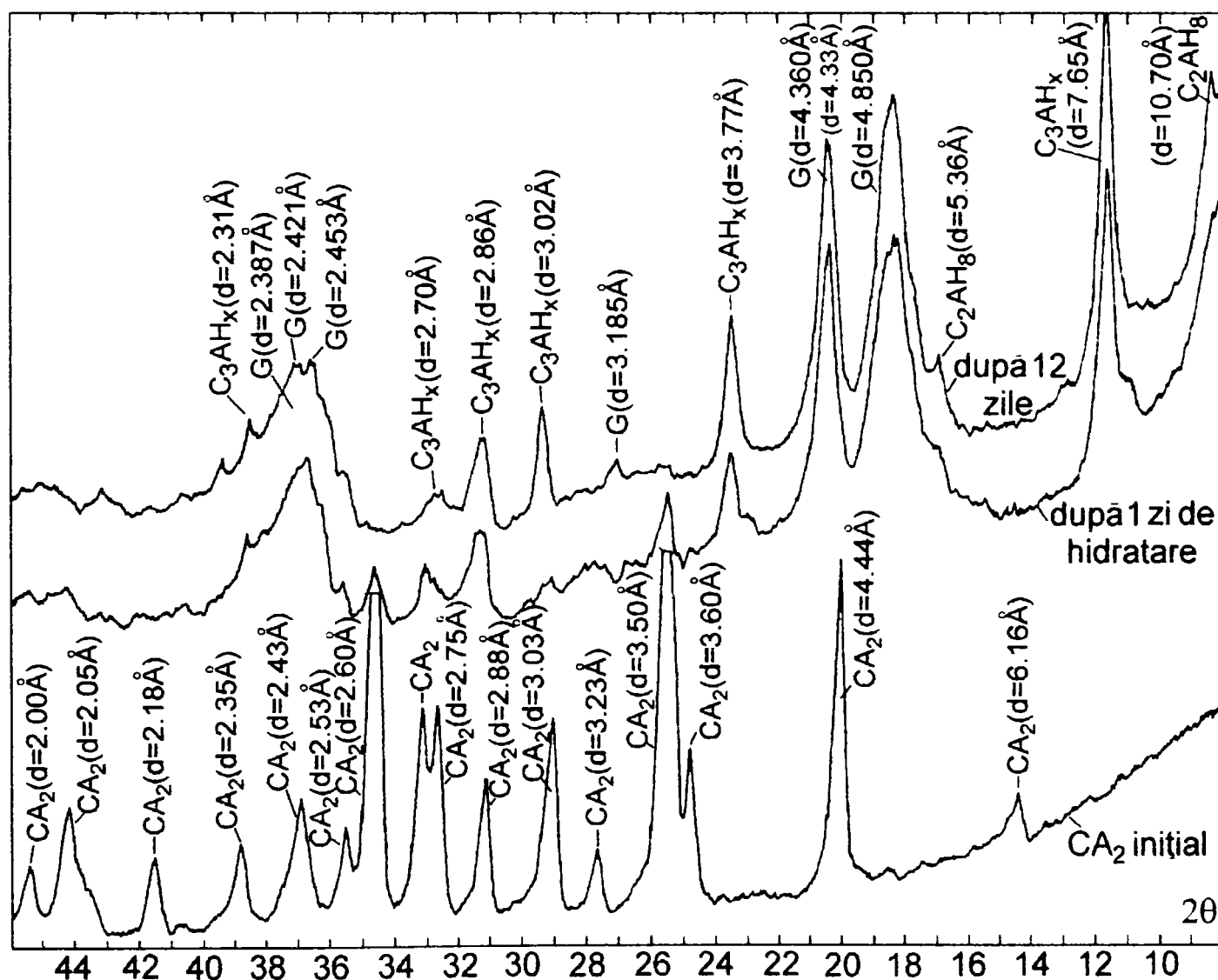


Fig. V.5. Spectrele de difracție RX ale CA_2 inițial și ale probelor hidratate timp de 1 zi, respectiv 12 zile [192].

Se observă că deja după o zi de la hidratare în probă mai este prezent foarte puțin CA_2 netransformat; doar maximele de difracție cele mai intense ($d = 3,50 \text{ \AA}$ și $d = 2,60 \text{ \AA}$) sunt semnalate clar în spectru. După 12 zile de hidratare maximele de difracție specifice pentru CA_2 lipsesc complet din spectrul de difracție.

În privința produșilor de hidratare, deja după o zi de hidratare se remarcă în mod clar gipsit (G) și un hidroaluminat de calciu notat cu C_3AH_x . Poziția maximelor de difracție atribuite acestui hidroaluminat corespunde compusului pentru care în fișa JCPDS (2-83) [231] este atribuită formula $Ca_3Al_2O_6 \cdot (8 \div 12)H_2O$. Hidroaluminatul de calciu C_2AH_8 conform fișei JCPDS (11-205) [232] este semnalat în proporție foarte mică prin maximele de difracție cu $d = 10,70 \text{ \AA}$ și $d = 5,36 \text{ \AA}$, în proba hidratată timp de 12 zile.

Probele 7, 8 și 9 au urmărit posibilitatea formării aluminaților de calciu bogați în Al_2O_3 prin aplicarea metodei descrise și calcinare la $1000^\circ C$. Spectrele de difracție RX ale probelor 7, 8 și 9 (figura V.6) [192], reflectă o cristalinitate relativ slabă; ele sunt practic identice și reflectă structura specifică soluțiilor solide între CA_6 și Al_2O_3 . Fișele JCPDS 25-121 [233] și 33-253 [234] indică pentru aceste soluții solide ($\beta-Al_2O_3$) grupuri de linii de difracție între $2\theta = 34 \div 39$; $44 \div 48$ și $66 \div 69$.

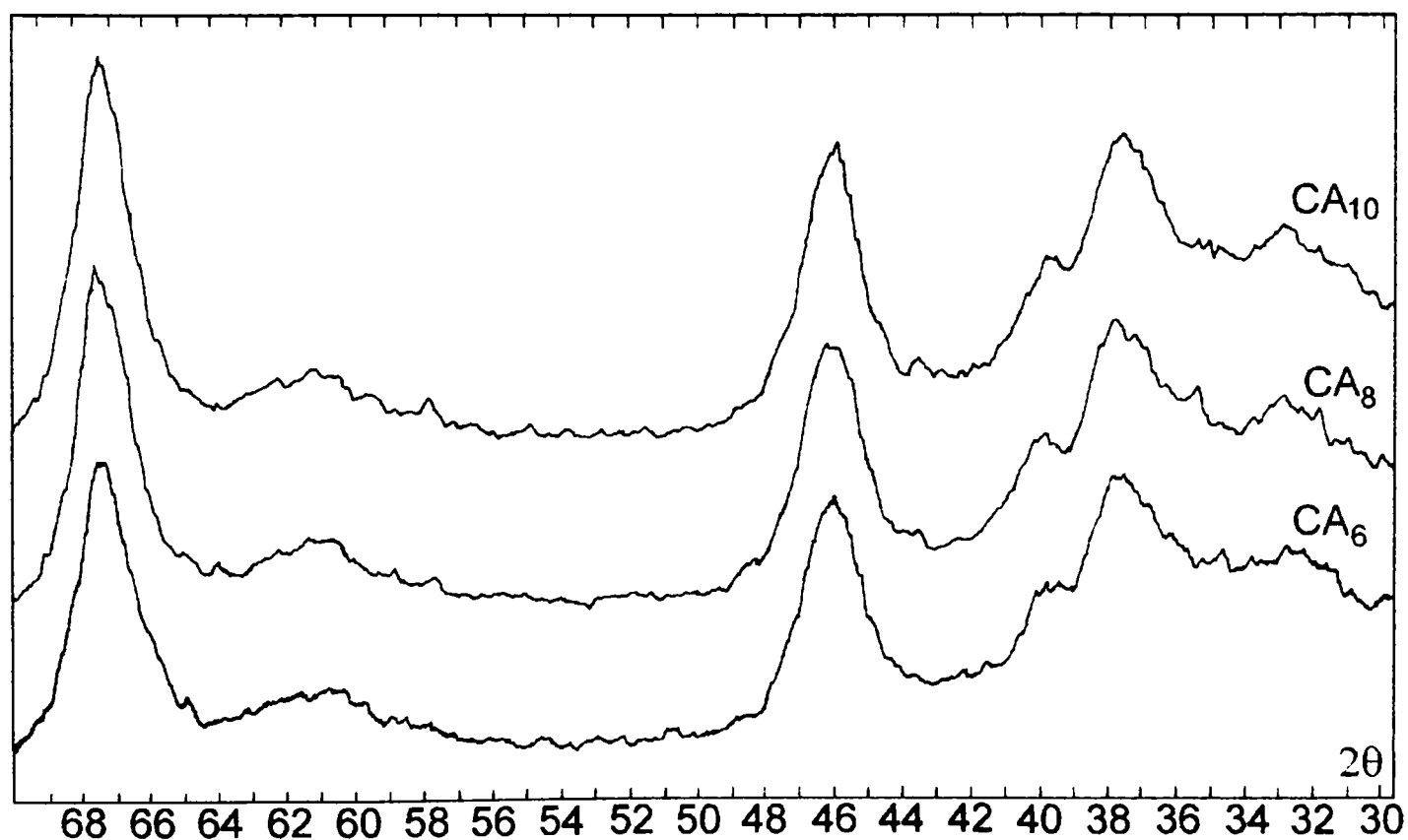


Fig. V.6. Spectrele de difracție RX ale probelor 7, 8 și 9 după calcinare la $1000^\circ C$ [192].

V.1.3. Concluzii

➤ Utilizarea precursorilor organici de tipul glioxilaților de Ca^{2+} și Al^{3+} permite obținerea tuturor aluminaților de calciu, inclusiv soluțiile solide între CA_6 și Al_2O_3 , ca faze practic monominerale la temperatura de 1000°C . Această temperatură este cu aproximativ $200\text{-}300^\circ\text{C}$ mai joasă decât cea necesară în metoda clasică – bazată pe amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri;

➤ C_3A obținut la temperatura de 1000°C și chiar 1200°C prezintă interacțiune rapidă cu apa și nu dezvoltă rezistențe mecanice;

➤ Halogenoaluminații de calciu ($\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaX}_2$) obținuți la 900°C și 1000°C prezintă viteză rapidă de interacțiune cu apa și rezistențe inițiale ridicate. Se disting valorile rezistențelor mecanice foarte bune ale $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaCl}_2$ obținut la 1000°C ;

➤ CA obținut la 900°C și 1000°C prezintă viteză moderată de interacțiune cu apa. Este evidentă scăderea vitezei de interacțiune cu apa odată cu creșterea temperaturii de sinteză, concomitent cu o îmbunătățire a rezistențelor mecanice;

➤ CA_2 obținut la 1000°C prezintă viteză de interacțiune cu apa asemănătoare cu CA și rezistențe mecanice comparabile cu ale halogenoaluminaților obținuți la 900°C .

V.2. Sinteza aluminaților de calciu CA , CA_2 și a unor mase binare cu raport molar $\text{CA}/\text{CA}_2 = 1/1$, prin metoda precursorilor organici și comparativ prin alte metode

V.2.1. Obținerea aluminaților de calciu CA , CA_2 și a unor mase binare cu raport molar $\text{CA}/\text{CA}_2 = 1/1$, prin calcinarea glioxilaților de calciu și aluminiu

Chiar dacă deocamdată utilizarea metodelor neconvenționale în sinteza aluminaților de calciu nu reprezintă o alternativă avantajoasă din punct de vedere economic, ele prezintă totuși interes în sensul tratării sistematice a factorilor care influențează desfășurarea reacțiilor în stare solidă care conduc la formarea compușilor doriți; totodată se creează premisele unei mai bune corelații între condițiile de sinteză și proprietățile compușilor obținuți.

Rezultatele anterioare obținute de noi [190-192] au arătat că aluminații de calciu obținuți pornind de la combinații complexe de tipul glioxilaților de calciu și aluminiu

prezintă particularități importante din punct de vedere al proprietăților hidraulice, în raport cu alumiinații de calciu obținuți prin metoda clasică. În esență aceste particularități se regăsesc într-o viteză sporită de interacțiune cu apa, în strânsă corelație cu temperatura relativ joasă de formare.

În cadrul lucrării atenția s-a concentrat asupra CA, CA₂ și a unor mase binare cu raport molar CA/CA₂ = 1/1.

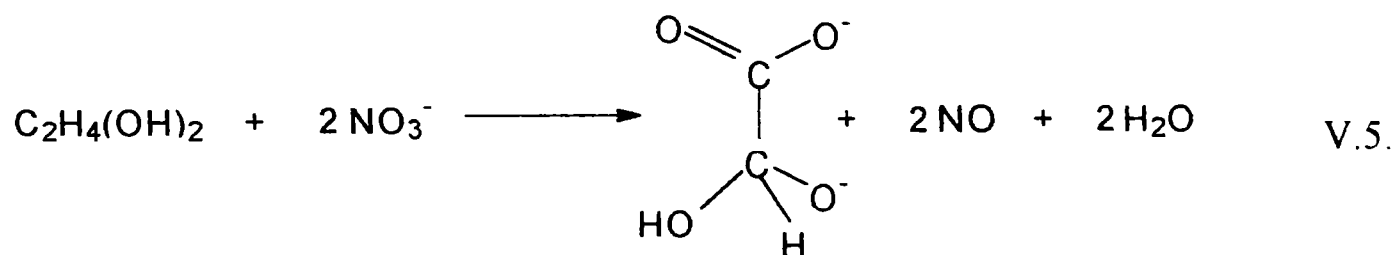
V.2.1.1. Prepararea probelor

Metoda presupune obținerea în prealabil a unor combinații complexe heteropolinucleare care conțin ca ligand dianionul glioxilat (C₂H₂O₄²⁻).

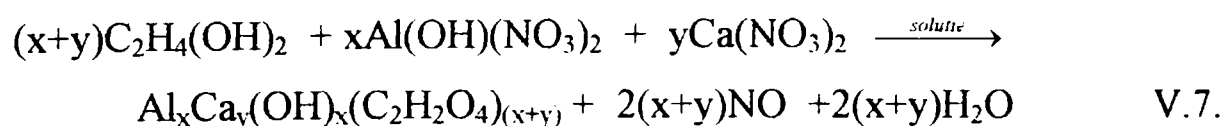
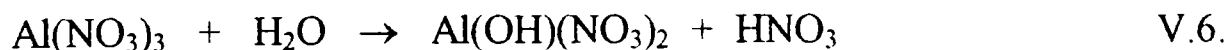
Combinațiile complexe heteropolinucleare utilizate ca precursori în obținerea alumiinaților de calciu s-au obținut prin reacția de oxidare la cald, în soluție apoasă a 1,2 – etilenglicolului la dianionul glioxilat de către soluțiile apoase ale azotaților de calciu și aluminiu la aproximativ 100°C în sistem deschis.

Soluțiile apoase ale azotaților menționați mai sus, în rapoarte variabile, împreună cu 1,2 – etandiolul au fost supuse încălzirii.

Reacțiile care au loc în condițiile de lucru se pot reda astfel [190-194]:



Reacțiile ce au loc pot fi reprezentate astfel [190-194]:



Glioxilații de calciu și aluminiu cu stoechiometria dorită, $Al_xCa_y(OH)_x(C_2H_2O_4)_{(x-y)}$ au fost obținuți prin încălzirea la $90\div 100^\circ C$, în sistem deschis, a soluției care conținea $Al(NO_3)_3$, $Ca(NO_3)_2$ și 1, 2- etandiol. Pe parcursul reacției se degajă HNO_3 și NO_2 (produs de culoare maro-roșcat) cu separarea unui produs solid – combinația complexă (precursorul organic). După încetarea degajării dioxidului de azot combinația complexă rezultată a fost purificată prin agitare cu un amestec de acetonă și apă, apoi a fost filtrată și uscată în etuvă.

Metoda precursorilor organici permite un dozaj exact al reactanților precum și reglarea după dorință a raportului între oxizii componenți.

V.2.1.2. Caracterizarea probelor

S-a urmărit sinteza aluminatului de calciu (CA), dialuminatului de calciu (CA_2), respectiv a unor probe cu raport molar $CA/CA_2 = 1/1$.

Probele au fost uscate în etuvă și supuse calcinării în cuptor electric, la emperatura de $1000^\circ C$, cu palier de două ore, urmată de racire în cuptor. După răcire, probele au fost supuse analizei fazale prin difracție RX și determinării proprietăților hidraulice.

Pentru determinarea CaO liber prin tratarea probelor cu etilenglicol, filtrare, spălare cu alcool izopropilic și titrare cu HCl 0,1n în prezență de Tymol Blue și α -Naphtholphthalein (conform SR 226-5/1995) nu s-a observat virarea probelor datorită lipsei CaO liber (CaO fiind legat practic total). Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul V.3 [193].

Probele au fost măcinate până la suprafețe specifice cuprinse între $3400\div 3600\text{ cm}^2/\text{g}$ și apoi supuse hidratării.

Tabelul V.3. Compoziția probelor studiate [193].

Metoda utilizată	Compoziția proiectată	Temperatura de calcinare [$^\circ C$]	Compoziția fazală a probelor calcinate	Suprafața specifică [cm^2/g]
Calcinarea glioxilaților de calciu și aluminiu	CA	1000	CA	3420
	CA_2	1000	CA_2	3512
	CA + CA_2 Raport molar 1:1	1000	CA + CA_2	3410

V.2.2. Obținerea CA, CA₂ și a unor mase binare cu raport molar CA/CA₂ = 1/1 prin calcinarea amestecurilor mecanice de Ca(OH)₂ și hidrat de aluminiu

V.2.2.1. Prepararea probelor

Varianta constă în utilizarea unor amestecuri mecanice de Ca(OH)₂ și hidrat de aluminiu, supuse omogenizării umede în moara cu bile (Pulverisette) timp de o oră și apoi uscate în etuvă.

V.2.2.2. Caracterizarea probelor

Probele preparate prin metoda clasică conform compoziției proiectate au fost calcinate la temperatura de 1000°C cu palier de două ore. În cazul acestei variante calcinarea s-a realizat și la 1100°C, cu palier de o oră pentru probele cu compozițiile proiectate CA și CA + CA₂. Calcinarea s-a realizat în cuptor electric. Probele au fost măcinate până la suprafețe specifice cuprinse între 3400÷3800 cm²/g și apoi supuse hidratării. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul V.4 [193].

Tabelul V.4. Compoziția probelor studiate [193].

Metoda utilizată	Compoziția proiectată	Temperatura de calcinare [°C]	Compoziția fazală a probelor calcinate	% CaO liber	Suprafața specifică [cm ² /g]
Calcinarea amestecurilor mecanice de Ca(OH) ₂ și hidrat de aluminiu	CA	1000	CA+C ₁₂ A ₇ + α-Al ₂ O ₃	0.013	3624
		1100		-	3546
	CA ₂	1000	CA+CA ₂ + C ₁₂ A ₇ +Al ₂ O ₃	0.009	3720
	CA +CA ₂ Raport molar 1:1	1000	CA+CA ₂ + C ₁₂ A ₇ +α-Al ₂ O ₃	0.011	3675
		1100		-	3426

Determinarea CaO liber s-a făcut prin tratare cu etilenglicol, filtrare, spălare cu alcool izopropilic și titrare cu HCl 0,1n în prezență de Tymol Blue și α-Naphtholphthalein (conform SR 226-5/1995).

V.2.3. Obținerea CA, CA₂ și a unor mase binare cu raport molar CA/CA₂ = 1/1 prin calcinarea amestecurilor de azotați de calciu și aluminiu

V.2.3.1. Prepararea probelor

Această variantă constă în utilizarea unor amestecuri de azotați de calciu și aluminiu, obținute prin evaporarea la sec a unor soluții comune conținând cei doi azotați în raportul molar dorit. Pe parcursul reacției se degajă HNO₃ și NO₂ (produs de culoare maro-roșcat) cu separarea unui produs solid. După evaporarea la sec a fost uscat în etuvă.

V.2.3.2. Caracterizarea probelor

Prin metoda calcinării amestecurilor de azotați de calciu și aluminiu s-a sintetizat doar proba destinată obținerii CA. Calcinarea a avut loc la temperatura de 1000°C, cu palier de două ore în cuptor electric.

Determinarea CaO liber s-a făcut prin tratare cu etilenglicol, filtrare, spălare cu alcool izopropilic și titrare cu HCl 0,1n în prezență de Tymol Blue și α-Naphtholphthalein (conform SR 226-5/1995). Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul V.5 [193].

Tabelul V.5. Compoziția probelor studiate [193].

Metoda utilizată	Compoziția proiectată	Temperatura de calcinare [°C]	Compoziția fazală a probelor calcinate	% CaO liber	Suprafața specifică [cm ² /g]
Calcinarea amestecurilor de azotați de calciu și aluminiu	CA	1100	CA, C ₁₂ A ₇ ⁺ α-Al ₂ O ₃	0.015	3452

V.2.4. Formarea mineralelor

Spectrele de difracție RX ale probelor destinate obținerii CA și CA₂ pornind de la glioxilați de calciu și aluminiu, respectiv amestecuri mecanice de Ca(OH)₂ și hidrat de aluminiu, după calcinare la 1000°C, palier de două ore, evidențiază deosebiri importante care sintetic pot fi prezentate astfel:

- ❖ în cazul metodei bazate pe utilizarea glioxilaților, singura fază semnalată în spectre este cea proiectată, adică CA, CA₂ respectiv CA+CA₂;
- ❖ în cazul obținerii CA din amestecul mecanic de hidroxizi în proba calcinată la 1000°C, timp de două ore, CA este prezent alături de C₁₂A₇ și α-Al₂O₃;
- ❖ în cazul probei destinate obținerii CA₂ din amestec mecanic de hidroxizi, după calcinare la 1000°C, timp de două ore, alături de CA₂ sunt prezenți C₁₂A₇, CA și α-Al₂O₃.

Aceste rezultate conduc la următoarea imagine:

✓ În cazul utilizării glioxilaților de calciu și aluminiu se asigură un amestec omogen, la scară ionică a celor doi cationi (Ca²⁺ și Al³⁺) deja din combinația complexă inițială. Rezultatul este acela că în timpul calcinării se formează direct aluminatul de calciu cu stoechiometria proiectată și asigurată prin raportul ionic Ca²⁺/Al³⁺ din glioxilat.

✓ În cazul amestecului mecanic de hidroxizi, omogenitatea este departe de a fi la scară ionică și cu respectarea stoechiometriei proiectate. Ca urmare, în timpul calcinării primul compus format este C₁₂A₇ în concordanță cu toate datele din literatură. O primă explicație pentru formarea C₁₂A₇ cel mai ușor dintre toți alumiinații de calciu uzuali este aceea că în C₁₂A₇ raportul ionic Ca²⁺/Al³⁺ este cel mai apropiat de 1/1.

✓ Formarea CA este rezultatul reacției dintre C₁₂A₇ (primul format) și Al₂O₃.

✓ Formarea CA₂ este rezultatul reacției dintre CA și Al₂O₃; așa se explică faptul că în proba destinată obținerii CA₂ din hidroxizi alături de CA₂ este prezent CA, C₁₂A₇ și α-Al₂O₃.

Această imagine este susținută și de faptul că în toate probele calcinate sintetizate prin metode diferite oxidul de calciu este legat practic total.

V.2.5. Studiul proprietăților hidraulice ale probelor obținute prin trei metode de sinteză

Proprietățile hidraulice ale probelor obținute prin cele trei metode de sinteză menționate mai sus sunt prezentate în tabelul V.6. [193].

Rezistențele mecanice ale probelor s-au determinat pe microepruvete (14×14×14mm) confecționate din mortar cu raport aluminat/nisip = 1/3. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura V.7 [193]. Pentru comparație s-au realizat microepruvete, în aceleași condiții, utilizând ciment portland I.

Tabelul V.6. Proprietățile hidraulice ale probelor studiate [193].

Proba nr.	Metoda utilizată	Compoziția proiectată	Temperatura de calcinare [°C]	Raport Apă / Aluminat	Timp de priză [min]	
					τ_i	τ_f
1	Calcinarea glioxilaților de calciu și aluminu	CA	1000	0,750	120	265
2		CA ₂	1000	0,775	70	190
3		CA + CA ₂ Raport molar 1:1	1000	0,763	160	295
4	Calcinarea amestecurilor mecanice de Ca(OH) ₂ și hidrat de aluminu	CA	1000	1,000	5	19
5			1100	0,975	20	35
		6	CA ₂	1000	1,038	5
1100			0,950	40	85	
7	Calcinarea amestecurilor de azotați de calciu și aluminu	CA	1100	1,038	6	20

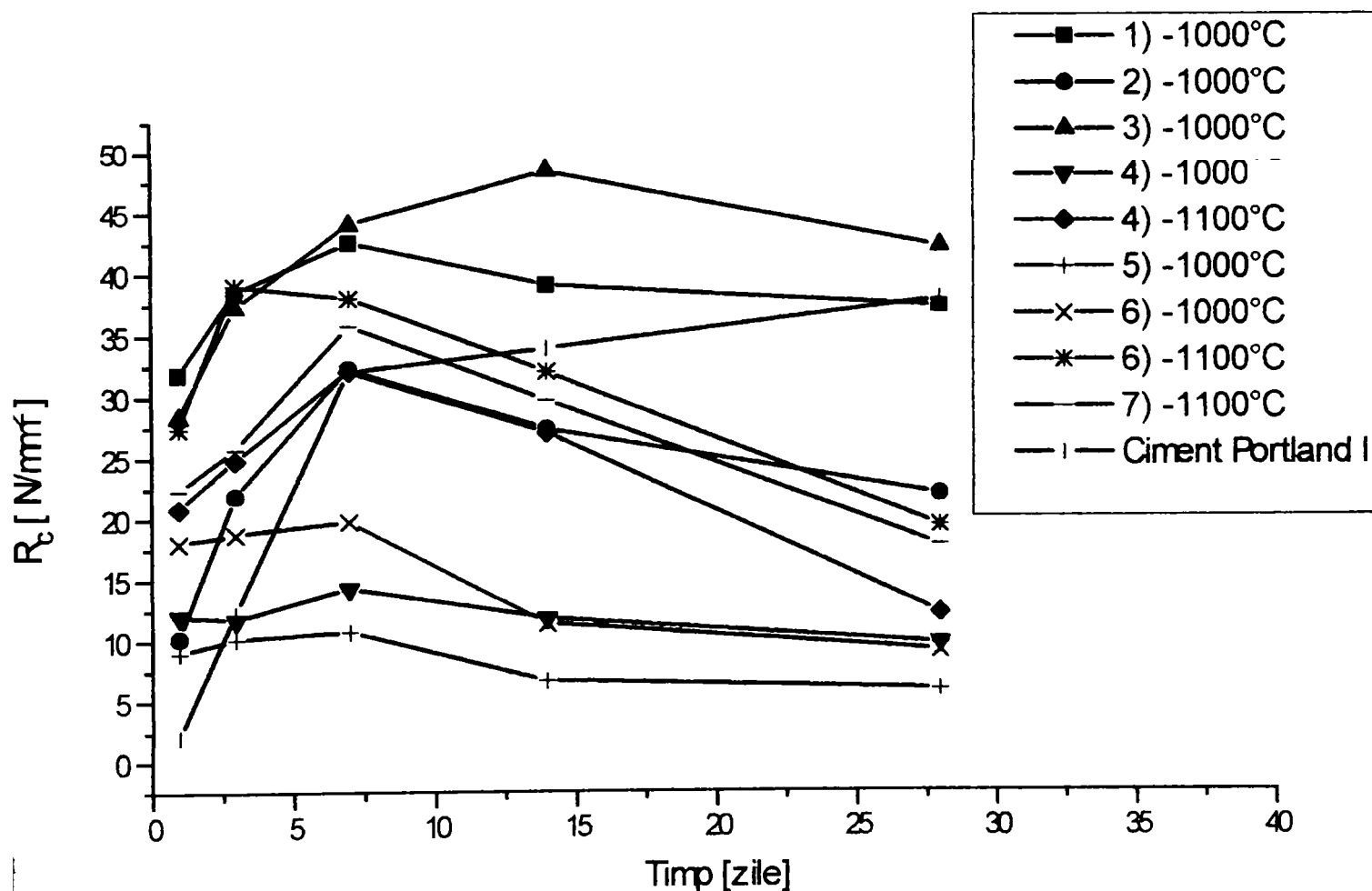


Fig. V.7. Rezistențele mecanice ale probelor studiate [193].

