

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VOILĂ" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ

Ing. Slicbota Ivan

MAȘI OXIDATE CU PROPERTĂȚI MAXIMALE

PE BAZA DE ZrO_2

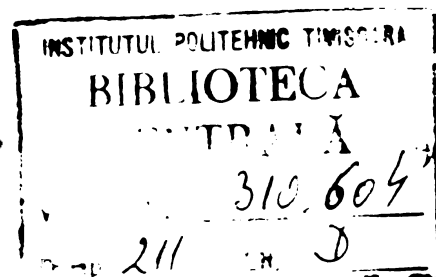
Teză de doctorat

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC

Prof. dr. Ing. Dumitru Bocherescu

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICĂ"
TIMIȘOARA

- 1976 -



C U P R I N S

	pagina
INTRODUCERE.	6
Cap.1. Sisteme oxidice pe bază de ZrO_2	9
1.1. Sistemul ZrO_2	9
1.1.1. Structura.	9
1.1.2. Proprietăți fizice	13
1.1.2.1. Căldura de formare și transformare polimorfă	13
1.1.2.2. Densitatea	13
1.1.2.3. Duritatea.	14
1.1.3. Proprietăți termice.	14
1.1.3.1. Temperatura și căldura latentă de topire	14
1.1.3.2. Temperatura de fierbere și căldura de vaporizare	14
1.1.3.3. Conductivitatea termică	14
1.1.3.4. Dilatarea termică.	15
1.1.3.5. Căldura specifică.	15
1.1.4. Proprietăți electrice și magnetice	16
1.1.4.1. Conductivitatea ZrO_2 pur	16
1.1.4.2. Proprietăți magnetice.	17
1.1.5. Proprietăți optice	17
1.1.6. Proprietăți chimice.	17
1.1.6.1. Interacțiunea ZrO_2 cu acizi, baze, săruri	17
1.1.6.2. Interacțiunea ZrO_2 cu carbonul ,hidro- genul și metalele	17
1.2. Sisteme oxidice binare	19
1.2.1. Generalități	19
1.2.2. Sistemul $CaO-ZrO_2$	20
1.2.3. Sistemul $Mn_3O_4-ZrO_2$	24
1.2.4. Sistemul $Mn_2O_3-ZrO_2$	24
1.2.5. Sistemul $FeO-ZrO_2$	24
1.2.6. Sistemul $Fe_2O_3-ZrO_2$	25
1.2.7. Sistemul $Cr_2O_3-ZrO_2$	26
1.2.8. Sistemul $CoO-ZrO_2$	27
1.2.9. Sistemul $NiO-ZrO_2$	28
1.2.10. Sistemul Li_2O-ZrO_2	29
1.2.11. Sistemul $V_2O_3-ZrO_2$	31
1.2.12. Sistemul $La_2O_3-ZrO_2$	32
1.2.13. Sistemul CeO_2-ZrO_2	35
1.2.14. Sistemul HfO_2-ZrO_2	36

	pagina
1.3. Sisteme oxidice ternare	36
1.3.1. Generalități	36
1.3.2. Sistemul $ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$	36
1.3.3. Sistemul $ZrO_2-CaO-FeO$	37
1.3.4. Sistemul $ZrO_2-CaO-Fe_2O_3$	37
1.3.5. Sistemul $ZrO_2-CaO-MgO$	37
1.3.6. Sistemul $ZrO_2-CaO-La_2O_3$	37
1.3.7. Sistemul $ZrO_2-CaO-ThO_2$	38
Cap. 2. Soluții solide cubice cu proprietăți electrice ale ZrO_2 cu oxizii elementelor tranziționale din perioada IV.	40
2.1. Introducere.	40
2.2. Modul de lucru	42
2.2.1. Materii prime.	42
2.2.2. Pregătirea probelor.	42
2.2.3. Metoda de investigație	42
2.3. Soluții solide cubice în sisteme binare.	43
2.3.1. Sistemul ZrO_2-CaO	43
2.3.2. Sistemul ZrO_2-CeO_2	46
2.3.3. Sistemul ZrO_2-MnO	47
2.3.4. Sistemul ZrO_2-FeO	49
2.3.5. Sistemul ZrO_2-CoO	50
2.3.6. Sistemul ZrO_2-NiO	53
2.3.7. Sistemul $ZrO_2-Cr_2O_3$	57
2.4. Soluții solide cubice în sisteme ternare	65
2.4.1. Sistemul $ZrO_2-CaO-CoO$	65
2.4.2. Sistemul $ZrO_2-CaO-NiO$	67
2.4.3. Sistemul $ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$	70
2.4.4. Sistemul $ZrO_2-CaO-FeO$	74
2.4.5. Sistemul $ZrO_2-CaO-MnO$	76
2.4.6. Sistemul $ZrO_2-CaO-CeO_2$	78
2.5. Formarea și stabilitatea soluțiilor solide cubice ternare.	79
2.6. Concluzii.	84
Cap. 3. Conductivitatea electrică a soluțiilor solide cubice pe bază de ZrO_2	86
3.1. Conductivitatea electrică a maselor oxidice	86
3.2. Conductivitatea electrică a soluțiilor solide cubice din sisteme ternare de ZrO_2	88

3.2.1.	Determinări experimentale.	85
3.2.2.	Sistemul $ZrO_2-CaO-Co$	92
3.2.3.	Sistemele: $ZrO_2-CaO-INO$; $ZrO_2-CaO-FeO$; $ZrO_2-Co-Cr_2O_3$	96
3.2.4.	Sistemul $ZrO_2-CaO-NiO$	99
3.2.5.	Sistemul $ZrO_2-CaO-CeO_2$	102
3.3.	Concluzii.	104
Cap.4.	Utilizarea anodelor oxidice pe bază de ZrO_2 ca elemente de încălzire.	107
4.1.	Generalități	107
4.2.	Rezonanța elementelor de încălzire prin procedeul de turnare la cald sub presiune	109
4.2.1.	Proiectarea instalației de laborator	110
4.2.2.	Forme pentru turnare.	111
4.2.3.	Pașele principale în tehnologia de turnare la cald sub presiune	111
4.2.3.1.	Granulometria materialului ceramic	111
4.2.3.2.	Lianți și substanțe tensioactive	114
4.2.3.3.	Obținerea și proprietățile glicherului	115
4.2.3.4.	Turnarea sub presiune	116
4.2.3.5.	Deparafinarea produselor turnate	118
4.2.3.6.	Arzerea finclă a produselor	121
4.3.	Caracteristicile voltampermetrice ale elementelor de încălzire pe bază de ZrO_2 stabilizat	123
4.4.	Concluzii	129
Cap.5.	Concluzii generale.	131
	Bibliografie.	135

INTRODUCERE

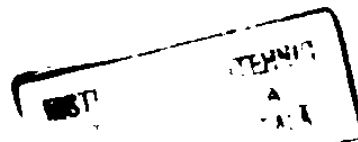
Studiul materialelor refractare a luat o dezvoltare considerabilă în ultimii ani, datorită necesității utilizării în practică a unor materiale cu refractaritate ridicată. Dezvoltarea impetuează a tehnicii reclamă prepararea metalelor de puritate înaltă, obținerea unor materiale cu stabilitate chimică bună, care să reziste la temperaturi ridicate precum și realizarea unor materiale care să satisfacă cerințele impuse de dezvoltarea energiei nucleare.

Aceste considerente justifică eforturile depuse de cercetători, pentru punerea la punct a unor tehnologii adecvate de obținere a materialelor superrefractare, care să permită utilizarea acestora ca: semiconductori, moderatorii, termistorii, protecție la coroziunea și eroziunea rachetelor și în construcția unor reactoare atomice. Multiplele aplicații practice ale materialelor superrefractare și condițiile impuse de temperaturi foarte ridicate necesită utilizarea unor materiale dure cu noi proprietăți chimice și fizico-mecanice.

Refractarele pe baze de SiO_2 se folosesc în domeniul temperaturilor mijlocii (mai mici de 1873°K).

În tehnica modernă, la temperaturi foarte ridicate, refractarele pe baze de SiO_2 nu se mai pot utiliza și din acest motiv sînt necesare produsele refractare ale oxidilor cu proprietăți superrefractare. Oxizii care permit obținerea unor materiale superrefractare sînt: Al_2O_3 , CaO , BeO , MgO , CeO_2 , ThO_2 și ZrO_2 .

Dioxidul de zirconiu prezintă o deosebită importanță în domeniul superrefractarelor, deoarece are temperaturi de topire foarte ridicate (2953°K), rezistență foarte bună la acțiunea redusătoare a gazelor, rezistență la acțiunea acizilor, bazelor, a numeroase săruri și preț de cost mai scăzut decît al oxidilor de BeO și ThO_2 . Multă vreme, ZrO_2 pur nu a putut fi utilizat ca material superrefractor datorită transformărilor sale polimorfe cu variații de volum mari care provoacă distrugerea materialelor zirconice în decursul tratamentelor termice. Anitizarea acestui neajuns a ridicat problema stabilizării unei forme polimorfe a dioxidului de zirconiu. Cercetările [1], [2], [3] întreprinse au arătat că anumiți oxizi stabiliți cu ZrO_2 formează soluții solide cu structuri de tipul fluorinei (CaF_2), cunoscute în literatură de specialitate ca „ ZrO_2 stabilizat”. Dioxidul de zirconiu stabilizat are avantajul, față de ZrO_2 pur, că este stabil pînă la temperaturi ridicate și nu prezintă transformări însoțite de variații de volum.



„stabilizat”
mecanismul stabilizării și natura airconiu „stabilizat”
sunt încă puțin cunoscute. Gradul de stabilizare a ZrO_2 depinde de:
felul și cantitatea oxidului stabilizator, temperatura de stabiliza-
re, conținutul de impurități și alte cauze. La obținerea ZrO_2 stabili-
zat, trebuie să se acorde o atenție deosebită atingerii stabilită-
ții maxime și determinării condițiilor de evitare a destabilizării.
Destabilizarea provoacă afinarea materialului, scăderea greutateii
volumetrice și micșorarea tuturor caracteristicilor de rezistență.

Produsele din ZrO_2 stabilizat se folosesc la topirea unor me-
tale și aliaje (platina, paladiu, rhodiu, titan, etc.) la tempera-
turi foarte ridicate, la câștigarea oalelor de turnare a oțelului,
ca involiș de protecție pe refractarele de corindon, în construcția
reactoarelor atomice /4/, în tehnica rachetelor /5/, ca material
termoizolant la temperaturi până la $2773^\circ K$ și în alte domenii spe-
ciale /6/.

Scopul tezei de doctorat îl constituie studiul obținerii u-
nor clase oxidice de ZrO_2 stabilizat cu proprietăți electrice, precum
și posibilitatea utilizării acestora ca elemente de înălțare în
construcția cuptoarelor pentru temperatură înaltă.

Teza de doctorat se extinde pe 143 pagini, conține cinci ca-
pitole, 198 referințe bibliografice, 107 figuri și 34 tabele.

În capitolul întâi se prezintă stadiul actual al cercetării-
lor sistemului unar ZrO_2 , sistemelor binare ale ZrO_2 cu oxizii ele-
mentelor tranziționale din perioada IV și sistemelor ternare având
ca baze sistemul ZrO_2-CaO cu oxizii de Cr_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , MgO , La_2O_3
și ThO_2 . Cu această ocazie s-a sistematizat și ordonat materialul
bibliografic prezentându-l într-o formă adecvată scopului tezei de
doctorat.

Obținerea soluțiilor solide cubice cu proprietăți electrice
ale ZrO_2 cu oxizii elementelor tranziționale din perioada IV se
studiază în capitolul doi. După prezentarea nodului de lucru și a
metodelor de investigație, se cercetează posibilitatea formării so-
luțiilor solide cubice în sistemele binare și ternare ale ZrO_2 și se
stabilește domeniul de omogenitate al soluțiilor solide cubice.

Proprietățile electrice ale soluțiilor solide cubice pe ba-
za de ZrO_2 se studiază în capitolul trei. După prezentarea meca-
nismului conducției, se tratează variația cu temperatura a conductivi-
tății electrice a soluțiilor solide cubice din sistemul binar:
 ZrO_2-CaO și din sistemele ternare luate în studiu.

În capitolul patru se cercetează rezistențele electrice ale
soluțiilor solide cubice pentru sistemele ternare : $ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$

și $ZrO_2-CaO-CeO_2$. Se prezintă tehnologia de fabricare a rezistențelor de încălzire și caracteristicile voltampermetrice ale rezistențelor oxidice sinterizate. Pentru valorificarea în practică a rezultatelor cercetării se propune realizarea unui cuptor de laborator cu rezistențe de încălzire din ZrO_2 stabilizat cu CaO și CeO_2 , respectiv CaO și Cr_2O_3 .

În final se prezintă concluziile cu caracter teoretic și practic care se desprind din teza de doctorat.

CAPITOLUL 1

SISTEME OXIDICE PE BAZA DE ZrO_2

1.1. Sistemul ZrO_2

1.1.1. STRUCTURA

Oxidul de zirconiu este o substanță polimorfă. Cercetările întreprinse asupra polimorfizmului său sînt numeroase și mult controverse. Îndă în prezent s-au pus în evidență în mod cert forma monoclinică și forma tetragonală.

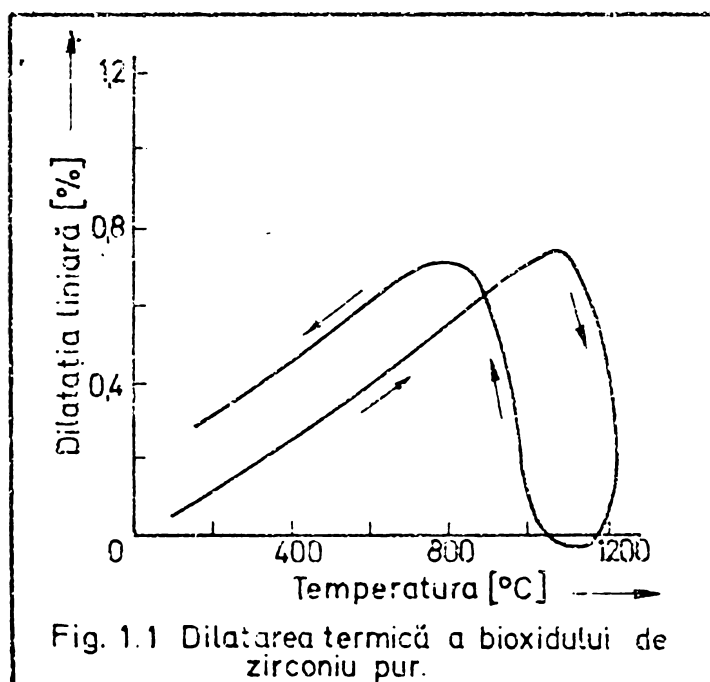
Forma monoclinică este stabilă pînă la o temperatură de cca. 1273° și are o structură de tip fluorină puternic deformată /11/, /12/, /13/. În natură este cunoscută ca mineralul baddeleyit, etc. Darby and Co /12/ arată că la forma monoclinică ionii de Zr^{+4} formează o rețea cubică cu rețe centrate, iar ionii de O^{2-} , care înconjoară octaedric fiecare ion de zirconiu, formează cuburi simple puternic deformați. Această structură nu a fost confirmată și de alți cercetători. După cercetările /14/, /15/, /16/ structura ZrO_2 monoclinică reprezintă structura deformată a fluorinei cu numărul de coordonare al atomilor de zirconiu egal cu șapte. Distanțele între centrele atomilor de zirconiu și oxigen sînt următoarele: 2,057; 2,163; 2,052; 2,189; 2,220; 2,151 și 2,285 Å. Atomii de oxigen formează un poliedru neregulat. Această structură este în concordanță cu teoria conform căreia oxizii de tipul MO_2 , cu raportul razelor ionice r_+/r_- superior lui 0,732 au o structură de tip "fluorină" (de exemplu: UO_2 , CeO_2 , ThO_2) /17/. Oxizii pentru care raportul r_+/r_- este mai mic de 0,732 au o structură de tip rutil sau cuarț (de exemplu SnO_2 , GeO_2 , TiO_2 , SiO_2). Acest raport pentru ZrO_2 are o valoare intermediară (0,72), deci ZrO_2 prezintă o structură de tip "fluorină", deformată pînă la simetria monoclinică.

Forma tetragonală a ZrO_2 este stabilă la temperaturi peste 1273° . Structura cristalină a acestei forme este o structură de tip fluorină ușor deformată cu numărul de coordonare al atomilor de zirconiu egal cu opt. Atomii de oxigen se găsesc la distanțe de 2,065 Å, față de atomii de zirconiu.

La aceste două forme alotropice, în literatură există încă discuții în legătură cu temperatura la care are loc transformarea, formei monoclinice în tetragonală și invers. Huff și Ebert /18/ au stabilit, pe baza roentgenogramelor de temperatură înaltă, ca tempe-

ratură de transformare 1273°K . Această temperatură de transformare este confirmată și de alți cercetători /19,20,21,22,23,24/.

ZrO_2 tetragonal se pune în evidență numai la temperaturi de peste 1273°K , sau la presiuni de cea. 37 Kbari /25/, însă nu se poate conserva la răcire sau decompunare, deoarece se transformă din nou în ZrO_2 monoclinic. Această reversibilitate a ZrO_2 se datorește slabei conductivități a ZrO_2 , care nu permite o călire eficientă și transformarea se produce cu inerție mare. Inerția cu care are loc această transformare este ilustrată în fig. 1.1, /13/. Diagrama din fig. 1.1 prezintă dilatarea liniară a ZrO_2 , funcție de temperatură. În ceea ce privește variația de volum în timpul transformării, ea este cuprinsă între 7 - 9 % /13/.



Această variație de volum justifică rezerva folosirii pe scară largă a ZrO_2 ca materie primă și face imposibilă obținerea unei ceramici dense și rezistente.

Într-o formă metastabilă ZrO_2 tetragonal mai poate fi obținut la temperaturi joase de cea. 923°K prin cristalizarea ZrO_2 hidratat amorf, sau prin descompunerea oxidurilor de zirconiu /17/, /26/. Această formă polimorfă trece în ZrO_2 monoclinic, spontan la temperatura ambiantă, după câteva luni. Instabilitatea formei tetragonale la temperatura ambiantă se constată și la măcinarea ZrO_2 tetragonal, când acesta trece în ZrO_2 monoclinic /21/, /11/.

Parametrii rețelei cristaline a ZrO_2 pur pentru forma monoclinică și tetragonală se prezintă în tabelul 1.1.

Se remarcă faptul că parametrii rețelei diferă de la autor

la autor intrucat aceasta depinde foarte mult de puritatea oxidului folosit și modul de preparare al probelor.

Tabelul 1.1.

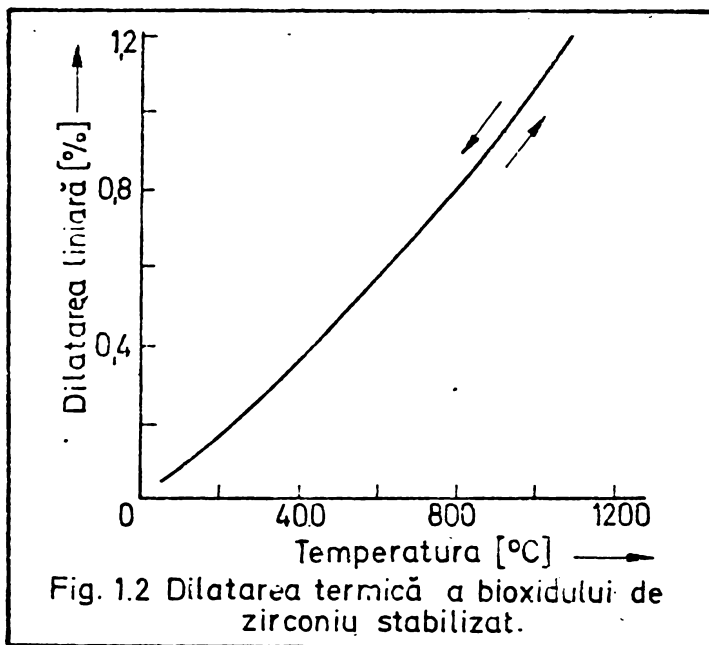
ZrO ₂ pur	Parametrii rețelei cristaline /Å/				Bibliografie
	a	b	c	β	
Forma mono- clini- că	5,143	5,204	5,311	79°3'	/28/
	5,140	5,266	5,300	80°48'	/29/
	5,174	5,260	5,300	80°48'	/18/
	5,210	5,250	5,375	80°32'	/30/ /19/
	5,160	5,200	5,290	80°10'	/16/
Forma tetra- gonală	5,070	5,070	5,160	90°	/28/
	5,075	5,075	5,156	90°	/29/
	5,850	5,850	5,166	90°	/31/

Studiile /32/, /33/, /34/ asupra ZrO₂ au pus în evidență și existența formei cubice a ZrO₂ pur cu o structură cristalină de tip „fluorină” și parametrul rețelei de 5,100 Å /33/, respectiv 5,098 /35/ și 5,256 /36,37,38/. H.G.Soman și A...Andrews /35/ precizează 2173°K ca temperatură de transformare a formei tetragonale în forma cubică de temperatură înaltă. Transformarea se petrece cu o dilatare de cea. 9,5%, dar este foarte puțin studiată, din cauza dificultăților de experimentare la temperatură ridicată. Alți cercetători /31/, /40/ au arătat că forma cubică se obține prin oxidarea anodică a zirconului și bombardarea ZrO₂ cu neutroni rapizi. O altă formă cubică metastabilă se obține prin încălzirea peliculelor fine de ZrO₂ amorf sub 570°K /39/ și prin descompunerea în prezența vaporilor de apă a zirconaților elementelor alcaline /41/. La încălzire forma cubică metastabilă trece în forma tetragonală metastabilă, iar apoi în forma monoclinică stabilă.

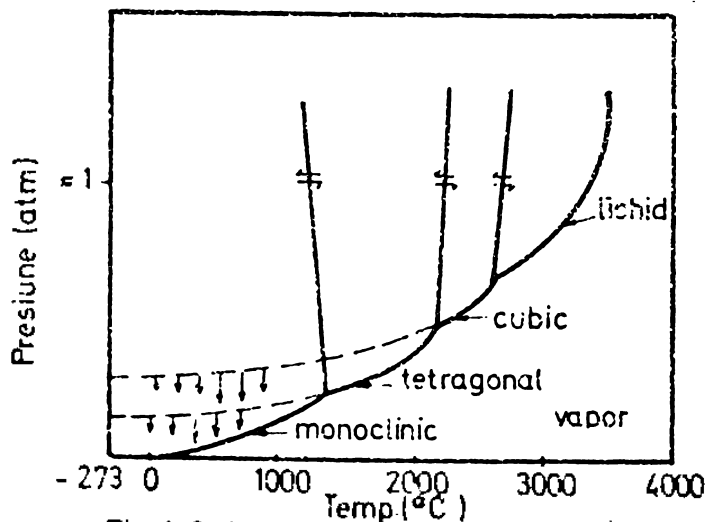
Cercetările teoretice și experimentale referitoare la forma cubică a ZrO₂ pur, efectuate până în prezent, sînt încă puține la număr și foarte mult controversate, ceea ce pune sub semnul întrebării existența acestei forme polimorfe. Totuși în literatură se admite posibilitatea apariției cristalelor cubice de ZrO₂ în prezența „anumitor oxizi”. Cercetările /1, 2, 3, 4/ au stabilit că ZrO₂ formează „anumiți oxizi soluții solide cubice cu structură de tipul fluorinei (CaF₂). Acestea sînt cunoscute în literatură de specialitate ca „bioxid de zirconiu stabilizat” și ele nu constituie o formă polimorfă propriu-zisă a ZrO₂.

„ZrO₂ stabilizat” are avantajul practic, față de ZrO₂ pur,

că este stabil pînă la temperaturi ridicate și nu prezintă transformări polimorfe însoțite de variație de volum. In fig.1.2. se redă dilatarea termică a bioxidului de zirconiu stabilizat.



In fig.1.3., se prezintă diagrama de stare a transformărilor de fază pentru ZrO_2 /36/.



W.S.Cohp și S.Folksdorff /37/, /10/ arată că există și a patra formă polimorfă a ZrO_2 pur, forma trigonală sau rombică, pseudohexagonală, care se obține prin încălzirea ZrO_2 timp îndelungat la o temperatură de aproximativ $2170^{\circ}K$. Transformarea este ireversibilă pînă la cca. $10^3 K$, temperatură la care analiza termică pune în evidență o transformare polimorfă de ordinul II



Prin topirea ZrO_2 pur într-un cuptor solar W.M.Cohn /19/ semnalează și posibilitatea obținerii unui ZrO_2 vitros, transparent foarte dur și susceptibil de a devitrifica dând ZrO_2 tetragonal.

Cercetările recente nu au confirmat existența formelor trigonale și nici a bioxidului de zirconiu sticlos.

1.1.2. Proprietăți fizice

1.1.2.1. Căldura de formare și transformare polimorfă

Literatura indică pentru căldura de formare a ZrO_2 mai multe valori /42,43,44,45,46/. Valorile căldurii de formare după determinările lui Humphrey /37/ sînt prezentate în tabelul 1.2.

Tabelul 1.2.

Temperatura $^{\circ}C$	Căldura de formare H (Kcal/mol)
298,15	- 261,50
500,00	- 261,25
1000,00	- 260,30
1500,00	- 258,50
2000,00	- 257,70

Căldura latentă de transformare a formei monoclinice în cea tetragonală la temperatura de $1478^{\circ}K$ este de 1,420 Kcal/mol, iar variația entalpiei pentru temperaturi cuprinse între 298 și $1850^{\circ}K$ /48/, este dată de relația:

$$ZrO_2(m): H_T - H_{298^{\circ}K} = 16,64 T + 0,9 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,36 \cdot 10^5 / T - 6158 \text{ cal/mol} \quad (1.1)$$

$$ZrO_2(t): H_T - H_{298^{\circ}K} = 17,3 T - 4257 \text{ cal/mol} \quad (1.2)$$

1.1.2.2. Densitatea

Densitatea ZrO_2 depinde de condițiile de preparare și de puritatea oxidului /49/, /50/. Astfel, pentru ZrO_2 de puritate spectrală, lipsit de hafniu, din determinările experimentale se obțin următoarele valori pentru formele sale polimorfe:

- $5,08 + 2,99 \cdot 10^{-5} T$ g/cm³ - pentru ZrO_2 monoclinic /18,29,31/;
- $5,10 + 3,10 \cdot 10^{-5} T$ g/cm³ - pentru ZrO_2 tetragonal /18,31,50/;
- $5,29$ g/cm³ - pentru ZrO_2 cubic metastabil de temperatură joasă /51,52/;
- $5,37$ g/cm³ - pentru ZrO_2 cubic stabil la temperaturi ridicate ($> 275^{\circ}C$) /57, 53/.

1.1.2.3. Puritatea

Puritatea bioxidului de zirconiu sintezizat „pe scară mineralogică /52/ este 7-8.

1.1.3. Proprietăți termice

1.1.3.1. Temperatura și căldura latentă de topire

Bioxidul de zirconiu este un oxid superrefractor care are temperatura de topire de aproximativ 2975°K, valoare acceptată de majoritatea cercetătorilor /13,52,53,54,57/.

Căldura latentă de topire a ZrO₂ este de cea. 20,5 kcal/mol /46/.

1.1.3.2. Temperatura de fierbere și căldura de vaporizare

Temperatura de fierbere a ZrO₂ este aproximativ 3730°K (4000°K). Aceasta s-a calculat folosind presiunea de vapori a ZrO₂, care s-a determinat experimental prin metoda Knudsen, în domeniul temperaturilor 2013-2293°K.

Presiunea de vapori a ZrO₂ în funcție de temperatura absolută se exprimă prin relația :

$$\log P_{at} = - \frac{74235}{T} - 7,83 \cdot 10^{-4} T + 11,36 \quad (1.3)$$

Din relația (1.3) rezultă că ZrO₂ dezvoltă o presiune de vapori de ~ 0,6 mm col. Hg la 2273°K și 1,5 mm col. Hg la 3273°K /46/, /57/. După alți autori /53,54,55/ temperatura de fierbere a ZrO₂ este mai ridicată depășind chiar 4273°K.

Căldura latentă de vaporizare a ZrO₂ se exprimă în funcție de temperatură astfel:

$$\Delta H_T^0 = 197,3x - 7,8 x - 4 \cdot 10^5 / T \text{ kcal/mol} \quad (1.4)$$

și are valoarea $\Delta H_{298}^0 = 153,5 \text{ kcal/mol}$ /57/, iar după datele lui A.F. Iudin și A.K. Kerklit /61/ $\Delta H_{298}^0 = 254,1 \text{ kcal/mol}$.

1.1.3.3. Conductivitatea termică

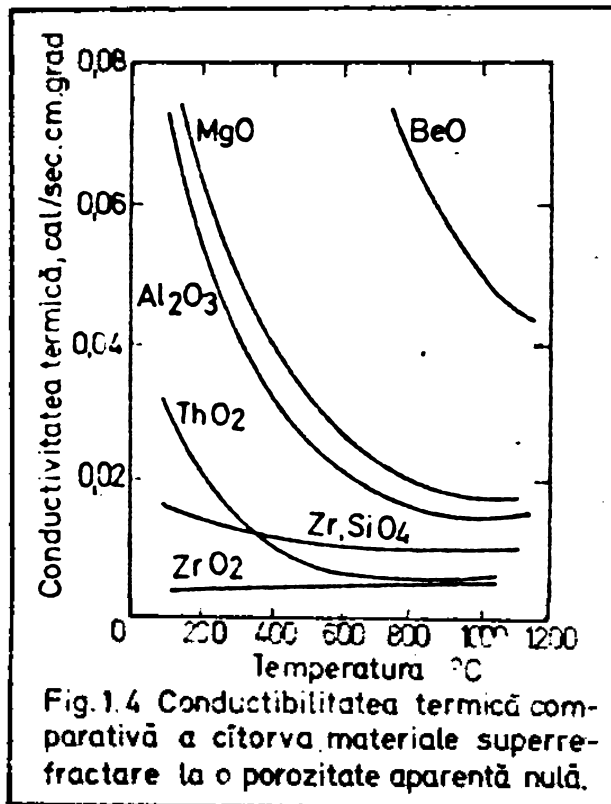
Conductivitatea termică a bioxidului de zirconiu depinde de temperatură și porozitatea probei. În tabelul 1.2, se prezintă variația conductivității termice cu porozitatea și temperatura /13/, /32/, /56/.

Tabelul 1.2.

Porozitatea	Conductivitatea termică (cal/cm. s. dec.)					
	373°K	473°K	573°K	673°K	773°K	873°K
14,2	0,0040	0,00410	0,00420	0,00430	0,00440	0,00450
0	0,00400	0,00400	0,0041	0,00421	0,00431	0,00440

Din tabelul 1.3., rezultă că variația conductivității termice a ZrO_2 este cuprinsă între 0,04 și 0,05 cal/cm.grd.sec.

În fig.1.4., se prezintă comparativ conductivitatea termică a bioxidului de zirconiu cu conductivitatea termică a altor oxizi refractari, pentru porozitate aparentă nulă.



1.1.3.4. Dilatarea termică

Coefficientul de dilatare termică al bioxidului de zirconiu depinde foarte mult de temperatura la care a fost calcinat în prealabil. După J. Soller și E. J. Kavarski /13/, coeficientul mediu de dilatare este $\alpha_m \approx 7,5 \cdot 10^{-6}$ /grd. la încălzirea ZrO_2 monoclinic între $1100-1200^\circ K$, respectiv $\alpha_m \approx 6,3 \cdot 10^{-6}$ /grd. la răcire între $1100-900^\circ K$.

ZrO_2 tetragonal are coeficientul mediu de dilatare $\alpha_t \approx 12,0 \cdot 10^{-6}$ la răcire între $1000 - 1500^\circ K$.

1.1.3.5. Caldura specifică

Caldura specifică a ZrO_2 monoclinic în intervalul $298 - 1000^\circ K$ se calculează din relația (1.5) după /48/.

$$Sp_{(Z)} = 10,64 + 1,8 \cdot 10^{-5} T - 3,33 \cdot 10^{-8} T^2 \text{ cal/grd.mol} \quad (1.5)$$

iar căldura specifică a ZrO_2 tetragonal are valoarea - 17,00 $\frac{\text{cal}}{\text{grd.mol.}}$

În tabelul 1.4, se dau valorile căldurii specifice pentru ZrO_2 la diferite temperaturi calculate de J.3.Arthur /57/.

Tabelul 1.4

Temperatura $^{\circ}K$	473	623	773	1273	1473	1673
Căldura speci- fică cal/grd.g	0,127	0,140	0,146	0,157	0,167	0,175

1.1.4. Proprietăți electrice și magnetice

1.1.4.1. Conductivitatea electrică a ZrO_2 pur

Bioxidul de zirconiu la temperaturi joase are proprietăți izo-
latoare foarte bune. Rezistivitatea lui la $293^{\circ}K$ este $10^{13} - 10^{14}$
ohm.cm, iar la $1273^{\circ}K$ $10^7 - 10^8$ ohm.cm /5/.

La temperaturi mai mari de $1273^{\circ}K$, bioxidul de zirconiu devine
semiconductor, pentru o energie de activare relativ redusă, de ordi-
nul a câțiva eV, având o conductivitate ionică. Variația conductivi-
tății electrice a ZrO_2 cu temperatura se prezintă în fig. 1.5.

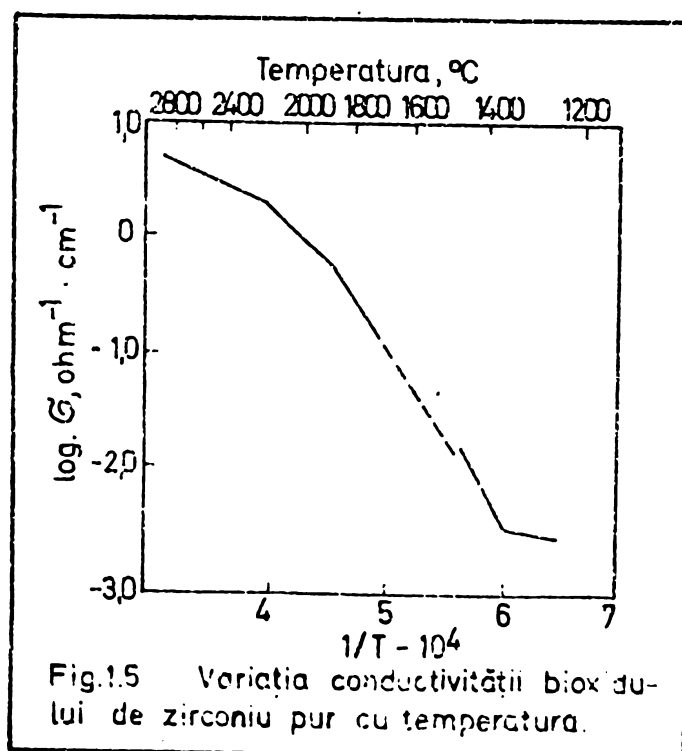


Fig.1.5 Variația conductivității bioxidului de zirconiu pur cu temperatura.