Se remarcă faptul că probele 1, 2 și 3 obținute pornind de la glioxilați de calciu și aluminu dezvoltă rezistențe mecanice net mai ridicate decât probele similare obținute prin

metoda clasică. Această constatare este firească dacă ținem cont că în probele 4, 5 și 6 obținute prin metoda clasică formarea compușilor proiectați CA respectiv CA₂ este doar parțială; alături de aceștia este prezent C₁₂A₇ și Al₂O₃ nereacționat. Prezența C₁₂A₇ explică și interacțiunea relativ rapidă cu apa a acestor probe. Interesant este faptul că proba 7, destinată obținerii CA prin calcinarea amestecurilor de azotați de calciu și aluminiu (în care s-a pornit de la un sistem omogen, reprezentat de soluția comună de azotat de calciu și aluminiu) prezintă o comportare foarte apropiată de proba 4 și nici de cum nu se apropie de proba 1. Această situație confirmă faptul că legarea calciului și aluminiului sub forma combinației complexe, urmată de descompunerea acestei combinații în timpul tratamentului termic înseamnă mult mai mult decât simpla omogenitate a amestecului inițial.

Între probele 1, 2 și 3 cu compoziție diferită, dar obținute prin aceeași metodă există de asemenea diferențe importante; rezistențele mecanice dezvoltate de CA sunt mult mai ridicate decât în cazul CA₂ în special după o zi, ceea ce reprezintă o situație normală. Surprinzând însă rezistențele mecanice ale probei 3 care conține CA + CA₂ în raport molar 1:1 și care după 7 zile și termene mai lungi, prezintă rezistențe mecanice chiar mai bune decât proba 1-conținând numai CA.

Totodată rezultatele obținute susțin faptul că aluminații de calciu obținuți pornind de la combinații complexe de tipul glioxilaților de calciu și aluminiu prezintă particularități importante din punct de vedere al proprietăților hidraulice, în raport cu aluminații de calciu obținuți prin metoda clasică.

Rezultatele obținute privind dezvoltarea rezistențelor mecanice ale probelor 1, 2 și 3 obținute pornind de la combinații complexe (glioxilați de calciu și aluminiu) au determinat interesul privind evoluția compoziției fazale a acestor probe în timpul procesului de hidratare.

V.2.6. Urmărirea evoluției compoziției fazale în timpul hidratării aluminaților de calciu obținuți prin metoda precursorilor organici prin diferite metode de analiză

V.2.6.1. Evoluția compoziției fazale în timpul hidratării prin difracție RX

Conform celor prezentate în V.2.1.3. (tabelul V.3), analiza fazală prin difracție RX a dovedit că în probele arse la temperatura de 1000°C este prezentă doar faza proiectată și

anume CA, CA₂ respectiv CA + CA₂. Probele au fost apoi supuse hidratării prin amestecare cu cantitatea de apă de consistență normală [192]. Procesul de hidratare a fost stopat după termene diferite (3 ore, 1 zi, 3 zile și 14 zile) prin spălarea probelor cu alcool etilic absolut și apoi cu eter etilic urmată de uscare la 80°C în etuvă. Spectrele de difracție RX ale probelor după diferite termene de hidratare sunt prezentate în figurile V.8, V.9. și V.10. [194].

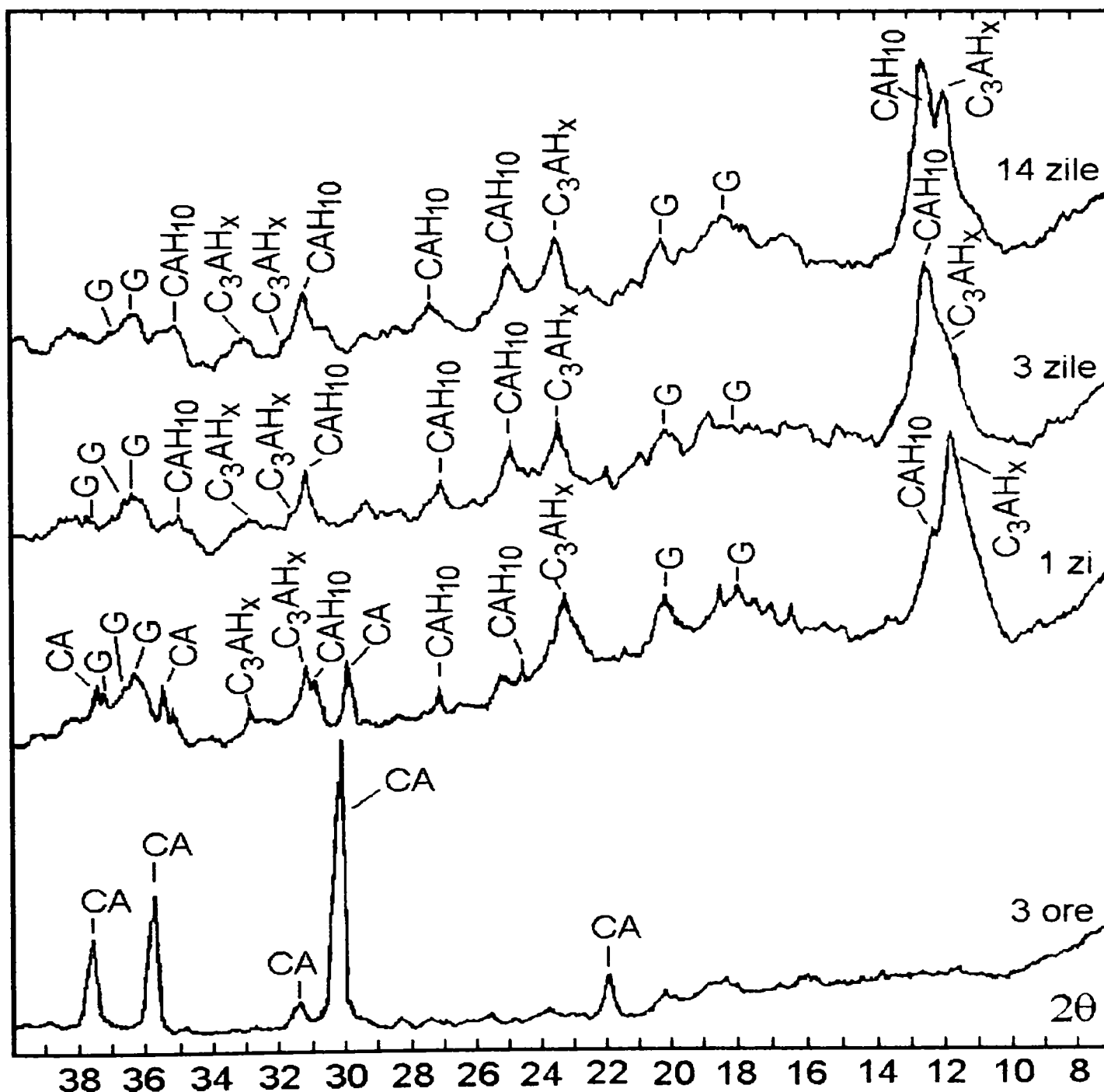


Fig. V.8. Spectrele de difracție RX ale probei CA după 3 ore, 1 zi, 3 zile și 14 zile de hidratare [194].

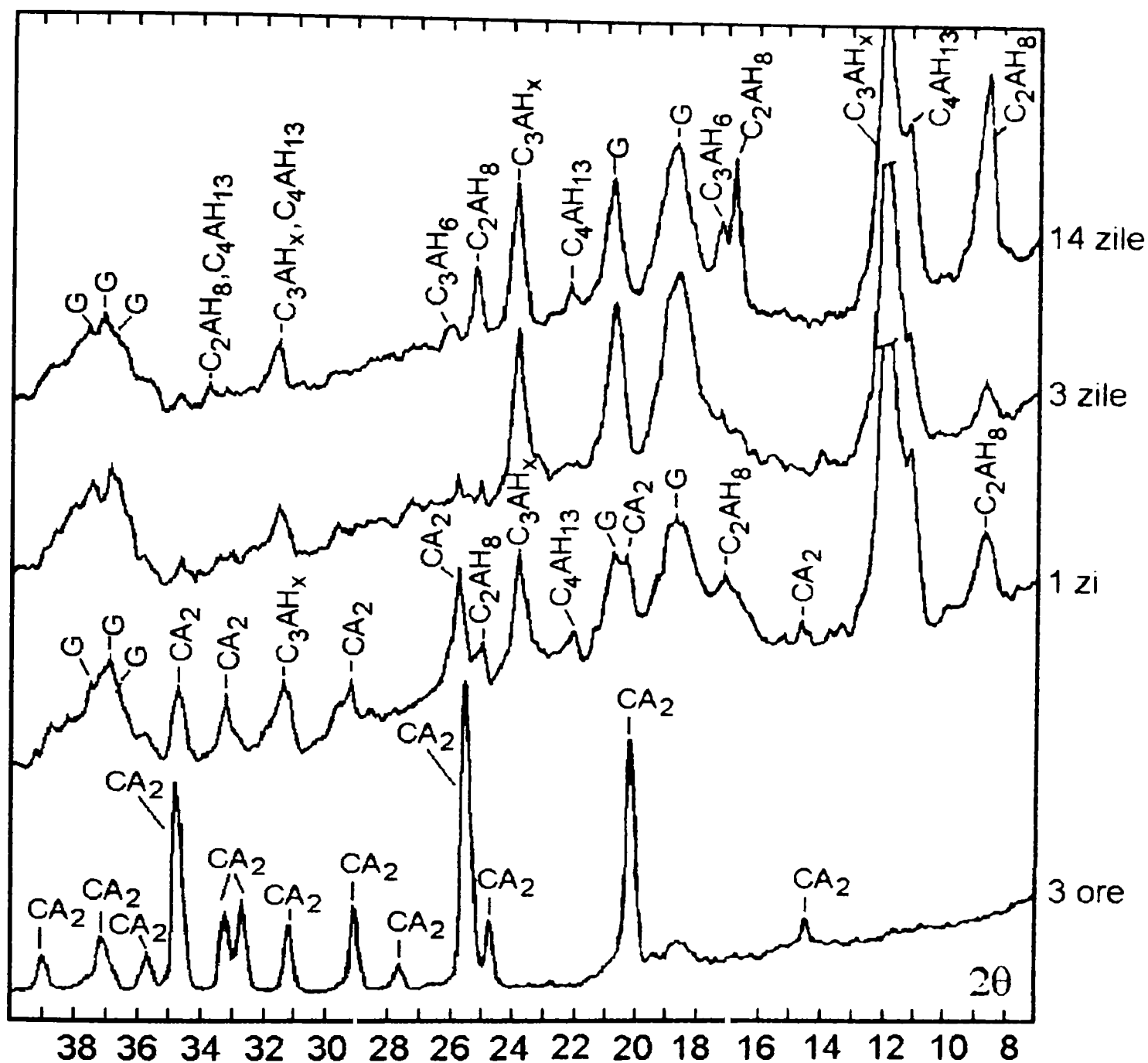


Fig. V.9. Spectrele de difracție RX ale probei CA_2 după 3 ore, 1 zi, 3 zile și 14 zile de hidratare [194].

Evoluția compoziției fazale în timpul hidratării probelor a fost urmărită prin difracție RX utilizând un difractometru DRON 3, cu radiația CuK_{α} , analize termice și termogravimetrice utilizând un derivatograf MOM BUDAPESTA și prin spectrofotometrie IR utilizând un spectrofotometru JASCO FT/IR-430 Japonia.

Se observă că după 3 ore de hidratare în fiecare din cele trei probe CA, CA_2 și $CA + CA_2$ sunt prezente clar doar maximele de difracție ale fazei existente în proba inițială (înaintea începerii hidratării) și anume: CA, CA_2 respectiv $CA + CA_2$. Spectrele de difracție RX

prezentate în cele trei figuri reflectă deosebiri importante privind evoluția compoziției fazale în cazul hidratării după o zi de hidratare și termene mai lungi a celor trei probe: CA, CA₂, respectiv CA + CA₂ confirmându-se rezultatele anterioare [190-192].

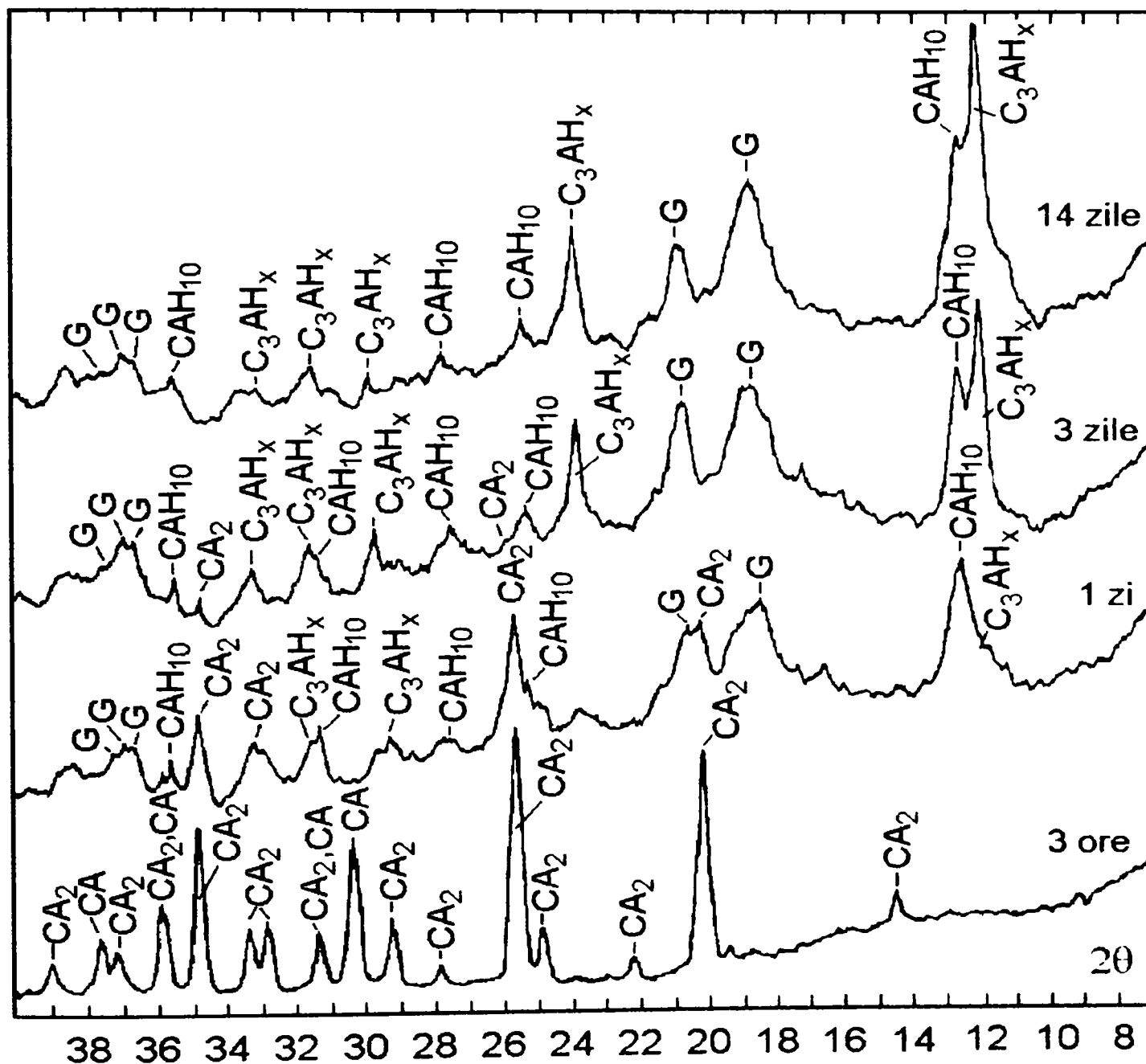


Fig. V.10. Spectrele de difracție RX ale probei CA+CA₂ după 1, 3 și 14 zile de hidratare [194].

Deosebirile pot fi prezentate sintetic astfel:

❖ *La hidratarea CA*, după o zi de hidratare fazele prezente sunt: C₃AH_x, CAH₁₀, gibbsit (G) și CA nehidratat; după 3 zile de hidratare faza principală este CAH₁₀ alături de C₃AH_x și gibbsit; după 14 zile de hidratare cei doi hidroalumiinați CAH₁₀ și C₃AH_x se găsesc în proporții comparabile iar alături de ei se găsește și gibbsit.

În privința hidroaluminatului de calciu notat C_3AH_x precizăm că toate pozițiile maximelor de difracție atribuite acestui hidroaluminat corespund compusului pentru care în fișa JCPDS: 2-83 [231] este atribuită formula $Ca_3Al_2O_6 \cdot (8 \div 12)H_2O$.

❖ *La hidratarea CA_2* , după 1, 3 și 14 zile de hidratare faza principală este C_3AH_x alături de care este prezentă o proporție importantă de gibbsit (G). La toate cele trei termene este semnalat de asemenea C_2AH_8 ; la 1 și 3 zile este prezent de asemenea CA_2 nehidratat. De remarcat este faptul că la toate cele trei termene este semnalat în proporție redusă C_4AH_{13} . După 14 zile de hidratare a CA_2 este semnalat și hidroaluminatul de calciu cubic C_3AH_6 .

❖ *La hidratarea $CA + CA_2$* , după o zi, hidroaluminatul de calciu principal este CAH_{10} alături de care este prezent în proporție redusă C_3AH_x , de asemenea este prezent gibbsitul și CA_2 nehidratat; după 3 și 14 zile de hidratare preponderent este C_3AH_x alături de care este prezent CAH_{10} și gibbsit.

Ținând cont de evoluția compoziției fazale a celor trei probe (CA , CA_2 respectiv $CA + CA_2$) în cursul procesului de hidratare, precum și de evoluția rezistențelor mecanice în timp este dificil de realizat o corelație directă între acestea. Se poate totuși afirma că formarea CAH_{10} la hidratarea CA stă la baza unei dinamici mai rapide a rezistențelor mecanice în cazul acestui compus. La hidratarea CA_2 (cu viteză mai lentă de interacțiune cu apa) faza principală formată este C_3AH_x , urmată de dezvoltarea C_2AH_8 (care apare doar la hidratarea CA_2). Deocamdată pare cel puțin curios faptul că la hidratarea aluminatului de calciu cel mai bogat în $Al_2O_3(CA_2)$ nu se formează CAH_{10} ci hidroalumiinații de calciu mai bazici (C_3AH_x și C_2AH_8).

Scăderile rezistențelor mecanice între 7 zile și 14 zile, la hidratarea CA respectiv a $CA+CA_2$ nu pot fi puse în nici un caz pe seama transformării hidroalumiinaților de calciu hexagonali în cel cubic (C_3AH_6) deoarece acesta din urmă nu este semnalat în nici una din cele două probe.

V.2.6.2. Analizele termice și termogavimetrice ale probelor hidratate

Analizele termice și termogavimetrice ale probelor hidratate, după diferite durate de timp sunt prezentate sub forma derivatogramelor din figurile: V.11. (a, b și c) respectiv V.12. (a, b și c).

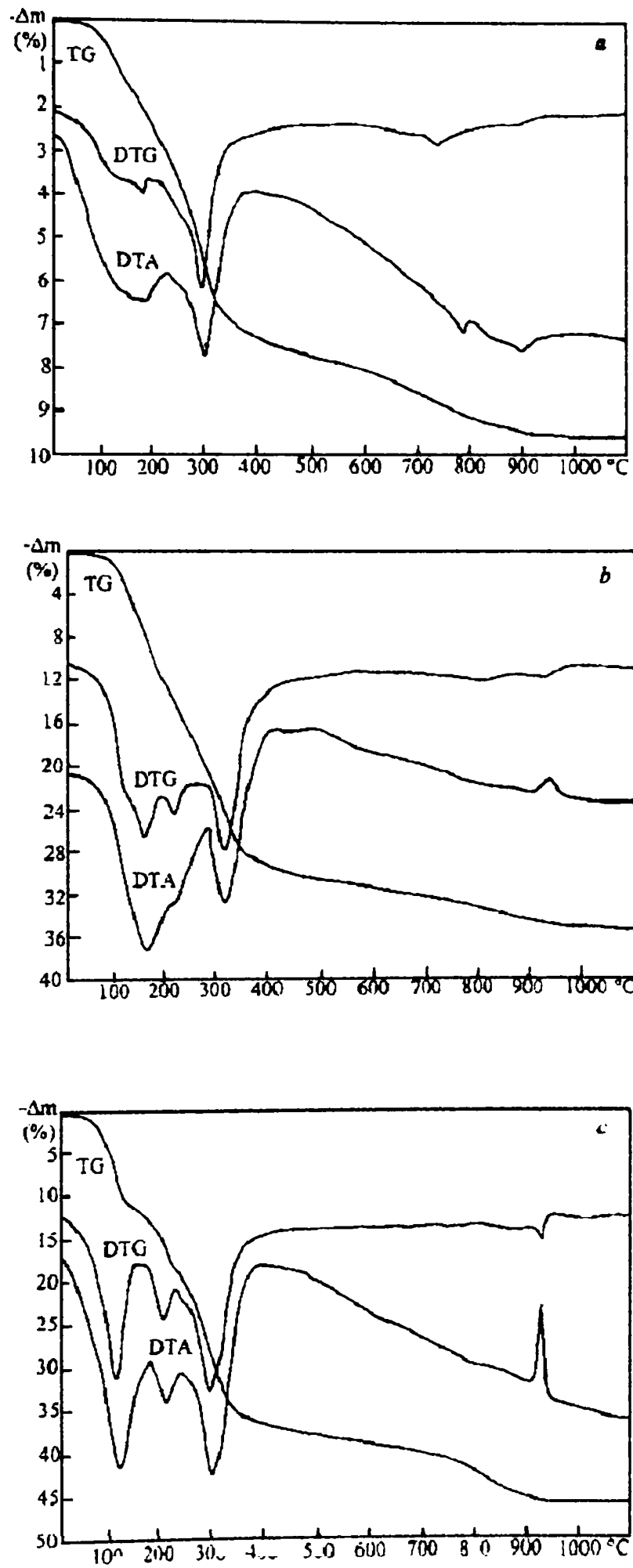


Fig.V.11. Derivatogramele probei CA după diferite termene de hidratare: a)3 ore; b)1zi; c)14 zile [194].

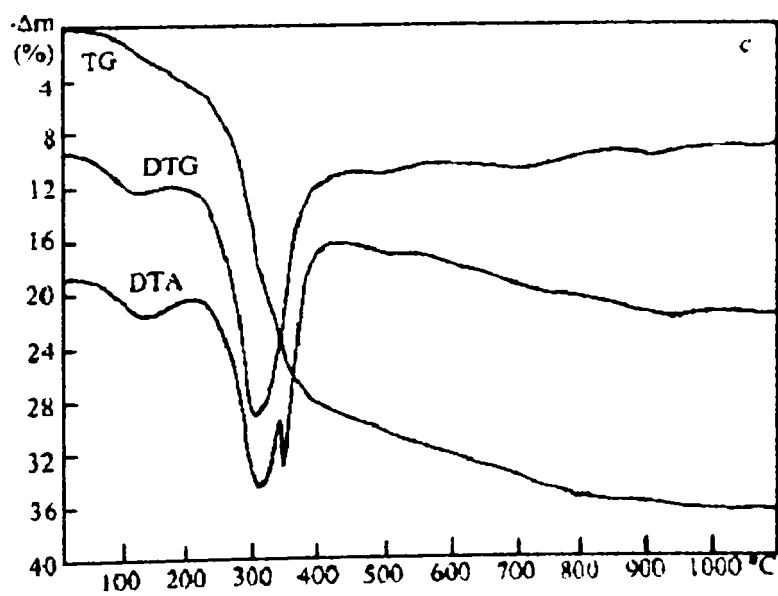
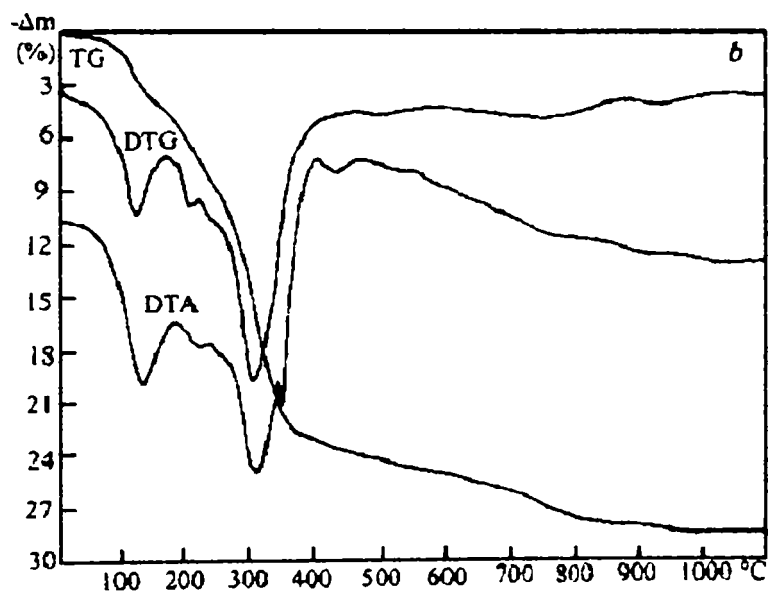
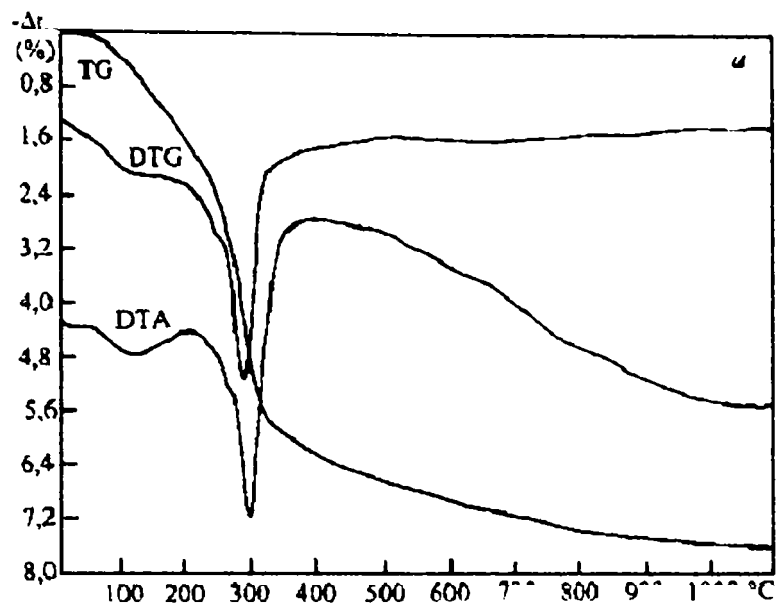


Fig.V.12. Derivatogramele probei CA_2 după diferite termene de hidratare: a)3 ore; b)1zi; c)14 zile [194].

Pe baza analizei acestor derivatograme se pot face următoarele observații:

Hidratarea CA:

❖ *După 3 ore* de hidratare pe curba DTA apar două efecte endoterme la 182 și 305°C. Acestea pot fi atribuite proceselor de deshidratare a CAH_{10} , caracterizat în acest stadiu primar, printr-o cristalinitate foarte slabă care explică lipsa maximelor de difracție specifice pe spectrul de difracție RX.

Pierderea totală de masă este 9,6 %.

❖ *După o zi* de hidratare pe curba DTA apare clar un efect exoterm la 940°C care pe baza datelor din literatură [30] poate fi atribuit prezenței CAH_{10} . Efectele endoterme de la 171 și 317°C pot fi atribuite proceselor de deshidratare a CAH_{10} .

❖ Pe spectrele de difracție RX se observă că alături de CAH_{10} este prezent C_3AH_x și gibbsit. Pe curba DTA deshidratarea C_3AH_x poate fi asociată cu efectul endoterm ce apare sub forma unui umăr la aproximativ 220°C. Efectul endoterm corespunzător deshidratării gibbsitului (aflat în proporție redusă) se suprapune în mare măsură cu deshidratarea CAH_{10} imediat peste 300°C.

❖ *După 14 zile* de hidratare efectul exoterm de la 936°C atribuit CAH_{10} și efectele endoterme de la 173 și 311°C atribuite aceluiași hidroaluminat precum și efectul endoterm de la 226°C asociat prezenței C_3AH_x devin și mai clare.

Se poate spune că analizele termice ale produșilor de hidratare susțin evoluția în timp a compoziției fazale a produșilor de hidratare determinată prin difracție RX.

Hidratarea CA₂:

La toate termenele de hidratare (3 ore, 1 zi, 3 zile și 14 zile) lipsește efectul exoterm de la 930÷940°C, ceea ce confirmă absența CAH_{10} în concordanță cu spectrele de difracție RX.

❖ *După 1 zi, 3 zile și mai ales 14 zile* se diferențiază efectul endoterm de la 360°C care poate fi atribuit gibbsitului împreună cu efectul de la aproximativ 540°C. Efectele endoterme de la 140 și 312°C considerăm că aparțin în principal deshidratării C_2AH_8 și eventual la C_3AH_x .

Se poate remarca faptul că pe toate curbele DTA lipsește un efect endoterm între 530÷560°C care să poată fi atribuit hidroaluminatului de calciu cubic C_3AH_6 .

Pierderea de masă calculată din curbele TG variază pentru CA astfel: la 3 ore - 9,6%; la 1 zi - 35,5%; la 3 zile - 43,5% și la 14 zile - 46,5%.

Pentru CA₂ pierderea de masă variază astfel: la 3 ore - 7,4%; la 1 zi - 28,5%; la 3 zile - 32,4% și la 14 zile - 36,3%.

Evoluția pierderilor la calcinare respectiv a cantității de apă legată, corelată cu compoziția fazală determinată prin difracție RX și analizele termice, după diferite termene de hidratare, susține următorul tablou al reacțiilor de hidratare:

❖ CA formează prin hidratare CAH₁₀ reacția (V.9.) și C₃AH_x alături de gibbsit reacția (V.10.).

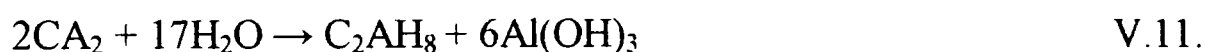


Dacă CAH₁₀ ar fi singurul produs de hidratare format conform reacției (V.9.), atunci derivatograma aferentă ar trebui să indice o pierdere de masă de 53,25%.



Dacă în urma hidratării CA s-ar forma C₃AH₁₀ alături de gibbsit conform reacției (2), atunci derivatograma aferentă ar trebui să indice o pierdere de masă de 37,79%.

❖ CA₂ formează prin hidratare C₂AH₈ și gibbsit (reacția V.11.) și C₃AH₁₀ și gibbsit (reacția V.12.).



Dacă prin hidratarea CA₂ s-ar forma C₂AH₈ și gibbsit conform reacției (V.11.), derivatograma aferentă ar trebui să indice o pierdere de masă de 37,04%.



Dacă în urma hidratării CA₂ s-ar forma C₃AH₁₀ alături de gibbsit conform reacției (V.12.), atunci derivatograma aferentă ar trebui să indice o pierdere de masă de 36,58%.

Se poate remarca faptul că după 3 ore de hidratare pentru toate cele trei probe cantitatea de apă legată este semnificativă și anume: 9,6% pentru CA respectiv 7,4% pentru CA₂. Lipsa unor maxime de difracție RX caracteristice hidroalumiinaților de calciu, după 3 ore de hidratare, se poate explica doar printr-o foarte slabă cristalizare a acestora.

V.2.6.3. Spectrele de absorbție IR ale probelor hidratate

Spectrele de absorbție IR ale probelor hidratate după durate diferite de timp au fost realizate prin dispersare în bromură de potasiu și presare sub formă de pastile.

Spectrele IR ale CA și CA₂ și CA + CA₂ după trei ore de hidratare (fig. V.13.a, V.14.a și V.15.a) [194] pun în evidență o succesiune de benzi de absorbție înguste și intense în domeniul 400 ÷ 1000 cm⁻¹. Ținând cont că analiza fazală RX a dovedit că în aceste probe faza principală este aluminatul anhidru, CA, CA₂ respectiv CA + CA₂ se poate afirma că aceste benzi corespund vibrațiilor legăturilor Al-O din acești aluminați.

Conform datelor din literatură [235-238] pentru legătura Al^[4]-O sunt caracteristice benzile de absorbție în domeniul 530 ÷ 900 cm⁻¹. Intensitatea mai mare a acestor benzi în cazul probei CA₂, respectiv a probei CA + CA₂ comparativ cu CA este în concordanță cu proporția mai ridicată de legături Al-O în dialuminatul de calciu.

O dată cu creșterea duratei de hidratare intensitatea benzilor de absorbție atribuite legăturilor Al-O din aluminații de calciu anhidri scade rapid (figurile V.13.b, V.13.c, V.14.b, V.14.c, V.15.b, V.15.c) [194]. În cazul hidratării CA deja după o zi aceste benzi nu mai sunt clar individualizate, iar în cazul CA₂ o situație comparabilă se atinge după trei zile de hidratare. Se ajunge ca după 14 zile de hidratare (figurile V.13.d, V.14.d, V.15.d) [194] benzile de absorbție în domeniul 530 ÷ 900 cm⁻¹ să fie aproape aplatizate (intensitatea lor este foarte mică) mai ales în cazul probei CA.

Concomitent cu scăderea intensității benzilor din domeniul 530 ÷ 900 cm⁻¹, se observă o creștere în intensitate a benzilor din domeniul 1420 ÷ 1680 cm⁻¹, atribuite produșilor de hidratare, reprezentați de hidroaluminați de calciu și Al(OH)₃ sub formă de gibbsit. Eventual banda situată la aproximativ 1660 cm⁻¹ ar putea fi atribuită în special gibbsitului [238].

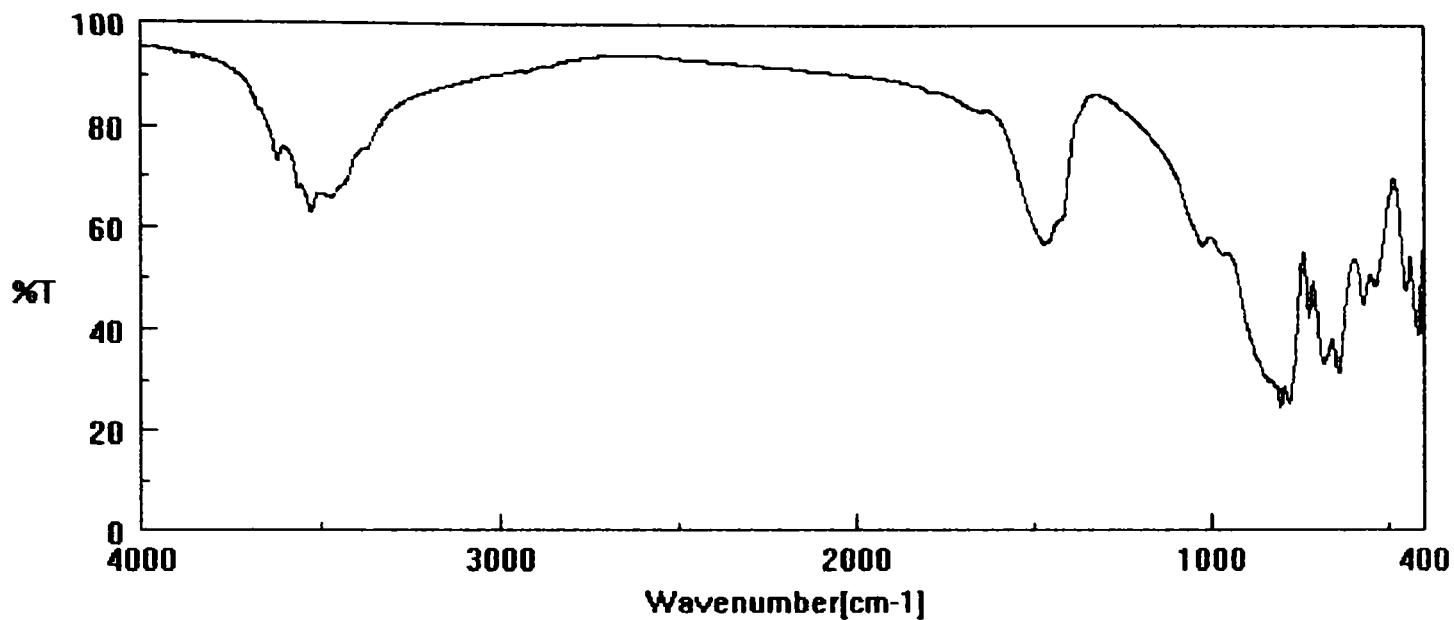


Fig.V.13.a. Spectrul IR al probei CA, după 3 ore de hidratare [194].

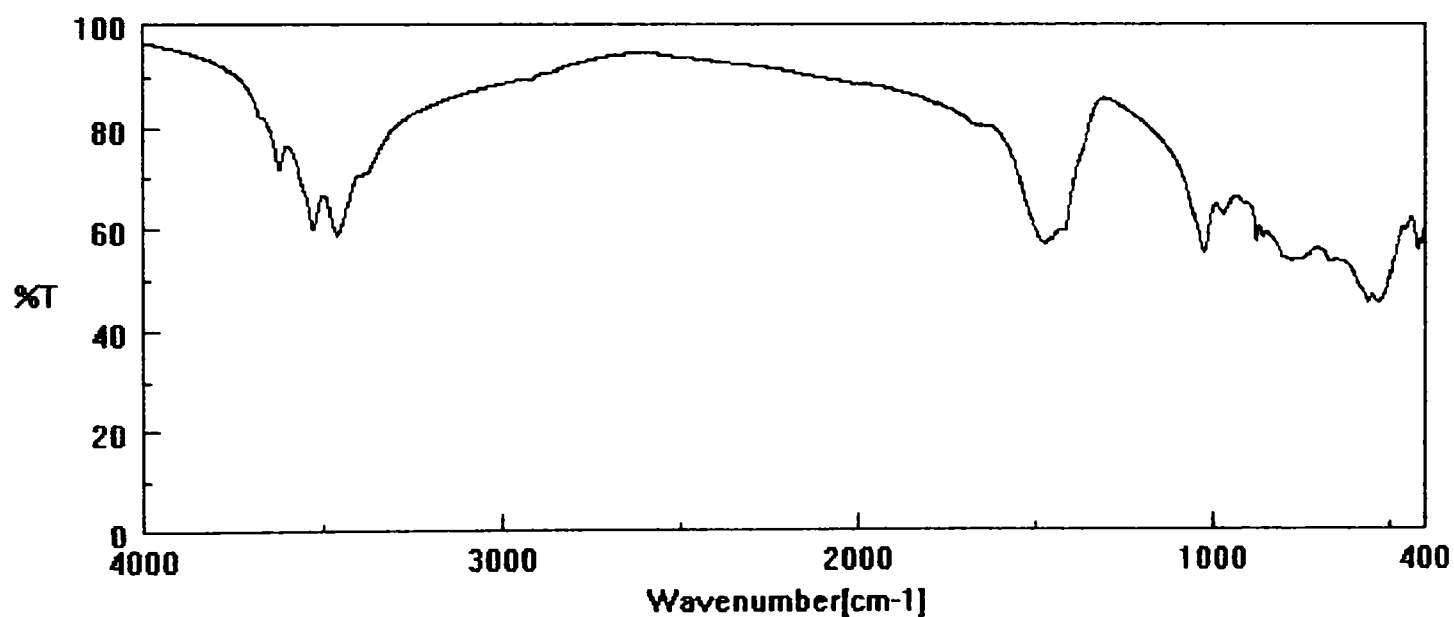


Fig.V.13.b. Spectrul IR al probei CA, după 1 zi de hidratare [194].

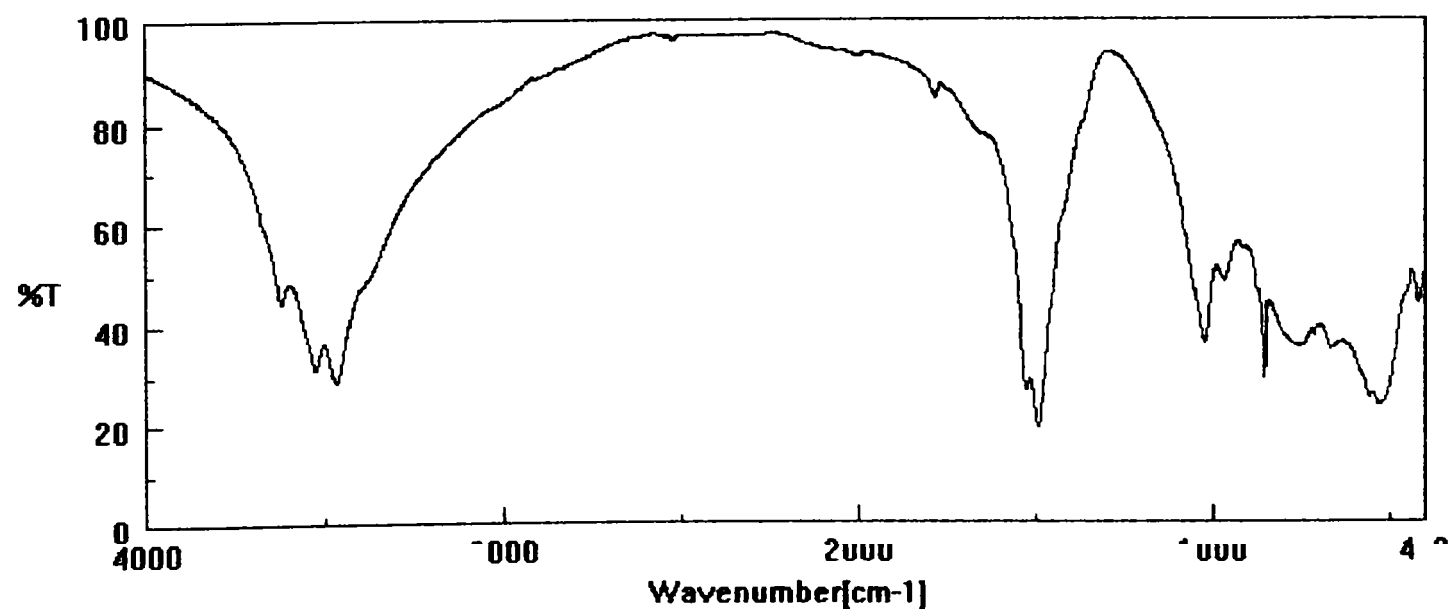


Fig.V.13.c. Spectrul IR al probei CA, după 3 zile de hidratare [194].

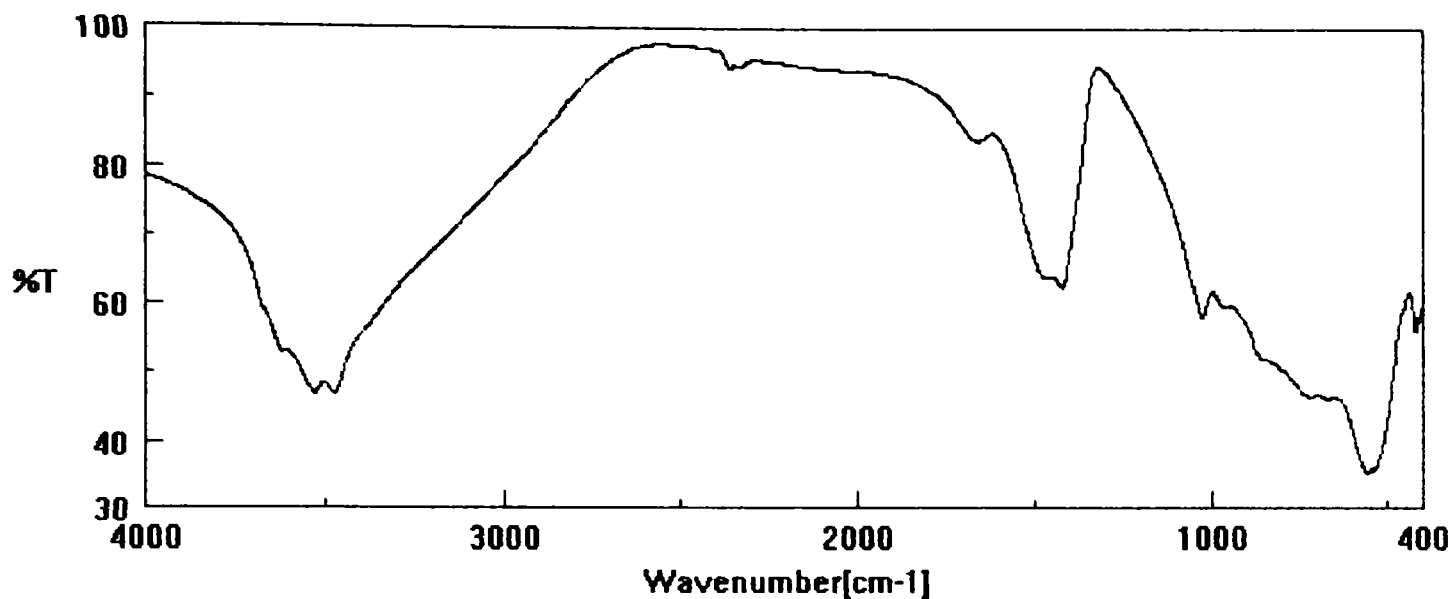


Fig.V.13.d. Spectrul IR al probei CA, după 14 zile de hidratare [194].

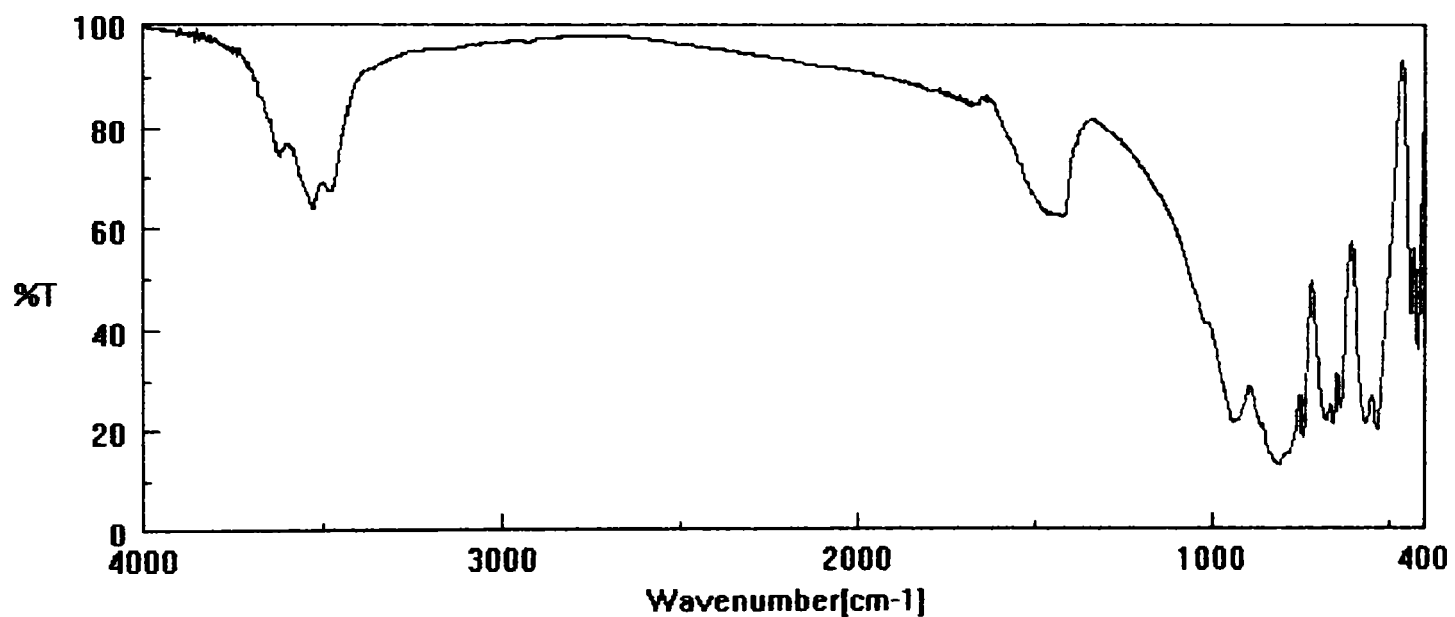


Fig.V.14.a. Spectrul IR al probei CA₂, după 3 ore de hidratare [194].

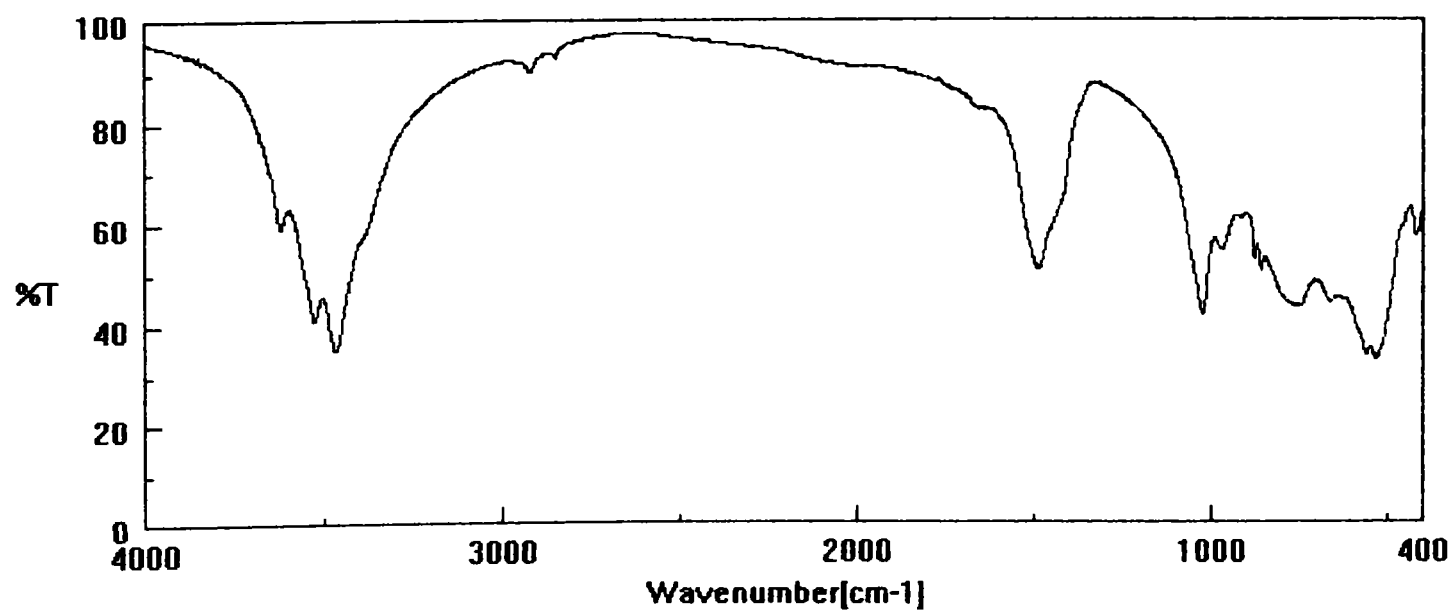


Fig.V.14.b. Spectrul IR al probei CA₂, după 1 zi de hidratare [194].

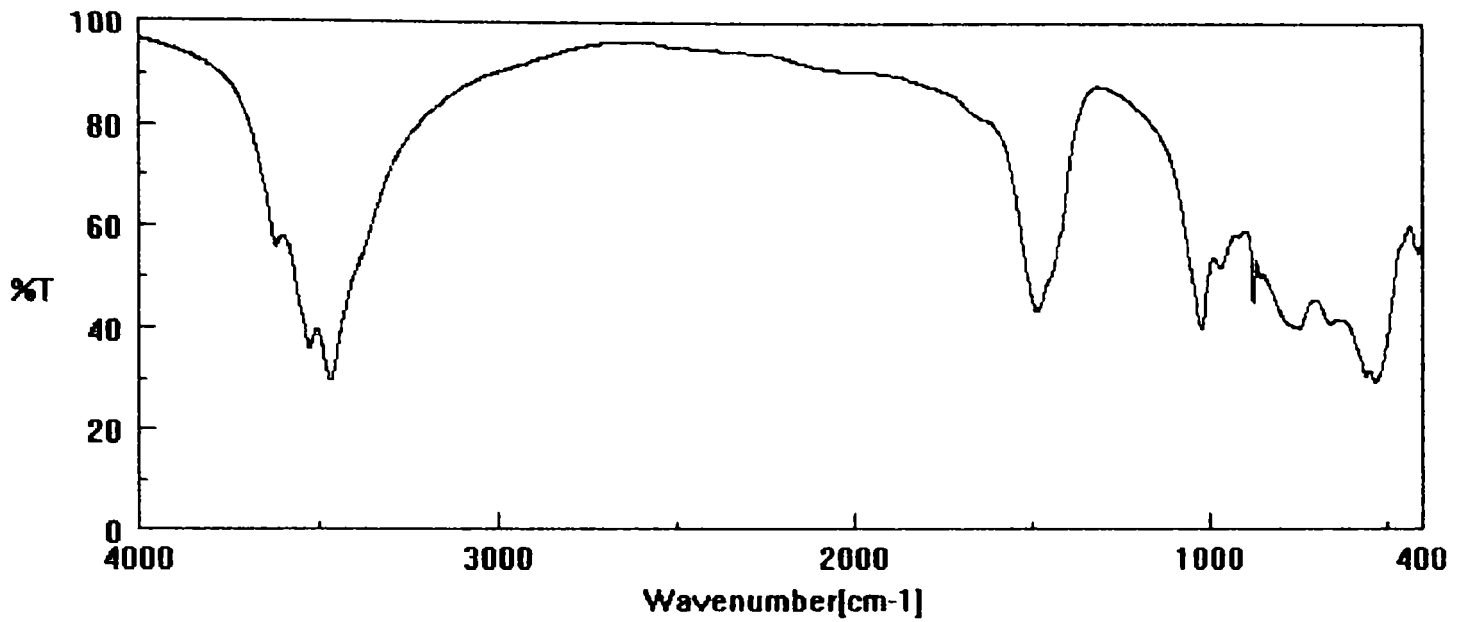


Fig.V.14.c. Spectrul IR al probei CA₂, după 3 zile de hidratare [194].