Datele din literatura privind energia de activare a $ZrO_2(\lambda)$ sînt destul de variate. Astfel în argon energia de activare este 87,0; la presiune de 45 Kbari 11,8/55,66/, respectiv după alți cercetători 59,4 /67/, 30,1 /68/, 28,8 /69/ Kcal/mol. Energia de activare pentru ZrO_2 tetragonal are următoarele valori : 22,0 /57/; 17,8; 13,4; 13,0 /63/; 15,0 /70/; 12,0 /71/. ZrO_2 avînd structura de tip fluorină ușor deformată, cu conductivitate ionică unipolară /72/, posedă o înaltă mobilitate a ionilor de oxigen. Structura ZrO_2 monoclinic nu permite mobilitatea ionilor de oxigen fapt care justifică conductivitatea scăzută a acestuia.

Conductivitatea ZrO_2 tetragonal este cu mult mai mare (de cea. 10 ori) decît a ZrO_2 monoclinic /68/ și crește puternic cu gradul de impurificare a produsului.

Constanta dielectrică a bioxidului de zirconiu după H. Gunther-schulze și F. Kollar /63/ este 12,5, ceea ce justifică folosirea ZrO_2 în masole ceramice refractare dielectrice /74/.

1.1.4.2. Proprietăți magnetice

Bioxidul de zirconiu este diamagnetic și are susceptibilitatea magnetică moleculară $\chi_{mol} = -15,8 \cdot 10^{-6}$ /75,76,77/.

1.1.5. Proprietăți optice

Bioxidul de zirconiu chimic pur este de culoare albă. Culoarea baddeleyitului variază de la alb la galben, avînd în unele cazuri chiar o culoare închisă brună-neagră.

Indicele mediu de refracție pentru forma monoclinică este $n = 2,15$, iar pentru forma tetragonală $n > 2,15$ /28/, /78/.

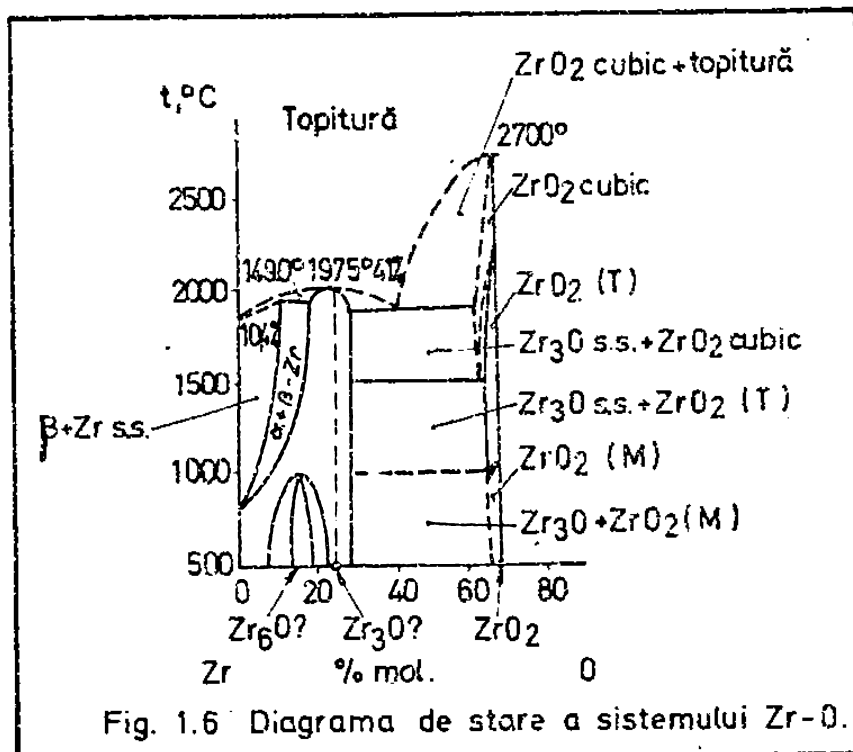
Puterea reflectoare a ZrO_2 este ridicată în domeniul vizibil și infraroșu apropiat, foarte slabă în domeniul infraroșului îndepărtat și ultraviolet /79/. Prin încălzire la temperatură înaltă bioxidul de zirconiu luminează strălucitor. Problema emisiei ZrO_2 constituie obiectul unui număr mare de studii /79,80,81,82,83/, datorită importanței practice a acestui fenomen.

1.1.6. Proprietăți chimice

1.1.6.1. Interacțiunea ZrO_2 cu acizi, baze, săruri

Deși, literatura de specialitate citează existența unor oxizi inferiori ai zirconului ca Zr_2O_3 , ZrO , Zr_2O (fig.1.6), pînă în prezent, este unanim recunoscut numai ZrO_2 /83,84,85,86/. ZrO_2 este un oxid tipic amfoter, care reacționează cu acizii și bazele tari formînd săruri relativ stabile. Bioxidul de zirconiu are stabilitate chimică ridicată. La $2300^\circ K$ nu se disociază, iar la $3000^\circ K$ se diso-

ciază în proporție de cca. 10% /57/, /87/. ZrO_2 în reacții chimice la temperaturi înalte este o substanță inertă /88/. Acizii minerali tari ca acidul clorhidric, azotic, fosforic, sulfuric și fluorhidric formează săruri ușor solubile în apă /13/. Cu hidroxizii alcalini topiți



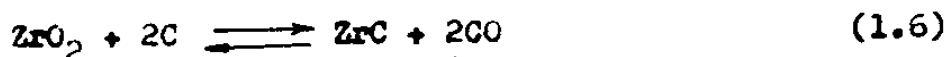
de sodiu sau potasiu formează metazirconați alcalini. Până în prezent nu se cunoaște un reactiv care să dizolve ZrO_2 sinterizat. În general, sărurile care rezultă din reacțiile bioxidului de zirconiu cu acizii și bazele sînt solubile în apă.

ZrO_2 reacționează cu halogenii la temperaturi diferite, însă cu iodul nu reacționează deloc. Astfel, la $523^{\circ}K$ formează cu fluorul, tetrafluorura de zirconiu /89/. La temperaturi peste $823^{\circ}K$ SrF_4 reacționează cu ZrO_2 și formează oxifluorura de zirconiu. Interacțiunea ZrO_2 cu clorul și bromul are loc la temperaturi peste $1273^{\circ}K$ /90/, /13/ cu formare de tetraclorură, respectiv tetrabromură de zirconiu. În prezența carbonului interacțiunea ZrO_2 cu clorul și bromul este accelerată /91/.

Bioxidul de zirconiu prezintă o rezistență bună față de sărurile neutre topite și este atacat de sărurile acide. Fluorurile, unele sulfuri, silicații alcalini și alcalino-pământoși, carbonatul de potasiu /13/, /92/, au o acțiune de atac mărită asupra bioxidului de zirconiu.

1.1.6.2. Interacțiunea ZrO_2 cu carbonul, hidrogenul și metalele

Bioxidul de zirconiu reacționează cu carbonul la temperaturi înalte fiind carbura de zirconiu. Ea este o substanță foarte dură cu temperatura de topire de $\sim 3823^\circ K$. Peste $2203^\circ K$ echilibrul reacției este complet deplasat în favoarea formării carburii /93/.



În vid la temperaturi peste $2473^\circ K$ este posibilă reducerea ZrO_2 cu carbon la zirconiu metalic.

Formarea unor oxizi inferiori ai zirconului din reacția ZrO_2 cu C /94,95,96/ nu este unanim acceptată.

Hidrogenul reacționează cu ZrO_2 la temperaturi de $2473^\circ K$ cu formare de hidrură /52/.

ZrO_2 este redus la temperaturi peste $2073^\circ K$ de către bor și siliciu, acțiunea lor fiind asemănătoare. Produsul reacției este zirconiu metalic impurificat cu borură sau siliciură de zirconiu /97/. Metalele alcaline reduc bioxidul de zirconiu numai la temperaturi pentru care metalele devin volatile /88/. La temperaturi ridicate ZrO_2 poate fi redus și de metale alcalino-pămîntoase. Această reacție de reducere este ușurată de prezența H_2 . Acțiune asemănătoare cu a metalelor alcalino-pămîntoase, are și aluminiul. Prin alumino-termie însă /99/ nu se poate ajunge decât la un zirconiu foarte impur. În schimb reducerea ZrO_2 cu calciu /100/, magneziu /99/, amestecurile de calciu și sodiu /101/, respectiv magneziu și sodiu /102/ conduc la obținerea zirconului de puritate mai ridicată. Titanul și zirconul /92/, /103/ reacționează cu ZrO_2 la temperaturi peste $2000^\circ K$ în vid, titanul avînd o acțiune mai rapidă. Metalele din grupele V, VI, VII ale sistemului periodic nu reacționează practic la temperaturile lor de topire cu ZrO_2 și ele pot fi topite în creuzete din bioxid de zirconiu sintetizat /104,105/.

Chimia fizică a bioxidului de zirconiu, a compuşilor lui și a oxizilor inferiori este foarte complexă. Însemnătatea deosebită în tehnica temperaturilor înalte a proprietăților fizice și chimice ale ZrO_2 necesită cercetări numeroase și în continuare.

1.2. Sisteme binare

1.2.1. Generalități

În general sistemele binare, ternare și polinare cu bioxid de zirconiu sînt interesante din punct de vedere teoretic și practic. Este cunoscut că ZrO_2 fiind deosebit de inert formează puține combinații. Pe de altă parte ZrO_2 formează cu o serie de oxizi

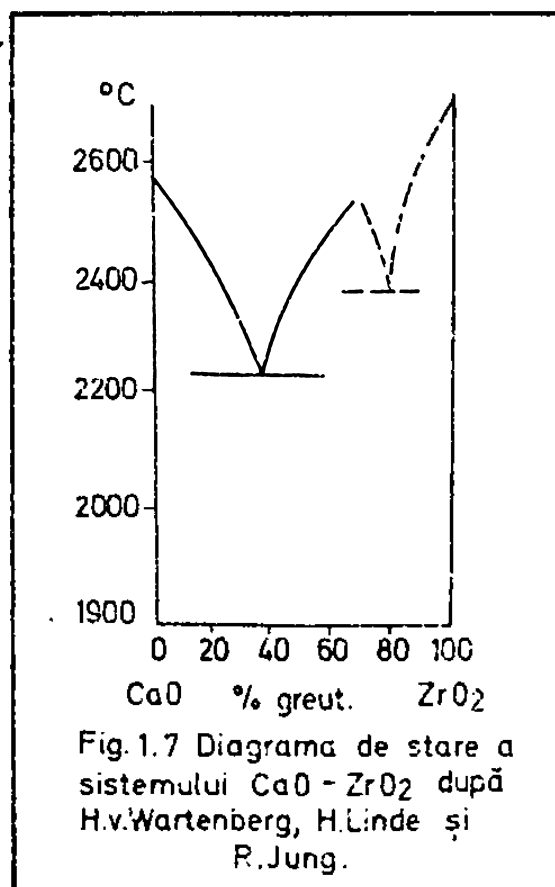
soluții solide cubice interesante de studiat ,deoarece în conformitate cu teoria clasică a izomorfismului acestea nu sînt posibile /96/.

Din aceste considerente în partea de documentare s-au studiat sistemele binare ale ZrO_2 cu oxizii elementelor tranziționale din perioada IV-a. Ca sisteme binare indicate s-au ales sistemele CaO/ZrO_2 , MnO/ZrO_2 , Cr_2O_3/ZrO_2 , FeO/ZrO_2 , CaO/ZrO_2 , NiO/ZrO_2 . În afara acestor sisteme în cadrul documentării s-au studiat și alte sisteme care formează soluții solide sau compuși și sînt necesare pentru interpretarea teoretică a fenomenelor. Nu s-au luat în considerare sistemele binare în care nu se formează soluții solide cubice și sistemele pentru care oxidul metalic în condițiile de lucru (temperatura cca. - $5000^{\circ}K$) - se volatilizează în proporție foarte mare (CuO și ZnO).

1.2.2. Sistemul $CaO-ZrO_2$

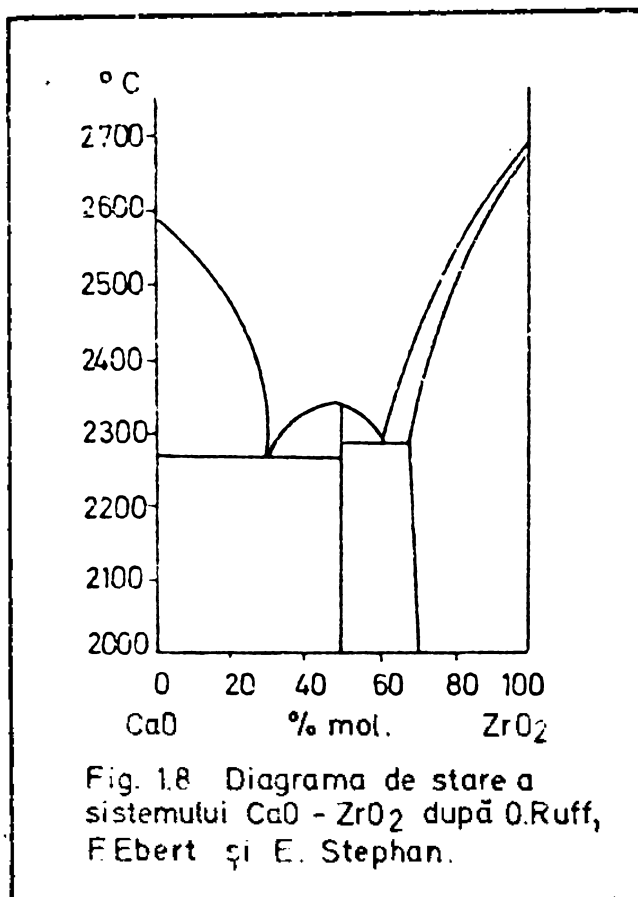
Sistemul $CaO-ZrO_2$ a constituit obiectul de studiu al mai multor cercetători /3/, /104/, /112/, /115/, /96/, /107/, /117/, /116/, /118/.

În fig.1.7. se prezintă diagrama de stare a sistemului $CaO-ZrO_2$ după H.V.Wartenberg și colaboratorii /104/. Din diagramă



se observă existența a două eutectice la 2500°K și 2653°K , respectiv un maxim care corespunde CaZrO_3 . O.Ruff și F.Ebert /105/ studiind acest sistem au arătat că pe lângă zirconatul de calciu se formează și soluție solidă-cubică.

În figura 1.8, se redă diagrama de stare a sistemului $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ după O.Ruff și colab./105/. Constatările lui O.Ruff au impulsionat



studierea sistemului $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ de către noi cercetători /119,120,121, 122,123/. Aceștia au precizat limitele izomorfiei și stabilitatea soluțiilor solide cubice în funcție de temperatură. Diagramele de stare ale sistemului $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ obținute în urma acestor studii se prezintă în figurile 1.9, 1.10, 1.11. Din analiza diagramelor de stare se observă neconcordanțe în stabilirea limitelor de fază precizate de diferiții cercetători. În general se constată că odată cu creșterea temperaturii, limita din stânga domeniului soluției solide cubice se deplasează spre un conținut mai mic de CaO . Limita din dreapta domeniului de omogenitate a soluției solide cubice se deplasează cu creșterea temperaturii spre un conținut mai mare de CaO . Rezultă că lățimea domeniului de omogenitate a soluției solide cubice crește cu temperatura.



Fig. 1.9 Diagrama de stare a sistemului CaO - ZrO₂ după P. Duwez, F. Odetti și F.H. Brown.

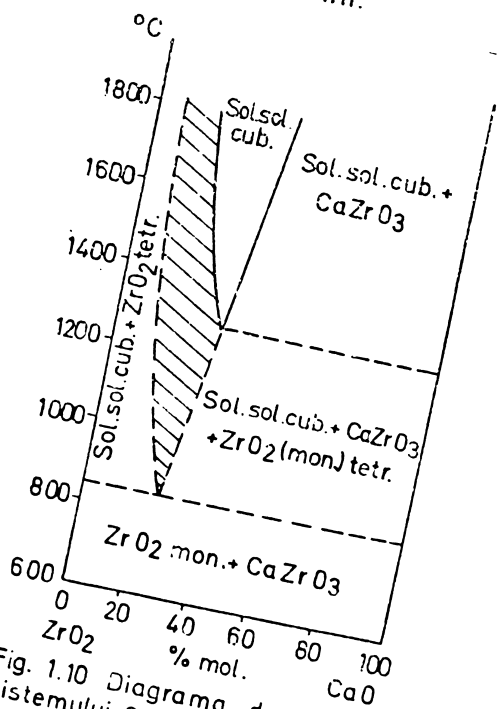
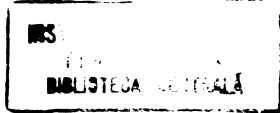
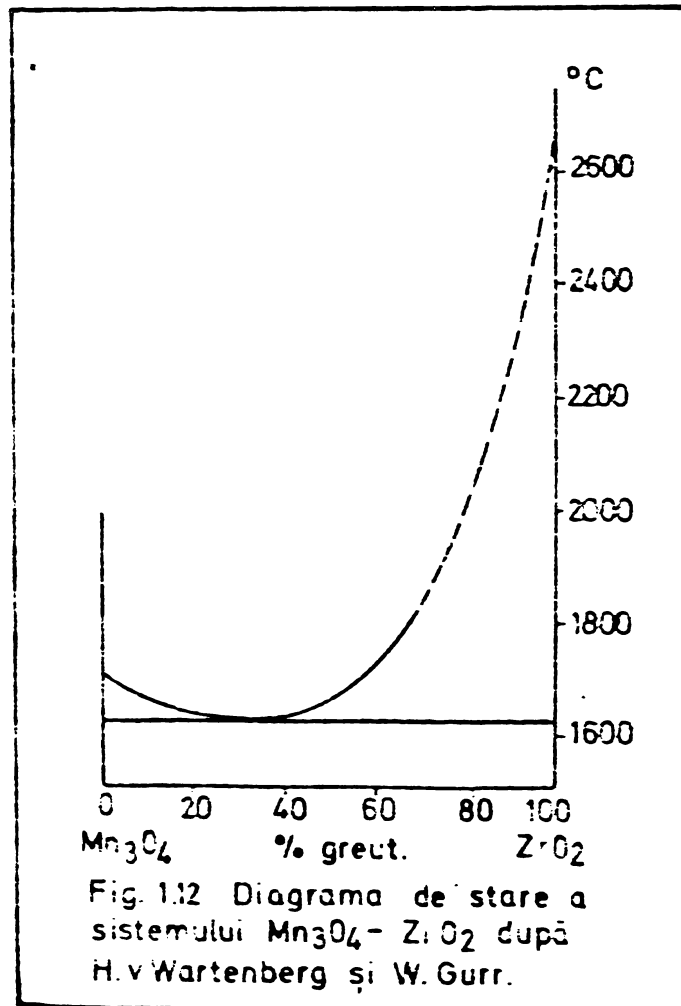
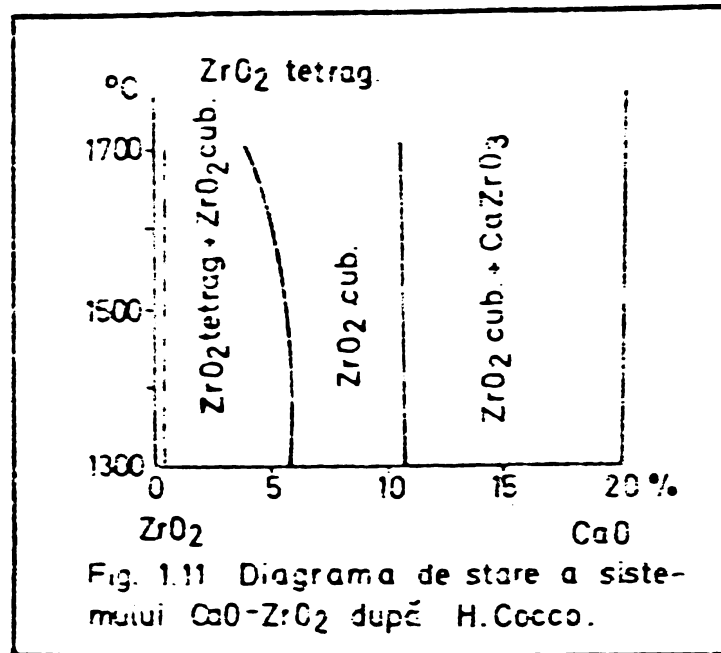


Fig. 1.10 Diagrama de stare a sistemului CaO - ZrO₂ după A. Dietzel și H. Tober.





Formarea CaZrO_3 are loc în fază solidă la temperatura de 1273°K cu viteza mare. Reacția de formare a CaZrO_3 începe la 1173°K /123,124,126/. CaZrO_3 cristalizează după tipul perovskitului cu constanta de rețea $a = 3,99 \pm 10 \text{ \AA}$. Căldura de formare a CaZrO_3 este $10,4 \text{ kcal/mol}$ /127/, /128/, /129/, iar celelalte proprietăți termodinamice sînt precizate în lucrările /130/, /131/, /132/, /133/.

1.2.3. Sistemul $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$

H.v.Wartenberg și W.Gurr /133/ pe baza cercetărilor întreprinse au stabilit diagrama de stare din fig.1.12. În diagramă se observă un eutectic cu temperatura de topire de 1893°K .

Cercetările efectuate nu au pus în evidență existența unor compuși sau soluții solide.

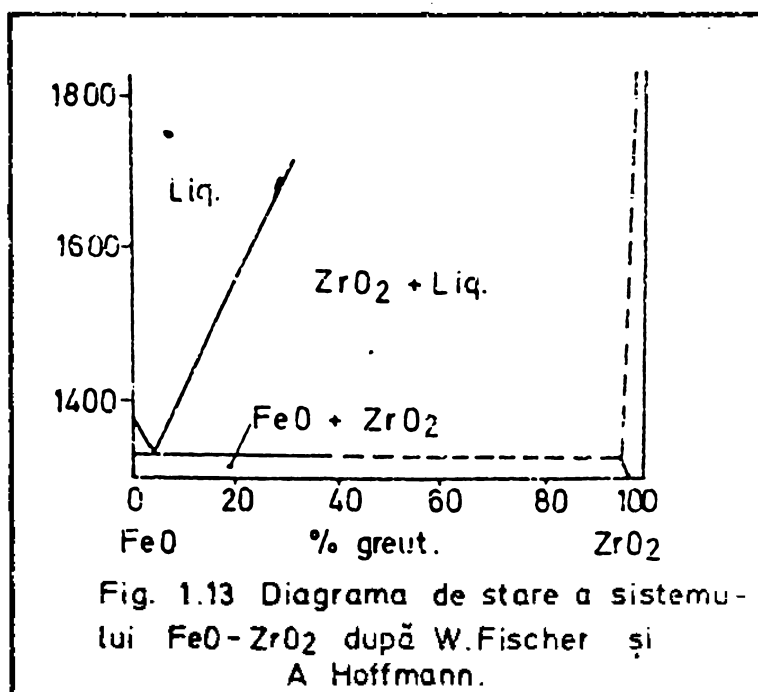
Studiile mai recente efectuate de D.Becherescu și F.Winter /134/ au pus în evidență formarea soluției solide cubice.

1.2.4. Sistemul $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Diagrama de stare a sistemului este încă necunoscută. I.Stöcker /7/ precizează că în acest sistem se formează soluții solide de tipul fluorinei; nu se formează compuși.

1.2.5. Sistemul FeO-ZrO_2

Studiile efectuate /7/, /96/ arată că în acest sistem nu se formează compuși.

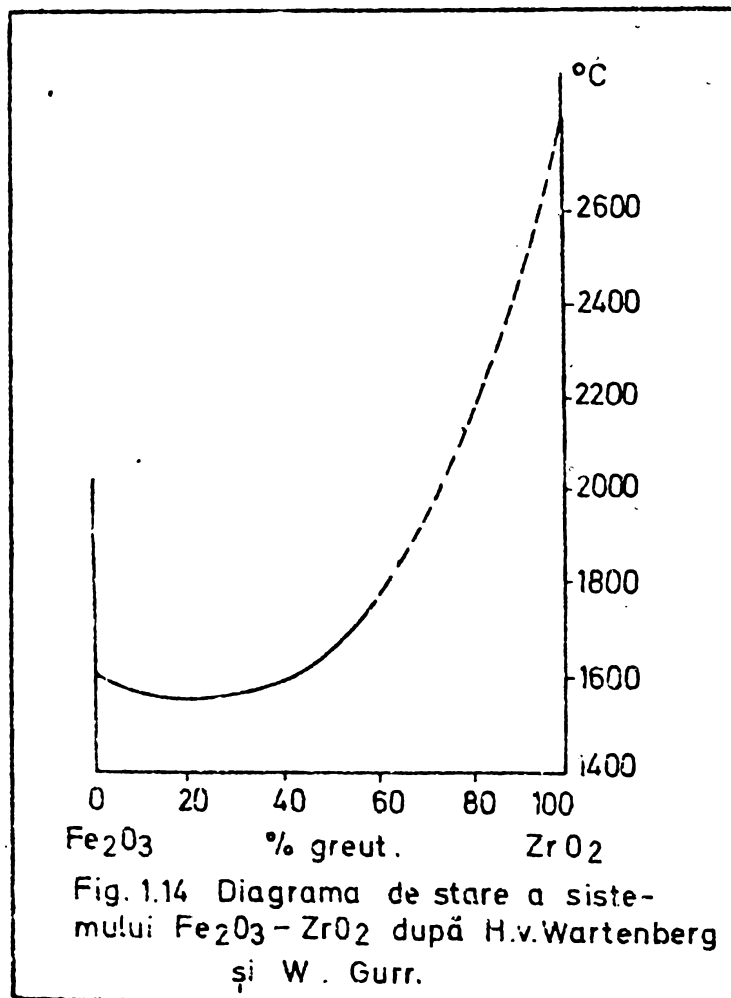


Fischer și Hoffmann /144/ au construit diagrama de stare a sistemului (fig.1.13). Cu această ocazie s-a semnalat posibilitatea solubilizării parțiale de 3-7 % FeO în ZrO_2 . Aceste soluții solide cristalizează într-o simetrie tetragonală apropiată de cea cubică.

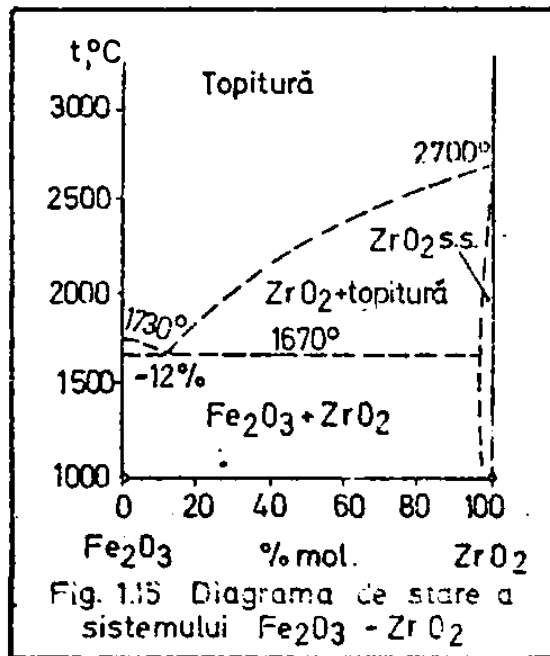
1.2.6. Sistemul $Fe_2O_3-ZrO_2$

Cercetările efectuate de H.v.Wartenberg și W.Gurr /133/ arată că nu se formează compuși chimici în sistemul $Fe_2O_3-ZrO_2$, însă I.Stöcker /7/ a obținut soluții solide cubice metastabile.

Diagrama de stare a sistemului $Fe_2O_3-ZrO_2$ /133/ este prezentată în fig.1.14. Se observă că eutectioul corespunde la un conținut de aproximativ 20% ZrO_2 și temperatura $1733^{\circ}K$. Reducerea parțială a Fe_2O_3 la temperaturi ridicate în Fe_3O_4 (peste $1673^{\circ}K$) respectiv în FeO (peste $1373^{\circ}K$) constituie greutăți și surse de erori

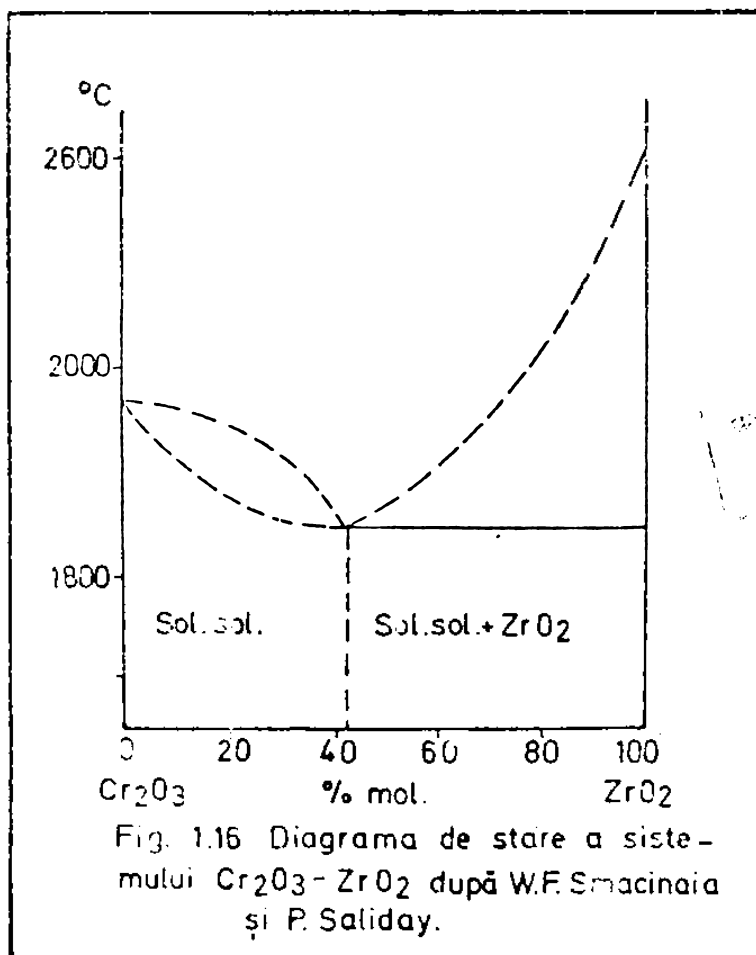


în studiul sistemului. Din acest motiv, A.C. Berejnoi /18/ a calculat curbele lichidus și a trasat diagrama orientativă de stare a sistemului (fig. 1.15) când nu există reducerea Fe_2O_3 .



1.2.7. Sistemul $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

H.v.Wartenberg și Werth /138/ au stabilit că în sistemul $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ nu se formează compuși chimici și nici soluții solide. Diagrama de topire a sistemului se prezintă în fig.1.16.

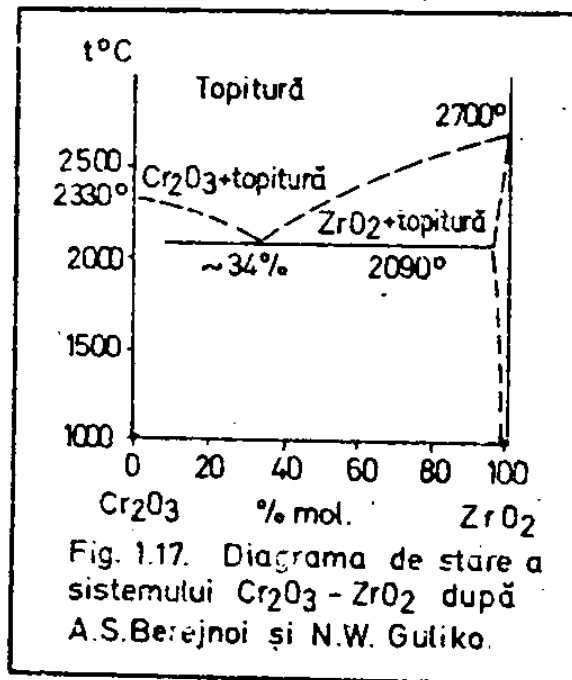


BIBLIOTECA CENTRALĂ

Eutecticul corespunde unui conținut de $\sim 35\%$ ZrO_2 și temperaturii de $2373^\circ K$.

După A.C. Berejnoi și H.V.Guliko /151/ în sistemul $Cr_2O_3-ZrO_2$ nu se formează soluții solide cubice. Există un eutectic, pentru un conținut de 39% mol ZrO_2 , cu temperatura de topire de $2360^\circ K$. Până la o stabilire precisă a diagramei de stare a sistemului în lucrarea /151/ s-au calculat curbele lichidus din fig.1.17.

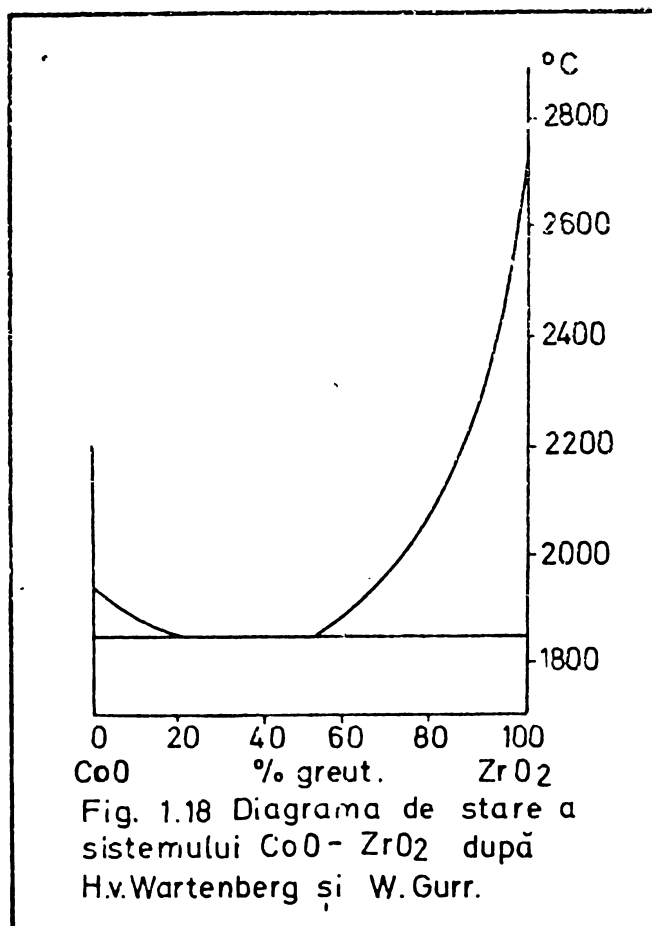
I.Stöcker /7/ a stabilită că Cr_2O_3 formează soluții solide în ZrO_2 în concentrație foarte neînsemnată. V.W.Samcinaia și P.M.Salady /148/ au obținut soluții solide în Cr_2O_3 până la un conținut de 46% mol ZrO_2 .



1.2.8. Sistemul $CoO-ZrO_2$

În acest sistem H.v.Wartenberg și W.Gurr /133/ nu au descoperit compuși și soluții solide cubice. Diagrama de topire a sistemului (fig. 1.18) indică doar existența unui eutectic aplatizat. Cercetările efectuate de A.Dietzel și H.Tober /136/ nu au pus în evidență formarea unor compuși sau soluții solide. Cu toate acestea ei nu exclud posibilitatea solubilizării parțiale a CoO .

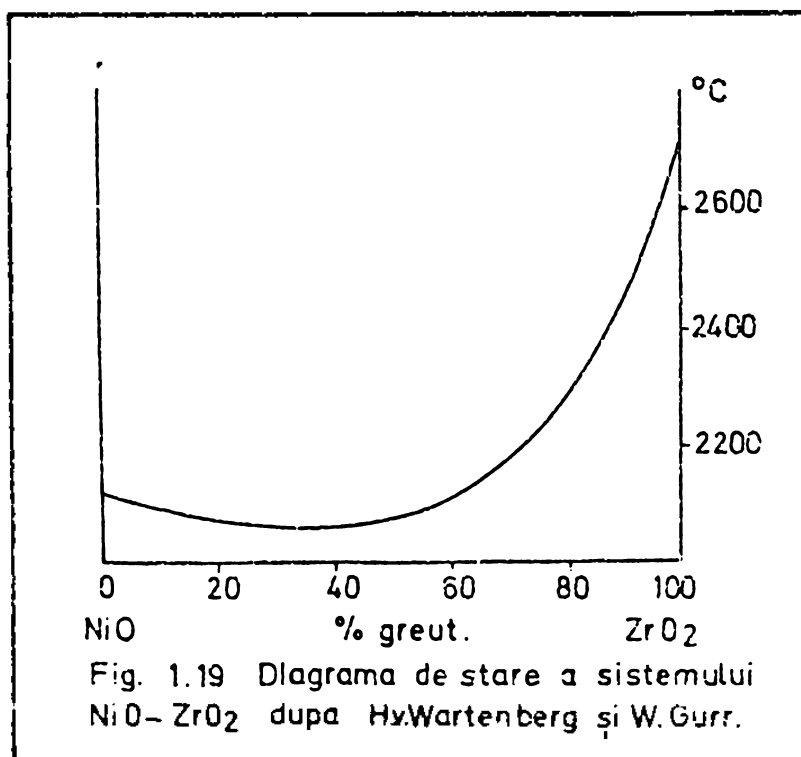
I.Stöcker și R.Collongues /137/, D.Becherescu și F.Winter au obținut soluții solide cubice /134/ la un conținut de cca 10% mol CoO .



1.2.). Sistemul NiO - ZrO₂

Diagrama de topire a sistemului /133/ (fig.1.1) indică existența unui eutectic aplatizat la temperatura de 2323°K. Cercetările

ulterioare nu au pus în evidență formarea unor compuși sau soluții solide /136/. I. Stücker și R.Collogues /137/ admit soluționarea parțială a NiO în ZrO₂ și formarea soluției solide cubice.

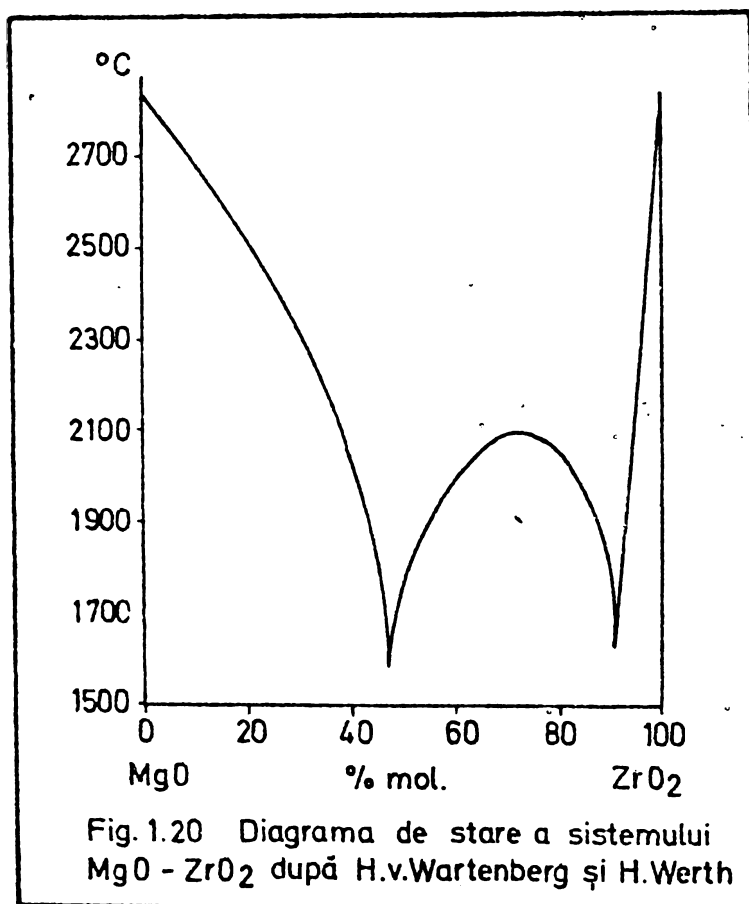


1.2.10. Sistemul MgO-ZrO₂

O. Ruff și F. Ebert /8/ au stabilit că ZrO₂ formează cu MgO la temperaturi de peste 1375°K o rețea cubică de tipul fluorinei. Conținutul minim de oxid de magneziu la care apare această fază este 4% mol ZrO₂. Capacitatea ZrO₂ de a solubiliza MgO se epuizează la compoziția de 2MgO·ZrO₂. O. Ruff și F. Ebert au considerat această compoziție ca un compus chimic, care nu a fost confirmat de alți cercetători /10/.

H.v. Wartenberg și H. Werth /100/ studiind acest sistem au stabilit diagrama de stare din fig.1.20.

M. Calin și S. Tolksdorf /9/ prin calcinarea unor prepe-rote de ZrO₂ cu conținut variabil de MgO au evidențiat formarea soluției solide cubice. Compoziția -82Zr₂O₃ au considerat-o soluție solidă de tip CaF₂ și nu compus chimic.



Neconcordanța rezultatelor obținute de O. Ruff, F. Ebert /8/ și H.v. Wartenberg /138/ i-a condus pe F. Ebert și E. Cohn /10/ la un studiu amănunțit al sistemului. Rezultatele obținute sînt concretizate în diagrama de stare din fig.1.21.

Din figură se observă că domeniul de existență al soluției solide este cuprins între 10-30 % mol MgO.

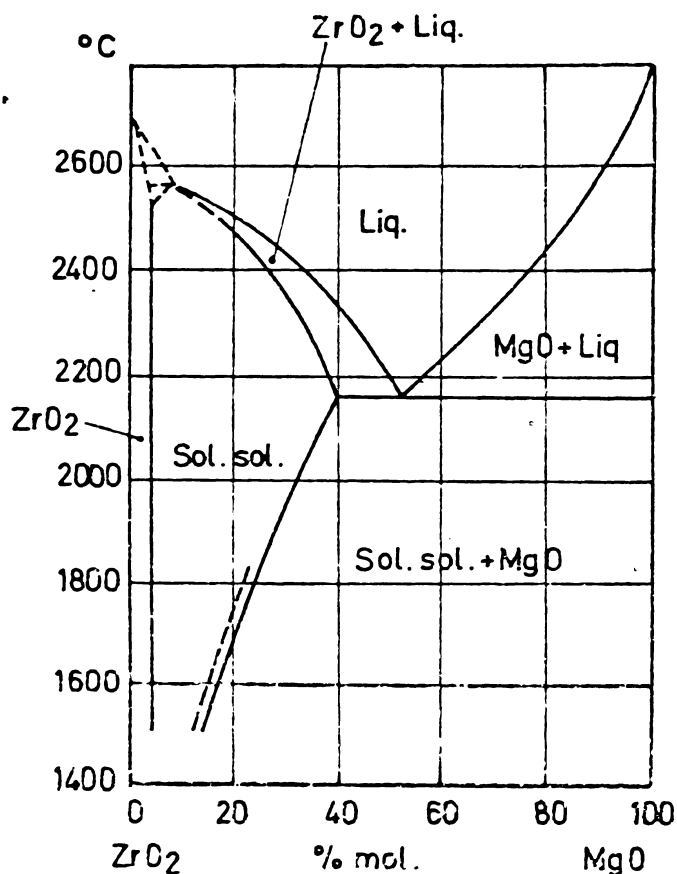


Fig. 1.21 Diagrama de stare a sistemului MgO-ZrO₂ după F.Ebert și E.Cohn

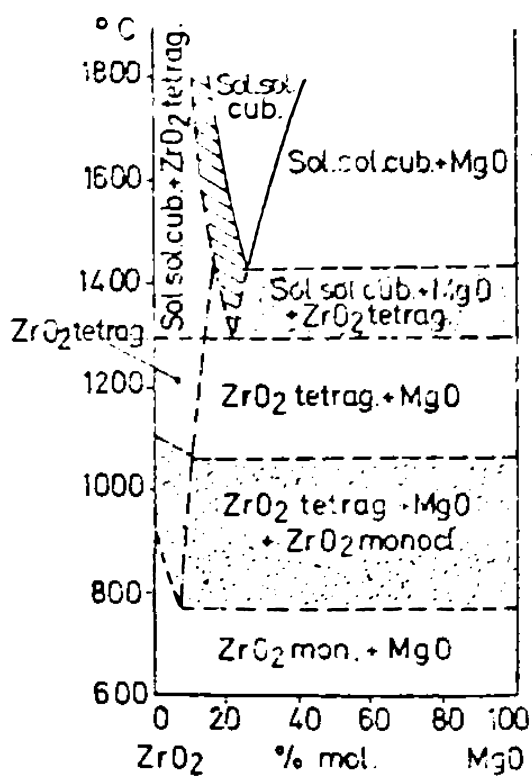


Fig. 1.22 Diagrama de stare a sistemului MgO - ZrO₂ după A. Dietzel și H. Tober

Cercetările lui W.Bunssen, C.Schusterius și A.Ungewiss /102/, F.Gambey și G.Chandron /107/, E.Ryschkewitch /3/, P.Duwez și F. Odell /6/ au confirmat că ZrO_2 formează cu MgO numai soluție solidă cubică.

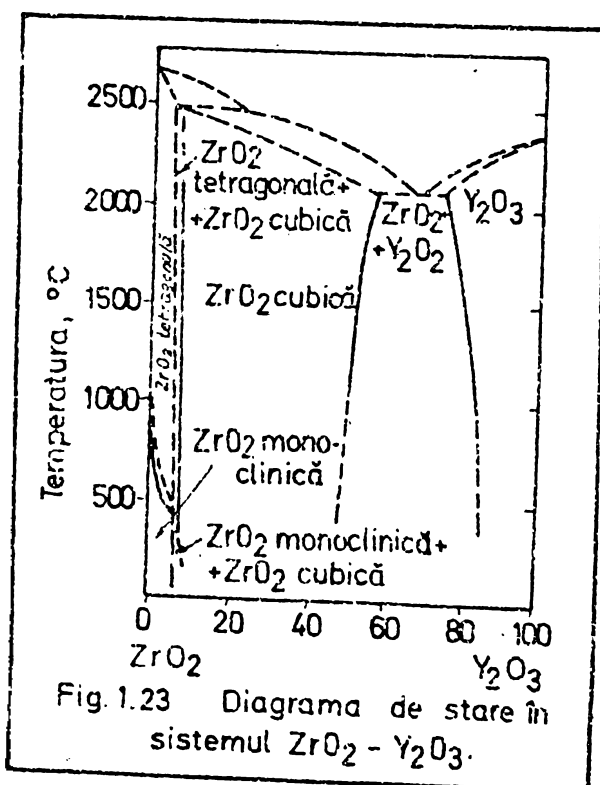
A.Dietzel și M.Tober /96/ analizând rezultatele proprii și ale altor cercetători au propus diagrama de stare din fig.1.22.

Diagrama indică limitele de stabilitate ale soluțiilor solide din sistemul ZrO_2 - MgO și arată că ZrO_2 stabilizat cu MgO nu poate fi încălzit, timp îndelungat la temperaturi cuprinse în domeniul $1173 - 1673^\circ K$, deoarece acesta se destabilizează. După o încălzire de 50 - 60 ore la $1473^\circ K$, ZrO_2 stabilizat cu MgO este complet destabilizat. Acest efect de destabilizare este reversibil, deoarece prin încălzire la $1873 - 2073^\circ K$ și răcire bruscă reapare forma cubică stabilă.

1.2.11. Sistemul Y_2O_3 - ZrO_2

Acest sistem a fost studiat de mai mulți cercetători /8/, /139/.

Diagrama de stare, după /106/, se prezintă în fig.1.23. Sistemul se caracterizează prin prezența domeniilor largi de soluții solide. Cercetările au stabilit soluții solide pe bază de ZrO_2 , soluții solide pe bază de Y_2O_3 și soluții solide cubice (fig.1.23).

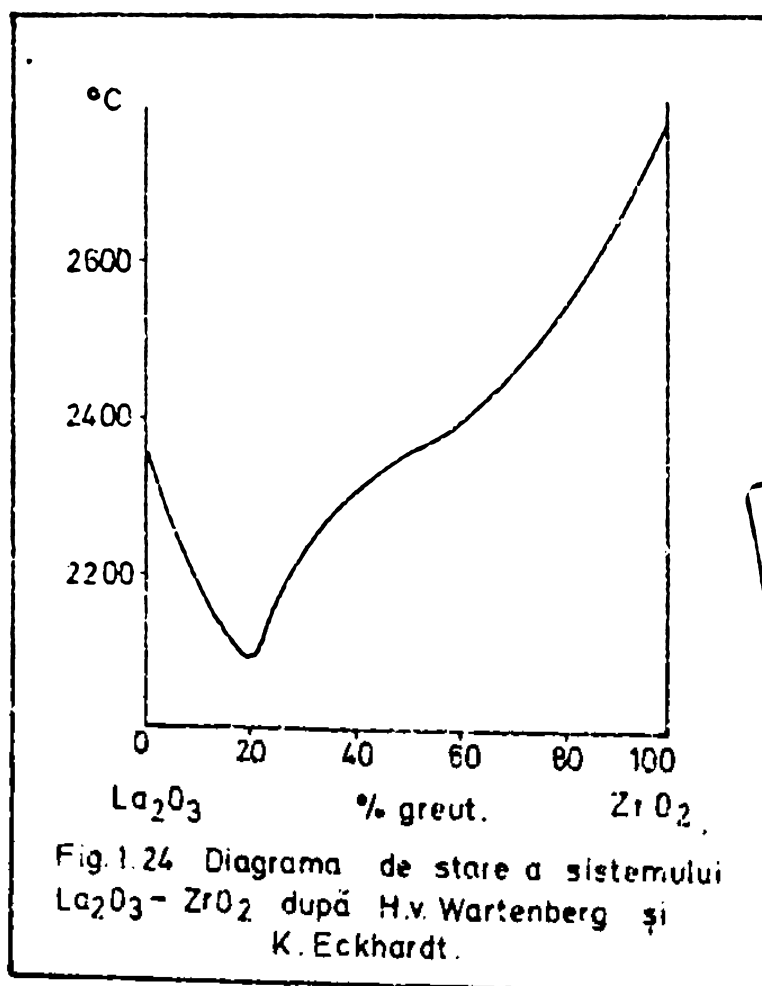


La soluțiile solide pe bază de ZrO_2 odată cu creșterea conținutului de Y_2O_3 scade temperatura de transformare a ZrO_2 monoclinic în ZrO_2 tetragonal. La un conținut de 1% mol Y_2O_3 și temperatura de $1233^\circ K$ soluția solidă monoclinică trece în soluție solidă tetragonală, iar la un conținut de 4% mol Y_2O_3 , temperatura de transformare este $823^\circ K$.

Până în prezent nu este elucidată natura soluțiilor solide cubice al căror domeniu de existență se extinde până la cea. 50% mol Y_2O_3 . A. Dietzel și M. Tober /136/, /70/, /112/ consideră că aceste soluții solide au structura de tipul fluorinei și nu le consideră drept combinație chimică. Roth și Keller /107/ susțin că soluțiile solide cubice sînt de tip piroclor și iau în considerare compusul $Y_2Zr_2O_7$. După acești cercetători $Y_2Zr_2O_7$ are temperatura de topire $2903^\circ K$ și parametrul rețelei $a = 10,405 \text{ \AA}$.

1.2.13. Sistemul $La_2O_3 - ZrO_2$

După H.v. Wartenberg și K. Eckhardt /152/ diagrama de stare (fig. 1.24) a sistemului prezintă un minim la $2373^\circ K$, pentru compoziția de 20% ZrO_2 .

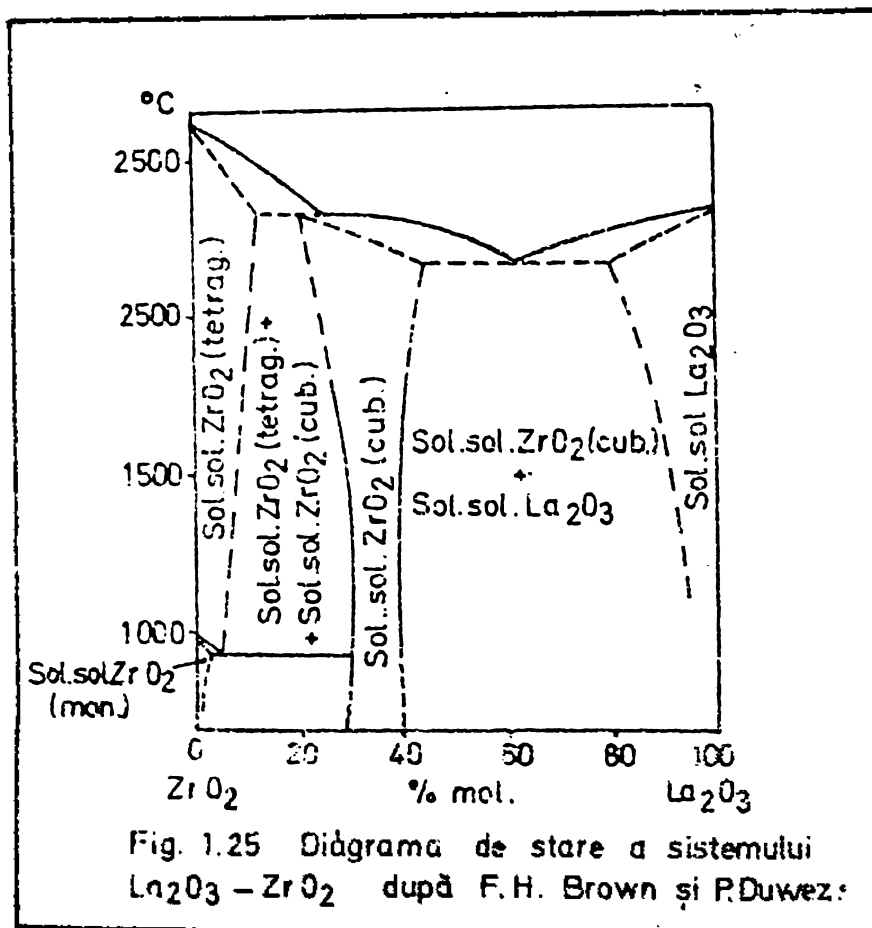


INSTITUTUL DE
TEHNOLOGIE
BIBLIOTECA
CENTRUL DE
FIZICĂ
A
NĂRĂLĂ

F.Trombè și M.Foex /126/ au stabilit, prin metoda roentgenografică, existența în sistem a două tipuri de soluții solide. Aceste soluții solide se formează prin solubilizarea parțială a La_2O_3 în ZrO_2 .

Soluțiile solide cu conținut pînă la aproximativ 10% mol La_2O_3 au o structură monoclinică, caracteristică pentru ZrO_2 pur, iar soluțiile solide cu conținut mai mare au o structură cubică. Ca limita de solubilizare a La_2O_3 în ZrO_2 se indică $\sim 35\%$ mol. La_2O_3 /126/. La un conținut mai mare de 35% mol La_2O_3 în sistem coexistă soluția solidă cubică și La_2O_3 .

F.H.Brown și D.Duvez /153/ indică formarea a patru tipuri de soluții solide (fig.1.25). Primele trei tipuri de soluții solide se află în domeniul concentrațiilor mari de ZrO_2 , iar ultima



în domeniul concentrațiilor mici de ZrO_2 . Structura acestor soluții solide este monoclinică, tetragonală, cubică și hexagonală.

R.S.Roth /154/ pune în evidență și existența unui zirconat ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) care a fost confirmat și de alți cercetători /155/, /156/. Intrucât nu s-a putut stabili caracterul topirii compusului s-au construit două diagrame de stare în care se ține cont de topirea congruentă și de topirea incongruentă a $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (fig.1.26, 1.27).

Sistemul $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a mai fost studiat și de /143,157/ care a precizat că $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ se topește congruent, are temperatura de topire 2453°K și structura de tip piroclor.

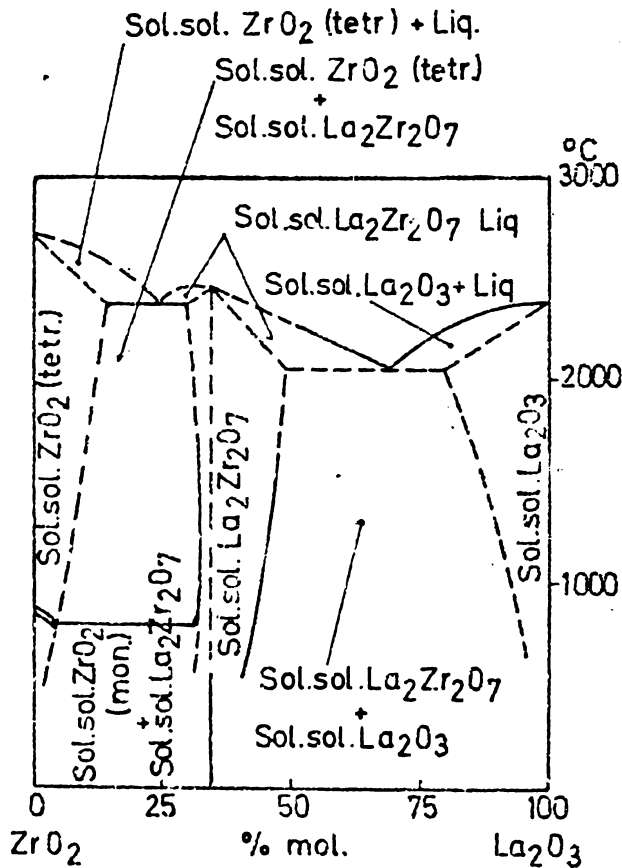


Fig.1.26 Diagrama de stare a sistemului $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ cu topire congruentă).

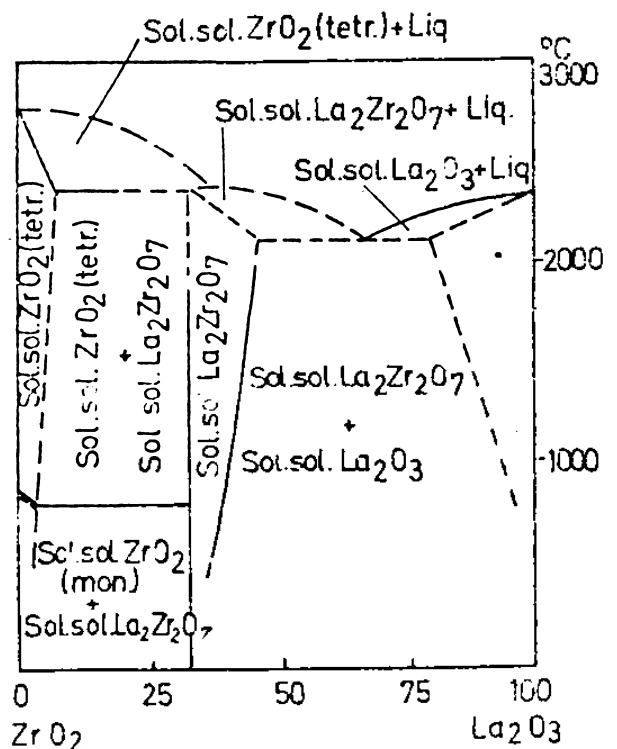
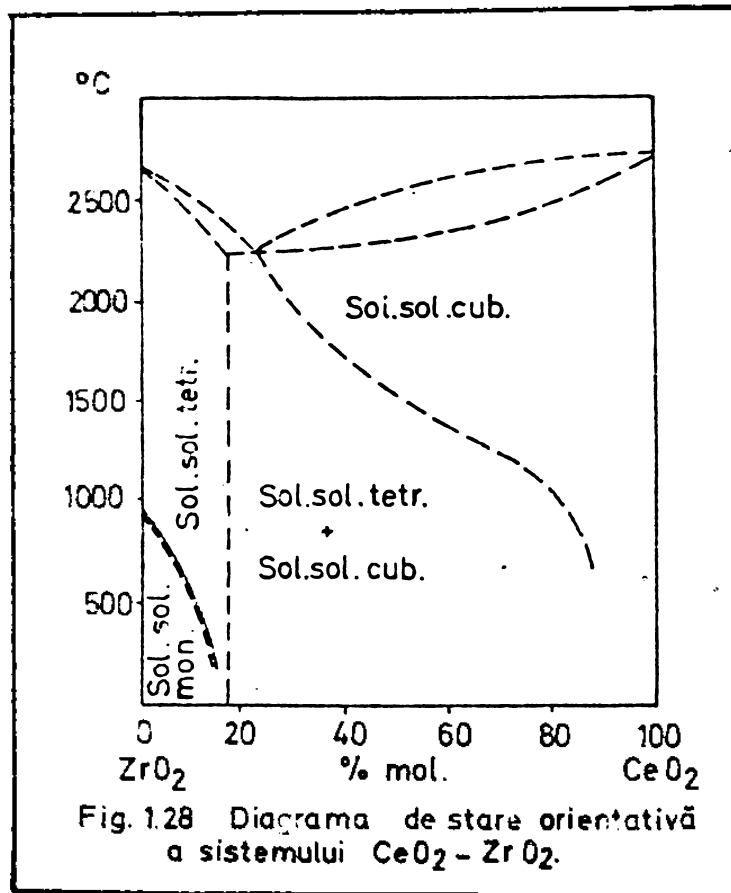


Fig.1.27 Diagrama de stare a sistemului $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ cu topire în congruentă)

1.2.13. Sistemul $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Diagrama de stare orientativă a sistemului se prezintă în fig.1.28./13)/, /140/,/142/.



Din figură se observă că adaosul de CeO_2 în ZrO_2 conduce la formarea de soluție solidă de ZrO_2 . Totodată adaosul de CeO_2 în ZrO_2 micșorează temperatura de transformare a ZrO_2 tetragonal în ZrO_2 monoclinic. La un conținut de 15% mol CeO_2 , bioxidul de zirconiu tetragonal devine stabil la temperatura ambiantă. Soluția solidă cubică de tipul fluorinei este o soluție a ZrO_2 în CeO_2 . La 2273°K , CeO_2 dizolvă în fază solidă pînă la 76% mol ZrO_2 , iar la 1373°K dizolvă 20% mol ZrO_2 . Pe măsură ce temperatura scade, CeO_2 dizolvă o cantitate din ce în ce mai mică de ZrO_2 .

CeO_2 nu formează compuși chimici cu ZrO_2 , dar există un zirconat $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, cu trioxidul de ceriu, care are structura de tip piroclor.

1.2.14. Sistemul $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$

C.A.Curtis, L.H.Doney și J.H.Johnson /158/ au arătat că în sistem se formează soluții solide.

Formarea soluțiilor solide conduce la ridicarea temperaturii de transformare /157/, /159/ a fazei monoclinice a ZrO_2 în fază tetragonală. Astfel, un conținut de numai 2% HfO_2 ridică temperatura de transformare a fazei monoclinice în tetragonală de la 1443°K la 1465°K .

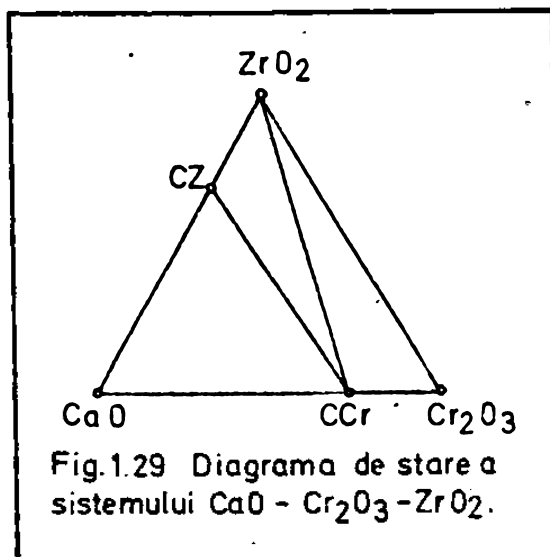
1.3. Sisteme ternare

1.3.1. Generalități

Sistemele ternare și polinare cu ZrO_2 prezintă deosebită importanță teoretică și practică în domeniul superrefractarelor. Din sistemele ternare cunoscute în literatura de specialitate, în partea de documentare, se prezintă în mod curent numai sistemele ternare care se obțin luând ca bază sistemul $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ cu anumiți oxizi și elementelor tranzitionale din perioada IV-a. Alegerea celui de al treilea oxid s-a făcut ținând seama de scopul lucrării, adică obținerea unor mase cu proprietăți electrice. În afara acestora s-au cuprins în documentare și acele sisteme ternare necesare la interpretarea teoretică a rezultatelor ($\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO}$; $\text{ZrO}_2\text{-CaO-ThO}_2$; $\text{ZrO}_2\text{-CaO-La}_2\text{O}_3$).

1.3.2. Sistemul $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Sistemul $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nu este încă studiat. Cercetările efectuate de H.B.Gulko /151/ arată că în sistem nu există compuși ternari (fig.1.29).



1.3.3. Sistemul CaO-FeO-ZrO₂

Diagrama de stare a sistemului nu este cunoscută. Din studiile întreprinse /18/ reiese că în sistem nu se formează compuş ternari. Sistemul nu prezintă importanță de sine stătătoare, deoarece materialele refractare pe bază de ZrO₂ se distrug în contact cu FeO din cauza creșterii prea rapide a fazei lichide odată cu temperatură.

1.3.4. Sistemul CaO - Fe₂O₃ - ZrO₂

Diagrama de stare a sistemului nu este stabilită. În sistem se formează compuş ternari /127/. Oxidul de fier la 1723^oK intră în soluțiile solide de ZrO₂ până la 2 mol și în soluția solidă cubică a CaO în ZrO₂, aproximativ 7-8% mol. Pe baza acestor date A.J. Borejnoi /18/ a propus diagrama de stare a sistemului din fig.1.30.

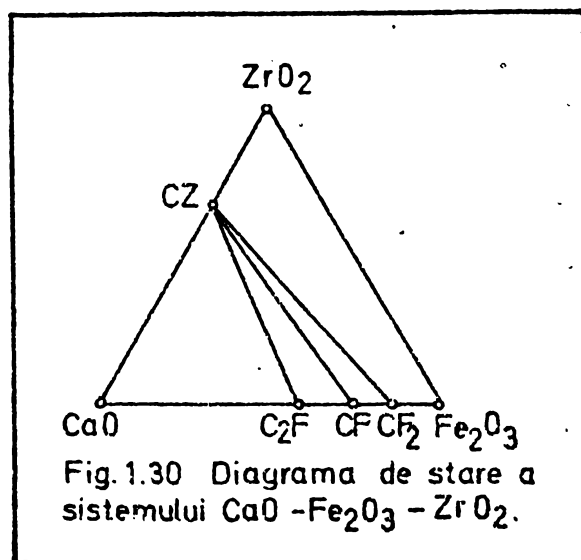


Fig.1.30 Diagrama de stare a sistemului CaO - Fe₂O₃ - ZrO₂.