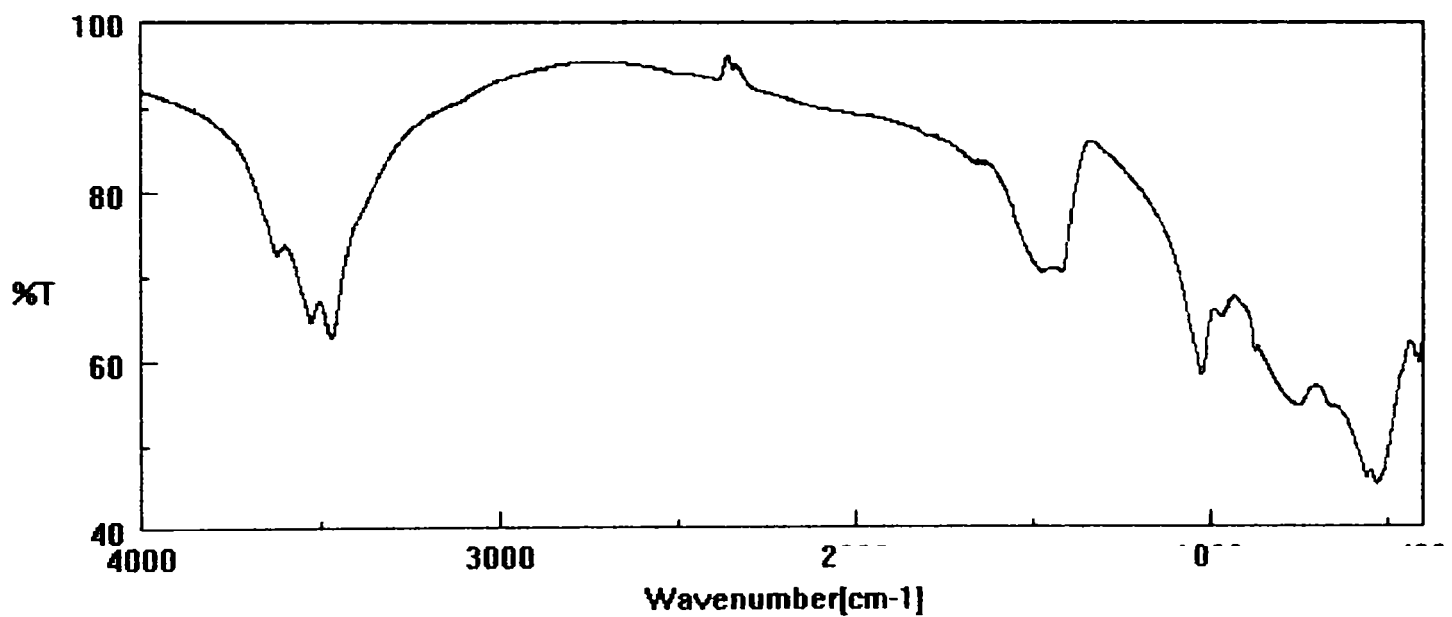


Fig.V.14.d. Spectrul IR al probei CA₂, după 14 zile de hidratare [194].

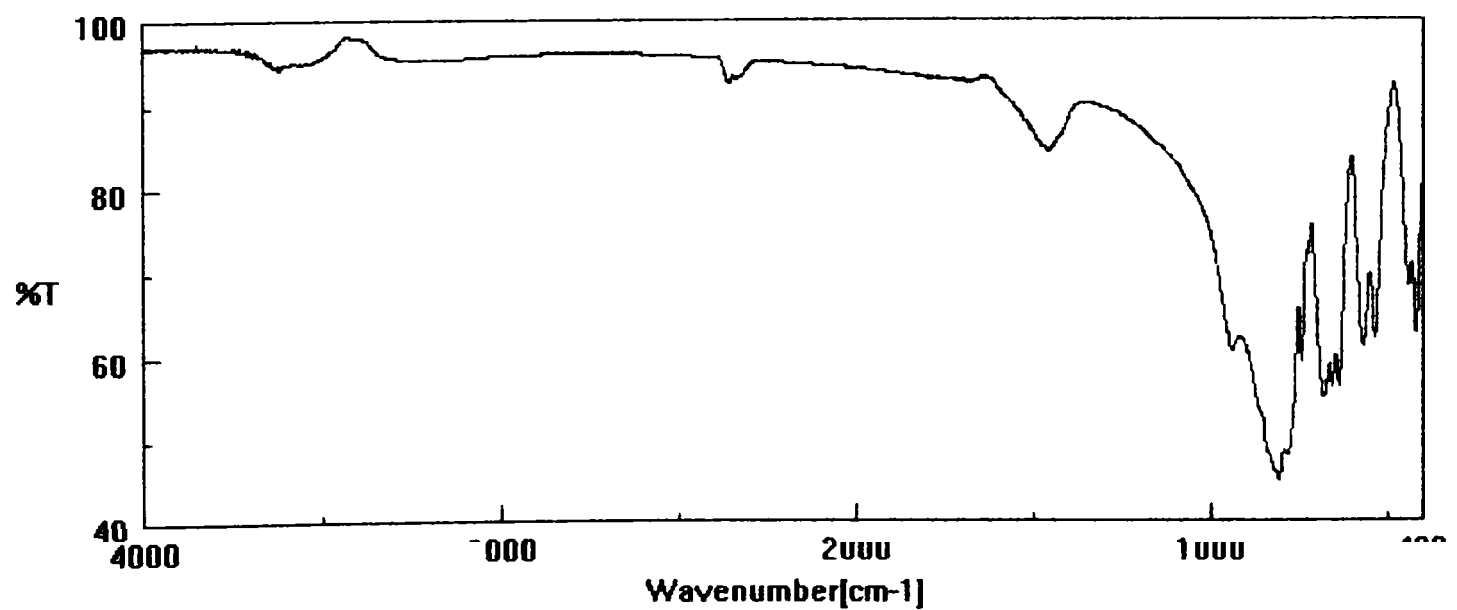


Fig.V.15.a. Spectrul IR al probei CA + CA₂, după 3 ore de hidratare [194].

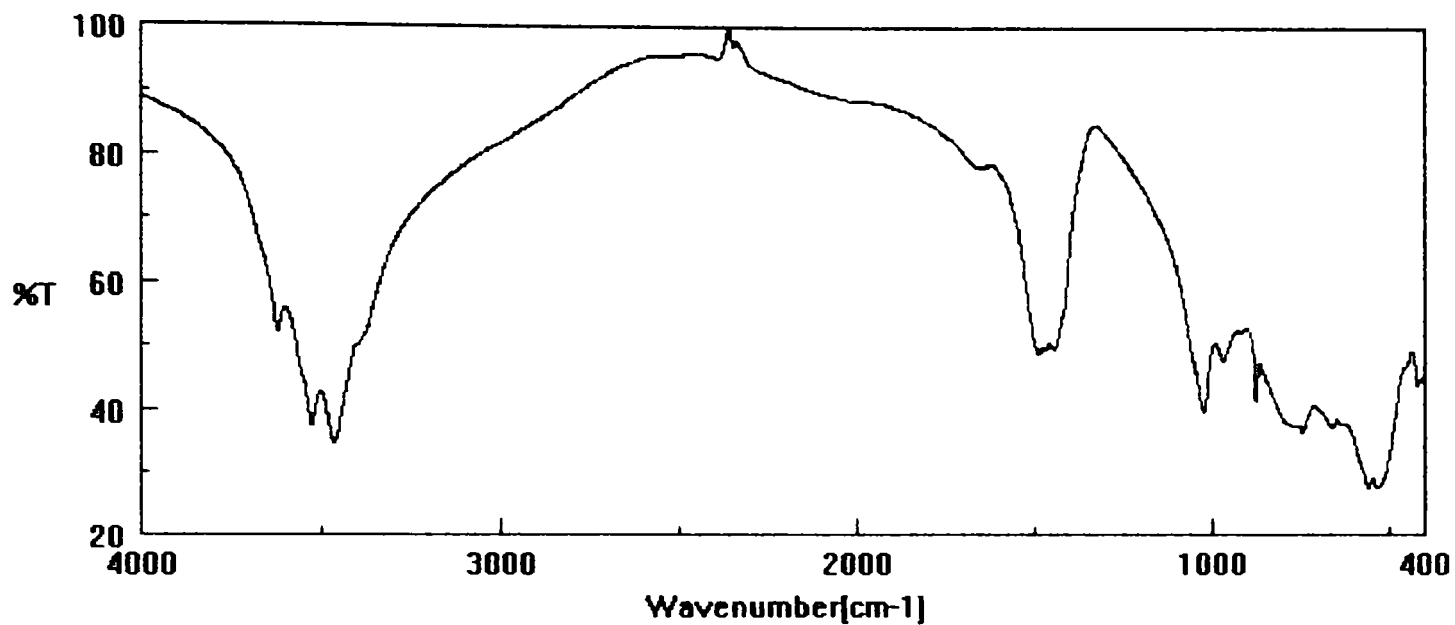


Fig.V.15.b. Spectrul IR al probei CA + CA₂, după 1 zi de hidratare [194].

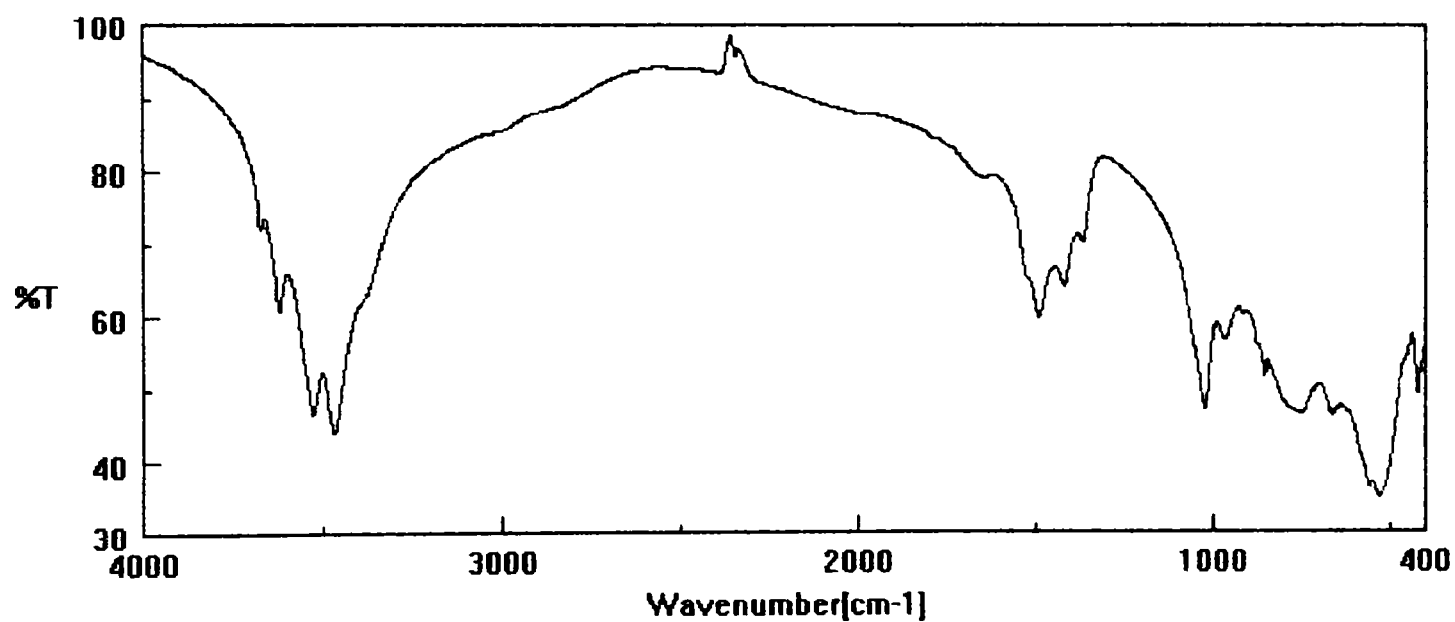


Fig.V.15.c. Spectrul IR al probei CA + CA₂, după 3 zile de hidratare [194].

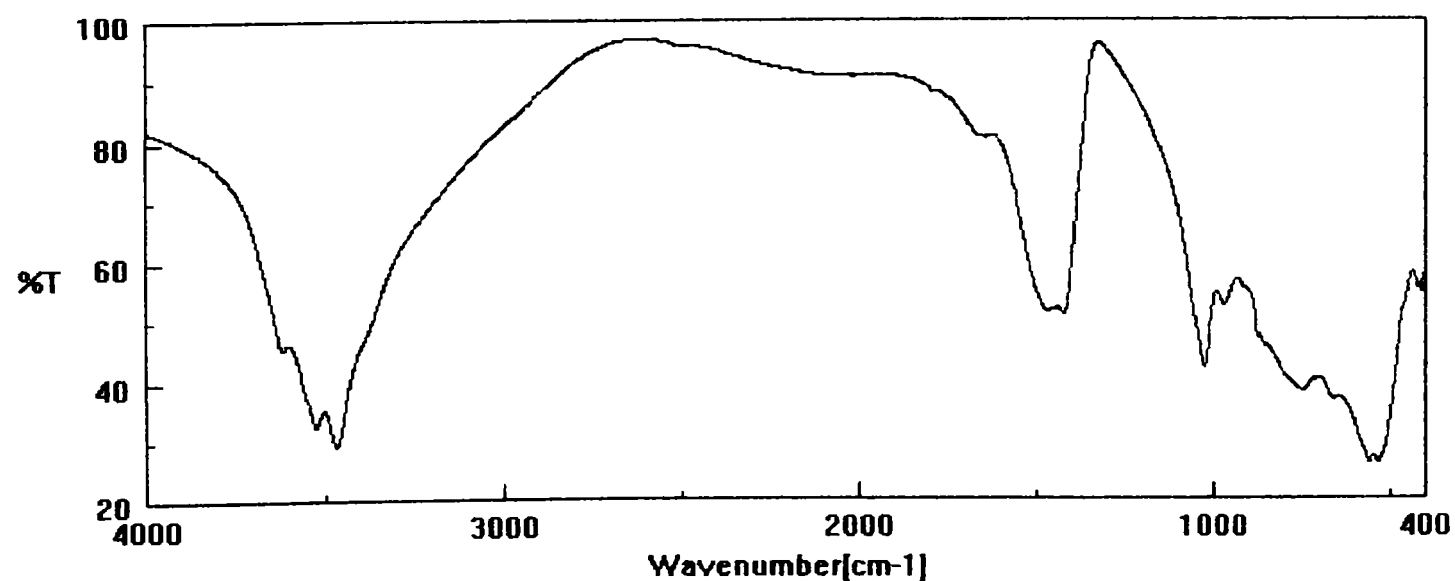


Fig.V.15.d. Spectrul IR al probei CA + CA₂, după 14 zile de hidratare [194].

Această atribuire este în concordanță cu intensitatea mai mare a acestei benzi în cazul spectrelor pe produșii de hidratare ai CA_2 , comparativ cu CA.

Benzile de absorbție din domeniul $3470 \div 3630 \text{ cm}^{-1}$ corespund vibrațiilor de valență a legăturii O-H, prezentă atât în hidroalumiinații de calciu cât și în gibbsit. Deși în literatură [28] este semnalată posibilitatea diferențierii hidroalumiinațiilor de calciu C_2AH_n și CAH_n pe baza benzilor din domeniul $3380 \div 3665 \text{ cm}^{-1}$, tinând cont de suprapunerea benzilor provenite de la hidroalumiinați diferiți și gibbsit (a căror prezență este dovedită de spectrele de difracție RX), considerăm că o astfel de atribuire nu ar fi concludentă.

Pentru citirea cu precizie a poziției benzilor de absorbție, în figurile V.16. ÷ V.21. sunt prezentate spectrele IR ale probelor CA și CA_2 după diferite termene de hidratare – pentru domeniul $400 \div 1800 \text{ cm}^{-1}$.

În tabelul V.7. [194] sunt prezentate pozițiile exacte ale benzilor de absorbție din domeniul $400 \div 1800 \text{ cm}^{-1}$ din spectrele IR ale probelor CA și CA_2 , după 3 ore, 1 zi și 3 zile de la hidratare.

Tabelul V.7. Pozițiile benzilor de absorbție din domeniul $400 \div 1800 \text{ cm}^{-1}$ din spectrele IR ale probelor CA și CA_2 , după 3 ore, 1 zi și 3 zile de la hidratare [194].

Nr. bandă	Poziție bandă [cm^{-1}] CA			Poziție bandă [cm^{-1}] CA_2		
	3 ore	1 zi	3 zile	3 ore	1 zi	3 zile
1	1473,350	1472,380	1526,380	1472,380	1490,700	1494,560
2	1419,350	1419,350	1493,600	1422,240	1429,960	1451,170
3	1024,980	1024,020	1024,020	1022,090	1024,090	1024,020
4	969,055	970,019	969,055	942,056	969,055	969,055
5	805,135	876,488	854,311	812,849	876,488	876,488
6	781,029	857,204	756,923	744,388	857,204	856,239
7	725,104	778,136	713,533	679,785	746,317	746,317
8	685,570	668,214	668,214	657,607	661,464	659,536
9	641,215	560,220	558,291	637,358	561,184	560,220
10	571,790	531,293	530,328	566,969	533,221	534,189
11	539,007	420,406	420,406	536,114	420,406	410,763
12	452,225	-	-	439,690	-	-
13	416,549	-	-	420,406	-	-

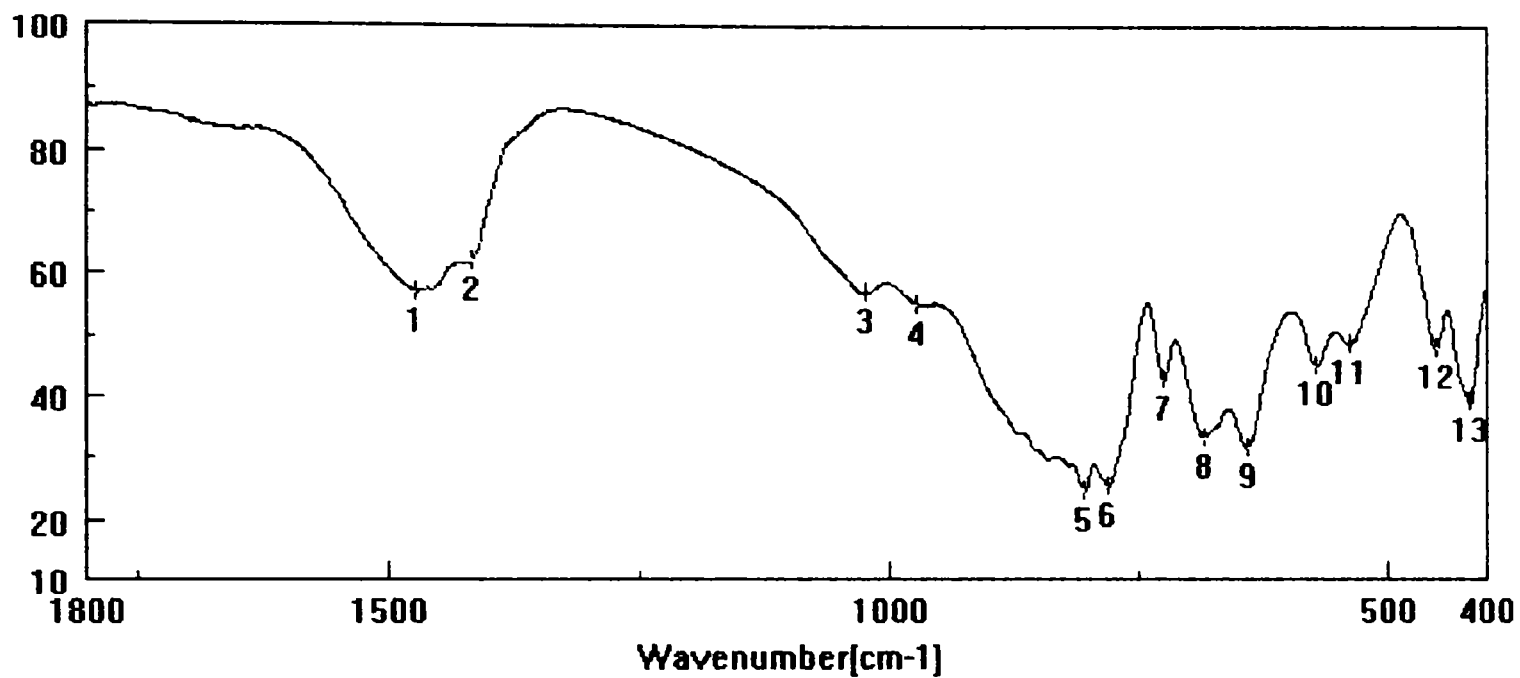


Fig. V.16. Spectrul IR al probei CA după 3 ore de hidratare
 – pentru domeniul $400 \div 1800 \text{ cm}^{-1}$ [194].

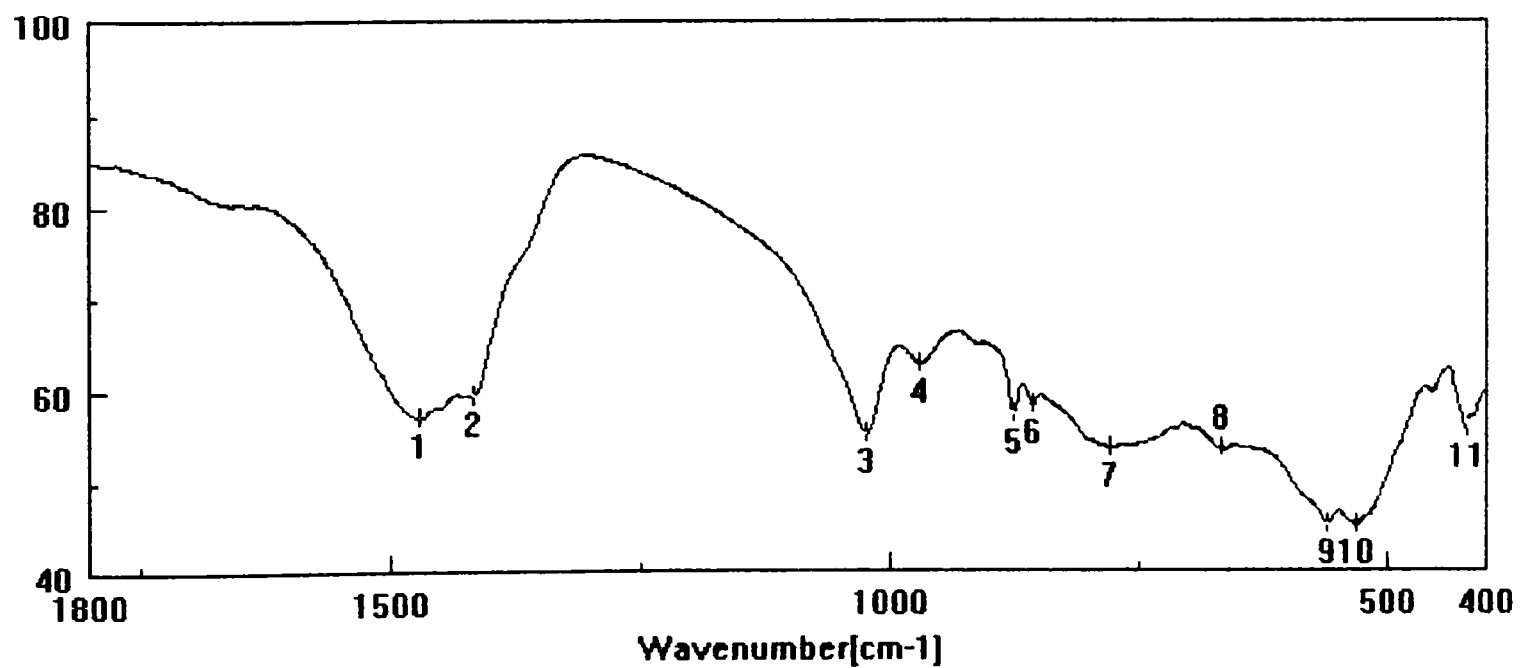


Fig. V.17. Spectrul IR al probei CA după 1 zi de hidratare
 – pentru domeniul $400 \div 1800 \text{ cm}^{-1}$ [194].