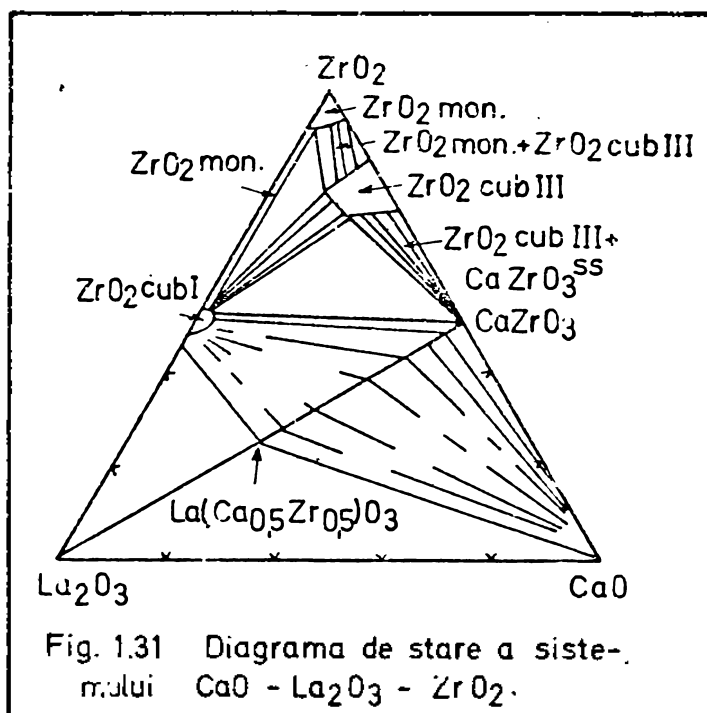
1.3.5. Sistemul CaO - MgO - ZrO₂

Pînă în prezent diagrama de stare a sistemului nu este încă stabilită. Pe baza studiului fusibilității /18/ s-a constatat că în sistem se găsesc numai cimpuri de cristalizare primară și nu apar compuş ternari. Eutectiul cel mai ușor fusibil este format de CaO, MgO și CaZrO₃ la 2273^oK. În sistemul pseudobinar: MgO-CaZrO₃, eutectiul conține aproximativ 35% mol MgO și se topește la 2343^oK.

1.3.6. Sistemul ZrO₂-CaO-La₂O₃

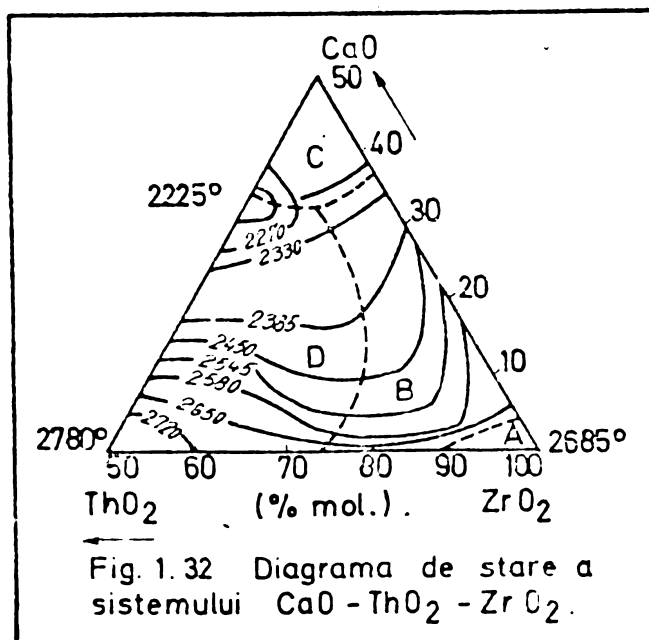
Pe baza cercetărilor experimentale Albrecht Rabenau /145/ a

stabilit diagrama de stare a sistemului din fig. 1.31.



1.3.7. Sistemul ZrO₂-CaO-ThO₂

O. Ruff, F. Bert și W. Loerpabel au stabilit izotermele de topire din fig. 1.32, ale sistemului ZrO₂-CaO-ThO₂ /146/.



CAPITOLUL 2

SOLUȚII SOLIDE CUBICE PE BAZA DE ZrO_2 CU PROPRIETĂȚI ELECTRICE

2.1. Introducere

În general oxizii refractari au proprietăți izolatoare foarte bune la temperaturi joase. Bioxidul de zirconiu prezintă o comportare similară deoarece are rezistența specifică mai mică decât a celorlalți oxizi refractari (Al_2O_3 , ThO_2 , etc). Astfel, rezistivitatea lui la $293^{\circ}K$ este de aproximativ 10^{13} - 10^{14} ohm.cm. Rezistivitatea bioxidului de zirconiu poate fi redusă mult prin adăuguri de oxizi cu conductivitate electrică mai bună. A. Bernst /3/ pe baza acestei constatări a folosit bioxidul de zirconiu, ca material de bază, la obținerea unor filamente rezistente la temperaturi înalte. Conductivitatea bioxidului de zirconiu este îmbunătățită, în primul rând prin adăuguri de oxizi stabilizatori ca Y_2O_3 , CaO , MgO , CeO_2 , ThO_2 , etc., cu care acesta formează soluții solide.

Soluțiile solide ale bioxidului de zirconiu sînt de diverse tipuri. Astfel există posibilitatea obținerii unor asemenea soluții solide de la toate formele polimorfe amintite pentru ZrO_2 . De asemenea, ZrO_2 se poate dizolva în alți oxizi cu păstrarea structurii rețelelor acestora. Dintre soluțiile pe care le poate forma ZrO_2 , cele mai importante din punct de vedere tehnic sînt soluțiile solide cubice.

Stabilitatea mare a rețelei bioxidului de zirconiu este și cauza pentru care formarea soluțiilor solide cubice, este posibilă numai în anumite cazuri condiționate în primul rând de oxidul de adiție.

O. Kuff și P. Ebert /105/ au fost primii cercetători care au precizat regulile după care un oxid este susceptibil să stabilizeze ZrO_2 cubic, astfel:

- raza cationului oxidului adițional trebuie să fie comparabilă cu raza ionului Zr^{+4} ;
- oxidul adițional să aibă o structură cubică.

Prima condiție este evidentă, deoarece formarea soluțiilor solide între oxizi nu este posibilă la temperatură ordinară, după Goldschmidt, decât atunci cînd diferența razelor cationilor nu depășește $\pm 15\%$. Raza $r_{Zr^{+4}} = 0,79 \text{ \AA}$, iar raza cationului oxidului

adițional este cuprinsă între 0,67 Kx și 0,92 Kx. La temperaturi mai înalte formarea soluțiilor solide este posibilă și în cazurile când diferența razelor cationilor este mai mare de 15%. Ca exemplu se poate da formarea soluțiilor solide în sistemul ZrO_2 ThO_2 . Cu toate că raza ionică a thoriului ($r_{Th^{+4}} = 1,10$ Kx) este cea cu 39% mai mare decât a ionului de zirconiu, la temperaturi ridicate se formează soluții solide cubice /105/ /118/. Raza cationului oxizului adițional poate varia deci în limite foarte largi. Formarea soluțiilor solide cubice numai la anumite temperaturi demonstrează că temperatura are o influență hotărâtoare. A doua condiție este satisfăcută în cea mai mare parte de majoritatea oxizilor stabilizați cunoscuți. Totuși ea nu poate fi considerată ca având valabilitate generală deoarece experiențele arată că se formează soluții solide cubice și cu oxizi care au o structură diferită de cea cubică /50/ (Cr_2O_3 - trigonal, ZnO - hexagonal, Al_2O_3 - romboedric).

Există oxizi, care deci cristalizează în sistemul cubic și cationii lor au o rază ionică apropiată de cea a Zr^{+4} , pentru care nu s-a putut pune în evidență formarea soluțiilor solide cubice.

Mai târziu Dietsel și Tober au emis noi ipoteze referitoare la formarea soluțiilor solide cubice.

Se cunoaște că rețeaua fluorinei este o rețea tipic ionică. După Pauling /136/ proporția legăturii heteropolare $Zr-O$ nu este decât de 59%. Dietsel și Tober au arătat că structura fluorinei trebuie să fie stabilizată prin dizolvarea în ZrO_2 a oxizilor metalelor puternic electropozitive, deci prezența lor trebuie să mărească numărul legăturilor ionice a fazei formate. Autorii au stabilit că formarea soluțiilor solide de tip fluorină între ZrO_2 și alți oxizi nu este posibilă decât dacă sunt îndeplinite următoarele reguli:

- raza ionică a cationului adițional este comparabilă cu cea a Zr^{+4} ;

- dacă legătura metal-oxigen din oxidul adițional este mai ionică decât legătura $Zr-O$ din ZrO_2 . Cationul adițional trebuie deci să fie mai electropozitiv decât Zr , adică electronegativitatea sa pe scara lui Gordy și Thomas /7/ trebuie să fie mai mică decât 1,5.

Regula a doua a lui A. Dietsel conform căreia caracterul cristalochimic al oxidului adițional prezintă o influență hotărâtoare asupra stabilizării ZrO_2 este justificată, având în vedere că în oxizi care formează cu ZrO_2 soluții solide cubice, caracterul legă-

turilor chimice este preponderent ionic ($\text{CaO} - 79\%$; $\text{MgO} - 73\%$; $\text{Y}_2\text{O}_3 - 70\%$) /160/, iar rețeaua cubică de tipul fluorinei este o rețea tipic heteropolară.

Dacă se compară procentele de caracter ionic al legăturilor din oxizi care permit formarea soluțiilor solide cubice ($\text{CaO}-79\%$; $\text{MgO}-73\%$; $\text{Y}_2\text{O}_3-70\%$, etc.), se observă că ele sunt în toate cazurile mai mari decât la ZrO_2 (59%) /160/. Rezultă că oxizi care pot stabiliza ZrO_2 trebuie să satisfacă pe lângă condițiile date de O. Luff și F. Albert și condiția ca natura legăturilor să fie mai pronunțat ionică decât în bioxidul de zirconiu.

Datele de literatură privind studiile întreprinse asupra sistemelor ZrO_2-CaO /2/, /3/, /4/ și $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ /5/, /6/, /7/ arată că structura soluțiilor solide cubice ce apar în aceste sisteme se caracterizează prin aceea că rețeaua parțială cationică este complet ocupată, în timp ce rețeaua anionică din cauza conținutului global mai redus de oxigen prezintă un număr variabil de noduri libere.

Rezultă că odată cu creșterea proporției de cationi străini (cu valență mai mică decât Zr^{4+}), crește numărul din ce în ce mai multe noduri libere în rețeaua parțială de oxigen. În aceste condiții este posibilă migrarea ionilor de oxigen, datorită nodurilor libere pe care le prezintă rețeaua anionică din soluțiile solide cubice de ZrO_2 , ceea ce conferă acestor mase o conductivitate ionică sporită în anumite domenii de temperatură. Această proprietate caracteristică a maselor ceramice zirconice stă la baza utilizării lor ca electroliți în pile care funcționează la temperatură înaltă de peste 1273°K .

În ultimii 15 ani electroliții ceramici au fost utilizați la studiul proprietăților termodinamice și cinetice ale unor sisteme de oxizi, la temperaturi înalte /112/. Cei mai indicați electroliți sînt oxizi metalelor din grupa IV b (ZrO_2 , CeO_2 , ThO_2), cu adăosuri de oxizi ai pământurilor rare, precum și Sc_2O_3 și Y_2O_3 .

Pe baza cercetărilor existente în literatura de specialitate și avînd în vedere scopul lucrării de doctorat s-a studiat mai îndeaproape posibilitatea obținerii soluțiilor solide cubice de ZrO_2 cu oxizi de CaO , MgO , FeO , CoO , Cr_2O_3 , NiO și CeO_2 , în condițiile de temperatură oferite de plasma de argon (5000°K). Aceste condiții au asigurat topirea maselor într-o atmosferă controlată și o răcire bruscă, creîndu-se condițiile necesare pentru realizarea interacțiunilor posibile la temperatură ridicată. Cercetările întreprinse au avut drept scop în primul rînd, studiul posibilită-

ții formării soluțiilor solide cubice în sistemele binare (ZrO_2-CaO ; ZrO_2-CeO_2 ; ZrO_2-MgO ; ZrO_2-FeO ; ZrO_2-CuO ; ZrO_2-NiO ; $ZrO_2-Cr_2O_3$) și stabilirea domeniului de omogenitate al soluției solide cubice în aceste condiții de lucru. Rezultatele cercetărilor asupra acestor sisteme sînt controversate și nu în toate cazurile se precizează cu claritate domeniul de omogenitate și stabilitatea soluției solide cubice, ceea ce justifică cercetările efectuate.

În continuare cercetările efectuate s-au referit la studiul posibilității de formare a soluției solide cubice și precizarea domeniului de omogenitate în sisteme ternare luînd ca bază sistemul binar ZrO_2-CaO . Introducerea celui de al treilea component a urmărit îmbunătățirea proprietăților electrice a soluției solide cubice din sistemul ZrO_2-CaO , alegînd oxizi care ei înșiși sînt semiconductori.

2.2. Modul de lucru

2.2.1. Materii prime

Materialele folosite în cercetări au fost oxizi puri proamlyni ai firmelor C.Brba-Milano, I.Merck - Darmstadt.

2.2.2. Pregătirea probelor

Prin cântărire la balanța analitică s-au pregătit toate compozițiile studiate. Amestecurile de oxizi au fost omogenizate pe calduscată 40 de minute într-un mojar mecanic de agat și apoi 12-18 ore într-o micromoară de laborator. Probele omogenizate s-au fasonat prin presare semiuscată sub formă de baghete prismatice, care s-au uscat în etuvă la temperatură de $423^{\circ}C$.

Probele s-au topit în plasmă de argon folosind un plasmatron de curent continuu (fig.2.2) cu o putere instalată de 24 kW și temperatura de lucru $5000 \pm 100^{\circ}C$.

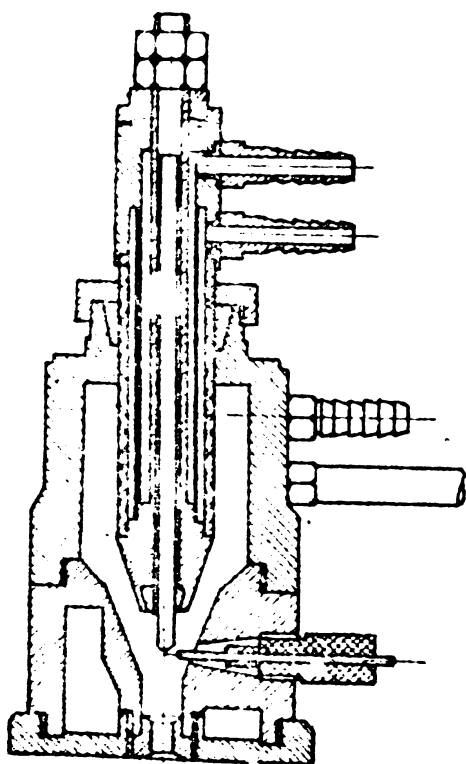


Fig.2.1 Arzător de plasmă

Topiturile rezultate s-au solidificat prin răcire bruscă în aer sau apă. Utilizarea plăcii a permis realizarea unei temperaturi ridicate pentru topirea bioxidului de zirconiu, asigurarea unui mediu inert în timpul tratamentului termic și evitarea modificării raportului inițial între oxizi prin sublimare în condițiile de lucru.

Legele topite și solidificate s-au măcinat până la finețe de 40μ , într-un mojar mecanic de aer sau într-o moară oscilantă din bioxid de zirconiu sinterizat și bile din același material.

2.2.3. Metode de investigație

Studiul produselor de reacție s-a efectuat roentgenografie și creoscopy. Analize roentgenografice s-au efectuat cu un difractor cu contor Geiger-Müller și înregistrator liniar. viteze unghiulară $\omega = 1,2$ grad/min., respectiv pentru determinări de precizie $\omega = 1/12$ grad/min., folosindu-se radiația $\text{Cu K}\alpha$. Difractogramele din lucrare s-au redat în o dimensiune convenabilă pentru introducere în text.

Spectrele de absorbție în IR s-au obținut pe un spectrograf K. Zeiss-Jena G1-10, folosindu-se tehnica prăjirii probelor cu bromură de potasiu. Spectrele IR se prezintă în unități arbitrare, ele reprezentând în toate cazurile mirini relative.

Cu ajutorul microscopului metalografic tip M-7 s-au efectuat analizele asupra microstructurii probelor.

Coefficientul de dilatare termică a topiturilor solidificate s-a determinat cu dilatometrul cu tub și tijă de cuarț, tip Ulbrich, care a permis o încălzire până la 1273°C . Viteza de încălzire a fost de 4 grad/min. S-a folosit epruvete sub formă de baghete prismatice de 65 mm lungime.

Pentru a determina o eventuală sublimare a unui component în timpul topirii în plasmă și deci modificarea compoziției maseilor oxidice s-au efectuat analize chimice la rece.

2.3. Soluții solide cubice în sisteme binare

2.3.1. Sistemul $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$

Datele din literatură arată că în acest sistem există soluție solidă cubică și un compus chimic (ZrO_2Ca). Intrucât domeniul de coexistență al soluției solide cubice este mult discutat, pentru precizarea lui s-au studiat amestecurile binare din tabelul 2.1.

ZrO ₂ (%)	100	94	91	90	88	85	82	80	79	75	70	50	0
CaO (mol)	0	6	9	10	12	15	18	20	22	25	30	50	100
Starea obținută pe curs terme	SSC	SSC (n)			SSC			SSC + CaZrO ₃		SSC + CaZrO ₃		CaO	

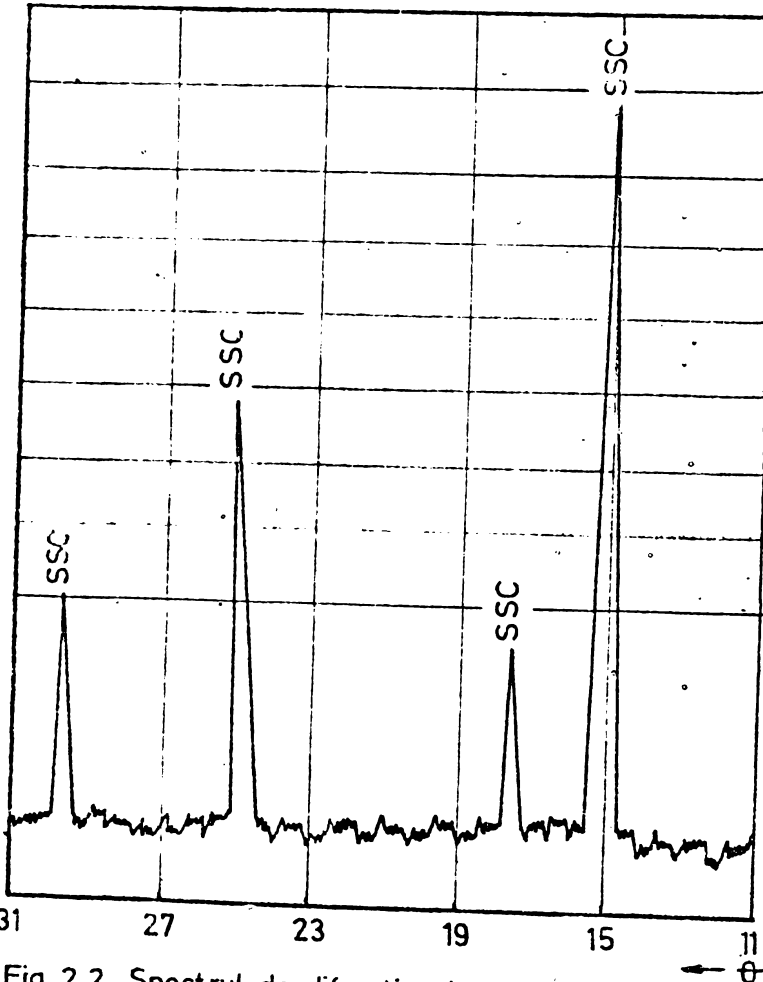


Fig 2.2 Spectrul de difracție al unei probe cu 15% mol. CaO și 85% mol. ZrO₂

ZrO₂(n) - bioxid de zirconiu monoclinic.

SSC - soluție solidă cubică de CaZrO₃.

Analiza metalografică efectuată asupra amestecurilor binare și coexistențelor parțiale, după aplicarea tratamentului termic (tabelul 2.1) a condus la următoarele concluzii:

- bioxidul de zirconiu și oxidul de calciu n.-și modifică structura inițială în urma tratamentului termic;
- în amestecurile binare cu 6-25% mol CaO se formează soluție solidă cubică de CaZrO₃ (fig.2.2),

care are domeniul de existență cuprins între 13-22% mol CaO;

- în amestecurile binare cu un conținut de 25-90% mol CaO coexistă stări de soluție solidă cubică și CaZrO₃ (fig.2.3);
- la 50% molar CaO în sistem există numai CaZrO₃.

În figura 2.4. se prezintă variația intensității relative a celor trei faze în funcție de concentrația în CaO. Acești diagrami prin extrapolare permit stabilirea domeniului de existență a fazelor în sistemul binar ZrO₂ - CaO. Se constată că domeniul de

Caogenitate al soluției solide cubice este cuprins între 11-22% mol CaO /161/, ceea ce este în concordanță cu domeniul stabilit de J.Stöcker /7/, R.Scheidegger /162/ și alți cercetători.

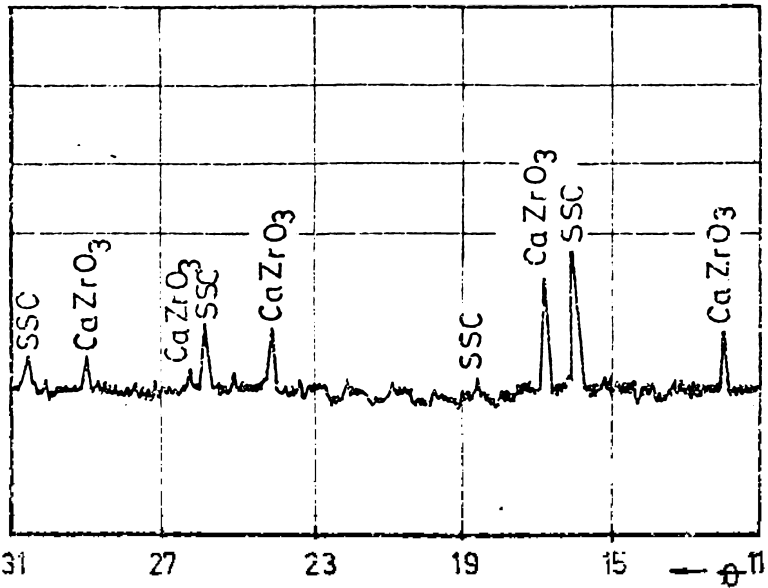


Fig. 2.3 Spectrul de difracție al unei probe cu 30% mol. CaO și 70% mol. ZrO₂

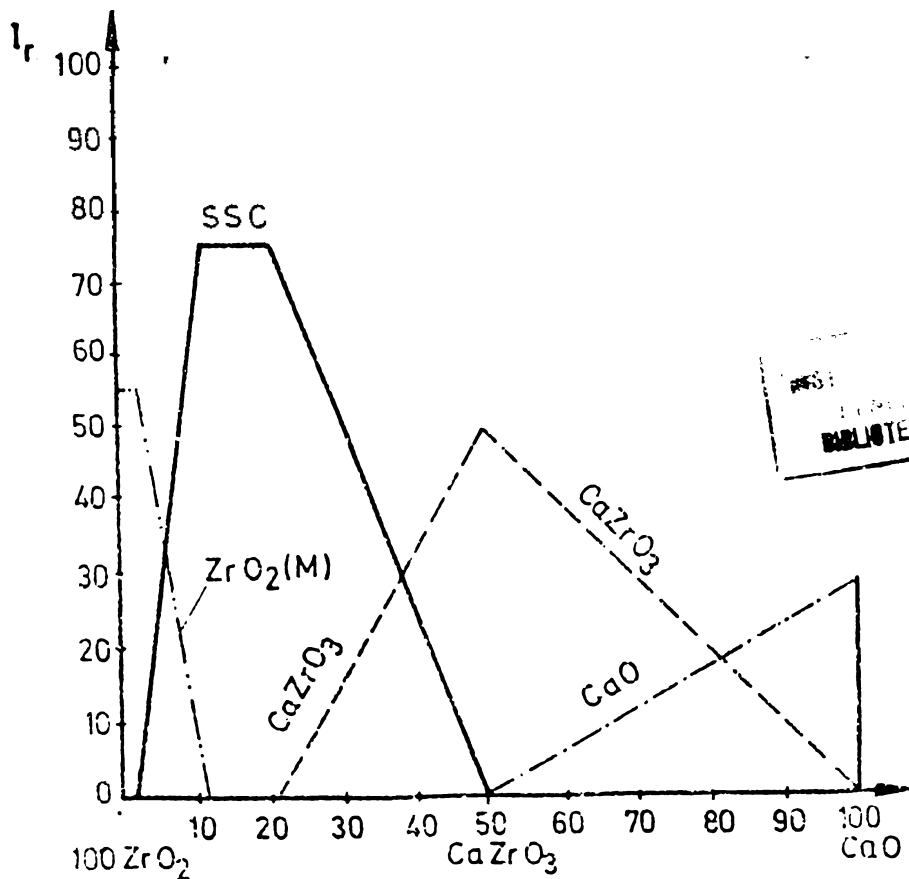


Fig. 2.4 Diagrama roentgenografică de faze a sistemului binar ZrO₂-CaO

Parametrul rețelei cristaline al soluției solide cubice a fost calculat utilizând roentgenogramale și metoda de calcul descrisă în /16/. Valoarea parametrului soluției solide cubice, cu un conținut de 11-22% CeO_2 , are valori cuprinse între $a = 5,125 \text{ \AA}$ până la $5,145 \text{ \AA}$. Comparând parametrii obținuți cu parametrii citați în literatură de specialitate /7/, /9/, /16/, pentru soluția solidă cubică de ZrO_2 cu 11-22% mol CeO_2 , se constată o concordanță bună.

2.3.2. Sistemul $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$

Din literatura de specialitate se cunoscute că adăugarea CeO_2 în bioxidul de zirconiu are ca rezultat stabilizarea ZrO_2 în formă cubică. Pentru stabilirea domeniului de omogenitate a soluției solide cubice, s-au studiat amestecurile binare din tabelul 2.2.

Tabelul 2.2.

ZrO_2 % mol	100	95	90	85	80	75	70	0
CeO_2 % mol	0	5	10	15	20	25	30	100
Fazele obținute după topire	ZrO_2 (c)	ZrO_2 (c) + SSC			SSC		CeO_2	

Din analiza compoziției fazale redată în tabelul 2.2 și din Fig. 2.5 rezultă că la concentrație de 10% mol CeO_2 , în sistem apare soluție solidă cubică alături de bioxidul de zirconiu monoclinic.

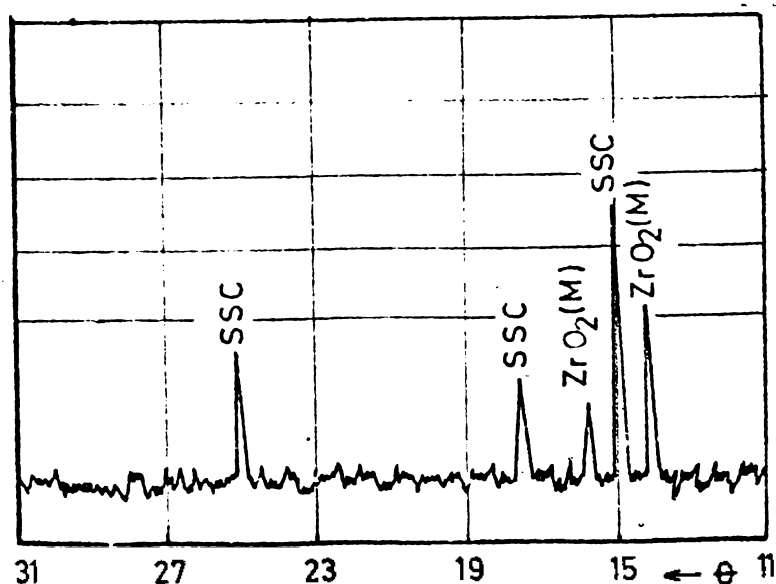


Fig. 2.5 Spectrul de difracție al unei probe cu 10% mol CeO_2 și 80% mol ZrO_2

Lin figura 2.6 reiese că soluția solidă cubică apare ca cîngură fuță în sistem de la o concentrație de 20% mol CeO_2 . Limita de solubilizare a CeO_2 nu s-a determinat, deoarece la concentrații mai mari de CeO_2 are loc formarea soluției solide cubice de CeO_2 prin dizolvarea ZrO_2 (vezi fig.1.30).

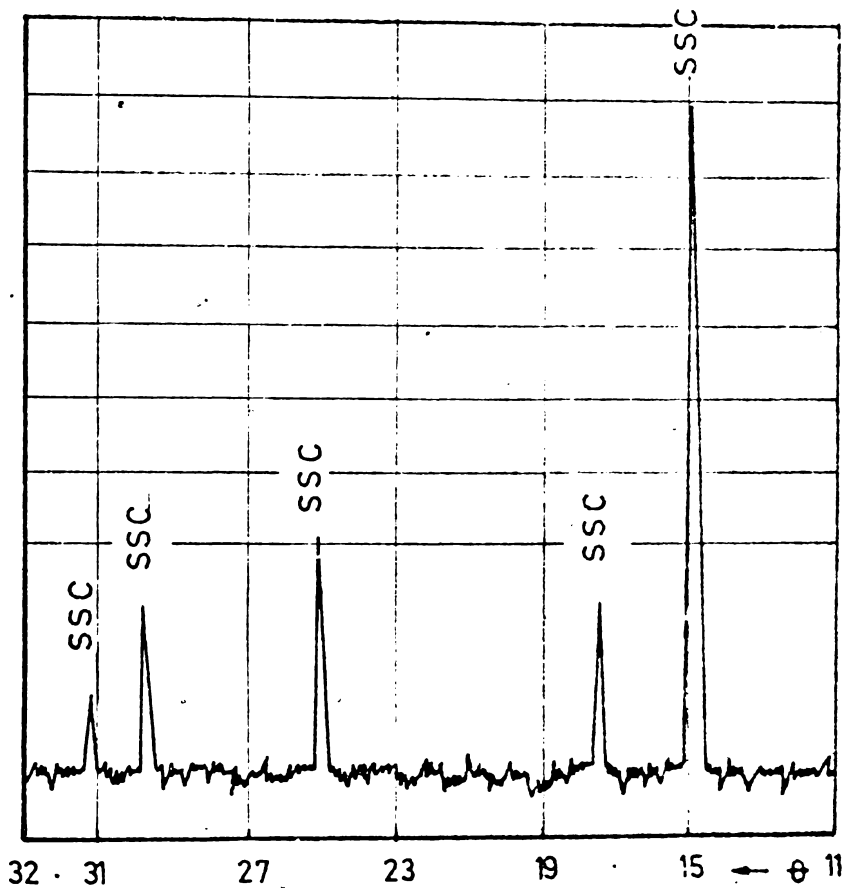


Fig. 2.6 Spectrul de difracție al unei probe cu 20% mol. CeO_2 și 80% mol. ZrO_2

Parametrul rețelei cristaline al soluției solide cubice, cu un conținut de 20% mol CeO_2 calculat, are valoarea $a = 5,18 \text{ \AA}$.

2.3.3. Sistemul ZrO_2-HfO_2

Sistemul binar ZrO_2-HfO_2 este foarte puțin studiat în comparație cu celelalte sisteme oxidice binare ale bioxidului de zirconiu. Astfel K.V. Martenberg și W. Carr /133/ afirmă că în acest sistem nu se formează compuși binari, iar /134/, /136/, consideră că în acest sistem nu se formează nici soluții solide. Mai târziu I. Stöcker și K. Collongues /137/, arată că în acest sistem există posibilitatea formării soluțiilor solide cubice de tipul fluorinei.

Cercetările întreprinse în lucrarea prezentă /161/, /186/, cu urmăriți să determine limitele în care oxidul de mangan reacționează cu ZrO_2 , cu formarea de soluție solidă cubică și domeniul de omogenitate al soluției solide cubice ZrO_2 - MnO . În acest scop s-au studiat amestecurile binare cu compozițiile din tabelul 2.3.

Tabelul 2.3.

ZrO_2 mol	100	95	90	80	75	70	50	40	30	20	10	0
MnO mol	0	5	10	20	25	30	50	60	70	80	90	100
Fazele obținute după topire.	ZrO_2 (h)	ZrO_2 (h) MnO	SSC			SSC+ MnO + Mn_2O_3						MnO + Mn_2O_3

Pentru a avea indicații cu privire la gradul de oxidare a manganului, în condițiile de lucru existente, substanțele de pornire au fost cupuse ocluzi și tratate termic ca și amestecurile binare laete în studiu.

În tabelul 2.3. se observă că la concentrații de 5-10% mol MnO pe lângă ZrO_2 monoclinic apare soluție solidă cubică. Soluția solidă cubică are domeniul de omogenitate cuprins între 10-25% mol MnO (fig.2.7), care este în concordanță și cu rezultatele lui I. Stücker/7/

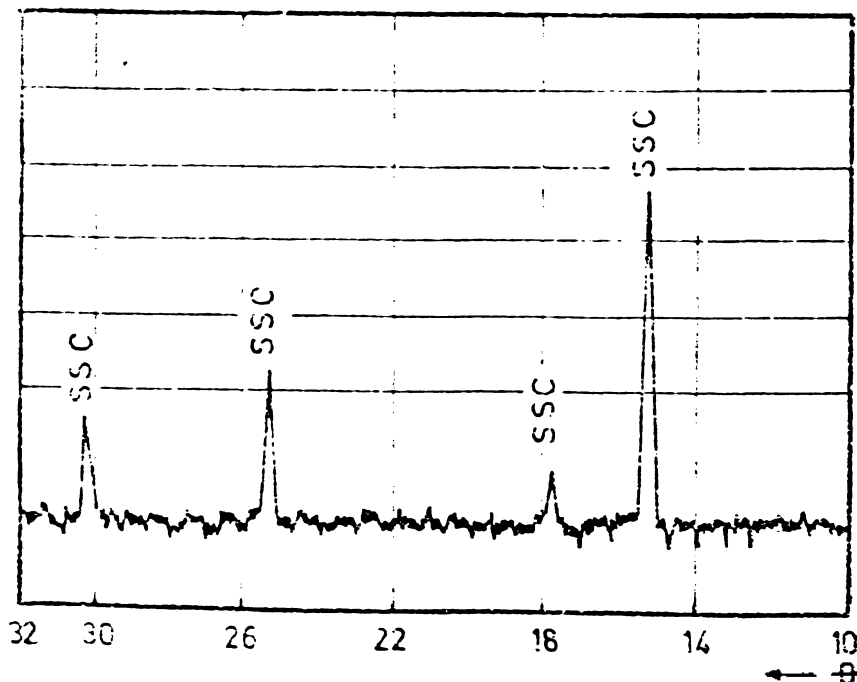


Fig. 2.7 Spectrul de difracție al unei mase cu 20% mol. MnO și 80% mol. ZrO_2

obținute la temperaturi joase prin coprecipitarea oxidilor. La concentrații mai mari apar în roentgenogram și reflexe ale ZrO_2 , ceea ce atestă oxidarea parțială a oxidului de fier.

Parametrul rețelei cristaline al soluției solide cubice cu un conținut de 25% mol FeO are valoarea $a = 5,006 \text{ \AA}$.

2.3.4. Sistemul ZrO_2 -FeO

Studiile efectuate [3], [136] arată că în acest sistem nu se formează compuși chimici. Löffler [7], a semnalat posibilitatea formării soluțiilor solide cubice metastabile. Lecherescu, Folintz și L. Beneszy [165] au obținut soluție solidă cubică în acest sistem, prin topirea amestecurilor în arc de plasmă.

Pentru stabilirea domeniului de omogenitate al soluției solide cubice s-au studiat amestecurile binare din tabelul 2.4.

Tabelul 2.4.

ZrO ₂ mol %	100	95	90	80	70	60	50	40	0
FeO mol %	0	5	10	20	30	40	50	60	100
Fazele obținute după topire		ZrO ₂ (M)			ZrO ₂ (M)		ZrO ₂ (M) + FeO		FeO

În analiza roentgenografică se constată că la un adăos de oxid de fier sub 30% molar nu se modifică structura monoclinică de zirconiu, în spectru apar doar reflexele pentru ZrO_2 monoclinic. La concentrații mai mari de 30% mol FeO în spectru apar și reflexele soluției solide cubice, care au intensitatea maximă la 50% mol FeO (fig. 2.8). Pentru un conținut mai mare de 50% mol FeO se spec-

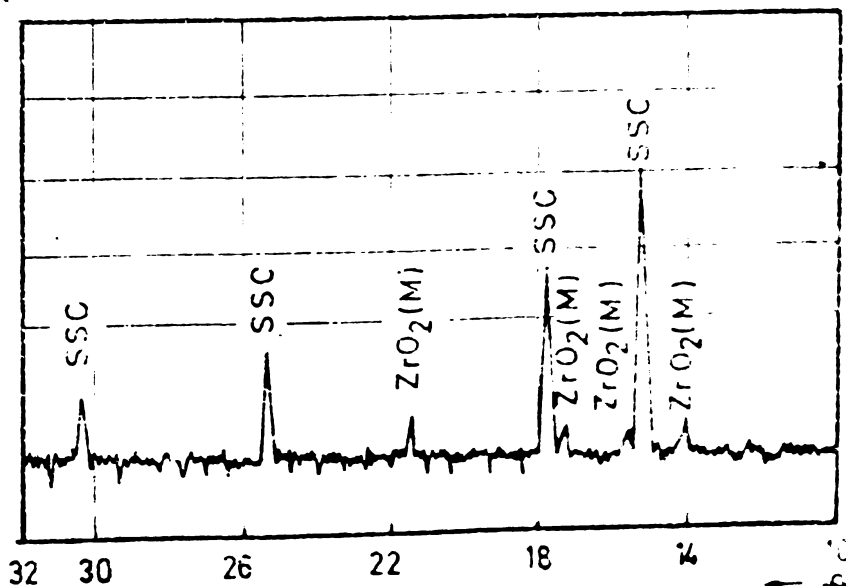


Fig. 2.8 Spectrul de difracție al unei mase cu 50% mol. FeO și 50% mol. ZrO₂

tru se regasesc și reflexele oxidului de fier.

Domeniul de omogenitate nu a-a putut determina, datorită caracterului metastabil al soluției solide cubice obținute.

Parametrul rețelei cristaline al soluției solide cubice cu un conținut de 50 mol % are valoarea $a = 5,04 \text{ \AA}$.

2.3.9. Sistemul ZrO_2-CO_2

Sistemul binar ZrO_2-CO_2 a constituit obiectul de studiu al mai multor cercetări. Astfel H.V. Wartenberg și H. Gurr /133/, H.V. Wartenberg și J. Leitesch /139/ afirmă că în acest sistem nu se formează compași binari și nici soluții solide. L. Stücker și P. Collongues /19/ și A. Lietsch și H. Jober /6/, arată că în sistem există posibilitatea formării soluțiilor solide cubice de tipul fluorinei, stabile la temperaturi ridicate. Studii recente efectuate de A. Scherer și H. Winter /134/, /166/, au scos în evidență că la temperatura jetului de plasma, ZrO_2 dizolvă o cantitate discretă de CO_2 suficientă pentru formarea unei soluții solide cubice.

Cercetările efectuate /167/ au urmărit formarea soluției solide cubice în sistemul ZrO_2-CO_2 , în scopul stabilirii domeniului de omogenitate al soluției solide cubice ZrO_2-CO_2 . Compozițiile acestor amestecuri binare studiate se prezintă în tabelul 2.5. Componentii puri ZrO_2 și CO_2 în urma tratamentului termic n-au modificat structura

Tabelul 2.5a

ZrO_2 mol	100	98	96	94	90	85	80	80	79	76	70	70	60	50	50	0
CO_2 mol	0	2	4	6	10	15	17	20	21	24	27	30	40	50	50	100
Fazele obținute după topire	ZrO_2	$ZrO_2(\text{c})+ZrO_2$					ZrO					CO_2+ZrO		CO_2		

inițială. În amestecurile oxidice binare cupruse tratamentul termic se constată că pentru concentrații mici de CO_2 structura bioxidului de zirconiu nu se schimbă. La concentrații crescînde în CO_2 apar în spectrele de difracție și reflexele soluției solide cubice (fig. 2.9) a căror intensitate crește cu creșterea conținutului de CO_2 pînă la 17 mol CO_2 .

După atingerea intensității maxime a liniilor spectrale ale soluției solide cubice, se observă că această intensitate rămîne

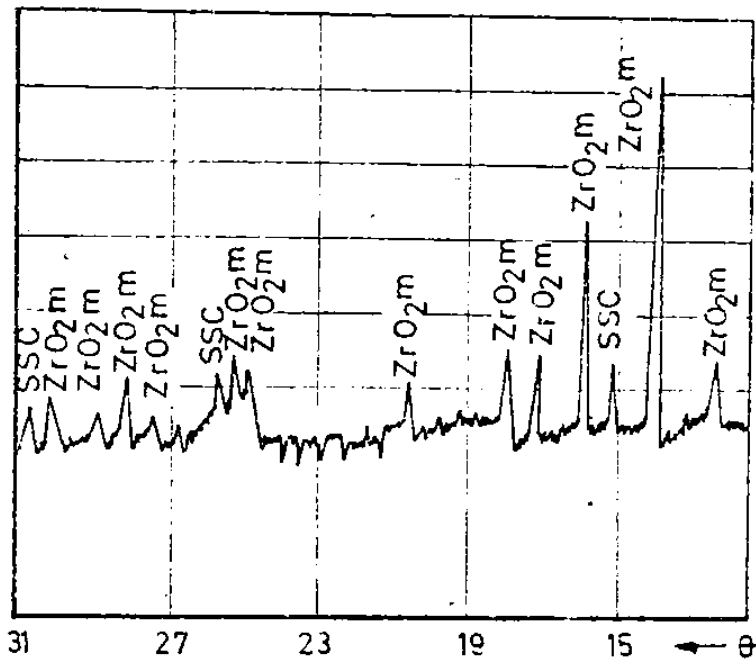


Fig. 2.9 Spectrul de difracție al unei probe cu 4% mol. CoO și 96% mol. ZrO₂

concentrată pe un interval larg de concentrații, fără ca să apară alte reflexe (fig. 2.10).

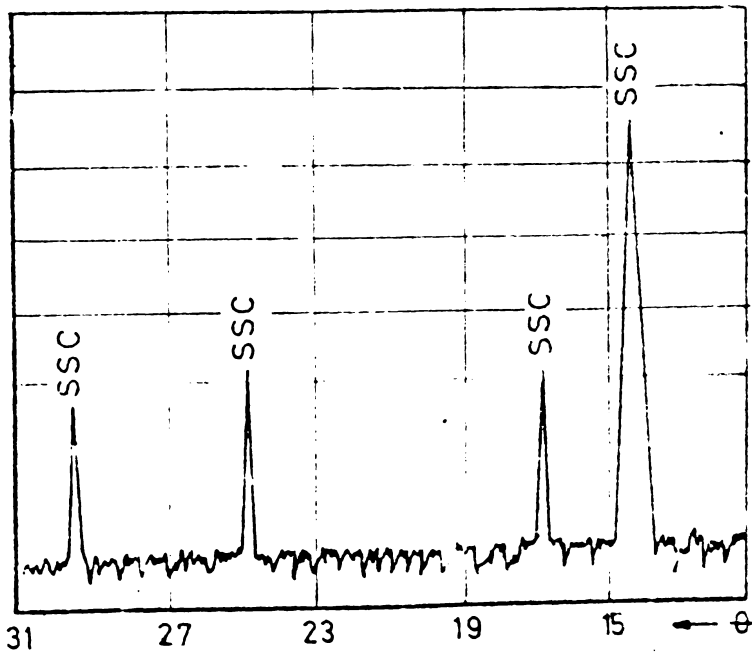


Fig. 2.10. Spectrul de difracție al unei mase cu 24% mol. CoO și 76% mol. ZrO₂

La concentrații și mai mari în CoO , alături de reflexele soluției solide cubice se observă și reflexele oxidului de cobalt (CoO). Intensitatea acestor reflexe crește cu creșterea conținutului de CoO , în timp ce intensitatea reflexelor soluției solide cubice scade.

Reprezentăm grafic variația intensității relative a celor trei faze, în funcție de concentrație, la o scară convenabilă și obținem, dintr-un diagramă roentgenografică de faze din fig. 2.12.

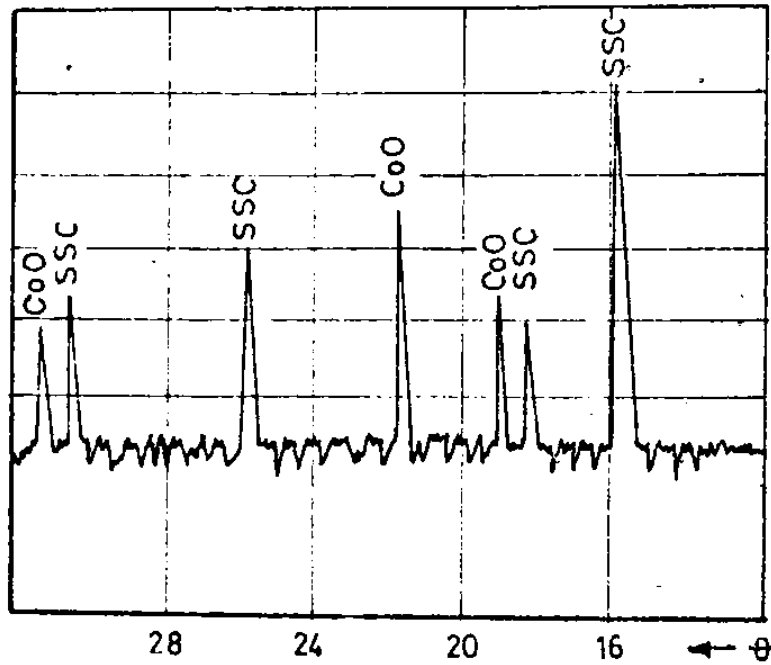


Fig. 2.11 Spectrul de difracție al unei mase cu un conținut de 70% mol CoO și 30% mol ZrO_2

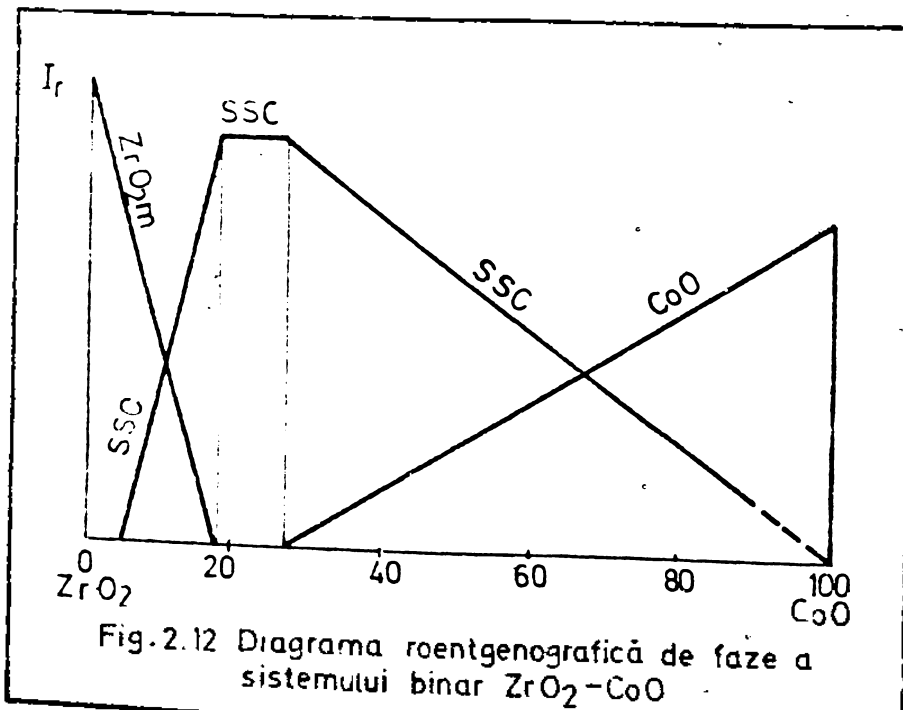


Fig. 2.12 Diagrama roentgenografică de faze a sistemului binar ZrO_2-CoO

Din diagrame s-a stabilit că:

- ZrO_2 monoclinic poate dizolva 3,5% mol CoO fără ca să se modifice structura monoclinică;

- la conținuturi mai mari de 3,5% mol CoO , ZrO_2 este stabilizat sub formă cubică, stabilizarea ce devine totală la concentrația de 17% mol CoO ;

- soluția solidă cubică posedă un domeniu larg de euzenitate, saturarea fiind atinsă la un conținut de 23% mol CoO .

Parametrul rețelei cristaline al soluției solide cubice cu un conținut de 17% mol CoO și 73% mol ZrO_2 are valoarea $a = 5,0396 \text{ \AA}$.

2.3.6. Sistemul ZrO_2 -NiO

În literatura [1,2,3] se precizează că în sistemul ZrO_2 - NiO nu se formează soluții solide cubice și nici compuși. Pentru a studia dacă în condițiile utilizării unor temperaturi foarte înalte (cca. 5000^oC) este posibilă formarea soluțiilor solide [168], s-au efectuat amestecurile bazele din tabelul 2.6.

Analizând compoziția fazală din tabelul 2.6, pentru unele din sistemul binar ZrO_2 -NiO, se constată că la un adăos de oxid de nichel sub 10% mol structura bionictului de zirconiu nu se schimbă. Pe măsură ce crește concentrația în NiO, în spectrul de difracție, apar reflexe cu intensitate mică, care caracterizează-

Tabelul 2.6

ZrO_2 %mol	100	95	90	85	80	70	60	55	50	40	30	20	10	0
NiO %mol	0	5	10	15	20	30	40	45	50	60	70	80	90	100
Fazele obținute după topire	ZrO_2	$SSC + ZrO_2(l) + NiO$										$SSC + NiO$	NiO	

și soluția solidă cubică de ZrO_2 (fig. 2.13).

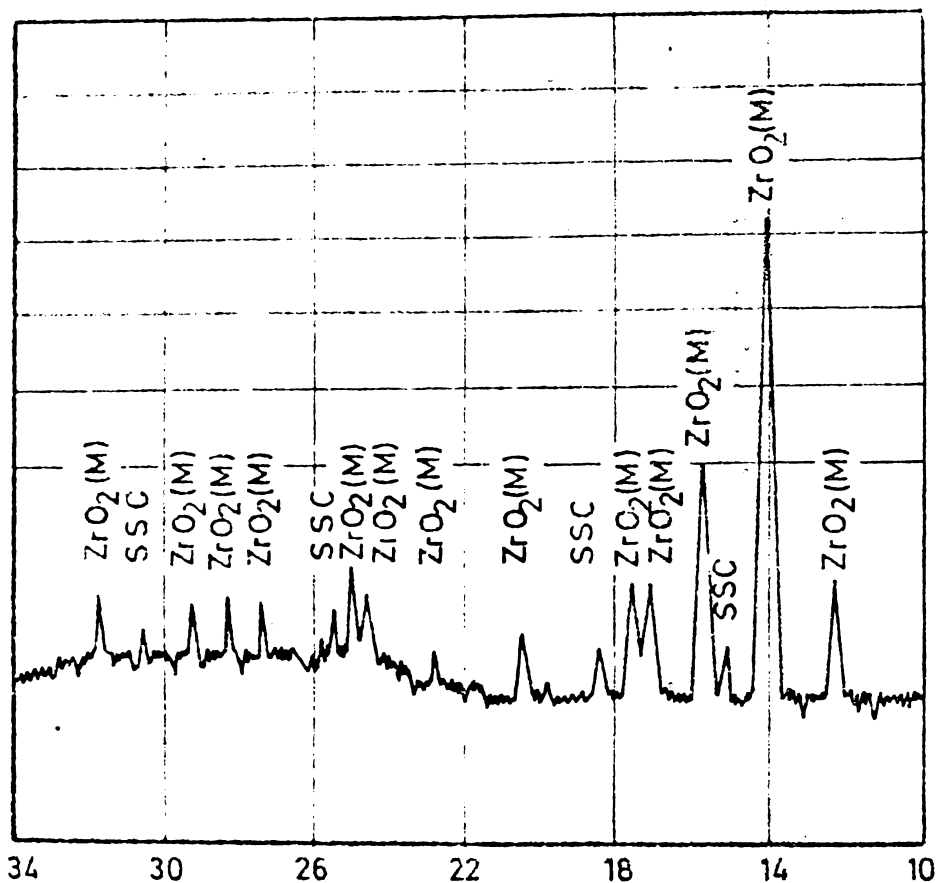


Fig 2.13 Spectrul de difracție al unei mase cu un conținut de 15% mol. NiO și 85% mol. ZrO_2

Acum conținutul de NiO depășește 15% mol, în spectrul de difracție pe lângă reflexele ZrO_2 monoclinic și ale soluției solide cubice se regăsesc și reflexele oxidului de nichel (fig. 2.14).

La adăosuri din ce în ce mai mari de NiO crește intensitatea reflexelor soluției solide cubice și a NiO, iar intensitatea reflexelor ZrO_2 monoclinic scade. Valoarea maximă a intensității reflexelor soluției solide cubice se obține la un conținut cuprins între 45-55% mol NiO (fig. 2.15).

Pentru un conținut mai mare de 50% mol NiO (fig. 2.16) în sisteme rămâne soluția solidă cubică de ZrO_2 și oxidul de nichel.

Valorile parametrului rețelei fazei cubice sînt date în tabelul 2.7.

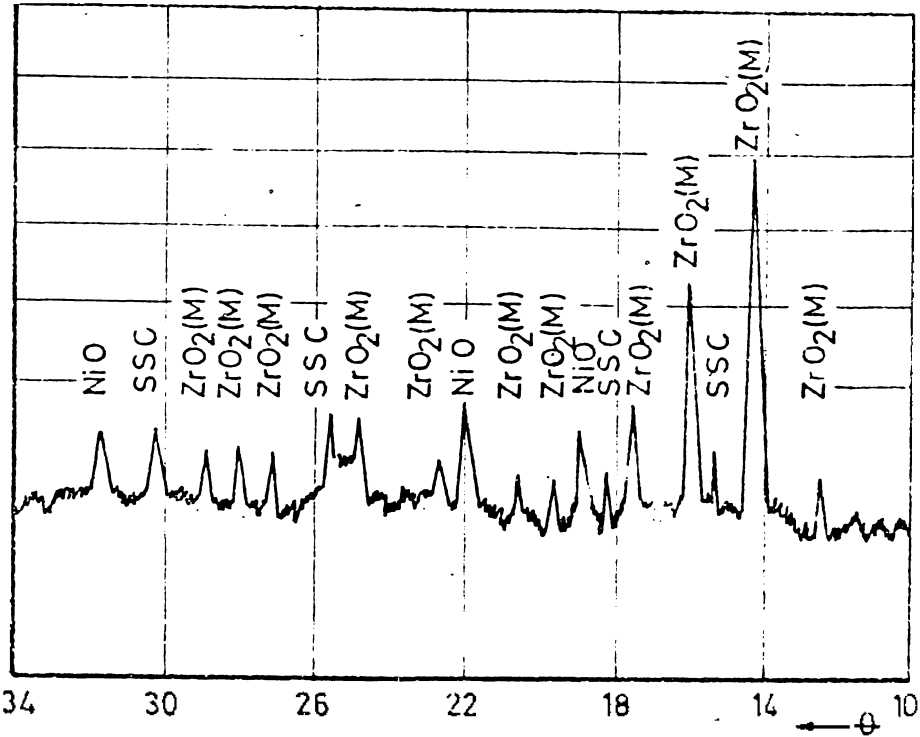


Fig. 2.14 Spectrul de difracție al unei mase cu un conținut de 30% mol. NiO și 70% mol. ZrO₂

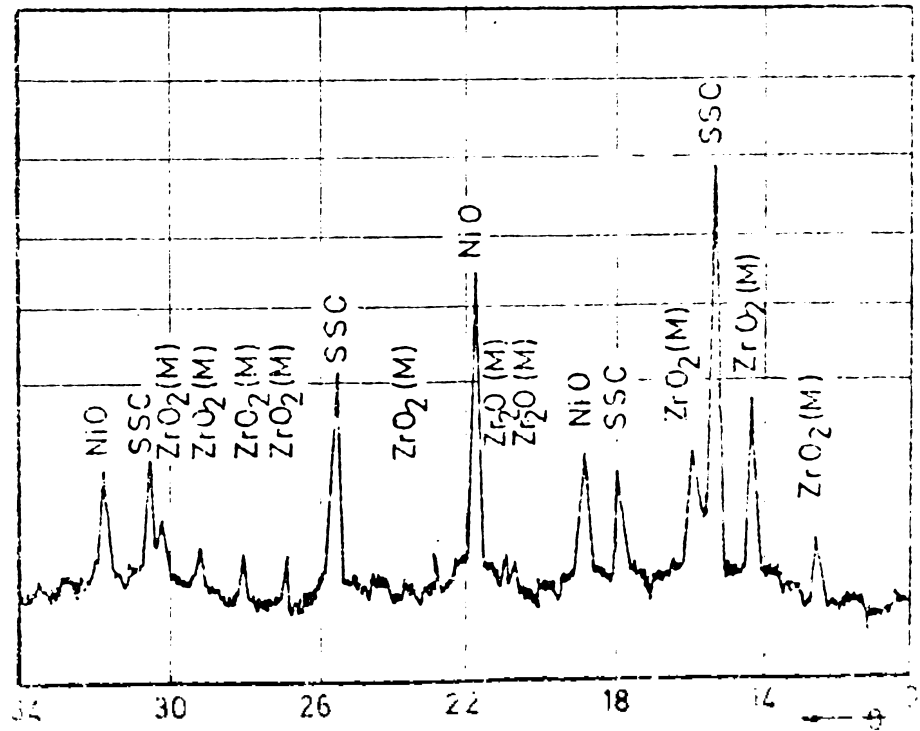


Fig. 2.15 Spectrul de difracție al unei mase cu un conținut de 50% mol. NiO și 50% mol ZrO₂

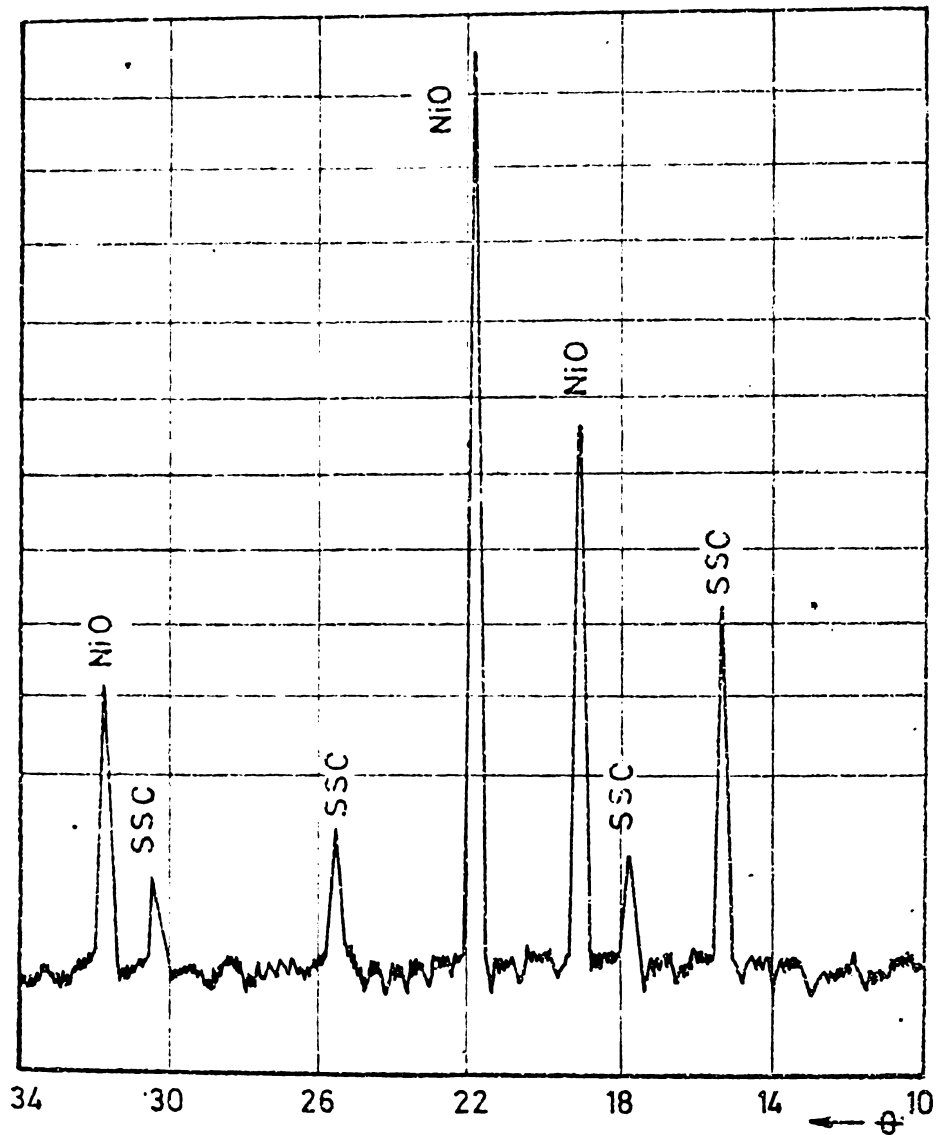


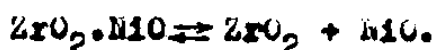
Fig. 2.16 Spectrul de difracție al unei mase cu un conținut de 80% mol. NiO și 20% mol. ZrO₂

Rebelul 2.7

ZrO ₂ mol	95	90	80	70	60	50	45	40
NiO mol	5	10	20	30	40	50	55	60
$\frac{\lambda}{R}$	-	5,0688	5,0769	5,0872	5,0908	5,092	5,0998	5,0923

Dacă se reprezintă grafic variația parametrului rețelei cristaline a soluției solide cubice, în funcție de concentrația în oxid de nichel se observă o variație liniară, care este în concordanță cu regula lui Vegard. Creșterea valorilor parametrului cristalelor mixte odată cu conținutul în oxid bivalent pledează pentru o structură cu rețea anionică perfectă și cationi în exces așezați în interstițiile rețelei cationice.

Soluțiile solide cubice din sistemul ZrO_2-NiO se descompun în cursul diferitelor tratamente termice în ZrO_2 monoclinic și oxid de nichel după reacția:



Descompunerea începe la cca. $1173^\circ K$ și este totală la $1523^\circ K$. Instabilitatea soluțiilor solide cubice de ZrO_2 cu NiO arată că acestea sînt faze stabile numai la temperatură foarte înaltă. Pentru a conserva faza cubică la temperatura ordinară este necesară o răcire foarte rapidă a maselor.

Instabilitatea soluțiilor solide cubice de ZrO_2 cu NiO se poate explica prin caracterul legăturii metal-oxigen din oxidul de nichel care este mai electronegativ decît al legăturii $Zr-O$ din ZrO_2 . Din studiul compozițiilor fazele obținute în urma tratamentelor termice se trage concluzia că soluțiile solide ale ZrO_2 cu NiO sînt instabile, deoarece electronegativitatea cationului Ni^{2+} este mult mai ridicată decît a cationului Ca^{2+} . Această electronegativitate a cationului stabilizant se pare că influențează în mod hotărîtor stabilitatea soluțiilor solide cubice de ZrO_2 .

Stabilizarea ZrO_2 cu NiO se poate explica prin acțiunea temperaturii foarte ridicate (cca $5000^\circ K$); răcire foarte rapidă a probelor (în apă sau aer) care nu a permis descompunerea totală a soluției solide cubice și tratamentul termic de scurtă durată nu a produs pierderi prin volatilizare a oxidului de nichel.

Limita de solubilizare nu s-a putut determina, dar pe baza valorii determinate a parametrului rețelei fazei cubice, se consideră că aceasta s-ar situa între 45-55% mol NiO .

2.3.7. Sistemul $ZrO_2-Cr_2O_3$

Studiile întreprinse de diverși cercetători /100/ asupra sistemelor $M_2O_3-ZrO_2$ au avut drept scop să valorifice proprietățile superrefractare ale ZrO_2 în condițiile în care unele proprietăți ale sale pot fi îmbunătățite prin adăuguri de oxizi ca:

Ba_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 și alții /151/, /148/.

În cercetările efectuate în /169/ s-a urmărit același scop pentru sistemul $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, luând în studiu compozițiile binare tabelul 2.8.

Tabelul 2.8

ZrO_2 mol	95	90	85	80	75	70	60	50	40	30	20	10	5	0
Cr_2O_3 mol	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	95	100
Fazele obținute după topire	ZrO_2 (M)	ZrO_2 (M) Cr_2O_3	$\text{SiC} + \text{ZrO}_2(\text{M}) +$ Cr_2O_3							Cr_2O_3 + $\text{ZrO}_2(\text{M})$			Cr_2O_3	

La amestecurile oxidice binare cupuse tratamentului termic se constată că pentru concentrații sub 5% mol Cr_2O_3 nu apar în spectrele de difracție decât reflexele bioxidului de zirconiu monoclinic. La concentrații crescînde de Cr_2O_3 apar în spectrele de difracție și reflexele Cr_2O_3 , iar la concentrații peste 15% mol Cr_2O_3 apar reflexele soluției solide cubice (fig.2.17).

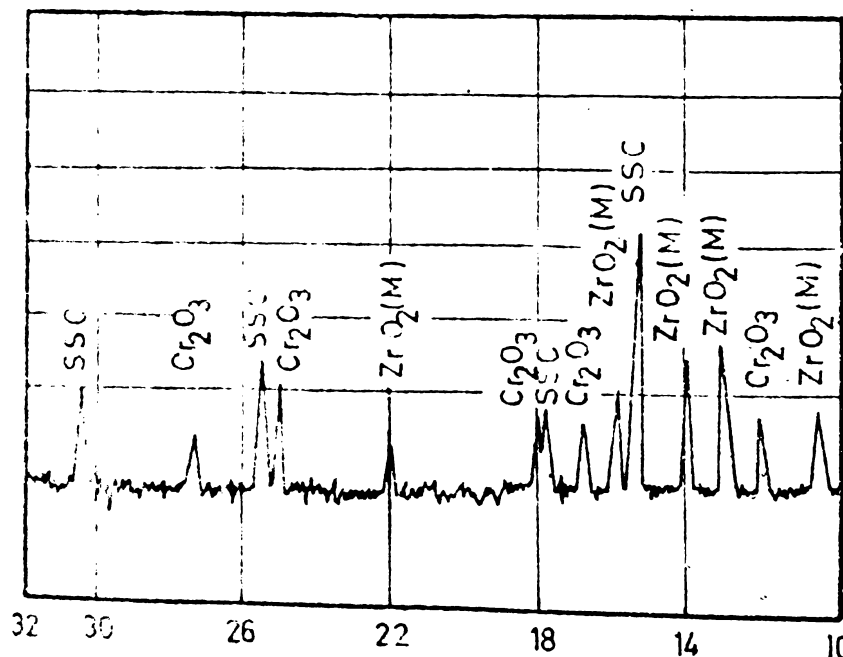


Fig 2.17 Spectrul de difracție al unei mase cu un conținut de 30% mol Cr_2O_3 și 70% mol ZrO_2

Intensitatea reflexelor soluției solide cubice crește atîcînd un maxim la conc. 50% Cr_2O_3 (fig.2.18), după care începe să scadă (fig.2.19). La un conținut de 70% mol Cr_2O_3 coexistă doar soluția

solidă a celor doi oxizi Cr_2O_3 și ZrO_2 monoclinic. Acest fapt a fost confirmat de examenul microscopic al secțiunilor lustruite, de analiza spectrelor în infraroșu și coeficientul de dilatare termică efectuate asupra masei cu un conținut mai mare de 60% mol Cr_2O_3 .