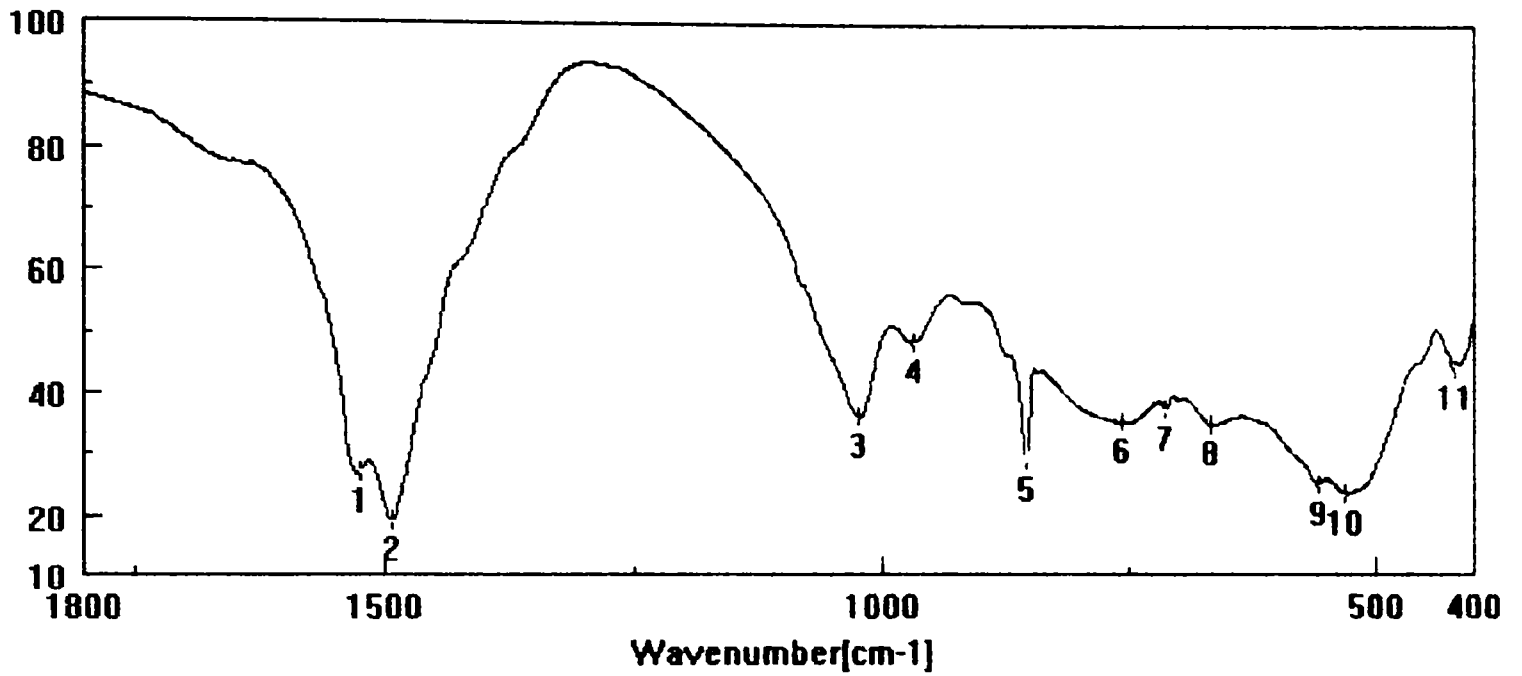


Fig.V.18. Spectrul IR al probei CA după 3 zile de hidratare
 - pentru domeniul $400 \div 1800 \text{ cm}^{-1}$ [194].

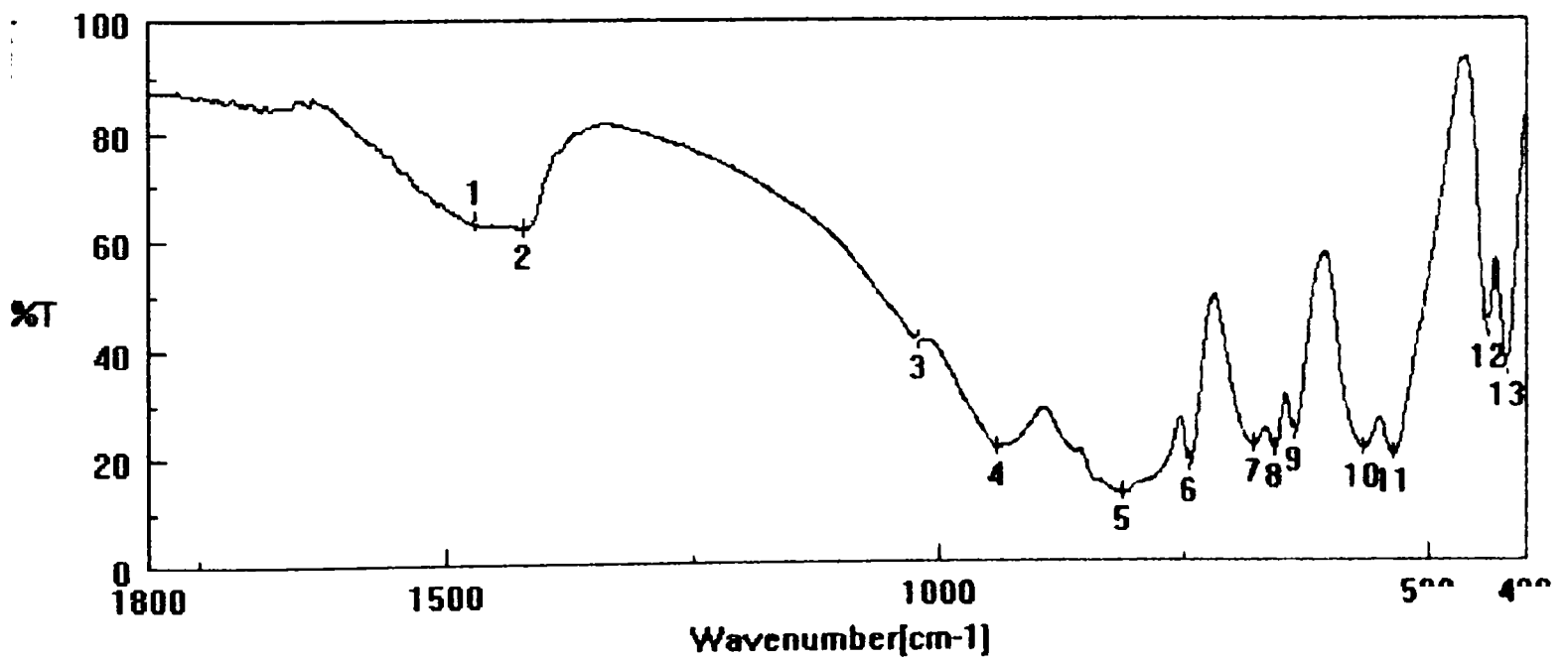


Fig. V.19. Spectrul IR al probei CA_2 după 3 ore de hidratare
 - pentru domeniul $400 \div 1800 \text{ cm}^{-1}$ [194].

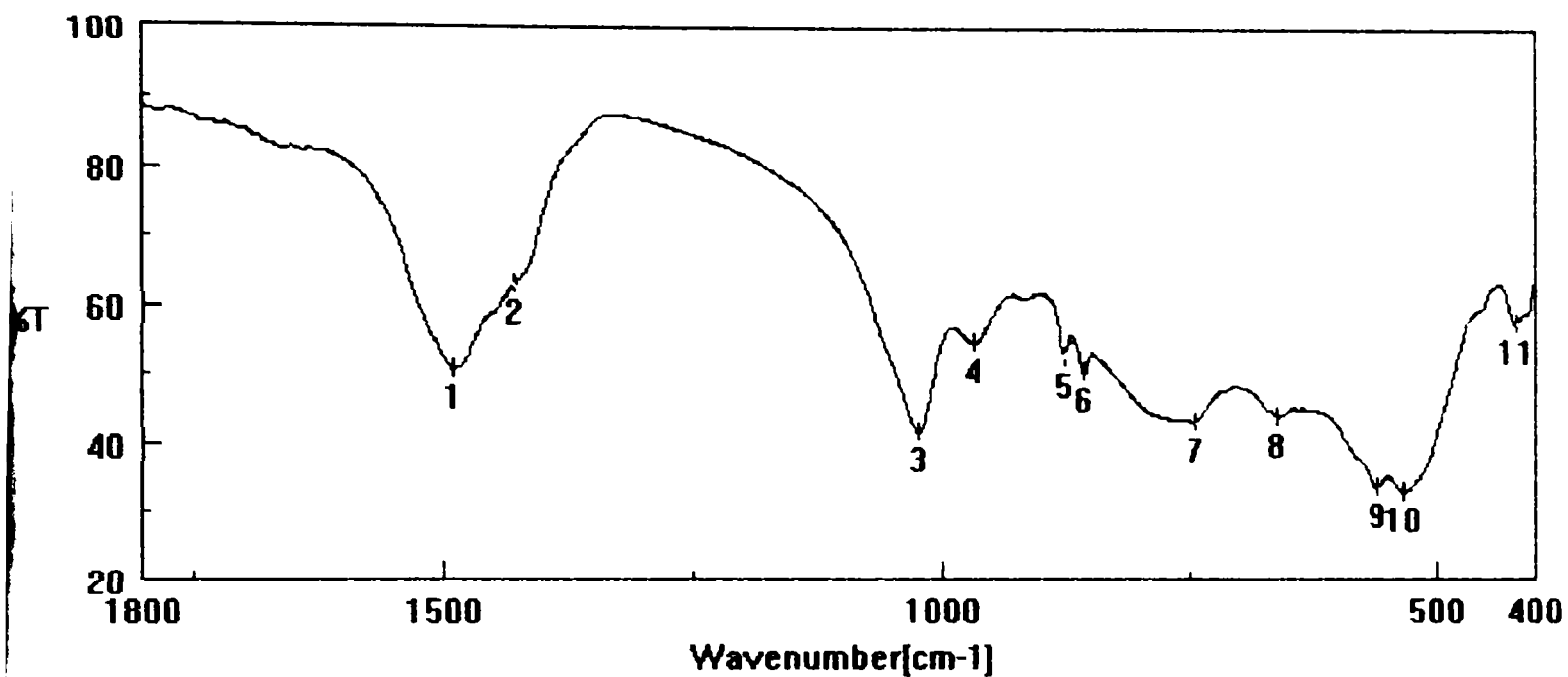


Fig. V.20. Spectrul IR al probei CA₂ după 1 zi de hidratare
- pentru domeniul 400 ÷ 1800 cm⁻¹ [194].

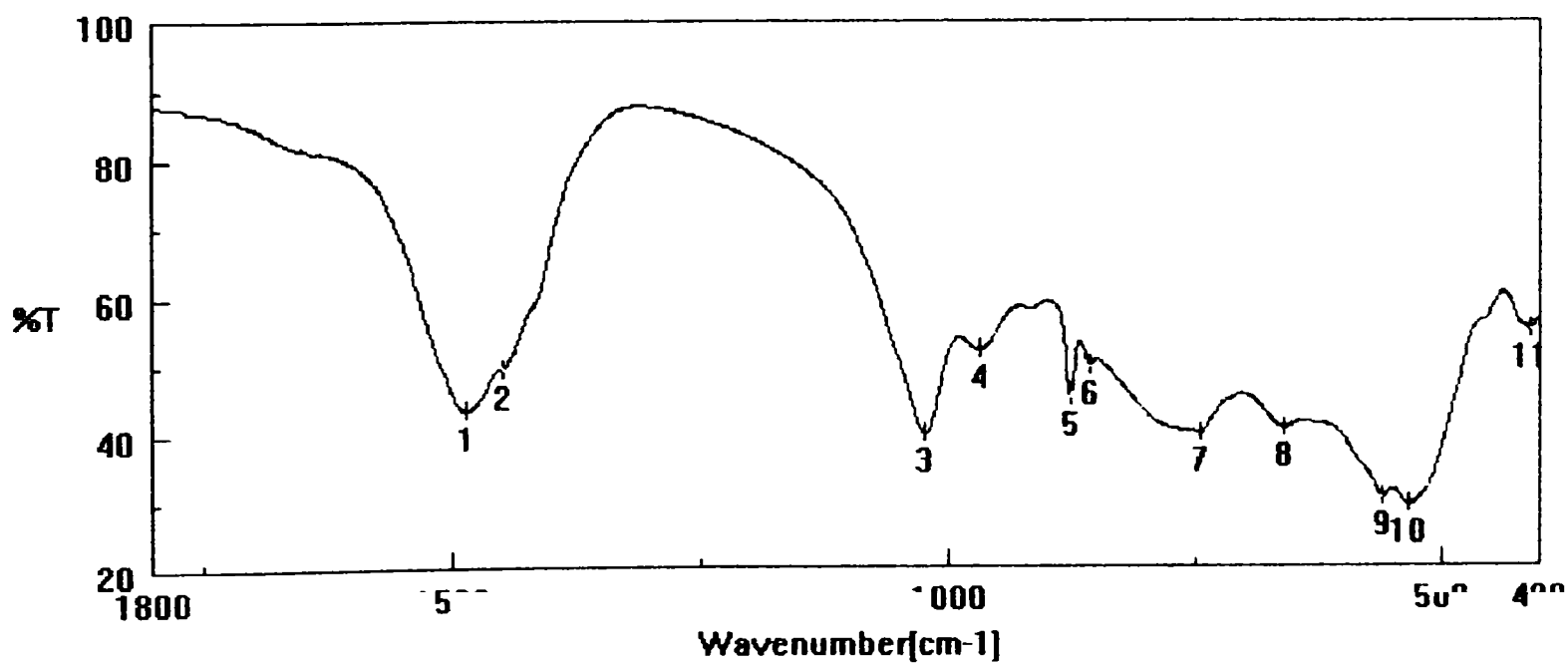


Fig. V.21. Spectrul IR al probei CA₂ după 3 zile de hidratare
- pentru domeniul 400 ÷ 1800 cm⁻¹ [194].

V.3. Concluzii

➤ Sinteza alumiinaților de calciu pornind de la glioxilați de calciu și aluminiu se distinge prin formarea directă a alumiinaților proiectați, fără a mai fi precedați de $C_{12}A_7$. Pe această cale faze monominerale de CA sau CA_2 , respectiv amestecuri de CA + CA_2 în raportul dorit se obțin deja la 1000°C;

➤ Urmărirea proceselor de hidratare ale CA și CA_2 , obținuți prin calcinarea la 1000°C a glioxilaților de calciu și aluminiu arată că aceștia prezintă viteze comparabile a proceselor de interacțiune cu apa, dar cu deosebiri esențiale în privința produșilor de hidratare;

➤ Proprietățile hidraulice ale alumiinaților de calciu obținuți la 1000°C pornind de la glioxilați sunt net superioare față de proprietățile alumiinaților corespunzători obținuți la 1000°C sau chiar 1100°C pornind de la amestecuri mecanice de hidroxizi;

➤ Analiza fazală prin difracție RX arată că la hidratarea CA, produșii de hidratare prezenți după o zi și termene mai lungi sunt CAH_{10} , C_3AH_x și gibbsit; la hidratarea CA_2 , produșii de la hidratare sunt C_3AH_x , C_2AH_8 și gibbsit;

➤ La hidratarea alumiinaților de calciu obținuți la 1000°C pornind de la glioxilați se remarcă deosebiri importante privind natura și raportul hidroalumiinaților de calciu formați: CAH_{10} este faza principală formată la hidratarea CA, dar lipsește la hidratarea CA_2 ; C_2AH_8 apare doar la hidratarea CA_2 ; la hidratarea tuturor probelor studiate se formează C_3AH_x ;

➤ Analizele termice (TG, DTA) ale produșilor de hidratare după diferite durate de timp susțin compoziția fazală a probelor stabilită prin difracția RX;

➤ Spectrele de absorbție IR ale probelor hidratate după diferite durate de timp evidențiază prezența unor benzi de absorbție care pot fi considerate într-o bună concordanță cu fazele semnalate prin difracție RX.

VI. Studiul comparativ privind utilizarea diferitelor metode de sinteză ale unor compuși oxidici

Acest studiu prezintă avantajele și caracteristicile unor metode de sinteză comparativ cu alte metode de sinteză utilizate în obținerea unor compuși oxidici în sistemele: MO-TiO₂ și MO-SiO₂ ($M^{2+} = Co^{2+}, Zn^{2+}$), MO-R₂O₃ ($M^{2+} = Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}$ iar $R^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}$), a uvarovitului (3CaO·Cr₂O₃·3SiO₂), și a cordieritului (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂).

În acest sens s-au utilizat cinci metode de sinteză:

- ❖ metoda sol-gel;
- ❖ calcinarea unor amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri;
- ❖ metoda coprecipitări;
- ❖ metoda precursorilor hidrosilicatici;
- ❖ calcinarea unor combinații complexe heteropolinucleare.

VI.1. Prepararea probelor prin diferite metode

VI.1.1. Prepararea probelor prin metoda ceramică tradițională

În cadrul acestei metode s-au utilizat amestecuri mecanice cu TiO₂ (rutil) în cazul pigmentilor pe bază de titan și SiO₂ în cazul pigmentilor pe bază de siliciu. Ca sursă pentru cationii metalici s-au utilizat azotații metalici corespunzători.

Amestecurile au fost supuse măcinării umede în moara cu bile (Pulverisette), uscate în etuvă și apoi calcinate la temperaturi între 500 și 1400°C timp de o oră în cuptor electric

VI.1.2. Prepararea probelor prin metoda precursorilor hidrosilicatici

Această metodă a fost utilizată în sinteza compușilor oxidici pe bază de silice. Metoda se bazează pe reacția de precipitare între soluția de silicat de sodiu și soluția de azotat de zinc respectiv de cobalt.

Coprecipitatul rezultat a fost separat prin filtrare, spălare, uscare în etuvă și apoi supus tratamentului termic între 500 și 1300°C timp de o oră în cuptor electric.

VI.1.3. Prepararea gelurilor prin metoda sol-gel

Pigmenții pe bază de silice s-au preparat utilizând ca precursor pentru SiO_2 , tetraetoxidul de siliciu ($\text{Si}(\text{OEt})_4$), ceilalți cationi metalici fiind introduși sub formă de azotați. În cazul pigmenților pe bază de titan, ca sursă de titan s-au folosit diferiți alcoxi de titan cum sunt: tetrapropoxidul de titan ($\text{Ti}(\text{OPr})_4$), tetraiso-propoxidul de titan ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$) și respectiv tetrabutoxidul de titan ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$).

Ca sursă pentru cobalt și zinc s-au folosit azotatul de cobalt și azotatul de zinc.

Drept solvent a fost utilizat etanolul, iso-propanolul și terț-butanolul.

Gelurile au fost preparate conform schemei prezentate în figura VI.1 [196].

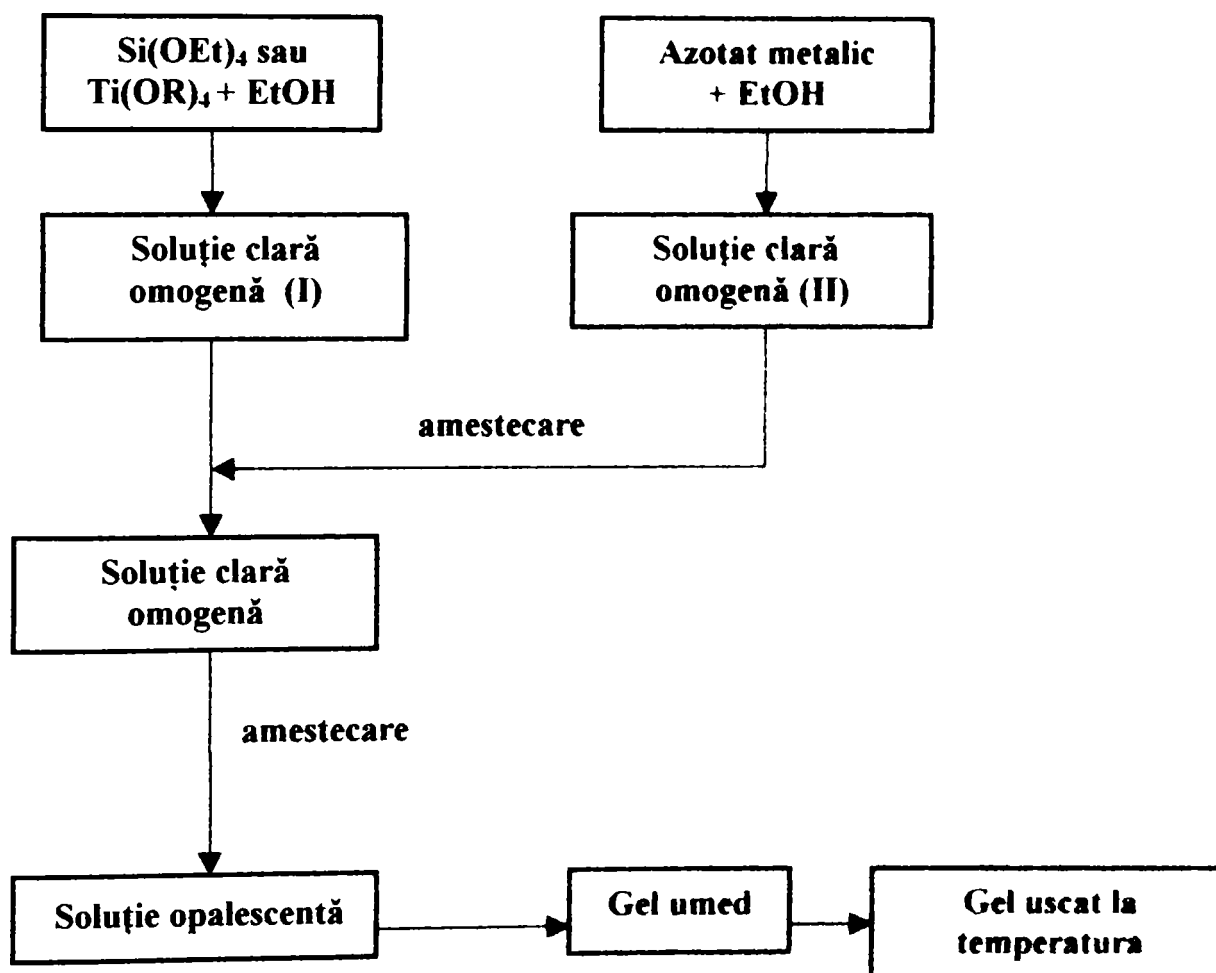


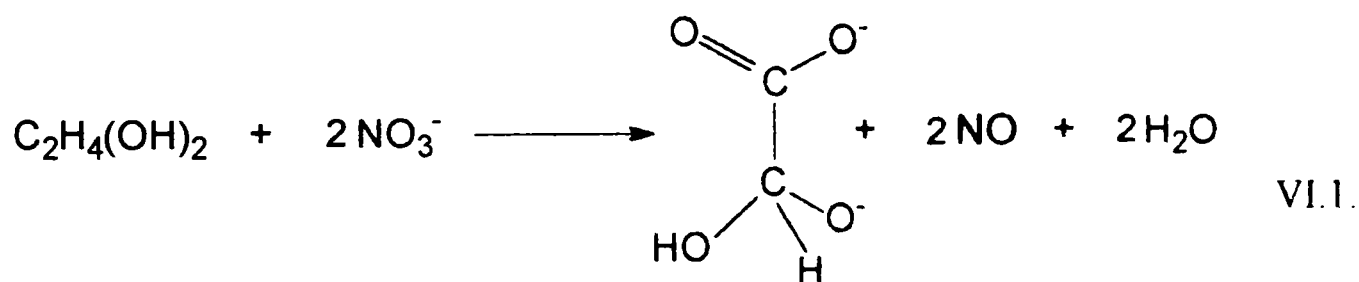
Fig. VI.1. Schema procedurii experimentale urmat pentru prepararea gelurilor [196].

Prin acest procedeu s-au obținut geluri în care cationii sunt adsorbiți pe rețeaua polimerică: $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ sau $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$.

Temperatura de lucru a fost de 20°C. După gelifiere, probele au fost păstrate la temperatura camerei (20°C) până s-au transformat într-o pudră ce a fost apoi supusă uscării în etuvă la 65°C. După uscare probele au fost supuse calcinării la temperaturi cuprinse între 600 și 1250°C cu palier de o oră în cuptor electric urmată de răcire în atmosfera laboratorului.

VI.1.4. Prepararea probelor prin metoda bazată pe calcinarea unor combinații complexe heteropolinucleare

Această metodă presupune obținerea în prealabil a unor combinații complexe heteropolinucleare ce conțin ca ligand dianionul glioxilat ($C_2H_2O_4^{2-}$). Combinațiile complexe s-au obținut prin reacția de oxidare a 1,2-etandiolului la dianionul glioxilat de către soluțiile apoase ale unor azotați metalici, la aproximativ 100°C, în sistem deschis conform reacției:



Combinațiile complexe obținute au fost supuse calcinării la temperaturi cuprinse între 500 și 1000°C timp de o oră în cuptor electric.

VI.1.5. Prepararea probelor prin metoda coprecipitării

Această metodă a fost utilizată pentru obținerea pigmentilor în sistemul MO-TiO₂ (M=Zn, Co) și constă în coprecipitarea hidroxizilor: Ti(OH)₄, Zn(OH)₂ respectiv Co(OH)₂. Ca sursă pentru titan s-a utilizat TiCl₄, iar ca sursă de zinc s-a folosit azotatul de zinc și azotatul de cobalt ca sursă de cobalt.

Coprecipitatele au fost separate prin filtrare, uscate și apoi calcinate la temperaturi între 500 și 1300°C timp de o oră.

VI.2. Caracterizarea probelor

Comportarea probelor în timpul tratamentului termic s-a urmărit prin analiză derivatografică.

Analiza fazală a probelor calcinate s-a făcut prin difracție RX utilizând un difractometru Philips PW 3020, prevăzut cu un anod de cupru și un filtru de nichel.

Caracterizarea colorimetrică a pigmentilor obținuți s-a realizat prin spectrofotometrie de reflexie difuză utilizând un spectrofotometru Spekol 10 (Carl Zeiss Jena).

VI.2.1. Studiul influenței naturii alcoxidului

Rezultatele experimentale obținute au confirmat reactivitatea mărită a alcoxizilor de titan comparativ cu cea a tetraoxidului de siliciu [92], fapt explicat prin creșterea densității de sarcină pozitivă la atomul metalic, de la $\delta = + 0.32$ în cazul $\text{Si}(\text{OPr}^i)_4$ la $\delta = + 0.60$ în cazul $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$.

Astfel, dacă timpul de gelifiere în cazul gelurilor pe bază de titan a fost de ordinul zecilor de minute (în funcție de tipul alcoxidului de titan utilizat), în cazul gelurilor pe bază de silice, acesta a variat între 2 și 3 zile.

În cazul gelurilor pe bază de titan, s-au utilizat trei alcoxizi de titan ($\text{Ti}(\text{OPr})_4$, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ și respectiv $\text{Ti}(\text{OBu})_4$) în scopul stabilirii influenței acestora asupra timpului de gelifiere. Datele din tabelul VI.1 demonstrează că cel mai scurt timp de gelifiere s-a obținut în cazul $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ iar cel mai lung în cazul utilizării $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$.

Rezultatele au dus la concluzia că reactivitatea alcoxizilor de titan crește în ordinea:



Tabelul VI.1. Variația timpului de gelifiere cu natura alcoxidului de titan utilizat [196].

Precursor pentru titan	Precursor pentru cobalt	Solvent	t_{gel} [min]
$\text{Ti}(\text{OPr})_4$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Bu^iOH	20
$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Bu^iOH	35
$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Bu^iOH	60

Această comportare poate fi explicată prin efectele sterice datorate:

- creșterii lungimii lanțului de la gruparea - OPr din $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, la gruparea - OBU în $\text{Ti}(\text{OBu})_4$;

- creșterea ramificării în cazul grupării – OPrⁱ din Ti(OPrⁱ)₄, care este în detrimentul atacului nucleofil la atomul metalic Ti^{δ+}.

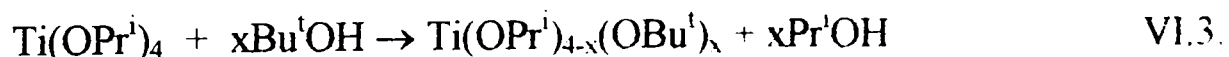
VI.2.2. Studiul influenței naturii solventului

În privința influenței naturii solventului asupra timpului de gelifiere, din datele prezentate în tabelul VI.2 rezultă o creștere a acestuia prin înlocuirea etanolului cu iso-propanol și respectiv terț-butanol.

Tabelul VI.2. Variația timpului de gelifiere cu natura solventului utilizat [196].