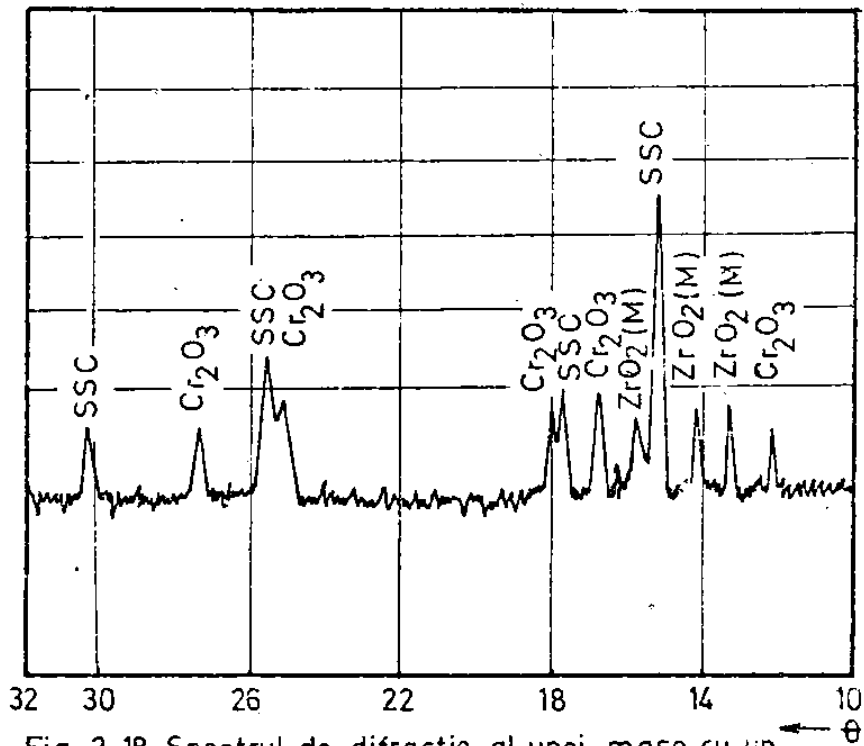


Fig. 2.18 Spectrul de difracție al unei mase cu un conținut de 40% mol Cr_2O_3 și 60% ZrO_2

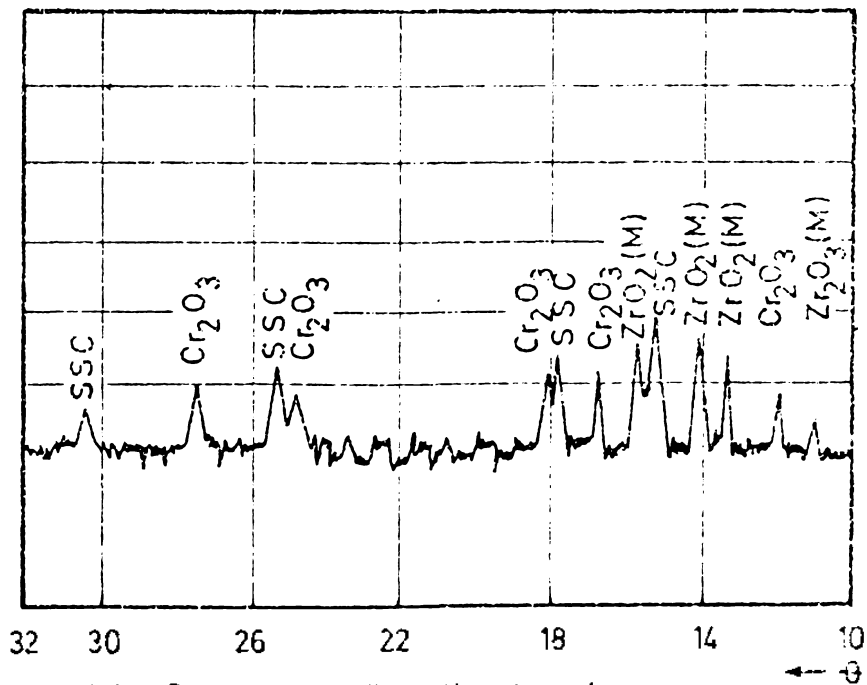


Fig. 2.19 Spectrul de difracție al unei mase cu un conținut de 50% mol Cr_2O_3 și 40% mol ZrO_2

Examenul microscopic al secțiunilor lustrate pentru compozițiile studiate, arată ca odată cu creșterea conținutului de Cr_2O_3 (peste 60% mol Cr_2O_3) are loc o separare a ZrO_2 sub forma unor cristale cu contururi poligonale neregulate (fig.2.20).

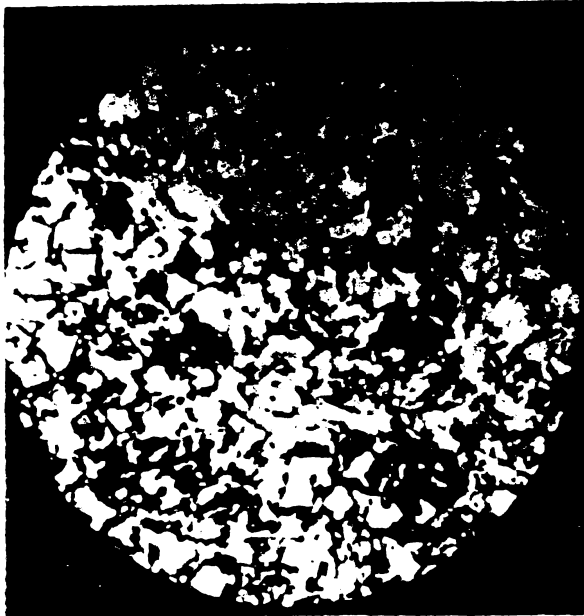


Fig.2.20 Microstructura
masei cu compoziția:
- 70% mol Cr_2O_3 , 30% mol
 ZrO_2

Acesele cristale sunt păstrate într-o masă constituind o soluție solidă a celor doi oxizi. Presența celor două faze apare evidentă și distinctă în fig.2.21 unde cantitatea de ZrO_2 separată este mai mică. La adăugări mici ale Cr_2O_3 , separările individuale cristaline poligonale devin sporadice și diminuate în masa fundamentală a soluției solide, după cum se vede în fig.2.22.



Fig.2.21 Microstructura
masei cu compoziția:
- 60% mol Cr_2O_3 , 40%
mol ZrO_2

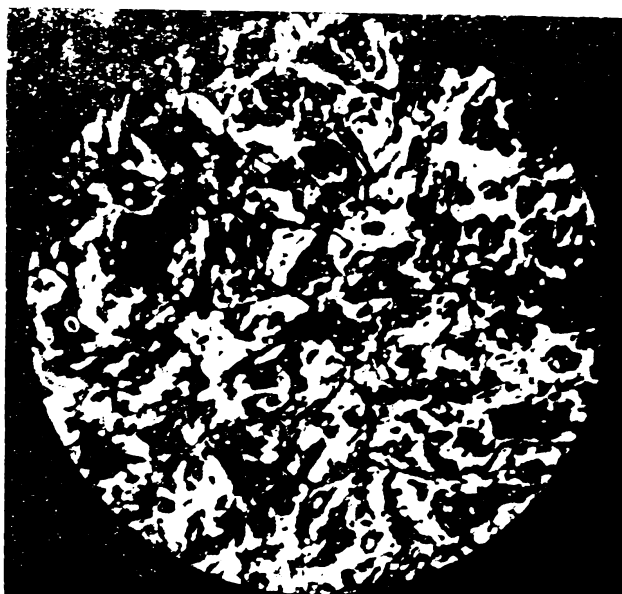


Fig.2.22 microstructura
masei cu compoziția:
- 90% mol Cr_2O_3 , 10% mol
 ZrO_2 .

Analizele spectrelor în infraroșu efectuate asupra maselor considerate din sistemul binar $ZrO_2-Cr_2O_3$ cu fost mult îngreunată de faptul că benzile ZrO_2 se suprapun în mare măsură cu cele ale Cr_2O_3 .

Astfel spectrul Cr_2O_3 topit este caracterizat, cum se vede din fig.2.23, prin benzile de 411 cm^{-1} , 465 cm^{-1} , 575 cm^{-1} , 625 cm^{-1} , 695 cm^{-1} și 1095 cm^{-1} , iar ZrO_2 (fig.2.24) prin benzile 425 cm^{-1} , 515 cm^{-1} , 530 cm^{-1} și 710 cm^{-1} .

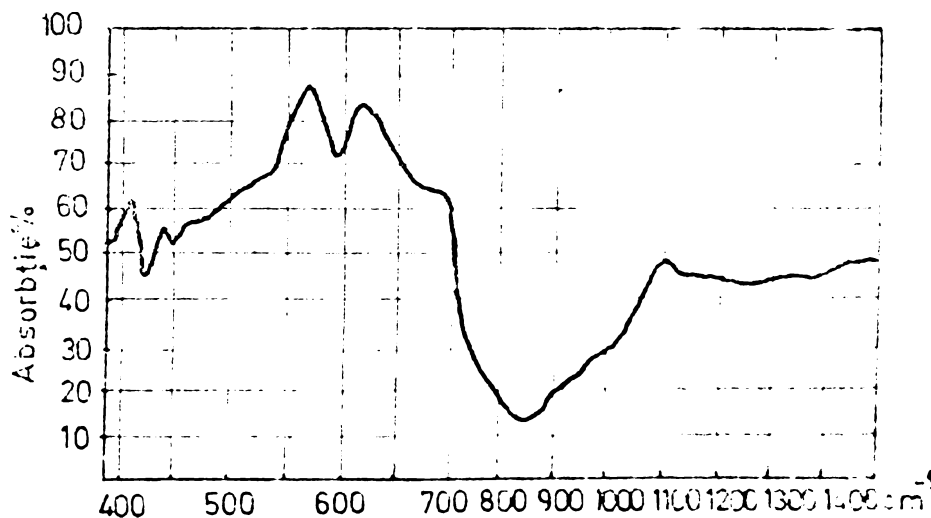


Fig. 2.23 Cr_2O_3 topit - Spectrul IR

În lumina celor arătate mai sus prin examinarea comparativă a unui număr mare de probe de amestec (fig.2.25.,2.26.,2.27), s-a tras concluzia că în acest domeniu avem de a face cu un amestec fizic al celor doi oxizi topiți. Aceasta rezultă din faptul că benzile bioxidului de zirconiu deși acoperite pot fi identificate. Unii
rul de la 535 cm^{-1} , foarte slab în cazul trioxidului de crom nu poate fi cauza benzilor relativ intense de la 527 cm^{-1} și 530 cm^{-1} din amestecuri. Aceasta se datorează benzii intense de la 515 cm^{-1} a bioxidului de zirconiu.

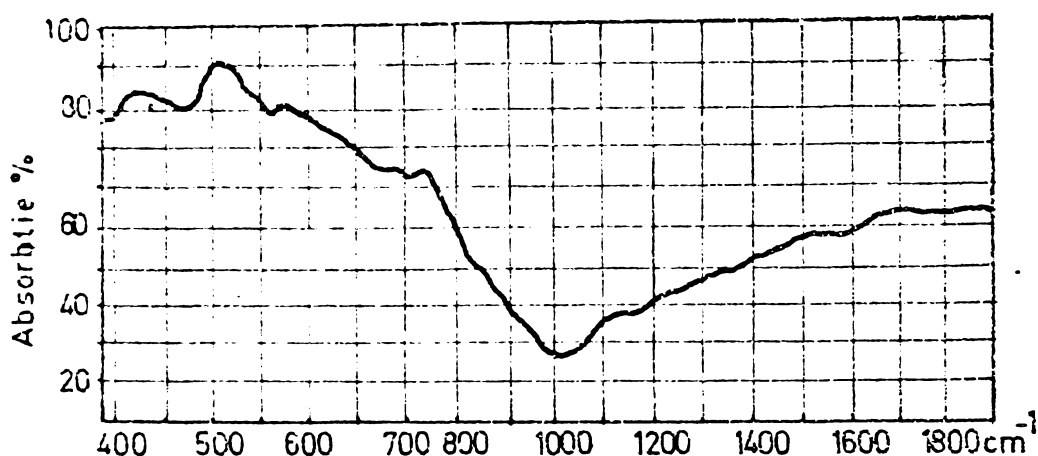


Fig. 2.24 ZrO₂ topit - Spectrul IR

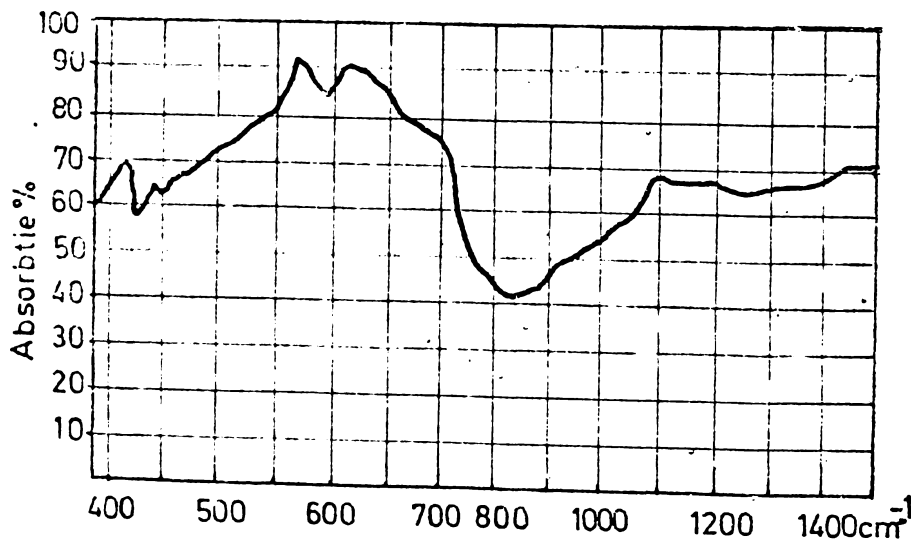


Fig. 2.25 90% mol. Cr₂O₃ + 10% mol. ZrO₂ -
spectrul IR

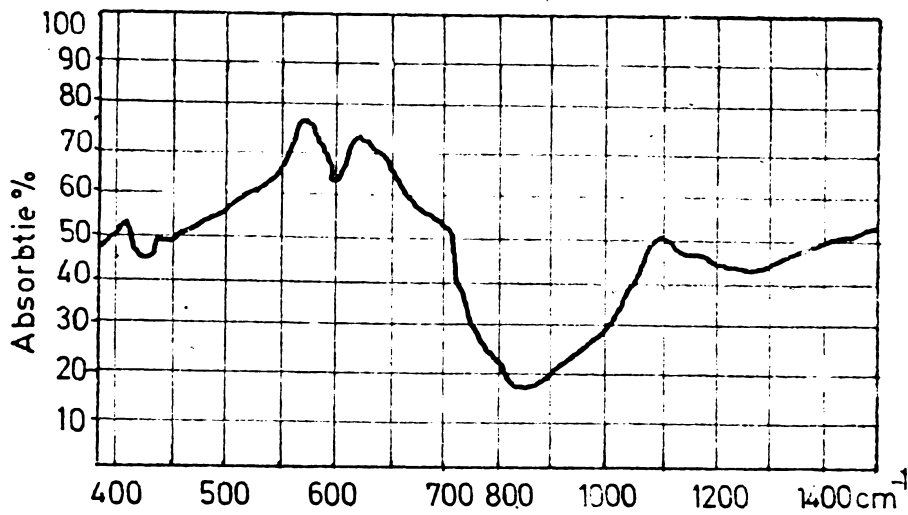


Fig. 2.26 80%mol. Cr_2O_3 + 20%mol. ZrO_2 -
spectrul IR

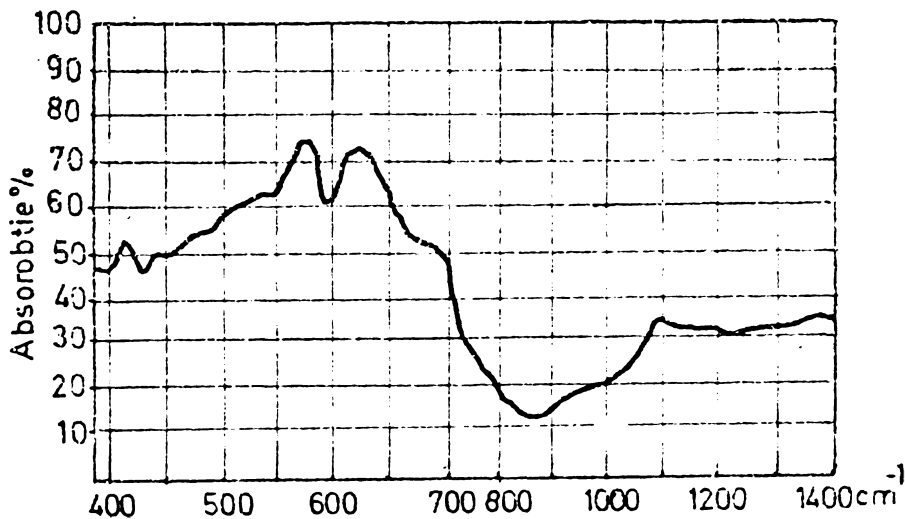


Fig. 2.27 70%mol. Cr_2O_3 + 30%mol. ZrO_2 -
spectrul IR

banda de la 575 cm^{-1} intensă aplatizată în cazul trioxidului de crom se deplasează în amestecuri pe măsură ce crește concentrația de bioxid de zirconia spre 580 cm^{-1} , luând forma ascuțită a benzii de 580 cm^{-1} a bioxidului de zirconia pur.

banda de la 425 cm^{-1} apare într-un minim de absorbție între $411-443 \text{ cm}^{-1}$ la trioxid de crom și în consecință este acoperită. Comparând toate spectrele constatăm că minimul respectiv dispare pe măsură ce crește concentrația de bioxid de zirconia.

Rezultatele cercetărilor experimentale întreprinse asupra probelor luate în studiu, în privința coeficientului de dilatare

termică au arătat că pe măsură ce crește conținutul în ZrO_2 alura curbelor este tot mai apropiată de aceea a ZrO_2 nestabilizat [3]. Acest fapt demonstrează că la un conținut de peste 60% mol Cr_2O_3 , nu mai are loc o substituție parțială a cationului rețelei ZrO_2 . În figura 2.27 și 2.29 este prezentată variația coeficientului de dilatare termică a topiturilor din acest domeniu.

Ansamblul proprietăților topiturilor solidificate cu un conținut mai mare de 60% mol Cr_2O_3 au arătat, că acestea prezintă faze distincte, caracterizate prin același parametri ai rețelelor cristaline ca și componenții singulari, deci nu se formează soluții solide cubice.

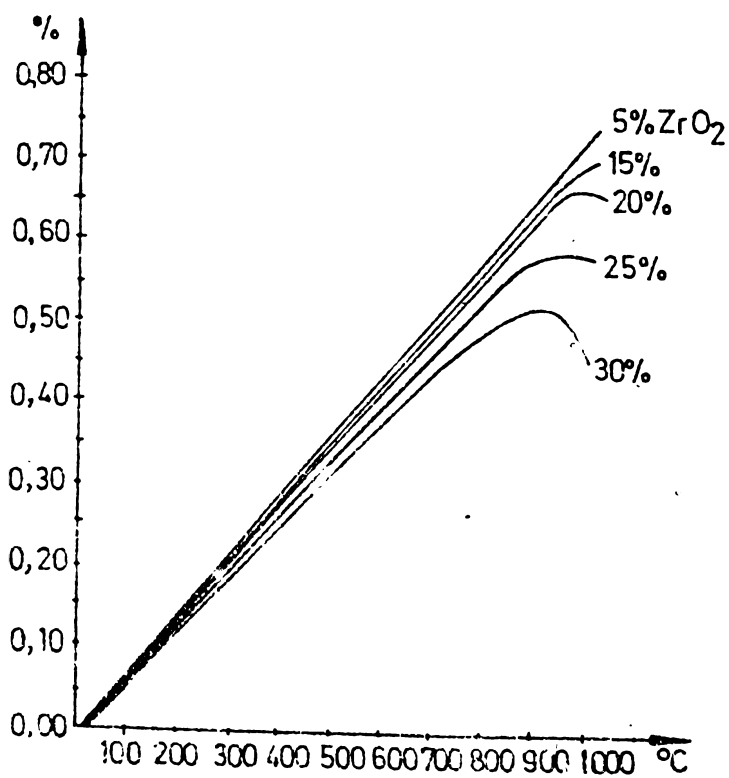


Fig. 2.28 Variația coeficientului de dilatare termică cu temperatura

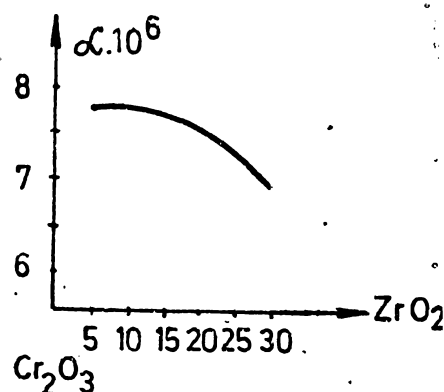


Fig. 2.29 Coeficientul de dilatare termică

2.4. Soluții solide cubice în sisteme ternare

Am lucrat pe larg pe studiul posibilității obținerii soluțiilor solide cubice în sisteme ternare și compoziția de oxigenitate al acestora, luând ca bază sistemul binar Zn_2-CO . Treccrea în studiul acestor sisteme a avut obținerea unor nove oxidice cu proprietăți electrice interesante în a de reacție oxidice din sistemele binare. În acest scop s-au cercetat următoarele sisteme ternare: $Zn_2-Cu-CO$, $Zn_2-Cd-CO$, $Zn_2-Cu-Cd$, $Zn_2-Cd-CO$, $Zn_2-Cu-Cd-CO$, $Zn_2-Cu-Cd-CO$ și $Zn_2-Cd-CO$. În alegerea acestor oxidice s-a avut în vedere faptul că ei sînt semiconductori impuri de tipul p (cu excepția ZnO) și au o structură mare în natură.

2.4.1. Sistemul $Zn_2-Cu-CO$

Întru stabilirea compoziției de oxigenitate al soluției solide cubice s-a lucrat pe sistemul s-au cercetat compozițiile ternare din tabelul 2.9.

Tabelul 2.9

Nr. probă	Procente molare oxizi			Fazele obținute	Nr. probă	Procente molare oxizi			Fazele obținute
	Zn_2	Cu	CO			Zn_2	Cu	CO	
1	90	5	5	$Zn_2+ZnO_2(I)$	21	73	12	15	Zn_2
2	85	5	10	$Zn_2+ZnO_2(II)$	22	60	12	28	Zn_2
3	80	5	15	Zn_2	23	63	12	25	Zn_2+Cu
4	75	5	20	Zn_2	24	50	12	38	Zn_2+Cu
5	70	5	25	Zn_2+Cu	25	30	15	55	Zn_2
6	65	5	30	Zn_2+Cu	26	75	15	10	Zn_2
7	67	6	27	$Zn_2+ZnO_2(II)$	27	70	15	15	Zn_2
8	62	6	32	Zn_2	28	65	15	20	Zn_2+Cu
9	77	6	17	Zn_2	29	60	15	25	Zn_2+Cu
10	72	6	22	Zn_2	30	55	15	30	Zn_2+Cu
11	67	6	27	Zn_2+Cu	31	77	12	11	Zn_2
12	62	6	32	Zn_2+Cu	32	72	12	16	Zn_2
13	35	10	55	Zn_2	33	67	13	20	Zn_2+Cu
14	30	10	60	Zn_2	34	62	13	25	Zn_2+Cu
15	75	10	15	Zn_2	35	57	13	30	Zn_2+Cu
16	70	10	20	Zn_2	36	52	13	35	Zn_2+Cu
17	65	10	25	Zn_2+Cu	37	73	12	15	$Zn_2+Cu+Zn_3$
18	60	10	30	Zn_2+Cu	38	68	12	20	$Zn_2+Cu+Zn_3$
19	83	12	5	Zn_2	39	63	12	25	$Zn_2+Cu+Zn_3$
20	78	12	10	Zn_2	40	60	12	28	$Zn_2+Cu+Zn_3+CO$

La alegerea compozițiilor luate în studiu s-a ținut seamă de limitele de cură omni- soluție cvasi- omni- de ZrO_2 în sistemul ZrO_2-CaO (vezi fig. 2.29).

În aceste compoziții s-au pregătit probe în conformitate cu tehnologia descrisă în text, care s-au topit în plasmă cu ajutorul soluției de presurizat de curent continuu, iar topiturile rezultate s-au solidificat prin răcire bruscă în aer cald.

Analiza difracționistică, făcută cu ajutorul pentru pararea în funcție de compozițiilor fizice se vede în tabelul 2.9 și fig. 2.30.

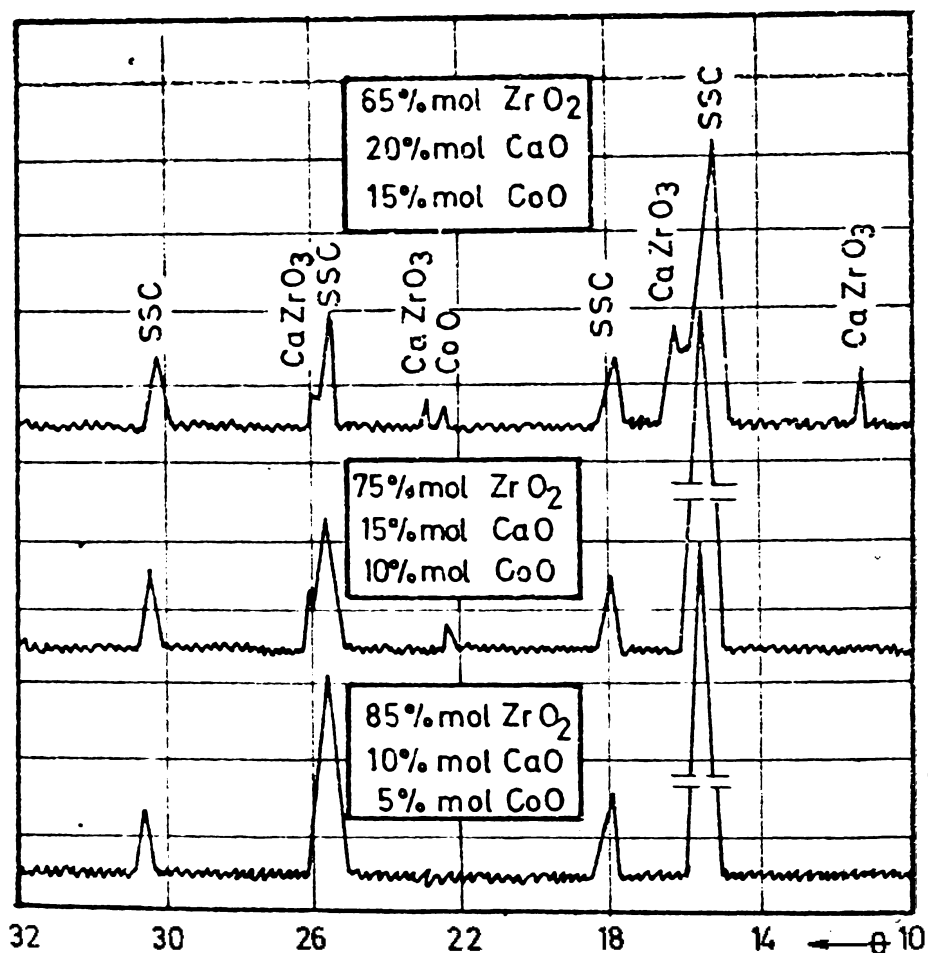


Fig. 2.30 Spectre de difracție pentru diferite compoziții din sistemul ternar $ZrO_2-CaO-CoO$

În figura de prezentare comentul de coerență al rețelei și solida subiecțiune în sistemul $ZrO_2-CaO-CoO$.

În tabelul 2.9 și fig. 2.30 se observă că toate rețelele în te în studiu sunt compoziții solide de dioxid de zirconiu, iar pe lângă acestea se înregistrează existența ZrO_2 monoclinic, CoO în exces sau $CaZrO_3$.

După datele înregistrate în analiza roentgenografică s-au stabilit domeniile sistemelor studiate care pot fi luate în considerare prin prezența sursei a soluției solide cubice (fig. 2.31).

Parametrul rețelei cristaline calculat pentru soluția solidă cubică ternară cu 30% mol ZrO_2 , 10% mol CaO și 10% mol CoO este $a = 5,1176 \text{ \AA}$.

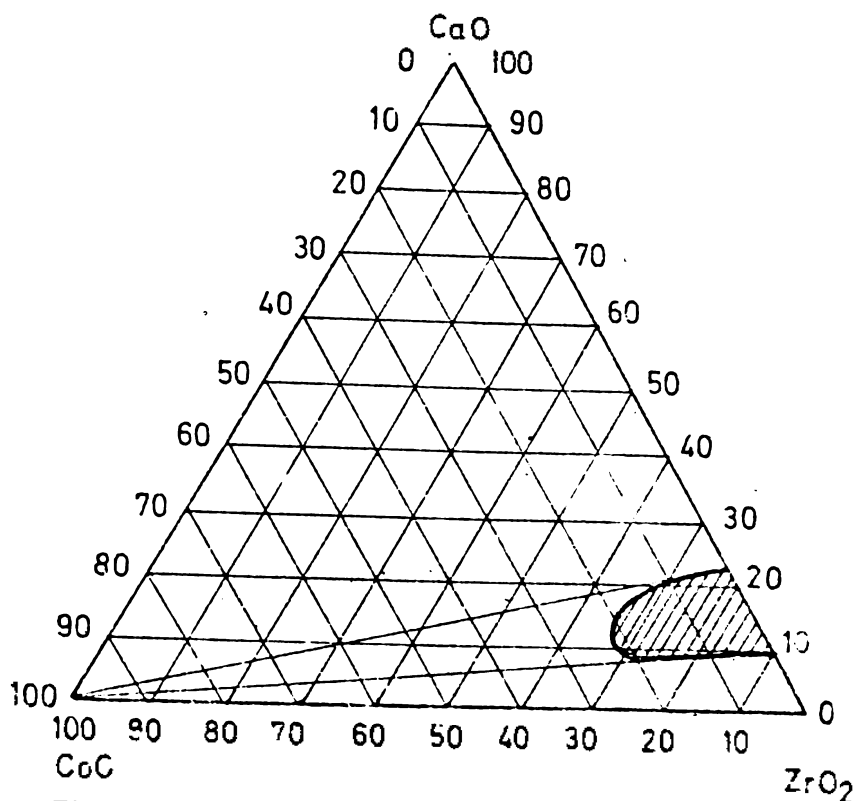


Fig. 2.31 Domeniul de omogenitate al soluției solide cubice în sistemul ternar ZrO_2 - CaO - CoO

2.3.2. Sistemul ZrO_2 - CaO - LiF

S-au studiat compozițiile ternare din tabelul 2.10 și prin analiza roentgenografică au rezultat compozițiile fazale prezentate în tabelul 2.13 și în fig. 2.32.

Pe baza rezultatelor obținute s-au stabilit domeniul de omogenitate al soluției solide cubice ternare (fig. 2.33).

Din tabelul 2.13, figurile 2.30 și 2.33 se observă că toate mescele luate în studiu formează soluții solide de ZrO_2 , iar pe lângă acestea în unele cazuri ZrO_2 monoclinic și LiF în exces.

Parametrul rețelei cristaline a soluției solide cubice pentru compoziția de 75% mol ZrO_2 , 9% mol CaO și 15% mol LiF este

valoarea $\alpha = 5,1106 \%$.

Tabelul 2.19

nr. probei	Procente elemente oxizi			Fazele obtinute	nr. probei	Procente elemente oxizi			Fazele obtinute
	ZrO ₂	CaO	SiO ₂			ZrO ₂	CaO	SiO ₂	
1	90	5	5	SSC+ZrO ₂ (L)	21	73	12	15	SSC
2	85	5	10	SSC+ZrO ₂ (L)	22	68	12	20	SSC
3	80	5	15	SSC+ZrO ₂ (L)	23	63	12	25	SSC+SiO ₂
4	75	5	20	SSC+ZrO ₂ (L)	24	58	12	30	SSC+SiO ₂
5	70	5	25	SSC	25	60	15	5	SSC
6	65	5	30	SSC	26	75	15	10	SSC
7	87	3	5	SSC+SiO ₂	27	70	15	15	SSC
8	82	3	10	SSC	28	65	15	20	SSC
9	77	8	15	SSC	29	60	15	25	SSC+SiO ₂
10	72	8	20	SSC	30	55	15	30	SSC+SiO ₂
11	67	8	25	SSC	31	77	18	5	SSC
12	62	8	30	SSC+SiO ₂	32	72	18	10	SSC
13	85	10	5	SSC+ZrO ₂ (L)+SiO ₂	33	67	18	15	SSC
14	80	10	10	SSC	34	62	18	20	SSC+SiO ₂
15	75	10	15	SSC	35	57	18	25	SSC+SiO ₂
16	70	10	20	SSC	36	52	18	30	SSC+SiO ₂
17	65	10	25	SSC	37	73	22	5	SSC
18	60	10	30	SSC+SiO ₂	38	68	22	10	SSC
19	83	12	5	SSC	39	63	22	15	SSC+SiO ₂
20	78	12	10	SSC					

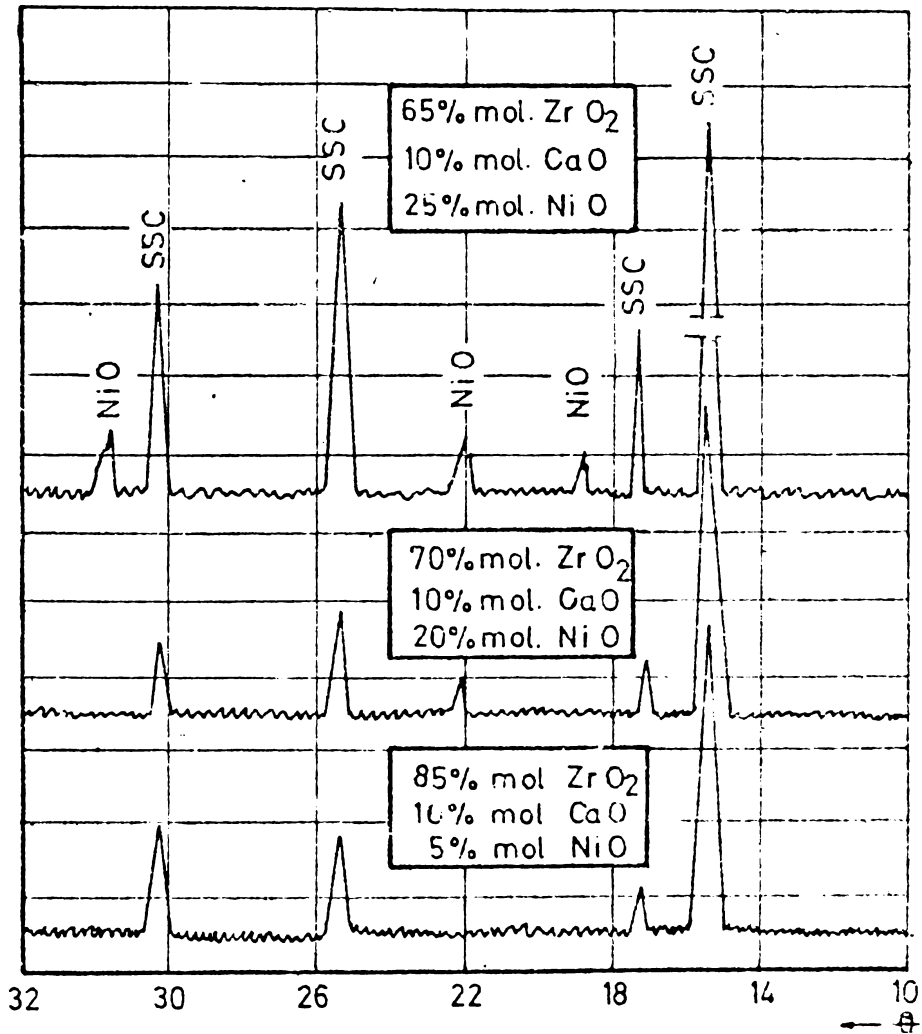


Fig. 2.32 Spectre de difracție pentru diferite compoziții din sistemul ternar ZrO_2 - CaO - NiO

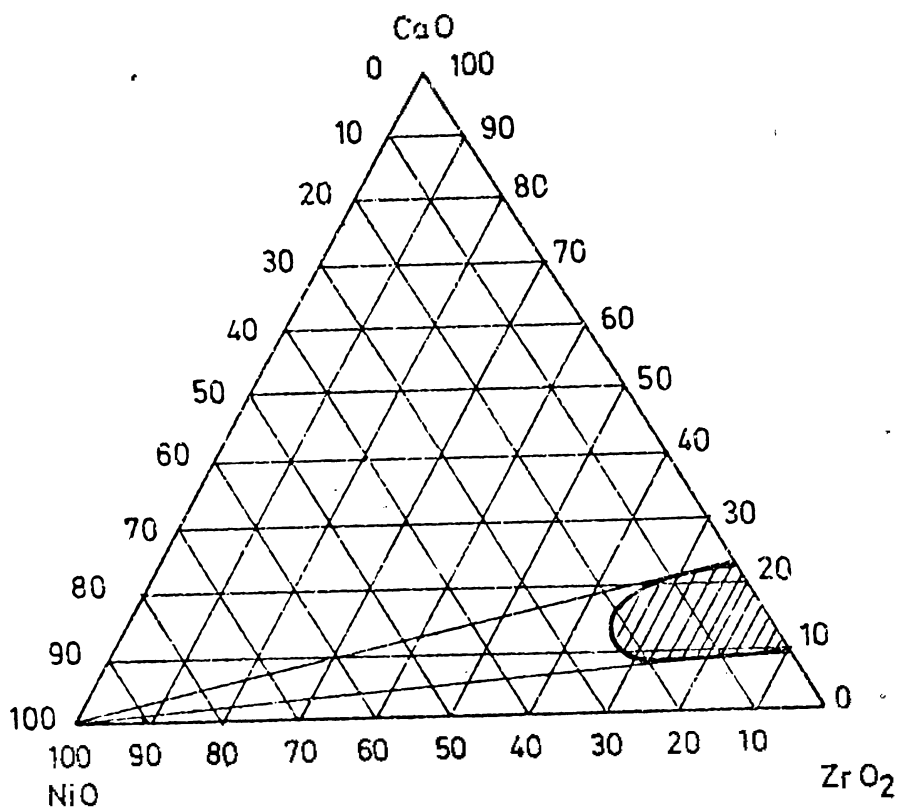


Fig. 2.33 Domeniul de omogenitate al soluției solide cubice în sistemul ternar ZrO_2 -CaO-NiO

2.4.3. Sistemul ZrO_2 -CaO- Cr_2O_3

Compozițiile ternare studiate și compozițiile fazele rezultate în urma tratamentului termic se prezintă în tabelul 2.11 și fig.2.34. Verificarea formării soluției solide cubice ternare a fost făcută și printr-un studiu spectroscopic în infraroșu. (Fig.2.35 și 2.36).