Precursor pentru titan	Precursor pentru cobalt	Solvent	t _{gel} [min]
Ti(OPr ⁱ) ₄	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	EtOH	15
Ti(OPr ⁱ) ₄	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Pr ⁱ OH	45
Ti(OPr ⁱ) ₄	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Bu ^t OH	60

Această comportare se explică prin creșterea împiedecării sterice a alcoolului utilizat precum și reacției de interschimb dintre alcoxidul metalic și alcoolul utilizat drept solvent [62] conform ecuațiilor VI.2 și VI.3:



VI.2.3. Analizele termice și termogavimetrice ale gelurilor

În privința comportării gelurilor la tratament termic, se remarcă o comportare identică a tuturor probelor studiate pe domeniul de temperatură între 50 și 350°C.

Spre exemplificare, în figurile VI.2 și VI.3 se prezintă curbele ATD, DTG și TG ale gelului cu conținut de Co și Si (figura VI.2) și respectiv ale gelului cu conținut de Zn și Si (figura VI.3) [196].

În ambele cazuri, curba ATD evidențiază între 50 și 350 °C o succesiune de efecte endoterme însoțite de o semnificativă pierdere de masă (curba TG) ce pot fi atribuite eliminării resturilor de alcool utilizat drept solvent, pierderii apei din probă, a resturilor organice și respectiv descompunerii azotaților de cobalt respectiv de zinc.

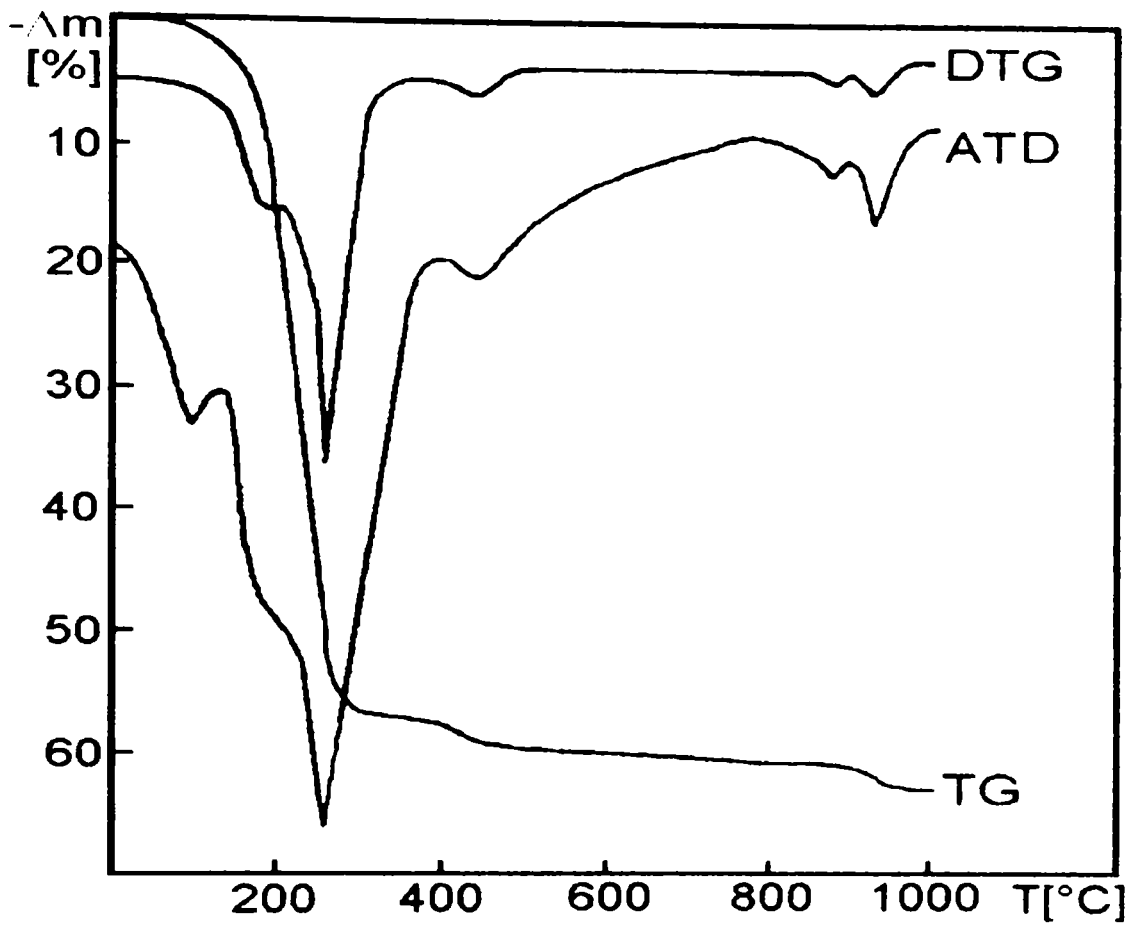


Fig. VI.2. Curbele ATD, DTG și TG ale gelului de Co și Si [196].

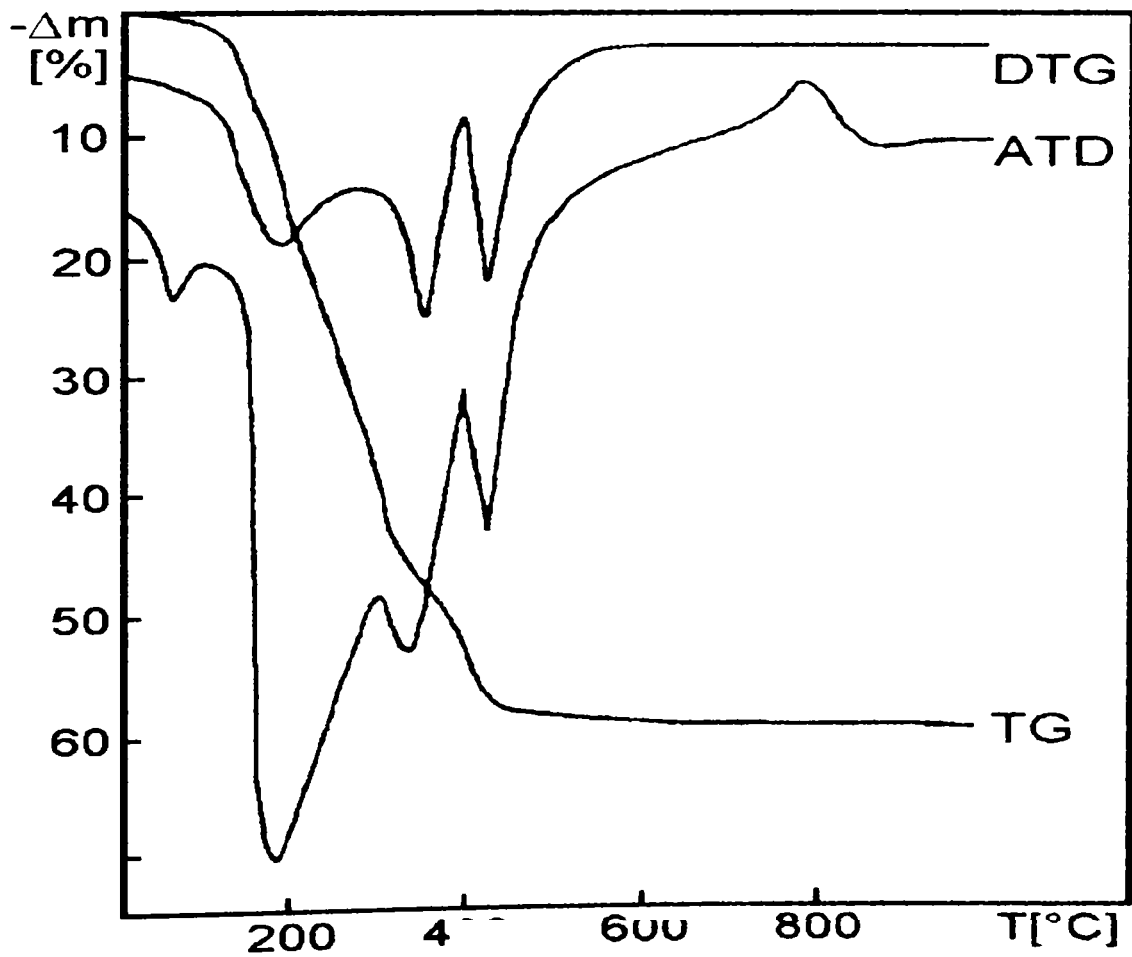


Fig. VI.3. Curbele ATD, DTG și TG ale gelului de Zn și Si [196].

Între 350 și 1000°C evoluția probelor diferă în funcție de sistemul studiat: spre exemplu, în cazul gelului pe bază de Co și Si, efectul termic ce apare pe curba ATD între 400÷450°C însoțit de pierdere de masă, poate fi atribuit reducerii parțiale a Co^{3+} la Co^{2+} cu formarea spinelului Co_3O_4 conform reacției VI.4:



Între 870-950°C, curba DTA evidențiază două efecte endoterme ce pot fi atribuite reducerii Co^{3+} din Co_3O_4 la Co^{2+} conform reacției VI.5:



urmată de legarea imediată a CoO în reacția cu SiO_2 , rezultând Co_2SiO_4 .

VI.2.4. Analize difractometrice RX

Prin difracție RX s-a stabilit că indiferent de metoda de sinteză utilizată, evoluția compoziției fazale la modificarea temperaturii este aceeași. Prin urmare, utilizarea metodei sol-gel nu implică modificarea mecanismului de obținere a compusului oxidic dorit. Temperatura mai scăzută de sinteză asigurată prin metoda sol-gel este datorată omogenității avansate a amestecului de reacție precum și prezenței în gelul supus tratamentului termic a legăturilor de tipul $\text{M} - \text{O} - \text{M} - \text{O} -$.

Prezența spinelului Co_3O_4 a fost evidențiată atât prin spectroscopie IR cât și prin difracție RX [158].

Trebuie subliniat că în cazul tuturor probelor cu conținut de cobalt s-a evidențiat prezența intermediară a fazei spinelice Co_3O_4 . Astfel se explică temperatura mai ridicată (1000°C) de formare a ortosilicatului de cobalt în raport cu temperatura de obținere a ortosilicatului de zinc (800°C), comportare absolut normală, ținând cont de imposibilitatea variației cifrei de oxidare a zincului în condițiile date.

Spre exemplificare, în figurile VI.4 și VI.5 sunt prezentate spectrele de difracție RX rezultate la obținerea ortosilicatului de zinc prin metoda ceramică (figura VI.4), metoda precursorilor hidrosilicatici (figura VI.4) și prin metoda sol-gel (figura VI.5) [196].

Identificarea fazelor s-a realizat pe baza fișelor JCPDS: 08-492 [239] și 37-1485 [240] pentru compusul Zn_2SiO_4 și 03-888 [241] pentru compusul ZnO .

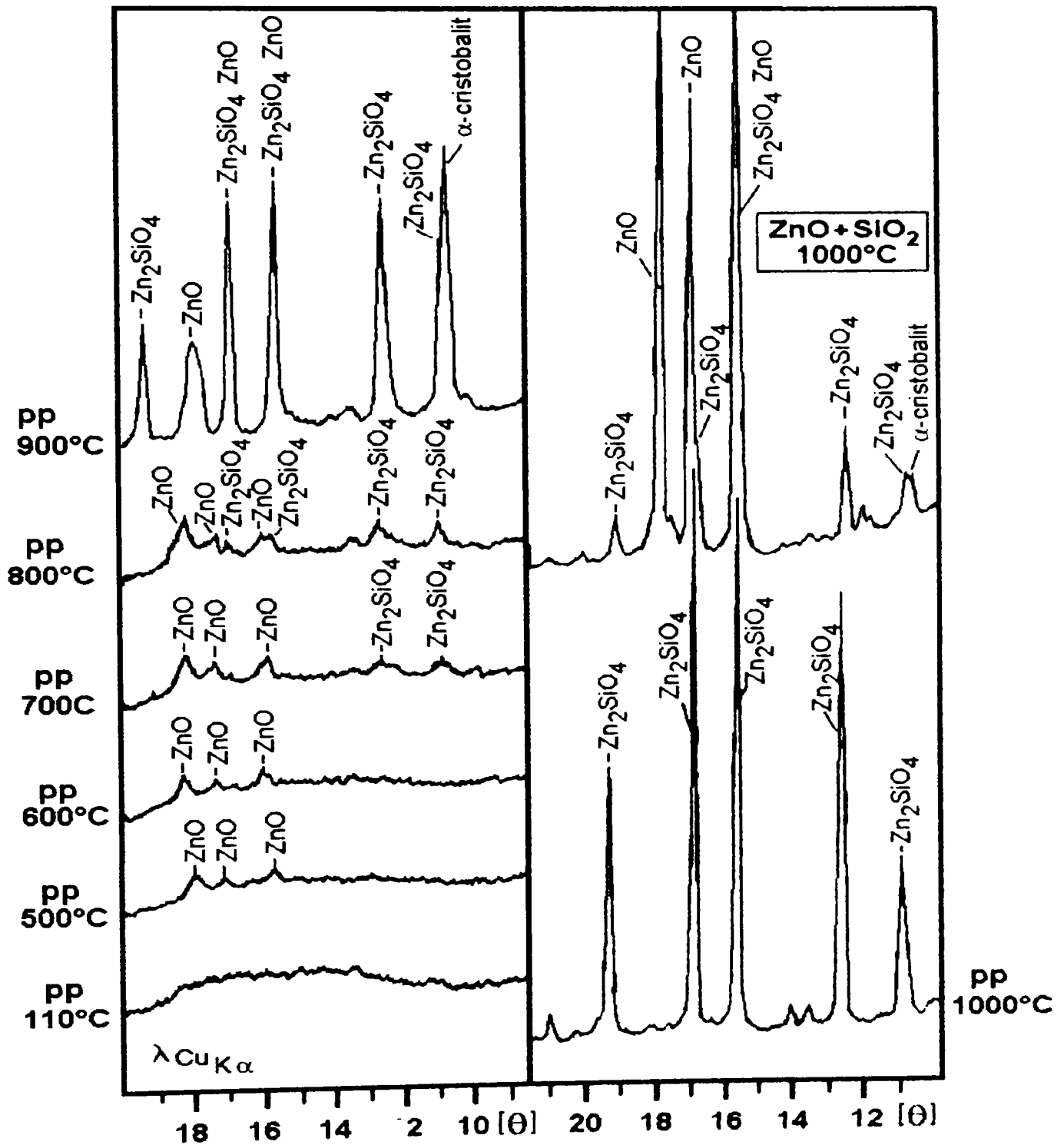


Fig. VI.4. Spectrele de difracție RX ale $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$ (pp.) calcinat la diferite temperaturi și ale amestecurilor mecanice de oxizi calcinate la $1000^\circ C$ [196].

Dacă prin utilizarea metodei ceramice, ortosilicatul de zinc (ca fază unică) se poate obține numai la temperaturi mai mari de $1000^\circ C$, prin utilizarea metodei precursorilor hidrosilicatici, temperatura de sinteză este de $1000^\circ C$.

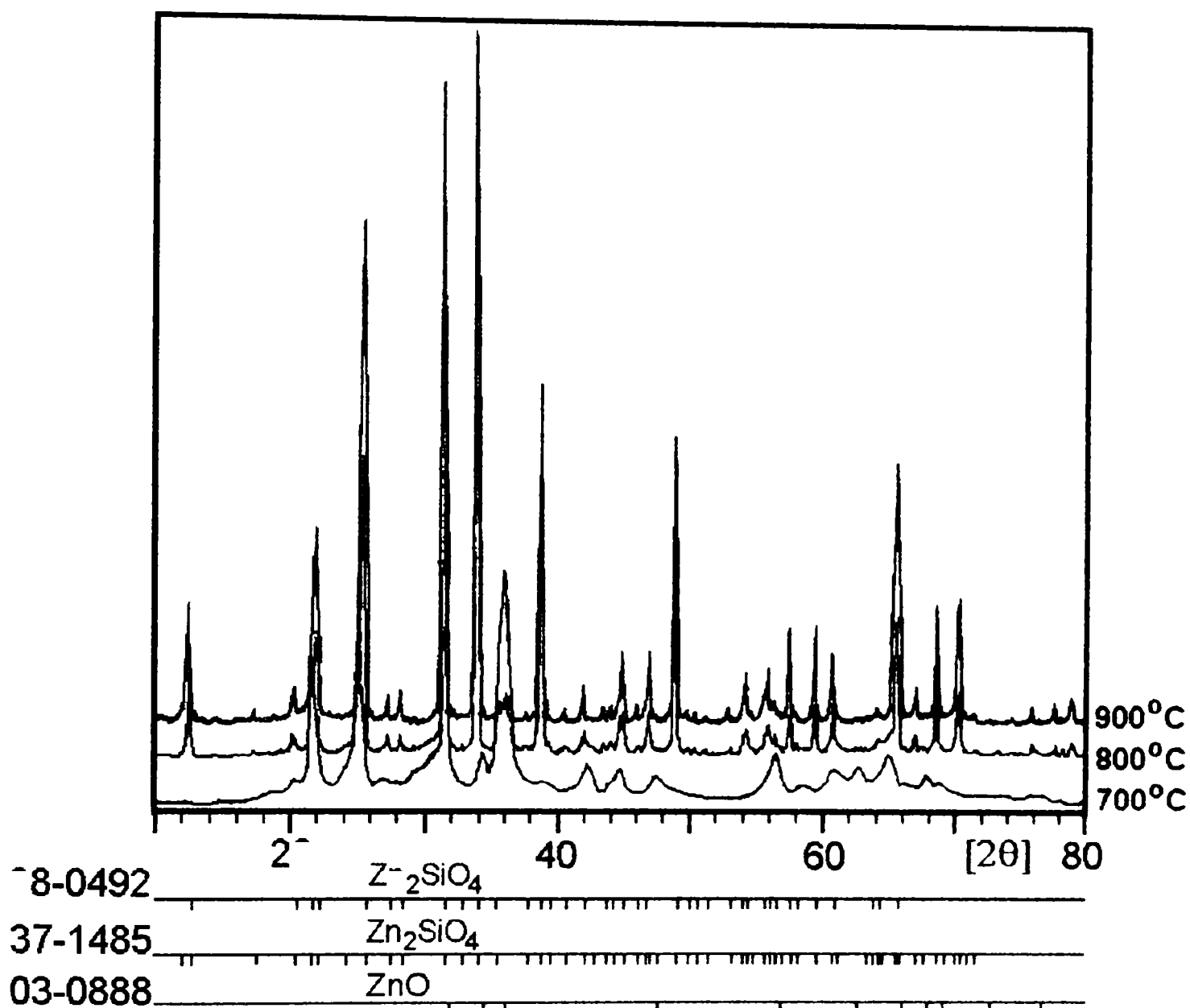


Fig. VI.5. Spectrele de difracție RX ale gelurilor de Zn și Si calcinate la diferite temperaturi [196].

Analiza fazală prin difracție RX pentru gelurile de Zn și Si calcinate la 700, 800 și 900°C relevă prezența ZnO și a Zn_2SiO_4 de cristalinitate scăzută la 700°C; la 800°C, singura fază prezentă este ortosilicatul de zinc. Această temperatură este cu mult mai scăzută decât în cazul metodei ceramice și chiar decât în cazul metodei precursorilor hidrosilicatici.

Dacă în cazul compușilor oxidici cu conținut de cobalt se formează ca fază intermediară spinelul Co_3O_4 , în cazul celor cu conținut de crom s-a constatat formarea intermediară a fazei cromat. Spre exemplu, în cazul obținerii uvarovitului ($3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$) prin metoda sol-gel, spectrele de difracție RX demonstrează că la

temperaturi între 500 și 900°C, singura fază cristalină prezentă este CaCrO_4 (figura VI.6) [196]. Poziția maximelor de difracție atribuite CaCrO_4 corespunde compusului pentru care în fișa JCPDS 08 - 458 [242] este atribuită formula CaCrO_4 .

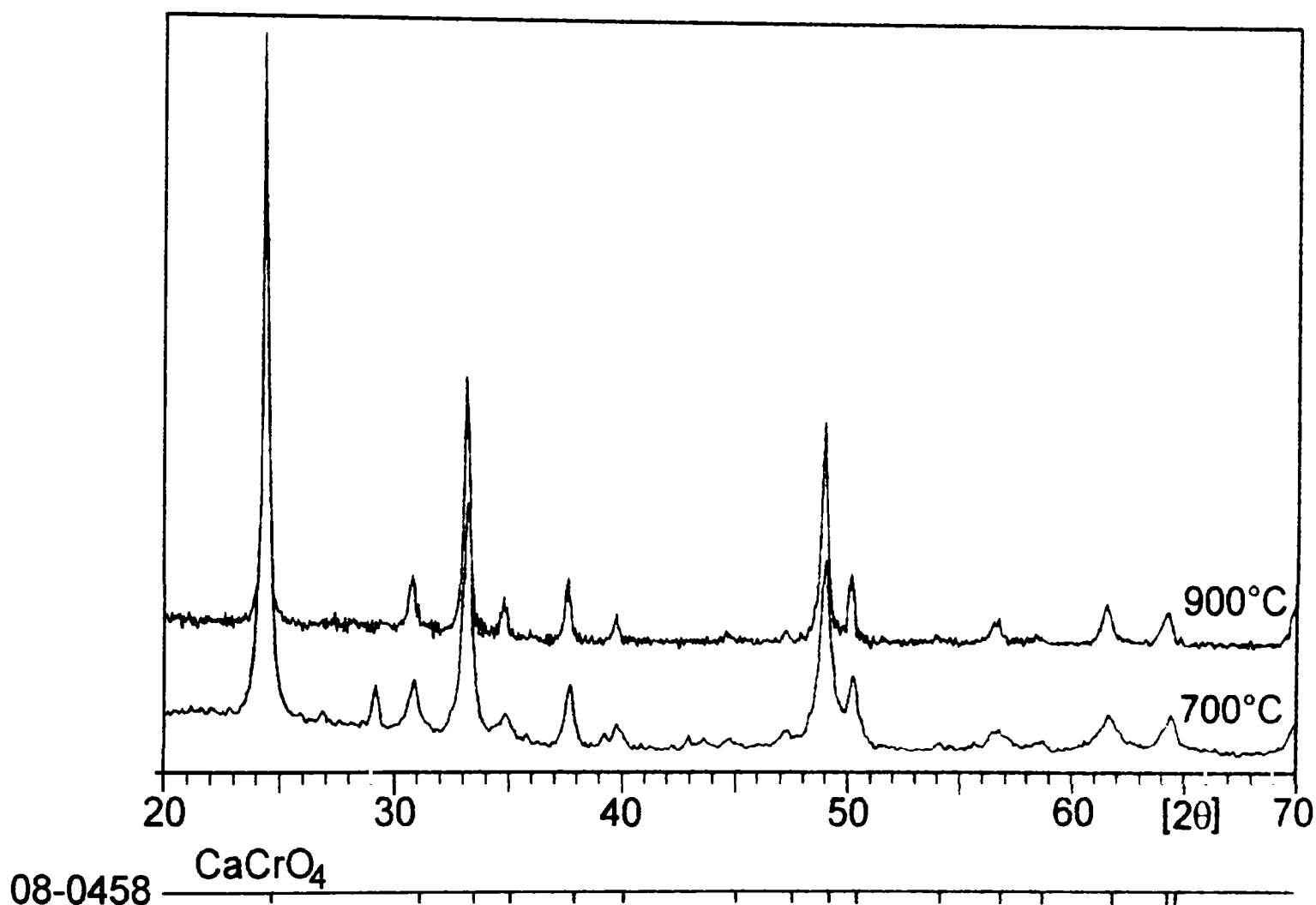


Fig. VI.6. Spectrele de difracție RX ale gelurilor pe bază de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ calcinate la 700 și 900°C [196].

În figura VI.7 [196] sunt prezentate spectrele de difracție RX ale gelurilor calcinate la 1000, 1100 și 1250°C. Valorile intensităților relative corespunzătoare maximelor de difracție se găsesc în fișele JCPDS: 08-458 [242] pentru compusul CaCrO_4 ; 11-696 [243] pentru compusul $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$; 11-695 [213] pentru compusul SiO_2 ; 06-504 [244] pentru compusul Cr_2O_3 și 29-372 [245] pentru compusul CaSiO_3 .

Absența $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, a CaO și a unor cromați cromici de calciu sugerează că CaCrO_4 reacționează cu SiO_2 existent în amestec cu formare de wolastonit și eliberare de Cr_2O_3 . Apoi, wolastonitul reacționează cu Cr_2O_3 rezultând uvarovit. Cea mai mare proporție de

uvarovit o prezintă probele calcinate la 1100°C dar alături de acesta este de asemenea prezent wolastonitul, eskolaitul și α -cristobalitul.

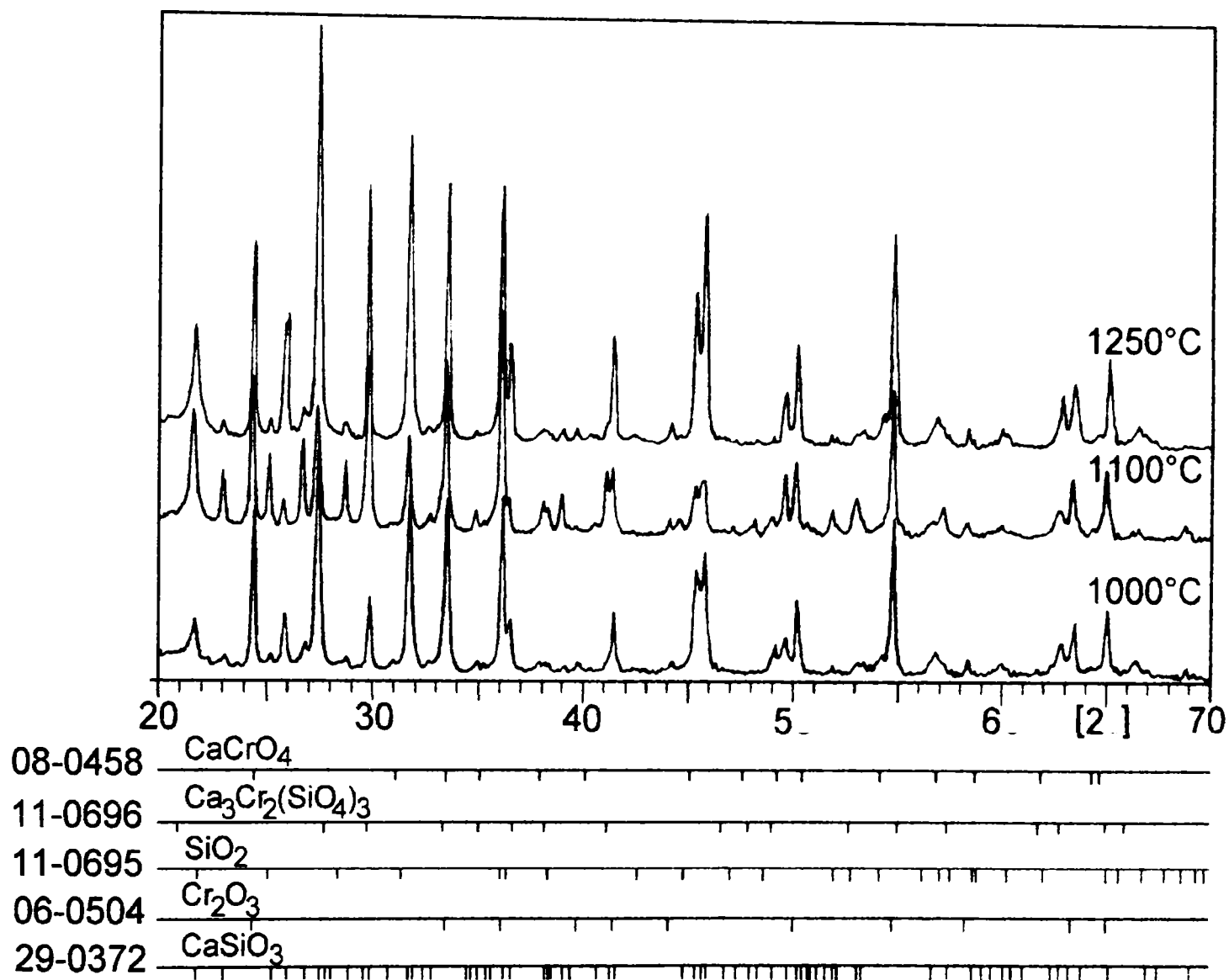


Fig. VL7. Spectrele de difracție RX ale gelurilor pe bază de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ calcinate la 1000, 1100 și 1250°C [196].

VII.3. Concluzii

Rezultatele obținute de noi precum și unele date prezente în literatură ne conduc la următoarele concluzii:

➤ În general, prin aplicarea metodei sol-gel în sinteza unor compuși oxidici în stare pulverulentă, se obține o reducere a temperaturii de sinteză și o creștere a gradului de transformare în raport cu metoda ceramică tradițională. Sporul de reactivitate oferit de metoda sol-gel este semnificativ în sistemele silicatică și se explică prin formarea unui SiO_2

amorf și ca urmare mai reactiv decât cuarțul care reprezintă materia primă pentru SiO_2 în metoda ceramică (amestecuri mecanice).

➤ Pentru a valorifica reactivitatea sporită a SiO_2 amorf format în metoda sol-gel este necesar ca temperatura de la care reacția dintre SiO_2 și partenerul aflat în amestec se desfășoară cu viteză apreciabilă, să fie mai mică decât 900°C . Așa stau lucrurile în sistemul ZnO-SiO_2 când se constată că prin aplicarea metodei sol-gel se formează ortosilicatul de zinc (willemitul) la temperatura de 800°C , ceea ce înseamnă cu aproximativ 200°C mai jos decât la aplicarea metodei ceramice [176].

➤ Dacă din cauza unor particularități ale partenerului de reacție pentru SiO_2 , reacția de formare a compusului oxidic dorit se desfășoară numai la temperaturi mai mari decât 900°C , atunci sporul de reactivitate al SiO_2 amorf și în mod implicit avantajul metodei sol-gel se diminuează treptat până la anulare. Aceasta se datorește procesului de cristalizare pe care îl suferă gelul de silice peste 900°C , cu formare de cristobalit și diminuarea reactivității. Așa stau lucrurile în sistemul CoO-SiO_2 [176], unde formarea ortosilicatului de cobalt are loc abia la 1000°C chiar în cazul metodei sol-gel. Explicația constă în faptul că intervine echilibrul redox $\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$, care la temperaturi sub $800-900^\circ\text{C}$ este deplasat spre stânga și defavorizează formarea $2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$.

➤ În cazul sistemelor cu oxizi ai metalelor tranziționale care prezintă particularitatea participării la echilibre redox, s-a constatat că cele mai bune rezultate se obțin prin aplicarea metodei bazată pe utilizarea unor precursori organici care în procesul de calcinare creează o atmosferă reducătoare și favorizează deplasarea echilibrului spre cifra de oxidare inferioară (Co^{2+} , Ni^{2+}). Din păcate astfel de compuși organici care să conțină și siliciu nu sunt disponibili. În schimb, în cazul sistemelor cu Al_2O_3 sau Cr_2O_3 acest lucru este ușor realizabil. Prin utilizarea glioxilaților de Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , și Al^{3+} , Cr^{3+} , s-au obținut spinelii doriți [158,195,197,198] la temperaturi sensibil mai joase decât prin metoda sol-gel.

➤ Interesant este faptul că și în sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ unde nu intervin echilibrele redox amintite, s-a constatat că formarea aluminaților de calciu are loc mai ușor dacă se pornește de la glioxilați de calciu și aluminiu [190] decât prin metoda sol-gel. În acest caz explicația ar fi că în cazul glioxilaților de calciu și aluminiu se pornește de la o stare în care omogenitatea este la scară ionică și chiar cu asigurarea raportului $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ conform stoechiometriei compusului dorit.

➤ În cazul utilizării metodei sol-gel pentru sinteza alumiinaților de calciu, de fapt sarea de calciu respectiv cationii Ca^{2+} sunt doar adsorbiți pe gelul de alumină. S-a constatat chiar că prin aplicarea metodei sol-gel, nu este posibilă obținerea aluminatului tricalcic (C_3A) ca fază monominerală [164, 169] în timp ce pornind de la glioxilat de calciu și aluminiu se obține C_3A ca fază monominerală la temperaturi de 1000°C [192]. Alumiinații de calciu obținuți pornind de la glioxilați de calciu și aluminiu se disting printr-o reactivitate sporită în raport cu apa și o dinamică accelerată a proceselor de dezvoltare a rezistenței mecanice. Aceasta se explică prin particularitățile importante privind evoluția în timp a produșilor de hidratare [192, 193].

➤ În esență am putea afirma că metoda sol-gel trebuie folosită cu discernământ în vederea sintezei unor compuși oxidici; chiar și dacă ne referim numai la temperatura de sinteză și proprietățile produsului obținut (fără a ține cont de costuri) ea nu este întotdeauna indicată. Desigur însă că avantajele metodei sol-gel sunt indiscutabile dacă se urmărește obținerea unor nanopulberi, a unor filme, etc.

➤ Reactivitatea mai mare a oricăruia dintre alcoxizii de titan utilizați ($\text{Ti}(\text{OPr})_4$, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ respectiv $\text{Ti}(\text{OBu})_4$) față de $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

➤ În cadrul alcoxizilor de titan utilizați s-a stabilit că reactivitatea acestora crește în ordinea: $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 < \text{Ti}(\text{OBu})_4 < \text{Ti}(\text{OPr})_4$.

➤ Natura solventului influențează timpul de gelifiere care crește prin înlocuirea etanolului cu izopropanol și respectiv terț-butanol.

➤ Metoda sol-gel permite sinteza compușilor oxidici prezentați, la temperaturi cu câteva sute de grade mai scăzute (depinzând de natura sistemului studiat) comparativ cu metoda clasică tradițională.

➤ În sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, prin utilizarea metodei care pornește de la glioxilați de calciu și aluminiu, este posibilă obținerea C_3A și a celorlalți alumiinați de calciu ca faze monominerale la 1000°C . La utilizarea metodei sol-gel, C_3A nu se poate obține ca fază monominerală nici chiar la 1300°C .

VII. Concluzii generale

Lucrarea de doctorat se situează în preocupările actuale privind elaborarea unor noi metode de sinteză ale compușilor oxidici în scopul scăderii temperaturilor de sinteză și eventual a costurilor de fabricație ale compușilor respectivi.

Rezultatele cercetărilor efectuate pentru elaborarea tezei de doctorat fac obiectul unui număr de 10 lucrări științifice dintre care 7 lucrări publicate în reviste de specialitate sau volumele unor manifestări științifice din țară și din străinătate și 3 lucrări comunicate la unele manifestări științifice din țară.

Teza de doctorat cuprinde 61 de figuri, 32 de tabele și 245 de poziții bibliografice.

În urma cercetărilor făcute pentru elaborarea tezei se desprind următoarele concluzii:

➤ Metodele neconvenționale prezintă două dezavantaje importante:

- schema procesului tehnologic relativ complexă;
- preț al materiilor prime relativ ridicat.

➤ Metodele neconvenționale permit reduceri importante ale temperaturilor de sinteză ale compușilor oxidici și obținerea unor produse cu proprietăți prestabilite (particule de dimensiuni nanometrice, pulberi aproape monodisperse, filme, etc.).

➤ Utilizarea metodelor neconvenționale pentru obținerea compușilor oxidici poate fi luată în considerare numai atunci când competiția costuri/efecte justifică acest lucru.

➤ Alegerea celei mai adecvate metode se face ținând cont pe lângă prețul de cost și de avantajele specifice raportate la fiecare sistem concret. Astfel în cazul sistemelor în care intervin procese redox este mult mai indicată metoda precursorilor organici decât metoda sol-gel. În cazul sistemelor silicatică metoda precursorilor hidrosilicatici este de preferat (din motive economice) în raport cu metoda sol-gel.

➤ Prin metoda precursorilor hidrosilicatici s-au obținut ortosilicați de calciu și bariu, soluții solide ortosilicatică, anortit precum și gehlenit.

➤ Ortosilicații de calciu sau bariu, precum și soluțiile solide ortosilicatică se pot obține pe baza unor reacții de precipitare între silicat de sodiu și săruri solubile de calciu și/sau bariu, urmate de calcinarea acestor precipitate.

- Temperatura de formare a ortosilicaților în acest caz este cu 150-200°C mai joasă decât în cazul metodei clasice.
- Proprietățile hidraulice ale fazelor ortosilicaticice $2(\text{CaO}, \text{BaO})\cdot\text{SiO}_2$ obținute prin ardere la 1200°C depind de compoziția lor. Cele mai bune rezistențe mecanice le dezvoltă compoziția $1,4\text{CaO}\cdot 0,6\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$.
- Toate probele obținute pe baza reacțiilor de precipitare dezvoltă rezistențe mecanice mai bune decât probele similare obținute prin metoda clasică.
- Pornind de la precursori hidrosilicatici formarea C_2S este precedată doar de CS, iar formarea C_2AS este precedată de CS și C_{12}A_7 .
- Utilizând metoda clasică bazată pe calcinarea unor amestecuri oxidice formarea C_2AS este precedată de C_{12}A_7 și C_2S , iar formarea C_2S este precedată de C_{12}A_7 și C_2AS .
- Anortitul sintetic se poate obține pe baza unor reacții de precipitare între silicatul de sodiu și o sare solubilă de calciu, în prezența $\text{Al}(\text{OH})_3$ aflat în suspensie. Prin calcinare la 1150°C a precipitatului obținut rezultă anortitul ca fază unică: această temperatură este cu aproximativ 100-150°C mai joasă decât în cazul utilizării unor amestecuri clasice de materii prime.
- Metoda descrisă, bazată pe reacții de precipitare, permite obținerea feldspaților plagioclazi în condiții mult mai avantajoase economic evitându-se filtrarea și spălarea precipitatului folosită în cazul metodei precursorilor hidrosilicatici.
- Anortitul, respectiv feldspații plagioclazi obținuți pot fi utilizați ca opacizanți în glazuri pentru 1020-1050°C; atunci când se urmărește obținerea glazurilor colorate se obțin rezultate foarte bune. Nu se pot obține însă pe această cale glazuri cu un grad de alb ridicat.
- Se pot obține glazuri ceramice utilizând ca materii prime cenușile provenite din industria hârtiei.
- Cenușile rezultate la arderea șlamului provenit din industria hârtiei pot fi utilizate în proporție de 15-20% în rețetele de fabricație a unor glazuri destinate produselor de tip vitrus.

- Pentru utilizarea în condiții optime în rețetele pentru glazuri, cenușile trebuie calcinate în prealabil la temperaturi de $1100 \div 1180^\circ\text{C}$.
- Rețetele studiate, cu un conținut de 15–20% cenușă și 5–6% pigmenți adecvați permit obținerea unor glazuri colorate (cu temperatură de ardere $1180\text{--}1220^\circ\text{C}$) de calitate foarte bună. Obținerea acestor glazuri nu necesită utilizarea ZrSiO_4 .
- Prin metoda precursorilor organici s-au sintetizat aluminați de calciu, ei prezentând o reactivitate mare în raport cu apa.
 - Utilizarea precursorilor organici de tipul glioxilaților de Ca^{2+} și Al^{3+} permite obținerea tuturor aluminaților de calciu, inclusiv soluțiile solide între CA_6 și Al_2O_3 , ca faze practic monominerale la temperatura de 1000°C . Această temperatură este cu aproximativ $200\text{--}300^\circ\text{C}$ mai joasă decât cea necesară în metoda clasică – bazată pe amestecuri mecanice de oxizi și/sau săruri.
 - C_3A obținut la temperatura de 1000°C și chiar 1200°C prezintă interacțiuni rapidă cu apa și nu dezvoltă rezistențe mecanice.
 - Halogenoaluminații de calciu ($\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaX}_2$) obținuți la 900°C și 1000°C prezintă viteză rapidă de interacțiune cu apa și rezistențe inițiale ridicate. Se disting valorile rezistențelor mecanice foarte bune ale $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaCl}_2$ obținut la 1000°C .
 - CA obținut la 900°C și 1000°C prezintă viteză moderată de interacțiune cu apa. Este evidentă scăderea vitezei de interacțiune cu apa odată cu creșterea temperaturii de sinteză, concomitent cu o îmbunătățire a rezistențelor mecanice.
 - CA_2 obținut la 1000°C prezintă viteză de interacțiune cu apa asemănătoare cu CA și rezistențe mecanice comparabile cu ale halogenoaluminaților obținuți la 900°C .
 - Sinteza aluminaților de calciu pornind de la glioxilați de calciu și aluminiu se distinge prin formarea directă a aluminaților proiectați, fără a mai fi precedați de C_{12}A_7 . Pe această cale faze monominerale de CA sau CA_2 , respectiv amestecuri de $\text{CA} + \text{CA}_2$ în raportul dorit se obțin deja la 1000°C .
 - Urmărirea proceselor de hidratare ale CA și CA_2 , obținuți prin calcinarea la 1000°C a glioxilaților de calciu și aluminiu arată că aceștia prezintă viteze comparabile a

proceselor de interacțiune cu apa, dar cu deosebiri esențiale în privința produșilor de hidratare.

➤ Proprietățile hidraulice ale aluminaților de calciu obținuți la 1000°C pornind de la glioxilați sunt net superioare față de proprietățile aluminaților corespunzători obținuți la 1000°C sau chiar 1100°C pornind de la amestecuri mecanice de hidroxizi;

➤ Analiza fazală prin difracție RX arată că la hidratarea CA, produșii de hidratare prezenți după o zi și termene mai lungi sunt CAH_{10} , C_3AH_x și gibbsit; la hidratarea CA_2 , produșii de la hidratare sunt C_3AH_x , C_2AH_8 și gibbsit;

➤ La hidratarea aluminaților de calciu obținuți la 1000°C pornind de la glioxilați se remarcă deosebiri importante privind natura și raportul hidroaluminaților de calciu formați: CAH_{10} este faza principală formată la hidratarea CA, dar lipsește la hidratarea CA_2 ; C_2AH_8 apare doar la hidratarea CA_2 ; la hidratarea tuturor probelor studiate se formează C_3AH_x ;

➤ Analizele termice (TG, DTA) ale produșilor de hidratare după diferite durate de timp susțin compoziția fazală a probelor stabilită prin difracția RX;

➤ Spectrele de absorbție IR ale probelor hidratate după diferite durate de timp evidențiază prezența unor benzi de absorbție care pot fi considerate într-o bună concordanță cu fazele semnalate prin difracție RX.

➤ În urma unui studiu comparativ privind utilizarea diferitelor metode de analiză ale unor compuși oxidici se pot trage următoarele concluzii:

➤ În general, prin aplicarea metodei sol-gel în sinteza unor compuși oxidici în stare pulverulentă, se obține o reducere a temperaturii de sinteză și o creștere a gradului de transformare în raport cu metoda ceramică tradițională. Sporul de reactivitate oferit de metoda sol-gel este semnificativ în sistemele silicatică și se explică prin formarea unui SiO_2 amorf și ca urmare mai reactiv decât cuarțul care reprezintă materia primă pentru SiO_2 în metoda ceramică (amestecuri mecanice).

➤ Pentru a valorifica reactivitatea sporită a SiO_2 amorf format în metoda sol-gel este necesar ca temperatura de la care reacția dintre SiO_2 și partenerul aflat în amestec se desfășoară cu viteză apreciabilă, să fie mai mică decât 900°C. Așa stau lucrurile în sistemul ZnO- SiO_2 când se constată că prin aplicarea metodei sol-gel se formează ortosilicatul de

zinc (willemitul) la temperatura de 800°C, ceea ce înseamnă cu aproximativ 200°C mai jos decât la aplicarea metodei ceramice [176].

➤ Dacă din cauza unor particularități ale partenerului de reacție pentru SiO₂, reacția de formare a compusului oxidic dorit se desfășoară numai la temperaturi mai mari decât 900°C, atunci sporul de reactivitate al SiO₂ amorf și în mod implicit avantajul metodei sol-gel se diminuează treptat până la anulare. Aceasta se datorește procesului de cristalizare pe care îl suferă gelul de silice peste 900°C, cu formare de cristobalit și diminuarea reactivității. Așa stau lucrurile în sistemul CoO-SiO₂ [176], unde formarea ortosilicatului de cobalt are loc abia la 1000°C chiar în cazul metodei sol-gel. Explicația constă în faptul că intervine echilibrul redox $\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$, care la temperaturi sub 800-900°C este deplasat spre stânga și defavorizează formarea 2CoO·SiO₂.

➤ În cazul sistemelor cu oxizi ai metalelor tranzitionale care prezintă particularitatea participării la echilibre redox, s-a constatat că cele mai bune rezultate se obțin prin aplicarea metodei bazată pe utilizarea unor precursori organici care în procesul de calcinare creează o atmosferă reducătoare și favorizează deplasarea echilibrului spre cifra de oxidare inferioară (Co²⁺, Ni²⁺). Din păcate astfel de compuși organici care să conțină și siliciu nu sunt disponibili. În schimb, în cazul sistemelor cu Al₂O₃ sau Cr₂O₃ acest lucru este ușor realizabil. Prin utilizarea glioxilaților de Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, și Al³⁺, Cr³⁺, s-au obținut spinelii doriți [158,195,197,198] la temperaturi sensibil mai joase decât prin metoda sol-gel.

➤ Interesant este faptul că și în sistemul CaO-Al₂O₃ unde nu intervin echilibrele redox amintite, s-a constatat că formarea aluminaților de calciu are loc mai ușor dacă se pornește de la glioxilați de calciu și aluminiu [190] decât prin metoda sol-gel. În acest caz explicația ar fi că în cazul glioxilaților de calciu și aluminiu se pornește de la o stare în care omogenitatea este la scară ionică și chiar cu asigurarea raportului Ca²⁺/Al³⁺ conform stoechiometriei compusului dorit.

➤ În cazul utilizării metodei sol-gel pentru sinteza aluminaților de calciu, de fapt sarea de calciu respectiv cationii Ca²⁺ sunt doar adsorbiți pe gelul de alumină. S-a constatat chiar că prin aplicarea metodei sol-gel, nu este posibilă obținerea aluminatului tricalcic (C₃A) ca fază monominerală [164, 169] în timp ce pornind de la glioxilat de calciu și aluminiu se obține C₃A ca fază monominerală la temperaturi de 1000°C [192]. Aluminații de calciu obținuți pornind de la glioxilați de calciu și aluminiu se disting printr-o reactivitate

sporită în raport cu apa și o dinamică accelerată a proceselor de dezvoltare a rezistenței mecanice. Aceasta se explică prin particularitățile importante privind evoluția în timp a produșilor de hidratare [192,193].

➤ În esență am putea afirma că metoda sol-gel trebuie folosită cu discernământ în vederea sintezei unor compuși oxidici; chiar și dacă ne referim numai la temperatura de sinteză și proprietățile produsului obținut (fără a ține cont de costuri) ea nu este întotdeauna indicată. Desigur însă că avantajele metodei sol-gel sunt indiscutabile dacă se urmărește obținerea unor nanopulberi, a unor filme, etc.

➤ Reactivitatea mai mare a oricăruia dintre alcoxizii de titan utilizați ($\text{Ti}(\text{OPr})_4$, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ respectiv $\text{Ti}(\text{OBu})_4$) față de $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

➤ În cadrul alcoxizilor de titan utilizați s-a stabilit că reactivitatea acestora crește în ordinea: $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 < \text{Ti}(\text{OBu})_4 < \text{Ti}(\text{OPr})_4$.

➤ Natura solventului influențează timpul de gelifiere care crește prin înlocuirea etanolului cu izopropanol și respectiv terț-butanol.

➤ Metoda sol-gel permite sinteza compușilor oxidici prezentați, la temperaturi cu câteva sute de grade mai scăzute (depinzând de natura sistemului studiat) comparativ cu metoda clasică tradițională.

➤ În sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, prin utilizarea metodei care pornește de la glioxilați de calciu și aluminiu, este posibilă obținerea C_3A și a celorlalți aluminați de calciu ca faze monominerale la 1000°C . La utilizarea metodei sol-gel, C_3A nu se poate obține ca fază monominerală nici chiar la 1300°C .

Bibliografie

1. I. Lazău, Cornelia Păcurariu - Chimia fizică a stării solide - probleme- Editura Politehnica, Timișoara, 1998.
2. I.Lazău, R.M.Jurca - Chimia fizică a stării solide - Diagrame de faze - vol.III, Litografiat la U.T.Timișoara, 1992.
3. J.W. Jeffery – Proceedings of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cements, Washington, 1960, p.99.
4. S. Solacolu, Florica Paul - Chimia fizică a solidelor silicaticice și oxidice, Editura "Dacia", Cluj-Napoca, 1984.
5. S. Solacolu - Chimia fizică a silicaților tehnici, Ediția a 2-a, Ed. Tehnică, București, 1968.
6. H. Lehmann, K. Niesel, P. Thormann – Tonind. Ztg. Dtsch. vol.93, 1969, p.197.
7. D. Becherescu, V. Cristea, F. Marx, I. Menessy, F. Winter - Chimia stării solide, vol.2, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1987.
8. I. Lazău, Alexandrina Sim, D. Becherescu, R.M. Jurca – Materiale de Construcții, vol. XXIX, nr.3,1999, p. 169-173.
9. I. Teoreanu, N. Ciocea, L. Nicolescu - Introducere în știința materialelor anorganice, vol.1, Ed. Tehnică, București, 1987.
10. J.F.Hays - Carnegie Inst. Washington, Year Book, 65, 1965-1966, p.234.
11. J.F.Hays - Am. J.Mineralogist, vol.51, nr.9-10, 1966, p.1524.
12. B.Yoshiki, SH,Koide, M.Waki - Rep. Res. Lab. Asahi, Glass co, vol.3, nr.1,1953, p.137.
13. E.M.Levin, C.R.Robbins, H.F.McMurdie - Phase Diagrams for Ceramist, Columbus, Ohio, 1964.
14. I.Lazău - Chimia fizică a stării solide, vol.1a, Litografia U.T.Timișoara, 1993.
15. M.Enache - Curs de reacții în stare solidă, Litografiat I.P."T.V." Timișoara, 1975.
16. A. G. Betehtin - Curs de mineralogie, Ed. Tehnică, București, 1953.
17. I. Teoreanu, Ecaterina Andronescu, M. Posea - Al II-lea Colocviu Național "Fundamente în știința silicaților", București, aprilie, 1986, p.43.
18. J. Czechowski – Interceram, vol.39, nr.3, 1990, p.28.
19. N.A. Toropow, F.J. Galachow, I.A. Bonder – Izv. An. SSSR, Old him nauk, vol.6, 1956, p.642.

20. I.I. Holin, Z.B. Eutin, J.S.Malin – Z. Prikl. Him, vol. 34, 1961, p.1419.
21. N.A. Toropow, N.F. Fiedorow – Z. Neorg. Him., vol. 9, 1964, p.1939.
22. C. Brisi – Ind. Ital. Cem, vol. 33, 1963, p.937.
23. B. Matkovič, S. Popovič, B. Grzeta, R. Halle – Journal Amer. Ceram Soc, vol. 69, nr.2, 1986, p.132.
24. A. Braniski – Zem.-Kalk.-Gips, vol.21, 1968, p. 91.
25. I. Teoreanu, Annemarie Puri - Materiale de Construcții, vol. 18, nr. 3, 1988, p.178.
26. F. Nadachowski, J. Zborowski, J. Czechowski – Interceram. vol.26, nr.2, 1977, p.147.
27. J. Czechowski – Ph. D.Thesis, Academy of Mining and Metallurgy – Cracovia, 1978.
28. I. Teoreanu, V. Moldovan, Maria Georgescu, Marcela Muntean, Anemari Puri – Bazele fizico – chimice ale întăririi lianților anorganici, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972.
29. I.Teoreanu - Bazele tehnologiei lianților, Editura tehnică, București, 1975.
30. S.J. Schneider – Journal of the American Ceramic Society, vol.42, nr.4, apr. 1959, p.184.
31. P.Dima, Florica Prodan - Materiale de construcții, vol.III, nr.4, 1987, p.200.
32. Ligia Stoica, Irina Constantinescu, H. Nașcu, Rozalia Alexandru, Iuliana Lupu, P. Onu – Chimie generală și analize tehnice, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1991.
33. F. Winter, I. Lazău, I. Menessy, F. Marx - Metode de investigație și de analiză din chimia solidului, Litografia I.P."T.V." Timișoara, 1983.
34. D. Becherescu, V. Cristea, Fr. Marx, I. Menessy, Fr. Winter – Metode fizice în chimia silicaților, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1977.
35. C. D. Nenițescu – Chimie Generală, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972.
36. A. Butucelea – Tehnici noi în spectroscopie, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1984.
37. E. Luca, M. Chiriac, M. Strat, V. Bărboiu – Analiza structurală prin metode fizice, vol. 2, Editura Academiei RSR, București, 1985.
38. Fr. Marx – Analiza structurală cu raze X, Litografia I. P. „T.V.” Timișoara, 1975.
39. V. Andrei – Conferința Națională de Fizică, Constanța, 1993.
40. *** - Fișa JCPDS – 23-1045
41. D. Becherescu, V. Cristea, F. Marx, I. Menessy, F. Winter - Chimia stării solide, vol.1, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1983.