Domeniul de omogenitate al soluției solide cubice ternare se prezintă în fig.2.37.

În tabelul 2.11 și figurile 2.34, 2.35, 2.36 se observă că toate masele luate în studiu formează soluții solide cubice de bioxid de zirconiu, iar pe lângă acestea la unele mase apare oxidul de crom în exces.

Valoarea parametrului rețelei cristaline a soluției solide cubice ternare cu compoziția: 30 mol ZrO_2 , 10 mol CaO , 10 mol Cr_2O_3 este $a = 5,062 \text{ \AA}$

~~Tablea 1~~

Nr pro bei	procente mo- lare oxizi			fazele obținute	Nr pro bei	procente mo- lare oxizi			fazele obținute
	ZrO_2	CaO	Cr_2O_3			ZrO_2	CaO	Cr_2O_3	
1	90	5	5	$SrO+ZrO_2(L)$	21	73	12	15	SrO
2	85	5	10	$SrO+ZrO_2(L)$	22	60	12	20	SrO
3	80	5	15	$SrO+ZrO_2(L)$ $SrO+ZrO_2(L)+$	23	63	12	25	$SrO+Cr_2O_3$
4	75	5	20	Cr_2O_3	24	52	12	30	$SrO+Cr_2O_3$
5	70	5	25	$SrO+ZrO_2(L)+$ Cr_2O_3	25	30	15	5	SrO
6	65	5	30	$SrO+ZrO_2+$ Cr_2O_3	26	75	15	10	SrO
7	87	8	5	$SrO+ZrO_2(L)$	27	70	15	15	SrO
8	82	8	10	$SrO+ZrO_2(L)$	28	65	15	20	$SrO+Cr_2O_3$
9	77	8	15	$SrO+ZrO_2(L)$	29	60	15	25	$SrO+Cr_2O_3$
10	72	9	20	$SrO+ZrO_2(L)$	30	55	15	30	$SrO+Cr_2O_3$
11	67	8	25	$SrO+ZrO_2(L)$	31	77	15	5	SrO
12	62	8	30	$SrO+Cr_2O_3$	32	72	18	10	SrO
13	85	10	5	SrO	33	67	18	15	SrO
14	80	10	10	SrO	34	62	18	20	$SrO+Cr_2O_3$
15	75	10	15	SrO	35	57	18	25	$SrO+Cr_2O_3$
16	70	10	20	$SrO+Cr_2O_3$	36	52	18	30	$SrO+Cr_2O_3$
17	65	10	25	$SrO+Cr_2O_3$	37	73	22	5	SrO
18	60	10	30	$SrO+Cr_2O_3$	38	60	22	10	$SrO+Cr_2O_3$
19	83	12	5	SrO	39	63	22	15	$SrO+Cr_2O_3$
20	78	12	10	SrO					

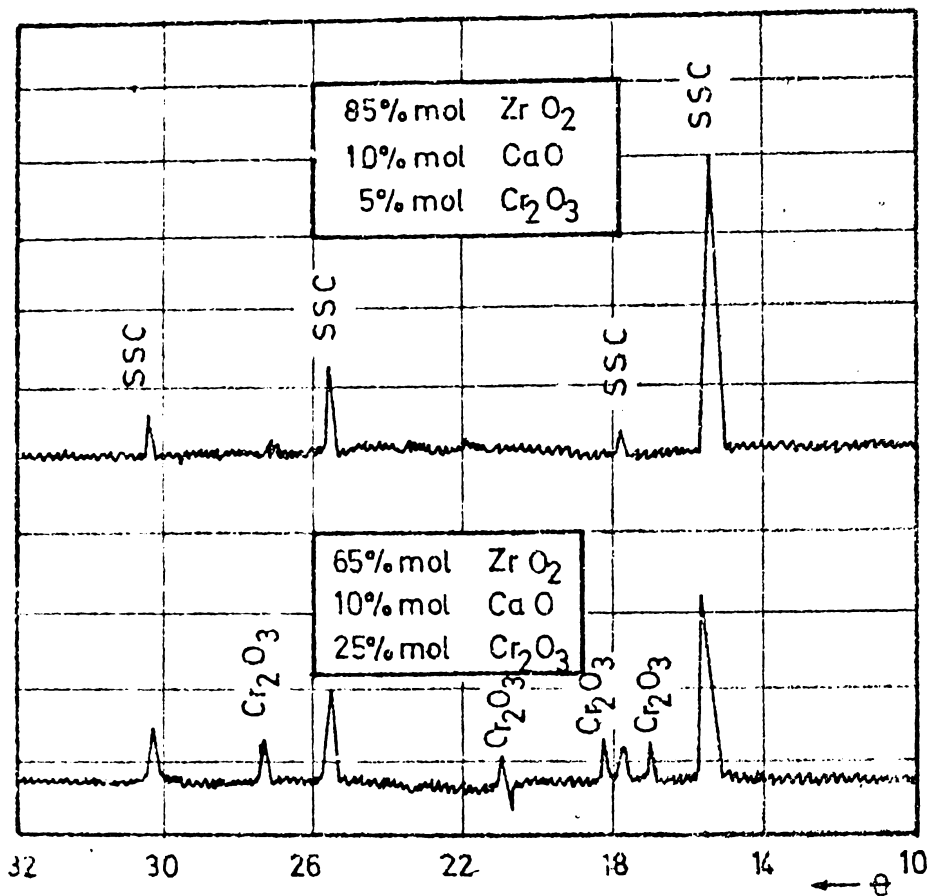


Fig. 2.34 Spectre de difracție pentru diferite compoziții din sistemul ternar $ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$

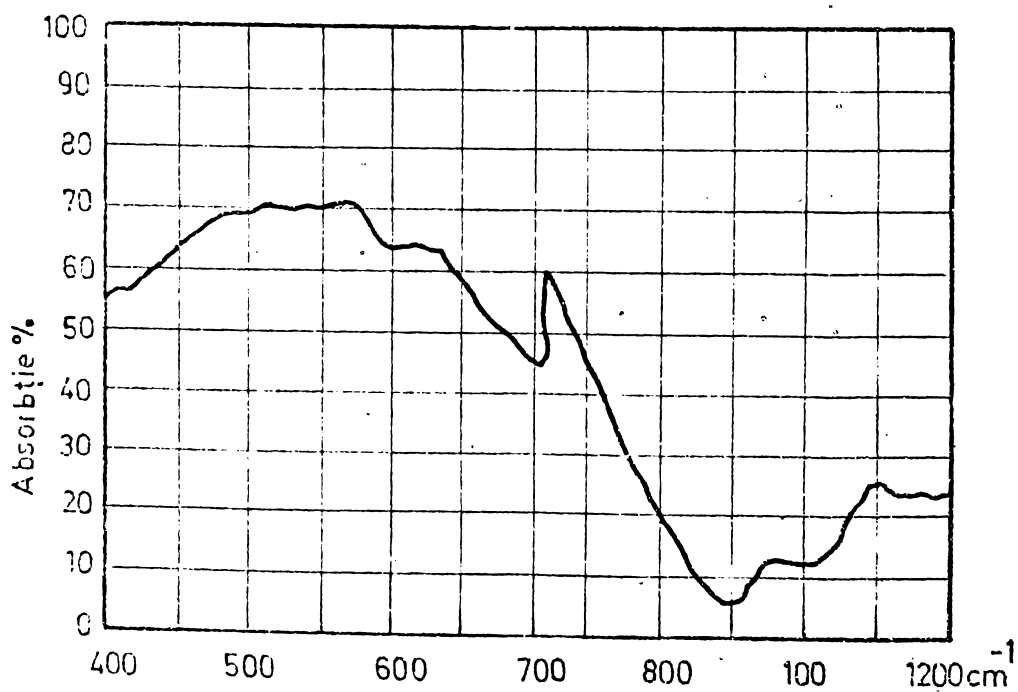


Fig. 2.35 Spectrul IR - al soluției solide pentru compoziția 75% mol. $ZrO_2 + 10\%$ mol. $CaO + 15\%$ Cr_2O_3

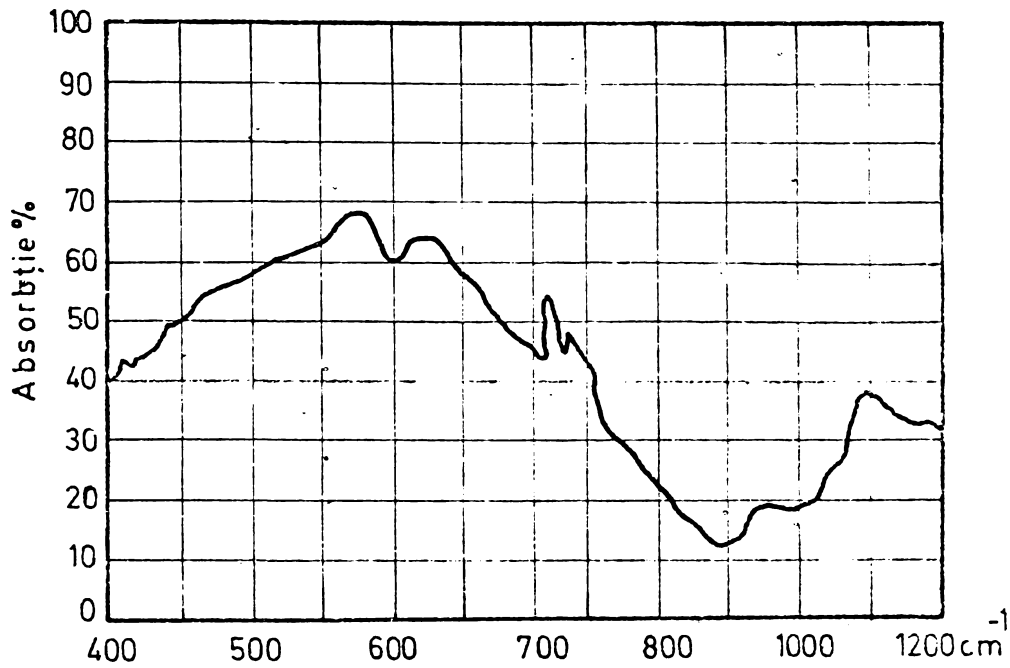


Fig. 2.36 Spectrul IR-al soluției solide pentru compoziția 60% mol. ZrO_2 + 10% mol. CaO + 30% Cr_3O_2

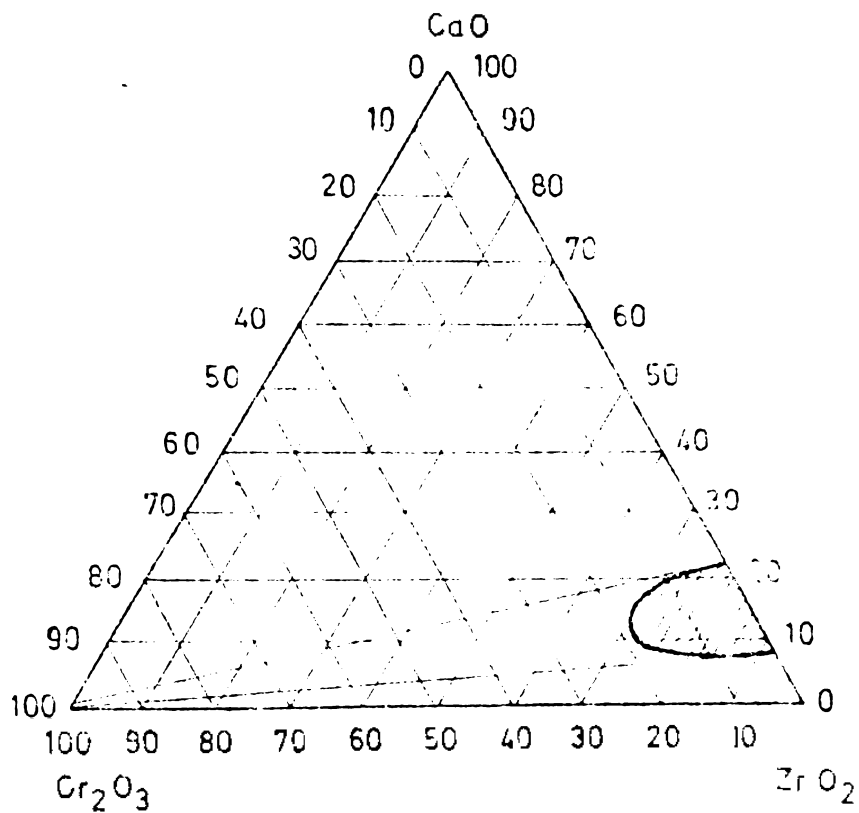


Fig. 2.37 Domeniul de omogenitate al soluției solide cubice în sistemul ternar ZrO_2 - CaO - Cr_2O_3

2.4.4. Sistemul $ZrO_2-CaO-FeO$

În tabelul 2.12 și figura 2.33 se prezintă compozițiile la temperatură studiate și compozițiile fazale rezultate în urma topirii mozelor în arc de plasmă și solidificării brusce în aer a topiturilor.

Tabelul 2.12

nr pro bei	procente mola- re oxizi			fazele obținute	nr pro bei	procente mola- re oxizi			fazele obținute
	ZrO_2	CaO	FeO			ZrO_2	CaO	FeO	
1	90	5	5	$ZrO_2+ZrO_2(L)$	21	73	12	15	CaO
2	85	5	10	$ZrO_2+2ZrO_2(L)$	22	69	12	20	CaO
3	80	5	15	$ZrO_2+ZrO_2(L)$	23	63	12	25	ZrO_2+FeO
4	75	5	20	$ZrO_2+2ZrO_2(L)$	24	58	12	30	ZrO_2+FeO
5	70	5	25	$ZrO_2+ZrO_2(L)+FeO$	25	50	15	5	CaO
6	65	5	30	$ZrO_2+2ZrO_2(L)+FeO$	26	75	15	10	CaO
7	87	8	5	$ZrO_2+2ZrO_2(L)$	27	70	15	15	CaO
8	82	8	10	$ZrO_2+2ZrO_2(L)$	28	65	15	20	ZrO_2+FeO
9	77	8	15	$ZrO_2+2ZrO_2(L)$	29	60	15	25	ZrO_2+FeO
10	72	8	20	$ZrO_2+ZrO_2(L)$	30	55	15	30	ZrO_2+FeO
11	67	8	25	$ZrO_2+2ZrO_2(L)+FeO$	31	77	18	5	CaO
12	62	8	30	$ZrO_2+ZrO_2(L)+FeO$	32	70	18	10	CaO
13	85	10	5	CaO	33	67	18	15	ZrO_2+FeO
14	80	10	10	CaO	34	62	18	20	ZrO_2+FeO
15	75	10	15	CaO	35	57	18	25	ZrO_2+FeO
16	70	10	20	CaO	36	52	18	30	ZrO_2+FeO
17	65	10	25	ZrO_2+FeO	37	73	22	5	CaO
18	60	10	30	ZrO_2+FeO	38	68	22	10	ZrO_2+FeO
19	83	12	5	CaO	39	63	22	15	ZrO_2+FeO
20	78	12	10	CaO					

La enul de omogenitate al soluției solide cubice din acest sistem se prezintă în fig.2.39.

Parametrii rețelei cristaline al soluției solide cubice ter-
nare pentru compoziția 50 mol ZrO_2 , 10% mol CaO și 10% mol FeO au
valoarea $a = 5,063 \text{ \AA}$.

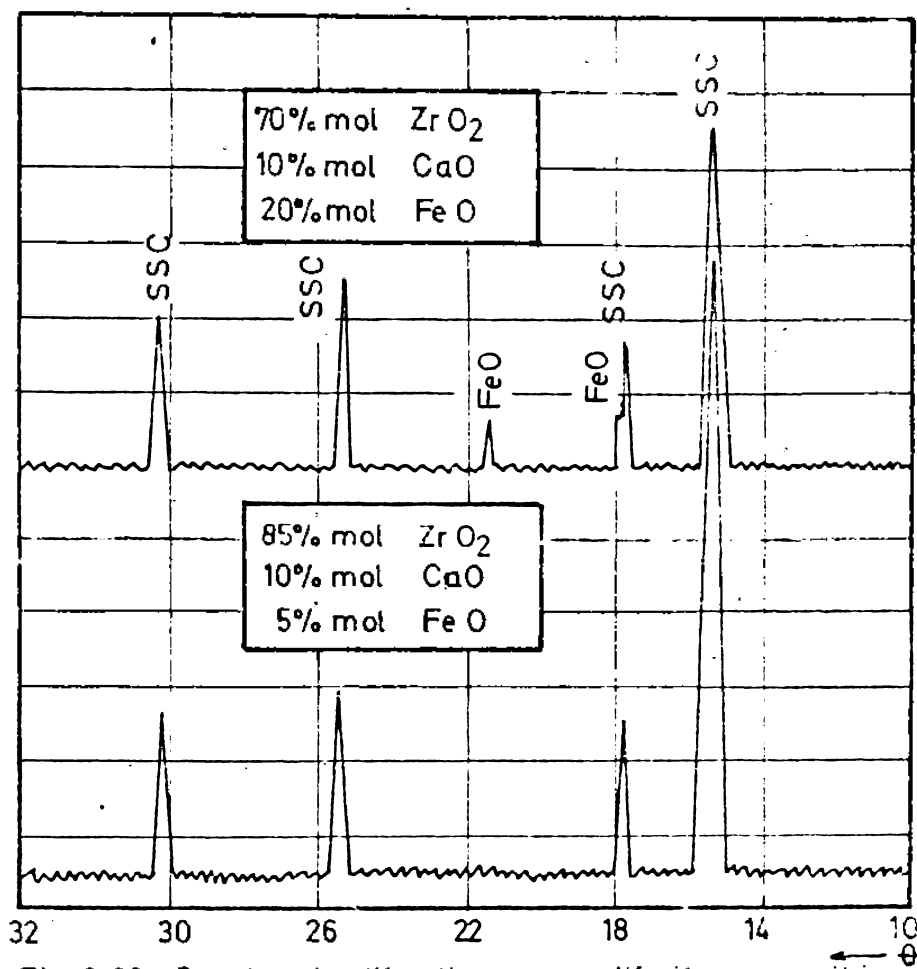


Fig. 2.38 Spectre de difracție pentru diferite compoziții din sistemul ternar $ZrO_2 - CaO - FeO$

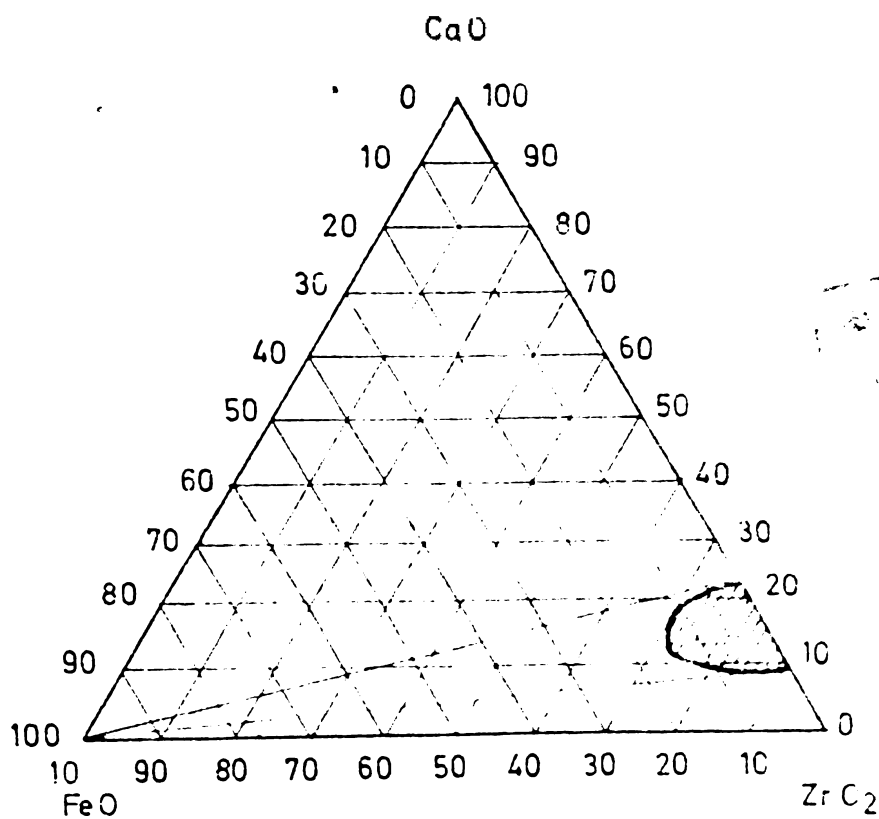


Fig. 2-39 Domeniul de omogenitate al soluției solide cubice în sistemul ternar $ZrO_2 - CaO - FeO$

2.4.5. Sistemul $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{MnO}$

Intenia a cerceta dacă în sistem se formează soluții solide cubice și în vederea precizării domeniului de omogenitate s-au studiat compozițiile ternare din tabelul 2.13. Compozițiile fazale rezultate în urma tratamentului termic se prezintă în tabelul 2.13 și figura 2.40.

Tabelul 2.13

Nr. probei	Procente mola- re oxizi			Fazele obținute	Nr. probei	Procente mola- re oxizi			Fazele obținute
	FeO	CaO	MnO			FeO	CaO	MnO	
1	90	5	5	$\text{FeO}+\text{FeO}_2(\text{m})$	21	73	12	15	SSC
2	85	5	10	SSC	22	68	12	20	SSC+MnO
3	80	5	15	SSC	23	63	12	25	SSC+MnO
4	75	5	20	SSC	24	58	12	30	SSC+MnO
5	70	5	25	SSC+MnO	25	50	15	5	SSC
6	65	5	30	SSC+MnO	26	75	15	10	SSC
7	67	8	5	$\text{FeO}+\text{FeO}_2(\text{m})$	27	70	15	15	SSC
8	62	8	10	SSC	28	65	15	20	SSC+MnO
9	77	8	15	SSC	29	60	15	25	SSC+MnO
10	72	8	20	SSC	30	55	15	30	SSC+MnO
11	67	8	25	SSC+MnO	31	77	18	5	SSC
12	62	8	30	SSC+MnO	32	72	18	10	SSC
13	85	10	5	SSC	33	67	18	15	SSC+MnO
14	80	10	10	SSC	34	62	18	20	SSC+MnO
15	75	10	15	SSC	35	57	18	25	SSC+MnO
16	70	10	20	SSC+MnO	36	52	18	30	SSC+MnO
17	65	10	25	SSC+MnO	37	73	22	5	SSC
18	60	10	30	SSC+MnO	38	68	22	10	SSC+MnO
19	33	12	5	SSC	39	63	22	15	SSC+MnO
20	73	12	10	SSC					-

Domeniul de omogenitate al soluției solide cubice din acest sistem este desenat în fig.2.41.

Valoarea parametrului rețelei cristaline a soluției solide cubice ternare pentru compoziția: 80% mol FeO , 10% mol CaO , 10% mol MnO , este $a = 5,068 \text{ \AA}$.

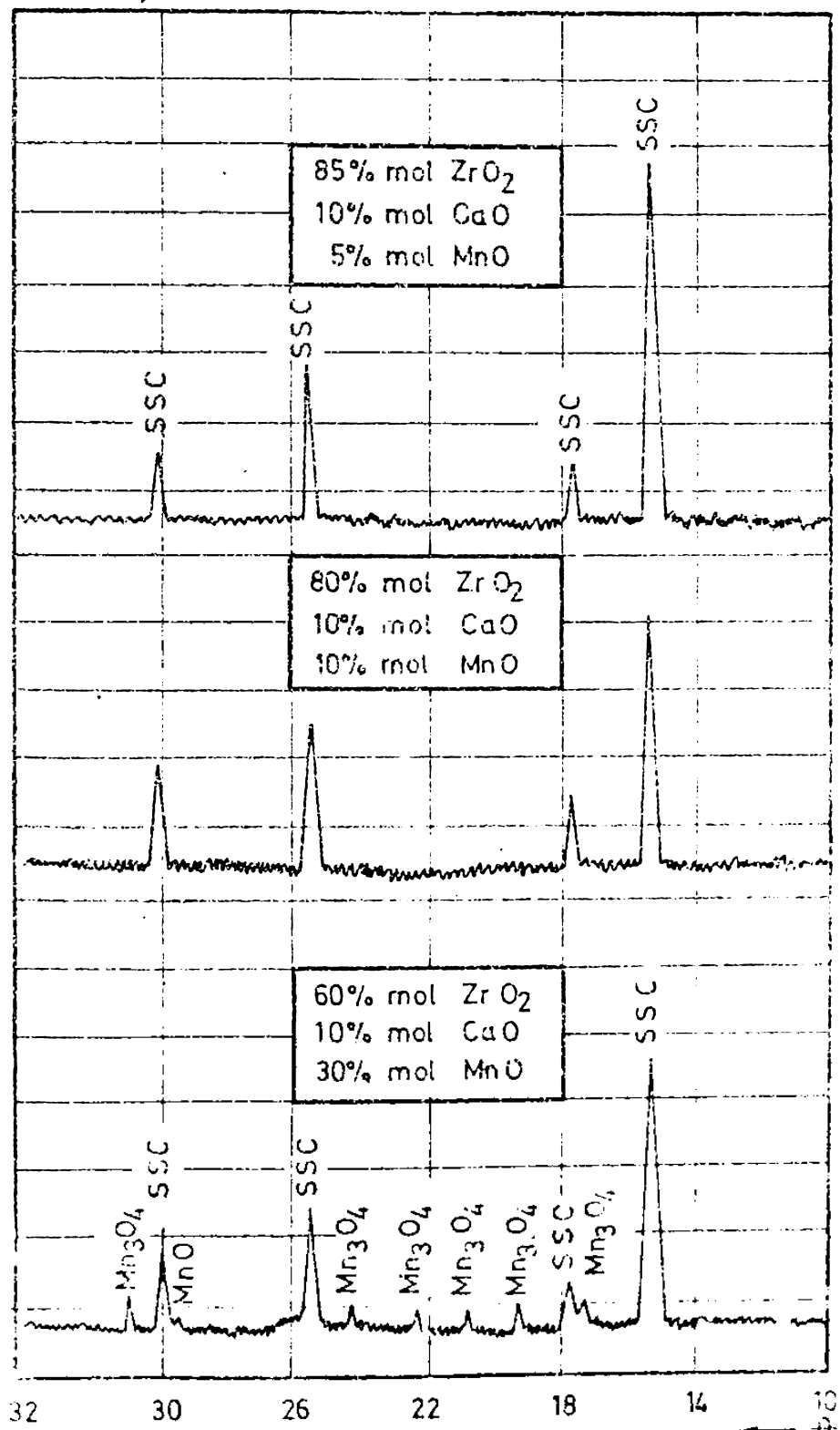


Fig. 2.40 Spectre de difracție pentru diferite compoziții din sistemul ternar $ZrO_2 - CaO - MnO$

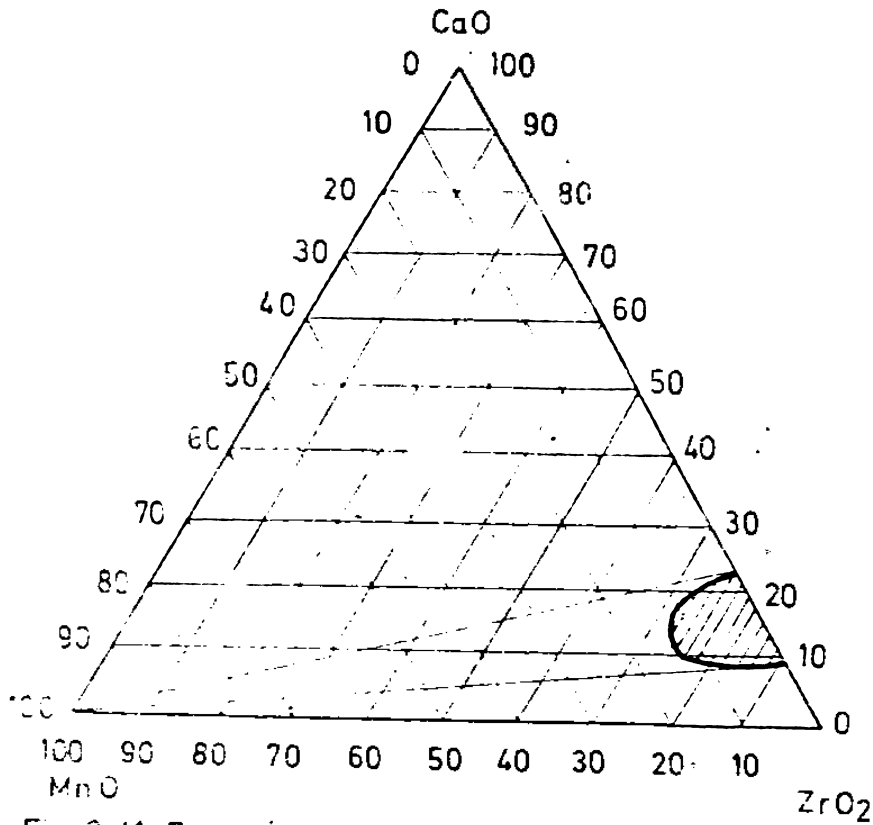


Fig. 2.41 Domeniul de omogenitate al soluției solide cubice în sistemul ternar ZrO_2 - CaO - MnO

2.4.6. Sistemul ZrO_2 - CaO - CeO_2

Pentru a cerceta dacă în acest sistem se formează soluții solide cubice, s-au luat în studiu compozițiile ternare indicate în tabelul 2.14

Tabelul 2.14

ZrO_2 %mol	85	80	78	75	70
CaO %mol	10	10	12	10	10
CeO_2 %mol	5	10	10	15	10

Analiza roentgenostructurală a maselor topite în plasmă și solidificate brusc, arată că în sistem se formează o singură fază, soluția solidă cubică (fig.2.42).

Domeniul de omogenitate al soluției solide cubice nu s-a stabilit, deoarece în sistem de la concentrații mai mari de 5% mol CeO_2 , se formează numai soluția solidă cubică. La concentrații mari se formează soluția solidă cubică de CeO_2 , prin dizolvarea ZrO_2 .