42. D. Becherescu, I. Lazau, I. Menessy, S. Vlaicu, F. Winter - Brevet RSR nr.93046, 1986.
43. I. Lazau, I. Menessy, S. Vlaicu, F. Winter - Brevet RSR nr.94694, 1987.
44. D. Becherescu, I. Lazau, I. Menessy, S. Vlaicu, F. Winter - Brevet RSR nr.94.695, 1987.
45. D. Becherescu, I. Lazau, I. Menessy, S. Vlaicu, F. Winter - Brevet RSR nr.94.696, 1987.
46. I. Lazău, I. Menessy, S. Vlaicu, F. Winter - Al II-lea Colocviu Național "Fundamente în știința silicaților", București, aprilie, 1986, p.182.
47. D. Becherescu, R.M. Jurca, I. Lazau, I. Menessy - Fundamente în știința silicaților, București, 1990, p.109.
48. I. Lazău, R.M. Jurca, A. Todincă, **Alexandrina Sim**, Monica Petcheși - Consilox VII, 11-13septembrie, 1996, Constanța, vol.I, p.9.
49. I. Lazău, R. M. Jurca, **Alexandrina Sim** - Conferința Facultății de chimie industrială, Iași, 23-25 octombrie 1997.
50. I. Dragoi, A. Dragoi, I. Lazau, S. Vlaicu, F. Winter - Al II-lea Colocviu Național "Fundamente în știința silicaților", București, april., 1986, p.59.
51. I. Lazau, R.M.Jurca, Corina Bozdog - Materiale de Construcții, vol.21, nr.4, 1991, p.225.
52. I. Lazau - Materiale de Construcții, vol.23, nr.3/1993, p.188.
53. I. Lazău, I. Dragoi – Proceeding at 3rd Conf. „Solid State Chemistry”, Bratislava, 1996, p. 138.
54. D. Becherescu, D. Gașpar, I. Lazău, O. Martin, I.Menessy – Pat. Ro., nr.105155, 25 martie, 1994.
55. P. Cristea, B. Zsupun, Gh. Negruț, O. Martin, I. Lazău - Pat. Ro., nr.100210, 08 aug, 1990.
56. I. Lazău, R.M. Jurca, Ș. Șimon - Materiale de Construcții, vol. 22, nr.4, 1992, p.286.
57. G. Kovacs - Teză de Doctorat, Universitatea "Politehnica" din Timișoara, 1998.
58. D. Becherescu, I. Lazău, D. Gașpar, O. Martin - Brevet nr. 105155, 1994.
59. P. Cristea, B. Zsupun, G. Negruț, O. Martin, I. Lazău - Brevet nr. 100210, 1990.
60. I. Lazău, D. Becherescu, V. Iovan, Gabriela Samuilă - Materiale de Construcții, 1994, XXVII, nr.24, p.186.
61. I. Lazău, R.M. Jurca, D. Becherescu - Zilele Academice Timișene, Timișoara, 25-27 mai, 1995, p.431.

62. C.J. Brinker, G.W. Scherer - Sol-gel Science; The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, San Diego, Academic Press, 1990.
63. D. Segal - Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials, Chambridge, 1989
64. W. Geffcken, E. Berger – Germ. Pat. Nr. 736411, may, 1939.
65. T. Lopez, R. Marmolejo, M. Asomoza, S. Solis, R. Gomez, J.A Wang, O. Bokhimi Novaro, J. Navarrete, M.E. Llamas, E. Lopez - Materials Letters, 1997, vol.32, p. 325.
66. R.J. Davis, Z.F. Liu - Chemistry of Materials, vol.9, 1997, p. 2311-2324.
67. U. Schubert, A. Lorenz, N. Kundo, T. Stuchinskaya, L. Gogina, A. Salanov, V. Zaikovskii, V. Maizlish, G.P. Shaposhnikov - Chemische Berichte-Recueil, vol.130, 1997, p.1585-1589.
68. T. Lopez, A. Lopez- Gaoma, R. Gómer - J.Non-Cryst. Solids, vol.2-3, nr.110, 1989, p.170.
69. M. Paterson, B. Bennissan - Surface & Coatings Technology, vol.87-8, partea 1, 1996, p.153-158.
70. L.L. Hench - Current Opinion in Solid State & Materials Science vol.2, 1997, p. 604.
71. B.B. Lakshmi, C.R. Martin - Proceeding of the Fourth International Symposium on Quantim Confinement: nanoscale materials, devices and systems, vol.97, 1997, p. 47-58.
72. A. Kebbede, G.L. Nessing, A.H. Carim - Journal of the American Ceramic Society, vol.80, 1997, p. 2814-2820.
73. E. Eberle, A. Reich – J ournal of Non - Crystalline Solids, vol. 218, 1997, p. 156-162.
74. Maria Zaharescu, Maria Crișan, D. Crișan, L. Simionescu – Zilele Academice Timișene, 25-27 mai, 1995, Ed. Mirton, vol.I., Timișoara, 1995, p. 228.
75. J. Hyeonlee, G. Beaucage, S.E. Pratsimis - Chemistry of Materials. vol.9, 1997, p. 2400.
76. Y. Park, W.J. Lee, H.G. Kim - Journal of Phisics-Condensed Matter. vol.9, 1997, p.9445-9456.
77. D.G. Liu, H.X. Zhang, W. Cai, X.W. Wu, L.L. Zhao - Materials Chemistry and Physics, vol.51, 1997, p.186-189.
78. T. Brandan, E. Brandan - Euro Ceramics V, part 1, Extended Abstracts of the 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Versailles, France, June 22-26, 1997, p. 38.

79. Y.X. Huang, A.M.R. Senos, J.L. Baptista - Euro Ceramics V, part 1, Extended Abstracts of the 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Versailles, France, June 22-26, 1997, p. 41.
80. V.V. Srdic, L. Radonjic - Euro Ceramics V, part 1, Extended Abstracts of the 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Versailles, France, June 22-26, 1997, p. 45.
81. F. Soares-Carvalho, J.H. Yi, M. Manier, Ph. Thomas, J.P. Mercurio, B. Frit - Euro Ceramics V, part 1, Extended Abstracts of the 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Versailles, France, June 22-26, 1997, p.34.
82. H. Okamura, E.A. Barringer, H. Kent Bowen - Journal of Materials Science 24, 1989, p. 1867-1880.
83. A.Watanabe, H. Haneda, Y. Moriyoshi, S.I. Shirasaki - Journal of Materials Science, vol. 24, 1989, p. 2281-2284.
84. K. Wang, M.D. Sacks - Journal of the American Ceramic Society, 79(1), 1996, p. 12-16.
85. S. Ramesh, Y. Koltypin, A. Gedanken - Journal of Materials Research, vol.12, 1997, p. 3271-3277.
86. H.L. Lee, J.Y. Jeong, H.M. Lee - Journal of Materials Science, vol. 32, 1997, p. 5687.
87. J. Badenes, M. Lusa, J.B. Vicent, E. Cordon - Cillo, J. Carda, G. Mouros- Euro Ceramics V, part 1, Extended Abstracts of the 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Versailles, France, June 22-26, 1997, p. 53.
88. Y. Haruvy, I. Gilath, M. Maniewicz, N. Eisenberg - Chemistry of Materials, vol.9, 1997, p. 2604-2615.
89. H. Salze, D. Odier, B. Lales - J. Non-Cryst. Solids, nr.82, 1986, p.315.
90. T. Woignier, P. Pespade, J. Phalipou, R. Rogier - J. Non-Cryst. Solids, nr.100, 1988, p. 325.
91. Hirokazu Shimooka, Makoto Kuwabara - Journal of the American Ceramic Society, vol. 78(10), 1995, p. 2849.
92. J. Livage – „Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids”, Kulver Academic Publishers, 1993, p. 305.
93. V.V. Srdic, L. Radonjic - Proceeding at 5th ECERS Paris, 1997, Key Engineering Materials vol.132-136, Trans. Tech. Publications, Switzyerland, p. 45.

94. S. Urek, M. Drofenik - Proceeding at 5th ECERS Paris, 1997, Key Engineering Materials vol.132-136, Trans. Tech. Publications, Switzyerland, p.125.
95. E. Wainer – Germ. Pat. Nr.1249832, 11 apr. 1968.
96. G. Sownan – U.S. Pat. Nr.3795524, 5 march, 1974.
97. L. Delattre, F. Babouneau - Chemistry of Materials, vol.9, 1997, p. 2385.
98. S. Dai, Y.S. Shin, C.E. Barnes, L.M. Toth - Chemistry of Materials, vol.9, 1997, p.2521.
99. B.T. Stone, V.C. Costa, K.L. Bray - Chemistry of Materials, vol.9, 1997, p. 2592.
100. J. Lin, B. Li, H.J. Zhang - Chinese Journal of Chemistry, vol.15, 1997, p. 327-335.
101. G. Counio, T. Gacoin, J.P. Boilot - Proceeding of the Fourth International Symposium on Quantim Confinement: nanoscale materials, devices and systems, vol.97, 1997, p. 35.
102. Y. Fujimoto, M. Nakatsuka - Journal of Luminescence, vol. 75, 1997, p. 213-219.
103. M.A. Villegas, M. Aparicio, A. Duran - Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 218, 1997, p. 146-150.
104. A.Schelle, M. Mennig, H. Krug, G. Jouschker, H. - Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 218, 1997, p.163-168.
105. M. Mennig, K. Endres, M. Schmidt, H. Schmidt - Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 218, 1997, p.373-379.
106. M. Mennig, A. Kalleder, G. Jouschker, H. Schmidt - Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 218, 1997, p.395-398.
107. A. Kalleder, M. Schmidt, H. Schmidt - Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 218, 1997, p. 399.
108. A. Kutsch, O. Lyon, M. Schmidt, M. Mennig, H. Schmidt - Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 217, 1997, p. 143-154.
109. T. Fujii, K. Kodaira, O. Kawanchi, N. Tanaka, H. Yamashita - Journal of Phisical Chemistry B, vol. 101, 1997, p. 10631-10637.
110. C.F. Yang – Materials Science & Engineering C - biommetric Materials Sensors and Systems, vol.4, 1997, p. 315-319.
111. D.W. Johnson, Jr. Rabinovich, D.A. Fleming, J.B.Mac. Chesney - Journal of Materials Science 24, 1989, p. 2214-2220.
112. M.A. Villegas, J.M. Fernandez-Navarro - Bol. Soc. Esp. Ceram Vidr. vol.27, nr. 6, 1988, p. 349-357.

113. I.M. Low, R.Mc. Pherson - *Journal of Materials Science*, vol. 24, 1989, p. 1648.
114. M. Nogami, S. Ogawa, K. Nagasaka - *Journal of Materials Science*, vol. 24, 1989, p. 4339.
115. M.A. Villegas, J.M.F. Navarro - *Journal of Materials Science*, vol. 23, 1988, p. 2464.
116. M.A. Villegas, J.M.F. Navarro - *Journal of Materials Science*, vol. 23, 1988, p. 4503.
117. M.A. Villegas, J.M.F. Navarro – *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, vol.28, nr.3, 1989, p.169.
118. M.A. Villegas, J.M.F. Navarro – *Journal of Materials Science*, vol. 24, 1989, p. 2142.
119. M.A. Villegas, J. Sanz, J.M.F. Navarro – *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 121, 1990, p.171.
120. N. Negishi, K. Takenchi, T. Hrusuki - *Applied Surface Science* 1997, vol.121, p. 417.
121. S. Bharathi, O. Lev - *Chemical Communications*, 1997, p. 2303-2304.
122. S.A. Jones, S. Wong, J.M. Burlitch, S. Viswanathan, D.L. Kohlstedt -*Chemistry of Materials*, vol.9, 1997, p. 2567-2576.
123. Y.G. Yan, Y. Hoshino, Z.B. Dnan, S.R. Chandhuri, A. Sarkar - *Chemistry of Materials*, vol.9, 1997, p. 2583-2587.
124. K. Matsui, F. Momose - *Chemistry of Materials*, vol.9, 1997, p. 2588-2591.
125. P.L. Edmiston, S.S. Saavedra - *Chemistry of Materials*, vol.9, 1997, p. 2599.
126. N. Leventis, M.G. Chen - *Chemistry of Materials*, vol.9, 1997, p. 2621-2631.
127. K. Noda, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo, S. Hirano - *Chemistry of Materials*, vol.9, 1997, p. 2174-2178.
128. A.Willing, M. Kohli, K.Brooks, P. Muralt, N. Setter – *Ferroelectrics*, vol.201, 1997, p. 147-156.
129. W.X. Xu, S. Zhu, J. Zhou, X.C. Fu, X.N. Zhao – *Journal of the Chemical Society- Faraday Transactions*, vol.93, 1997, p. 4187-4195.
130. A.Y. Wu, I.M.M. Salvado, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista – *Journal of the European Ceramic Society*, vol.17, 1997, p. 1443-1452.
131. V. Paz, A. Heller - *Journal of Materials Research*, vol.12, 1997, p. 2759-2766.
132. G. Brusatin, M. Guglielmi, P. Innocenzi, A. Martucci, C. Battaglin, S. Pelli, G. Righini – *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.220, 1997, p. 202-209.
133. X. Orignac, H.C. Vasconcelos, R.M.Almeida - *Journal of Non-crystalline Solids*, vol.217, 1997, p. 155-161.

134. V. Ptatschek, B. Schreder, K. Herz, U. Hilbert, W. Ossau, G. Schottner, O. Rahauer, T. Bischof, G. Lermann, A. Materny, W. Kiefer, G. Bacher, A. Forchel, D. Su, M. Giersg, G. Muller, L. Spannel - *Journal of Physical Chemistry B*, vol 101, 1997, p. 8898.
135. K. Ramanathan, M.N. Kamalasanan, D.B. Malhotra, D.R. Pradhan, S. Chandra - *Journal of Sol - Gel Science and Technology*, vol.10, 1997, p. 309-316.
136. M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko - *Thin Solid Films*, vol.306, 1997, p. 78-85.
137. Y. Kim, E. Kang, V.S. Kwon, W.J. Cho, C. Cho, M. Chang, M. Ree, T. Chang, C.S. Ha - *Syntetic Metals*, vol.85, 1997, p. 1399-1400.
138. P. Ruin, A. Danger, P. Villechaize, R. Guinebretiere, A. Lecomte, B. Frit - *Euro Ceramics V*, part 1, Extended Abstracts of the 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Versailles, France, June 22-26, 1997, p. 49.
139. L. Nikolic, L. Radonjic - *Thin Solid Films*, vol. 295, 1997, p.101-103.
140. M.S.N. Vong, P.A. Sermon - *Thin Solid Films*, vol. 293, 1997, p.185-195.
141. G. Drazic, M. Kosec - *Ferroelectrics*, vol. 201, 1997, p. 23-32.
142. T.P. Alexander, D.R. Uhlmann, G. Teowee, K. Mccarthy, F. Mccarthy, T.J. Bukowski - *Integrated Ferroelectrics*, vol. 17, 1997, p. 221-230.
143. D. Gallager, T.A. Ring - *Chimia*, nr.43, 1989, p. 289.
144. U. Bräutigam, H. Bürger, W. Vogel - *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 110, 1989, p.163.
145. C.J. Barbé, M. Harmer, G.W. Scherer - *Journal of the American Ceramic Society*, 78(8), 1995, p. 2033.
146. Z.X. Chen, J. Vav der Eyden, W. Koot, R. Van den Berg, J. Van Mechelen, A. Derking - *Journal of the American Ceramic Society*, 78(11), 1995, p. 2993.
147. M. Shane, M.L. Mecartney - *Journal of Materials Science*, vol. 25, 1990, p. 1537.
148. D. Kundu, P.K. Biswas, D. Ganguli - *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 110, 1989, p. 13.
149. Maria Zaharescu, Maria Crișan, C. Pârlog, D. Crișan, N. Drăgan, L. Simionescu - *Rev. Roum. Chim.*, vol.41, nr.1-2, 1996, p. 63.
150. K. Kajihara, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga - *Japanese Journal of Applied Physics Part 1 - Regular Papers Short Notes & Review Papers*, vol.36, 1997, p.5537.
151. S.L. Chut, J. Li, S.N. Tan - *Analyst*, vol.122, 1997, p.1431-1434.

152. F. Hutter, D.Sporn, T. Erny, K. Lubitz, H.V. Zychlinski - Euro Ceramics V, part 1, Extended Abstracts of the 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Versailles, France, June 22-26, 1997, p.26.
153. P. Ravindramathan, S. Komarneni, A.S. Bhalia, R.Roy - Journal of the American Ceramic Society, 74(12), 1991, p. 2996.
154. J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, D. Qiang – Chem. Mater., vol. 3, nr.6, 1991, p.1006.
155. L. Calzada, R. Sirera, F. Carmona, B. Jimenez - Journal of the American Ceramic Society, 78(7), 1995, p. 1802.
156. S. Eric-Antonic, Lj. Kostic-Gvozdenovic, R. Dimitrijevic, S. Despotovic, L.Filipovic-Petrovic - Euro Ceramics V, part 1. Extended Abstracts of the 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Versailles, France. June 22-26, 1997, p. 30.
157. I. Nuvez, J.V. Pore, E. Cordoncillo, V. Essteve, J. Carda - Euro Ceramics V, part 1, Extended Abstracts of the 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Versailles, France, June 22-26, 1997, p. 57.
158. Cornelia Păcurariu - Teză de Doctorat, Universitatea "Politehnica" din Timișoara. 1997.
159. G. Monros, J. Carda, M.A. Tena, P. Escibano - Journal of Materials Science Letters. vol. 9, 1990, p. 484.
160. G. Monros, J. Carda, P. Escibano, J. Alarcon - Journal of Materials Science Letters. vol. 9, 1990, p. 184.
161. J. Carda, G. Monros, P. Escibano, M.J. Orts, J. Alarcon - Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., vol. 28, nr. 1, 1989, p. 15.
162. G. Monros, J. Carda, M.A. Tena, P. Escibano - Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., vol. 29, nr. 1, 1990, p. 25.
163. J. Carda, G. Monros, M.A. Tena, P. Escibano, J. Alarcon - Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., vol. 29, nr. 2, 1990, p. 95.
164. Alexandrina Sim, I.Lazău, D. Becherescu - FORUM '99, 18-20 noiembrie. Băile Felix, 1999.
165. P. Tartaj, C.J. Serna, M. Ocana - Journal of the American Ceramic Society, 78(5), 1995, p. 1147.

166. A. Balogh - Proceeding at 5th ECERS Paris, 1997, Key Engineering Materials vol.132-136, Trans. Tech. Publications, Switzyerland, p. 97.
167. M. Lussar, J.B. Vicent, M.A. Tena, J. Badenes, P. Escribano, G. Monros - L'Ind. Céram.& Verriere, vol.4, nr.925, 1997, p. 281.
168. M. Sales, C. Valentin, J.Alarcon - J. Europ. Ceram. Soc., nr.17, 1997, p. 41.
169. Janina-Maria Lepetich - Teză de Doctorat, Universitatea "Politehnica" din București, 1999.
170. Maria Georgescu, Janina-Maria Țipan, Laura Baicu - Materiale de Construcții, vol. XXVI, nr.1, 1996, p. 11.
171. Maria Georgescu, Janina-Maria Țipan, Ioana Capăt - Materiale de Construcții, vol. XXVII, nr.1, 1997, p. 4.
172. Maria Georgescu, Anemarie Puri - Proceeding at 12th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Bucharest, Sept.13-15. Ed. Printech, 2001, p. 21.
173. D. M. Roy, S. O. Oyefesobi - J. Am. Ceram. Soc. 60,3, 1977, p. 178.
174. Maria Georgescu, a.o. - Mat. Constr., 30,1, 2000, p. 43.
175. Cornelia Păcurariu, I. Lazău, A. Todincă, D. Becherescu - Mat. Constr.,nr.2,1997,p.97.
176. Cornelia Păcurariu, I. Lazău, M. Ștefănescu - Mat. Constr., nr.1, 1998, p. 9.
177. I. Lazău, Cornelia Păcurariu, M. Jurca, G. Kovacs - Mat. Constr., nr.2, 1999, p. 85.
178. Cornelia Păcurariu, I. Lazău, M. Ștefănescu, R.I. Lazău - Mat. Constr., nr.1,2001, p.9.
179. J. Carda, M. I. Burguete, G. Monros, P. Escribano, J. Alarçon - J. Europ. Ceram. Soc., 6, 1990, p. 97.
180. A.Y. Olenin, V.Y. Shevchenko, G.S.Yurev, O.V. Malochkin - Euro Ceramics V. part 1, Extended Abstracts of the 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Versailles, France, June 22-26, 1997, p.14.
181. S. Dai, Y.S. Shin, C.E. Barnes, L.M. Toth- Chemistry of Materials, vol.9, 1997, p.2521-2525.
182. P.L. Edmiston, S.S. Saavedra - Chemistry of Materials, vol.9, 1997, p. 2599.
183. R.M. Dell - Reactivity of Solids, 1972, p. 553-566.
184. M. Brezeanu, E. Tatu, S. Bocai, O. Brezeanu, E. Segal, L. Patron - Thermochim. Acta., 78, 1984, p. 351.

185. M. Bârzescu, Cornelia Păcurariu, M. Ștefănescu - Zilele Academice Timișene. Timișoara, 25-27 mai, 1995.
186. M. Bârzescu, Cornelia Păcurariu, M. Ștefănescu - Chem. Bull. "POLITEHNICA" University of Timișoara, vol.41(55), 1996. p. 80.
187. Cornelia Păcurariu, I. Lazău, D. Becherescu, M. Bârzescu, C. Adămuț - Simpozionul Științific Jubiliar "75 ani de învățământ chimic românesc la Alma Mater Napocensis". Cluj, 20-21 mai, 1994.
188. Cornelia Păcurariu, I. Lazău, D. Becherescu, M. Bârzescu, C. Adămuț - Materiale de Construcții, XXVII, nr.3, 1994, p.194.
189. Cornelia Păcurariu, I. Lazău, D. Becherescu, I. Boboș - Rev. Roum. Chim, 42(6), 1997, p. 447.
190. I. Lazău, Cornelia Păcurariu, **Alexandrina Sim**, R.I. Lazău - Proceedings at "Solid State Chemistry 2000", Prague, sept. 3-8, 2000, p. 293-296.
191. **Alexandrina Sim**, I. Lazău, Cornelia Păcurariu, D. Becherescu - Zilele Academice Timișene, Ediția VII-a, 24-25 mai 2001, Timișoara.
192. I. Lazău, **Alexandrina Sim**, Cornelia Păcurariu, D. Becherescu - Mat. Constr., no.3, 2001, p. 203-209.
193. **Alexandrina Sim**, I. Lazău, Cornelia Păcurariu, D. Becherescu - Proceedings at "12th RICCE, Bucharest, sept, 13-15, Ed. Printech, 2001, p. 89
194. **Alexandrina Sim**, I. Lazău, Cornelia Păcurariu, M. Liță, D. Becherescu - Rev. Roum. Chim., 54(1), 2003, p.38-42.
195. Cornelia Păcurariu, I. Lazău, D. Becherescu - Proceedings of the third Conference "Solid State Chemistry", Bratislava, 6-12 July, 1996, p.148.
196. Cornelia Păcurariu, I. Lazău, **Alexandrina Sim**, I. R. Lazău - Rev. Roum. Chim. 54(6), 2003, p.487-492.
197. Cornelia Păcurariu, M. Ștefănescu, I. Lazău, M. Bârzescu - Proceedings at 5th ECERS Paris, 1997, Key Engineering Materials Vols. 132-136, 1997, Trans. Tech. Publications, Switzerland, p. 113.
198. I. Lazău, Cornelia Păcurariu, C. Davidescu, W. Brandl, D. Toma - Proceedings at CIMTEC' 98, Florence 14-19 June 1998, P. Vincenzini (Editor) Techna Srl, Part A-1999, 293.

199. I. Teoreanu, Annemarie Puri - Materiale de Construcții, vol. 21, nr. 2-3, 1991, p. 89.
200. *** - Fișa JCPDS 29 - 371
201. *** - Fișa JCPDS 17 - 930
202. *** - Fișa JCPDS 31 - 299
203. *** - Fișa JCPDS 26 - 1403
204. *** - Fișa JCPDS 10 - 489
205. *** - Fișa JCPDS 26 - 1402
206. *** - Fișa JCPDS 26 - 177
207. *** - Fișa JCPDS 4 - 777
208. J.F.Hays - Am. J.Mineralogist, vol.51, nr.9-10, 1966, p.1524.
209. B.Yoshiki, S. H. Koide, M.Waki - Rep. Res. Lab. Asahi, Glass co,vol.3(1), 1953,p.137.
210. P.P. Budnicov, A.M. Ginstling - V smesiah tverdih vescestv, izd. Lit. Po Stroitelstvu. Moskva, 1971.
211. *** - Fișa JCPDS 5 - 528
212. *** - Fișa JCPDS 10 - 489
213. *** - Fișa JCPDS 11 - 695
214. I. Lazău, R.M.Jurca, D. Becherescu - 1st International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, vol.1,PO 80,June 1-4, 1998, Halkidiki, Greece
215. Joseph A. Sohara – Recycling mineral fillers from deiking sludges, Session 4: Sludage handling and water treatment, Project Paper Filling Speciality Minerals Inc. U.S.A.
216. James H. Johnston and Nicholas Wiseman – Appita Journal, vol. 49, nr.6/1996, p.397.
217. James H. Johnston and Nicholas Wiseman – Appita Journal, vol. 49, nr.1/1996, p.39.
218. N.M. Bobkova, V.V. Tijovka, J.S. Tijovka – Steklo I Keramika, nr.3, 1982, p.27.
219. K.K. Kviatovskaia, V.N. Anikușina, E.S. Kosorukova, S.M. Martirosov, A.F. Savkin Steklo I Keramika, nr.12, 1980, p.12.
- 220.A.N. Winchell, H.Winchell - Opticeskie sboistva ickusstvennih mineralov, Izdatelistvo"Mir", Moskva, 1967
221. A.A. Goktas, M.C. Weinberg - J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, no. 5, p. 1066, 1991.
222. L.P. Morozova, F.D. Tamas, T.V. Kuznetova - Cem. Concr. Res., 18, 375 (1988)

223. Marcela Muntean, Lucreția Răuț, I. Teoreanu – Zilele Academice Timișene, 25-27 mai, Timișoara, vol.1, 1995, p. 191-195.
224. P.A. Lessing - Ceram. Bull., vol. 68, no. 5, 1989, p.1002.
225. J. Jeevaratnam, F.P. Glasser, L.S. Dent Glasser, J. Amer. Ceram. Soc. - Vol. 47, no.2, 1964, p.105
226. I. Drăgoi, I.Lazău, F. Marx, A. Sandu - Materiale de Construcții, Vol. 14, nr. 4, 1984, p. 178.
227. I. Drăgoi, I.Lazău, F.Taloș, R.M. Jurca - Materiale de Construcții, Vol. 19, nr. 2, 1989, p. 73.
228. I. Drăgoi, I.Lazău, R.M. Jurca - Materiale de Construcții, Vol. 19, nr. 3, 1989, p. 150.
229. I.Lazău - Teză de doctorat, Universitatea Politehnica din Timișoara, 1990.
230. M. Bîrzescu, M. Ștefănescu, M. Brezeanu, M. Andruh - The 3rd National Congr. Of Chemistry, Bucharest, 21-24 sept., 1988.
231. *** - Fișa JCPDS 2 - 83
232. *** - Fișa JCPDS 11 - 205
233. *** - Fișa JCPDS 25 - 121
234. *** - Fișa JCPDS 33 - 253
235. R.. A.. Schroeder, L. L. Lyons - J. Inorg. Nucl. Chem., 28(5), 1966, p. 1155.
236. P. Tarte - Spectrochim. Acta, Part A, 23(7), 1967, p. 2127.
237. A. I. Boldîrev - Infrakrasnîe spektrî mineralov, Moskva, Nedra, 1976.
238. H. Moenke - Mineralspektren, Akademie-Verlag- Berlin, 1962.
239. *** - Fișa JCPDS 08 - 492
240. *** - Fișa JCPDS 37 - 1485
241. *** - Fișa JCPDS 03 - 888
242. *** - Fișa JCPDS 08 - 458
243. *** - Fișa JCPDS 11 - 696
244. *** - Fișa JCPDS 06 - 504
245. *** - Fișa JCPDS 29 - 372