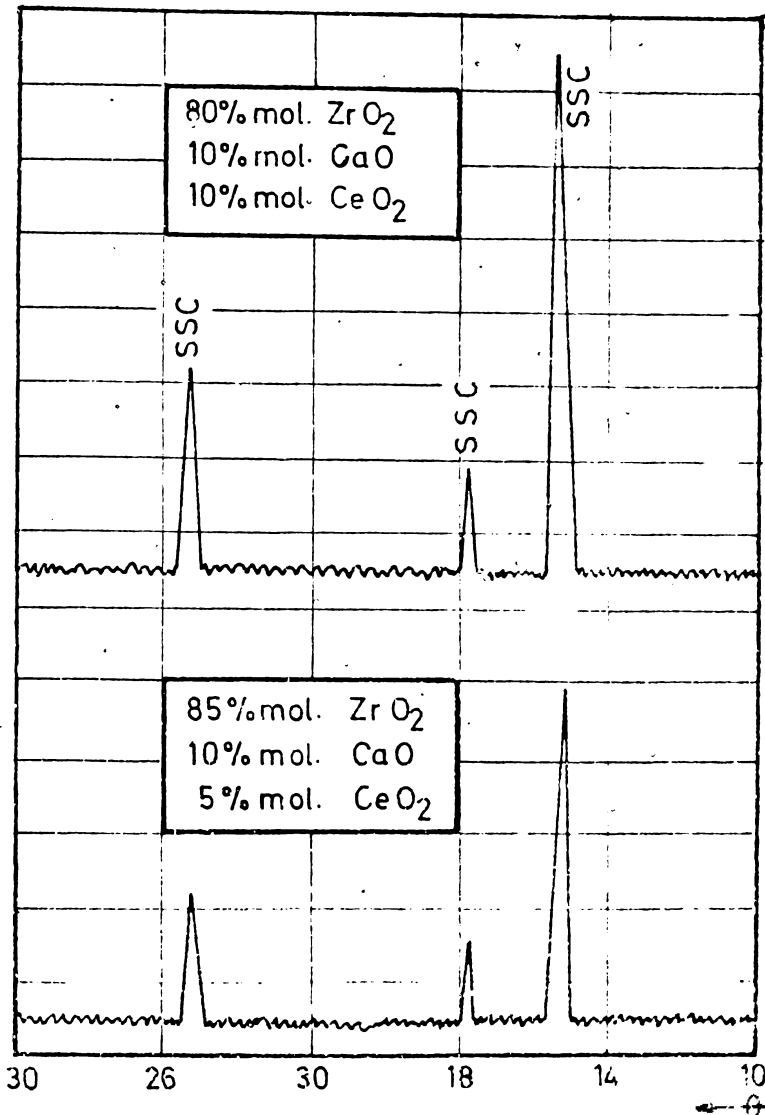


Fig. 2.42 Spectre de difracție pentru diferite
compoziții din sistemul ternar
 ZrO_2 - CaO - CeO_2

1.4

2.5. Formarea și stabilitatea soluțiilor solide cubice în sisteme binare și ternare.

La formarea soluțiilor solide cubice în sistemele binare și ternare prezentate în 2.3. și 2.4., apar domenii asemănătoare intervalelor de transformare ale ZrO_2 pur. În cadrul acestor domenii sunt prezentate trei faze: ZrO_2 monoclinic, soluție solidă cubică și $CaZrO_3$, respectiv ZrO_2 monoclinic, soluție solidă cubică și unul din oxizii CoO , NiO , FeO , Mn_3O_4 , Cr_2O_3 . Domeniile trifazice sunt condiționate de temperatura de formare a fazei cubice, care diferă de la un oxid la altul. Ipoteza că formarea soluțiilor solide cubice este determinată de aceleași cauze care conduc la apariția intervalelor de transformare este parțial valabilă, formarea

soluției solide cubice nu este exclusiv o transformare de fază, deoarece simultan are loc și o reacție chimică (difuzie și interacțiune la limita fazelor) și nu se știe cum se influențează cele două procese.

Dacă se consideră transformarea de fază ca proces predominant, atunci ar trebui să fie valabile aceleași reguli ca la transformarea ZrO_2 pur. Adică cristalele cu multe defecte se transformă la temperaturi mai joase decât cele cu mai puține defecte.

Dacă se consideră reacția chimică, ca proces principal /136/ atunci este valabilă regula stabilită de H. Fricke, în conformitate cu care, cristalele cu rețeaua puternic deformată reacționează cu substanță străină la temperaturi mai joase decât cristalele cu rețeaua slab deformată sau nedeformată.

Temperatura de transformare se poate micșora puțin față de temperatura teoretică de transformare, dar reacția chimică nu este legată de un interval așa de îngust de temperatură.

Prin folosirea unor substanțe inițiale puternic deformate ar fi posibil să ia naștere, la temperaturi mai joase, o soluție solidă monoclinică sau tetragonală, care are proprietăți fizice diferite și comportare la transformare în soluție solidă cubică diferită față de soluția solidă care se formează când reacția chimică și transformarea de fază decurg simultan-

Rezultă că formarea soluției solide cubice este un proces complicat și nu se poate preciza așa de ușor influența diferiților factori asupra temperaturii de formare. Ceea ce se cunoaște este că defectele de rețea ale substanțelor inițiale au influență foarte mare asupra temperaturii de formare a soluției solide cubice. Temperatura de formare a soluției solide cubice va fi cu atât mai mică, cu cât substanțele inițiale au o rețea cu mai multe defecte.

În cele ce urmează se prezintă mecanismul formării soluției solide cubice în sistemele ternare. Pentru aceasta, compozițiile ternare s-au supus unor tratamente termice la temperaturi de $1000^{\circ}C$, $1200^{\circ}C$, $1500^{\circ}C$, $1700^{\circ}C$ timp de 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 10 h.

Pentru a aprecia în ce proporție coexistă în probele tratate termic soluție solidă cubică și ZrO_2 monoclinic, s-au preparat amestecuri etalon din soluție cubică cu 10, 20, 30, 40, 50, 70% ZrO_2 monoclinic și s-a făcut analiza x-ra structurală. Cantitatea de soluție solidă cubică s-a stabilit prin compararea intensităților liniei (111) a ZrO_2 monoclinic și a liniei (111) a soluției solide

cubice. Rezultatele experimentale pentru compoziția cu 78% mol ZrO_2 + 12% mol CaO + 10% mol NiO se prezintă în tabelul 2.15 și figura 2.43.

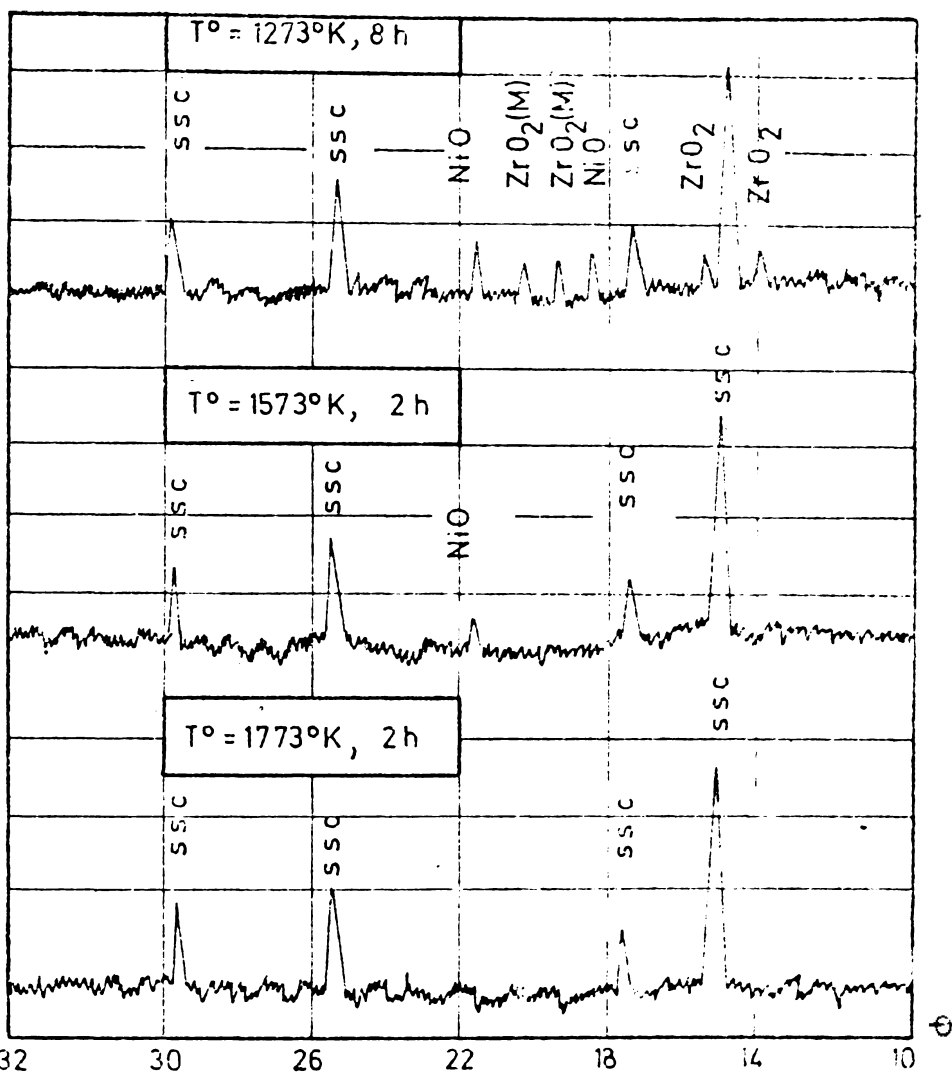


Fig. 2.43 Formarea ssc ternare pentru compoziția 80% mol ZrO_2 + 10% mol CaO + 10% mol NiO .

Analizând cinetica formării soluției solide cubice ternare (fig.2.43) se constată că soluție solidă cubică se formează de la $1273^\circ K$. Mai întâi se formează soluție solidă cubică în sistemul ZrO_2-CaO , oxidul de nichel rămânând nedizolvat. Odată cu creșterea temperaturii are loc solubilizarea oxidului de nichel, astfel că la temperatura de $1773^\circ K$ în sistem este numai soluție solidă cubică ternară.

Se remarcă faptul că formarea soluției solide cubice binare (în sistemul ZrO_2-NiO) s-a putut pune în evidență numai prin topire la temperatura jetului de plasmă și răcire bruscă [168], în prezen-

ța oxidului de calciu solubilizarea oxidului de nichel are loc la temperaturi cu mult mai joase, ceea ce face ca la 1773°K în sistem să existe numai soluție solidă cubică ternară.

Acest fenomen poate fi explicat prin faptul că pe suprafața de reacție a granulei de ZrO_2 la temperaturi relativ mici 1273-1573°K, numărul centrilor activi este mic și aceștia intră în reacție în primul rând cu oxidul cel mai activ (CaO). Oxidul de nichel se află în poziție defavorizată și solubilizarea lui se produce lent. Cu creșterea temperaturii are loc mărirea numărului centrilor activi, concurența alăbește și crește coeficientul de difuzie.

Tabelul 2.15

Temperatura °K	Timpul h	Compoziția fazală	Soluția solidă cubică %
1273	1	$ZrO_2(K)+SSC+NiO$	10
	2	$ZrO_2(K)+SSC+NiO$	10
	4	$ZrO_2(K)+SSC+NiO$	20
	8	$ZrO_2(L)+SSC+NiO$	40
1473	1	$ZrO_2(K)+SSC+NiO$	30
	4	$ZrO_2(K)+SSC+NiO$	60
1573	2	SSC + NiO	60
	4	SSC + NiO	80
1773	1	SSC + NiO	80
	2	SSC	100
1973	1	SSC	100

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat constituie o confirmare a rolului și influenței dimensiunilor cationului adițional asupra deformației celulei ZrO_2 . Substituația Zr^{4+} de către cationi cu raze ionice cuprinse între 0,67Å și 0,92 Å duce la formarea soluției solide cubice.

Variația parametrului rețelei soluției solide cubice în funcție de raza ionică a cationului adițional se prezintă în tabelul 2.16.

Parametrul rețelei cristaline al soluției solide cubice fiind și ternare variază proporțional cu creșterea concentrației oxidului adițional pînă la domeniul de omogenitate al acestuia.

În tabelul 2.16 se dau razele ionice ale cationilor adiționali, valorile electronegativității acestora și parametrul soluției cubice limită în aceste sisteme.

Tabelul 2.16

Elementul	Zr	Ca	Ce	Ln	Fe	Co	Ni	Cr
Razele/7/ cationilor r	0,79	0,99	0,94	0,80	0,74	0,73	0,69	0,63
Parametrul SSC	-	5,154	5,154	5,066	5,04	5,089	5,099	5,074
Electro/170/ negativita- tea	1,22	1,00	1,40	1,60	1,64	1,70	1,75	1,56

În tabelul 2.16 se dau razele ionice ale cationilor adiționali, valorile electronegativității acestora și parametrul soluției solide cubice limită în aceste sisteme.

Structura soluțiilor solide cubice ce apar în aceste sisteme este caracterizată prin faptul că rețeaua parțială cationică este complet ocupată, în timp ce rețeaua anionică din cauze conținutului global de oxigen mai redus, prezintă un număr variabil de lacune.

Stabilitatea soluțiilor solide cubice ternare s-a studiat prin tratamente termice la temperaturi de 1173^oK, 1273^oK și 1423^oK cu o durată de 10, 25, 50 ore. Identificarea compoziției fazale s-a realizat prin analiză rontgenostructurală.

Toate soluțiile solide cubice ternare, cu excepția celor din sistemul ZrO₂-CaO-CeO₂, se descompun parțial în intervalul de temperatură 1173 - 1423^oK, viteza maximă de descompunere se atinge la 1423^oK. În tabelul 2.17 se prezintă rezultatele obținute în urma tratamentelor termice efectuate asupra soluției solide cubice

Tabelul 2.17

Temperatura ^o K	Durata încălzirii	Compoziția fazală obținută
1173	10	ZrC
	25	ZrC
	50	ZrC+ZrO ₂ (l)
1273	10	ZrC+ZrO ₂ (l)
	25	ZrC+ZrO ₂ (l)
	50	ZrC+ZrO ₂ (l)+nH ₂ O
1423	10	ZrC+ZrO ₂ (l)+nH ₂ O
	25	ZrC+ZrO ₂ (l)+nH ₂ O
	50	ZrC+ZrO ₂ (l)+nH ₂ O

cu compoziția: 80% mol ZrO_2 + 10% mol CaO + 10% mol NiO.

Soluțiile solide cubice ternare se descompun în ZrO_2 (M) oxid adițional și cantități diferite de fază cubică. Se pare că la descompunerea parțială a soluției solide cubice ternare are loc o dezamestecare parțială cu separarea oxidului adițional.

Se menționează faptul că în urma tratamentelor termice nu s-a pus în evidență $CaZrO_3$, faza intermediară la formarea soluției solide cubice în sistemul ZrO_2 -CaO /136/, ceea ce dovedește că destabilizarea maselor în aceste condiții este parțială.

Stabilitatea soluțiilor solide cubice ternare depinde ea și la cele binare în foarte mare măsură de caracterul legăturii oxidului adițional. Cele mai instabile soluții solide cubice ternare sînt acelea la care electronegativitatea cationului are valoarea cea mai mare, adică cele din sistemul ZrO_2 -CaO-NiO și cele mai stabile sînt soluțiile solide cubice ternare din sistemele ZrO_2 -CaO-CeO₂ și ZrO_2 -CaO-Cr₂O₃.

2.6. Concluzii

Formarea soluțiilor solide cubice în sisteme binare este mult discutată și controversată în literatura de specialitate.

În toate sistemele binare și ternare studiate se formează soluție solidă cubică, în condițiile de temperatură oferite de plasma de argon (5000°K).

S-a pus în evidență pentru prima dată formarea soluției solide cubice în sistemul binar ZrO_2 -NiO, la temperatura jetului de plasmă.

S-a stabilit domeniul de omogenitate al soluției solide cubice în sistemele binare ZrO_2 -CoO (17-28% mol CoO) și ZrO_2 -MnO (10-25% mol MnO), iar la sistemele binare ZrO_2 -NiO, ZrO_2 -FeO, ZrO_2 -Cr₂O₃, din cauza instabilității soluțiilor solide cubice, nu s-a putut preciza domeniul de omogenitate.

Avînd în vedere obținerea unor mase oxidice cu proprietăți electrice, s-a ales ca bază sistemul binar ZrO_2 -CaO, deoarece soluțiile solide cubice din acest sistem prezintă cea mai bună stabilitate termică și au la temperaturi ridicate o conductivitate electrică bună.

S-a stabilit domeniul de omogenitate al soluției solide cubice ternare, rezultînd limita de saturare a soluției solide cubice de ZrO_2 -CaO (cu 9-22% mol CaO) cu cel de al treilea oxid, cuprinsă între 10-20% mol.

În urma tratamentelor termice soluțiile solide cubice ternare se destabilizează parțial, cu excepția celor din sistemul $ZrO_2-CaO-CeO_2$.

Stabilitatea soluțiilor solide cubice ternare depinde ca și la binare în mare măsură de caracterul legăturii oxidului adițional. Cele mai instabile soluții solide cubice ternare sînt cele din sistemul $ZrO_2-CaO-MnO$, iar cele mai stabile sînt cele din sistemele $ZrO_2-CaO-CeO_2$ și $ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$.

Pe măsura creșterii conținutului în oxid adițional are loc creșterea parametrului rețelei soluției solide cubice binare și ternare, pînă la apariția în sistem a unei singure faze și anume soluție solidă cubică.-

CAPITOLUL 3

PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE SOLUȚIILOR SOLIDE PE BAZA DE ZrO_2

3.1. Conductivitatea electrică a maselor oxidice

Studiul oxizilor refractari în vederea utilizării lor ca rezistențe electrice constituie preocuparea mai multor cercetători. Nernst /3/ în anul 1900 a utilizat oxizi refractari (ZrO_2 stabilizat cu Y_2O_3) ca rezistența electrică pentru sursele luminoase (filamentele Nernst). Cercetări importante în acest domeniu au elaborat, mai târziu, Anthony /172/, Keller și Andreieva /173/, Rutman și Toropova /174/. Pentru ca un oxid să poată fi utilizat ca rezistență electrică trebuie să aibă temperatura de topire ridicată și conductivitatea electrică bună la temperatură înaltă. Oxizii cu temperatura de topire mai mare de $2000^{\circ}K$ se prezintă în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1.

Oxizii	Temperatura de topire $^{\circ}K$	Oxizii	Temperatura de topire $^{\circ}K$
SrO	2700	UO ₂	3050
BeO	2820	HfO ₂	3080
CaO	2900	MgO	3090
ZrO ₂	2940	ThO ₂	3500
CeO ₂	3000		

În stare pură, toți acești oxizi, prezintă unele inconveniente care limitează utilizarea lor în practică. Astfel, BeO, CaO și SrO reacționează cu vaporii de apă. ZrO₂ și HfO₂ prezintă o transformare polimorfă cu variație mare de volum, iar CeO₂ și UO₂ sînt instabili. MgO este foarte volatil, iar ThO₂ este ușor radioactiv. Utilizarea în practică a ThO₂ impune luarea unor măsuri de protecție, care sînt foarte costisitoare.

Bioxidul de zirconiu stabilizat în forma sa de temperatură înaltă, este un material bun conducător la temperatură înaltă și are o mare inerție chimică (fig.3.1.). Conductivitatea bioxidului de zirconiu stabilizat este de natură ionică /175/, /176/, /177/, /178/, sau de natură electronică - ionică /179/ .

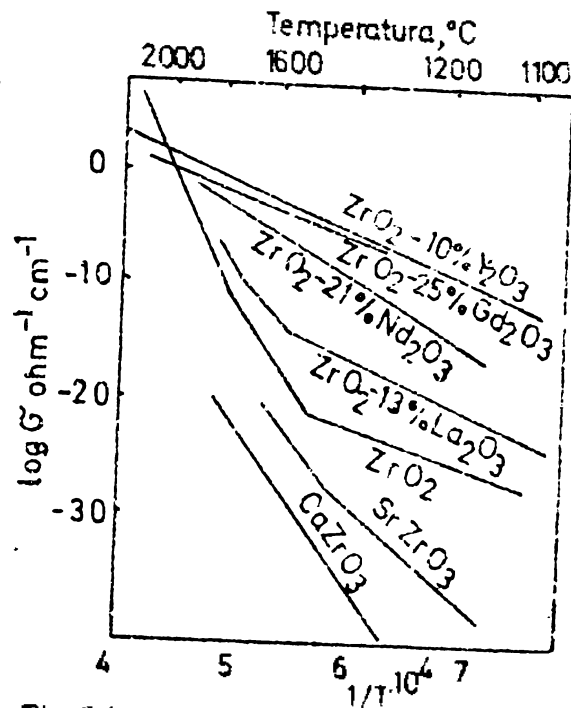


Fig. 3.1 Variația cu temperatură a conductivității unor mase oxidice zirconice stabilizate

În general, conductivitatea electrică în oxizi este de două feluri și anume: conductivitatea ionică și electronică. Conductivitatea ionică are loc prin deplasarea ionilor, iar conductivitatea electronică prin apariția și deplasarea unor electroni în banda de conducție. Ambele mecanisme sînt legate de existența unor defecte în rețeaua cristalină. Concentrația defectelor de structură produsă de agitația termică este dată de relația :

$$n = n_0 e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad (3.1)$$

în care:

n_0 este o constantă; E_a - energia necesară pentru crearea unui tip de defecte; K - constanta lui Boltzmann; T - temperatura absolută.

Conductivitatea are expresia:

$$\sigma = n \mu e = \sigma_0 \exp. -\frac{E_a}{KT} \quad (3.2)$$

unde:

μ este mobilitatea și e sarcina electronului.

Conductivitatea electrică în oxizi se poate scrie sub formă:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e$$

in care σ_i este conductivitatea ionică și σ_e conductivitatea electronică.

Conductivitatea electrică în masele oxidice obținute prin presare și sinterizare depinde de conductivitatea electrică a granulelor și porilor.

$$\sigma = (\sigma_i + \sigma_e) \text{ granule} + (\sigma_i + \sigma_e) \text{ pori} \quad (3.3)$$

Conductivitățile ionice și electronice sînt diferite în medii diferite. Curentul electric va trece preferențial prin purtătorii de sarcină, care se găsesc în concentrația cea mai mare, sau prin ionii cei mai mobili. Conductivitatea este legată de existența unor defecte în rețeaua cristalină a oxidului, create prin agitația termică sau prin prezența unor impurități. Rolul impurităților incluse în rețea este deosebit de important, deoarece inserția lor în rețeaua cristalină modifică concentrația defectelor.

3.2. Conductivitatea electrică a soluțiilor solide cubice din sisteme ternare ale ZrO_2

Soluțiile solide cubice din sistemul $ZrO_2 - Y_2O_3$ cu un conținut de 10 % Y_2O_3 au o conductivitate electrică de două ori mai mare /180,181/ decât soluțiile solide cubice din sistemul $ZrO_2 - CaO$ cu un conținut de 12 % CaO .

Variația liniară a funcției $\log \sigma = f(1/T)$ într-un domeniu larg de temperatură (fig.3.1) indică existența unui singur mod de conducție în cazul soluțiilor solide din sistemul $ZrO_2 - Y_2O_3$ /176/.

Avînd în vedere că stabilitatea și compoziția maselor din sistemul $ZrO_2 - CaO$ este asemănătoare cu cea a maselor din sistemul $ZrO_2 - Y_2O_3$, precum și faptul că Y_2O_3 ridică greutatea de ordin economic prin prețul de cost ridicat și prin greutatea de procurare, în cercetările din cadrul tezei de doctorat s-a ales ca bază sistemul $ZrO_2 - CaO$.

Luînd ca bază sistemul $ZrO_2 - CaO$ s-au studiat sisteme ternare cu adăosuri de alți oxizi, cu influență similară oxidului de ytriu, dar cu mult mai ieftini și cu o răspîndire mai mare în natură. La alegerea acestor oxizi s-a avut în vedere ca ei înșiși să fie semiconductori. S-a studiat variația conductivității electrice cu temperatura pentru următoarele sisteme ternare: $ZrO_2 - CaO - CoO$; $ZrO_2 - CaO - MnO$; $ZrO_2 - CaO - FeO$; $ZrO_2 - CaO - Cr_2O_3$; $ZrO_2 - CaO - NiO$; $ZrO_2 - CaO - CeO_2$.

3.2.1. Determinări experimentale

Masele topite și solidificate au fost supuse măcinării pînă la

o finete sub 40 microni. Din acest material s-au luat probe pentru determinările efectuate asupra conductivității electrice. In acest scop s-au confecționat pastile cu un diametru de oca. 10 mm și o grosime de oca. 5 mm. Fastilarea s-a realizat prin presare uscată la o forță de oca. 1200 KN/cm². După presare pastilele au fost sinterizate la o temperatură de 2023^oK într-un cuptor încălzit cu plasmă de argon (fig.3.2.).

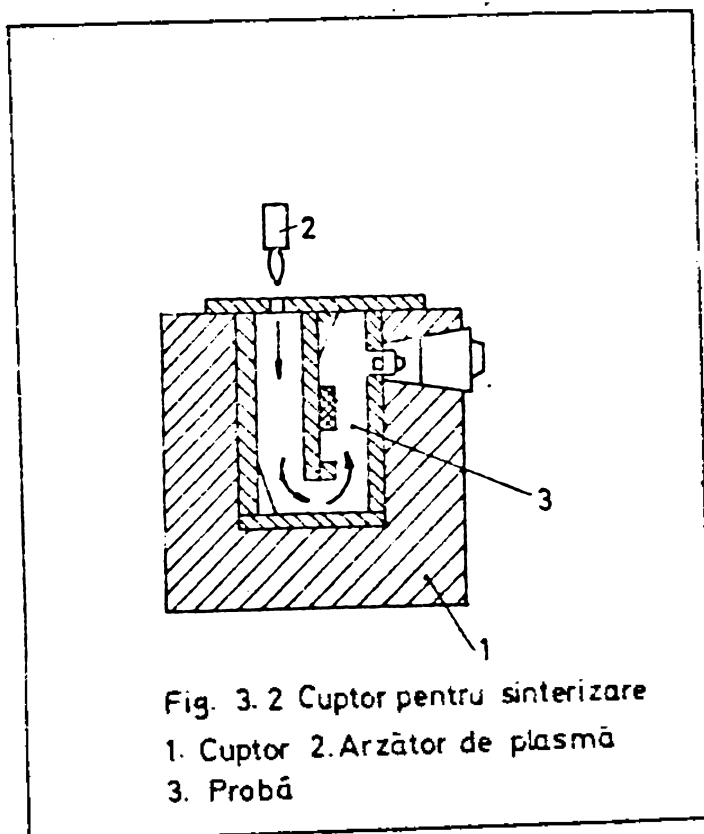


Fig. 3.2 Cuptor pentru sinterizare
1. Cuptor 2. Arzător de plasmă
3. Probă

Pe aceste pastile s-a determinat rezistența electrică în curent continuu, folosind montajul din fig.3.3.

Rezistența R_x a probei se calculează cu relația:

$$R_x = \frac{U_1 - U}{U} \cdot R_0 \quad (3.4)$$

in care semnificația termenilor rezultă din figura 3.3.

Tensiunea U_1 a fost măsurată cu ajutorul unui voltmetru magnetoelectric de clasă 0,2, iar valoarea rezistenței etalon R_0 a fost aleasă astfel ca tensiunea maximă ce apare pe ea să nu depășească 1 V (ceea ce este în concordanță cu domeniul de măsură al milivoltmetrului electronic utilizat, care permite citiri cu eroarea maximă de + 1 mV). Pentru a proteja redresorul stabilizat folo-

sit ca sursă de curent cu tensiuni surprinse între 0-200 V, s-a u-

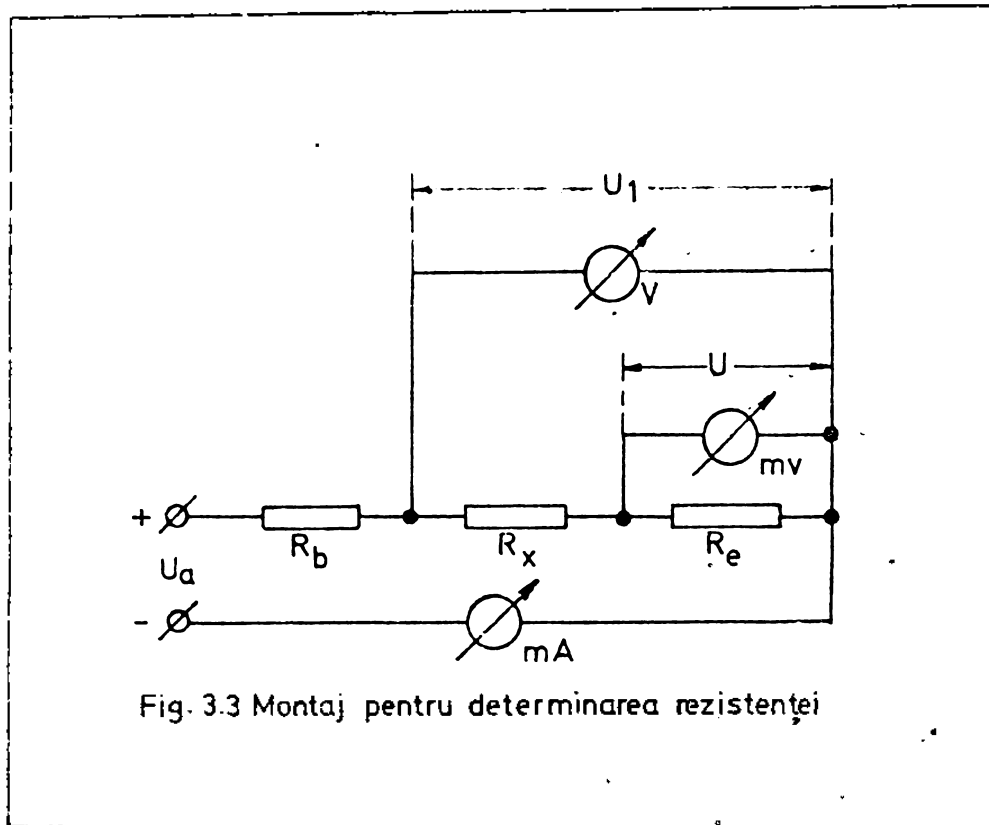


Fig. 3.3 Montaj pentru determinarea rezistenței

tilizat o rezistență balast R_b /182/.

Probele au fost montate între doi electrozi de platină și așezate pe un suport ceramic în interiorul unui cuptor electric, prevăzut cu încălzire reglabilă. Temperatura probei s-a măsurat cu ajutorul unui termocuplu platină 10 % rhodiu - platină. Tensiunea acestuia fiind urmărită cu un milivoltmetru electronic înregistra-

tor.

În figura 3.4. se arată montajul pentru încălzirea probei.

La măsurarea rezistenței electrice a probei s-a ținut seama ca regimul termic din cuptor să fie staționar, lucru ușor de constatat prin intermediul înregistratorului E.Z.R. (fig.3.5).

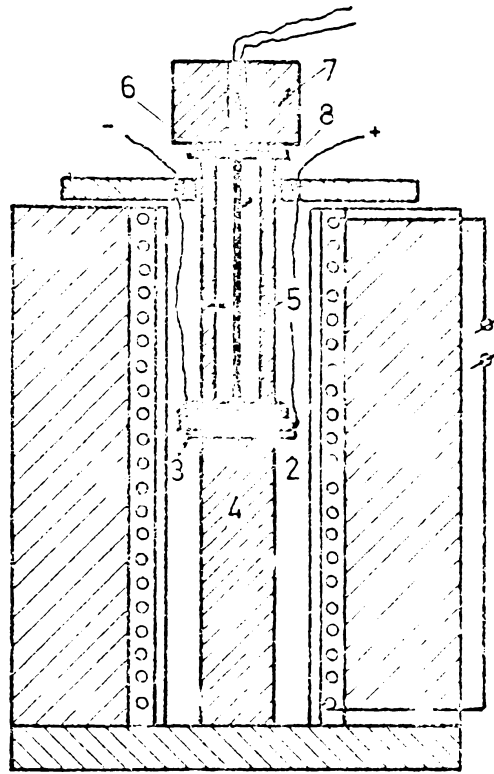


Fig. 34 Instalația pentru încălzirea probelor
1- Cuptor tubular ; 2-Proba ; 3-Placi
platina ; 4-Suport ceramic ; 5-Tub
ceramic ; 6-Placa ceramică ;
7-Greutate ; 8-Termocuplu

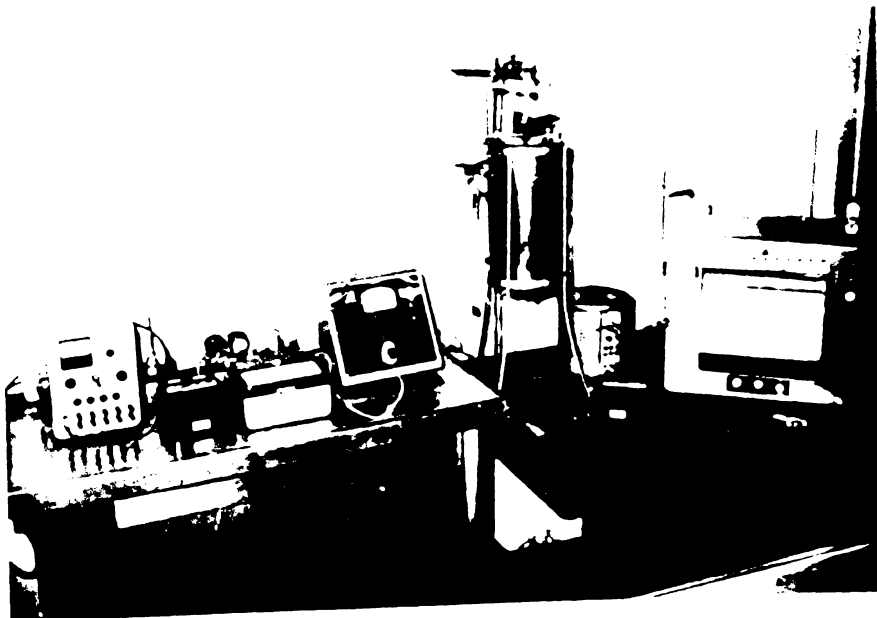


Fig. 35. Instalația - vedere generală.

3.2.2. Sistemul ZrO_2 -CaO-CoO /161/

Din sistemul ternar ZrO_2 -CaO-CoO s-a pregătit prin sinteză la balanța analitică probele redată în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2.

ZrO_2 mol	85	83	76	73	70	85	80	73	70	85	81	76	71	75	70
CaO mol	-	-	-	-	-	6	6	6	6	3	3	3	3	15	20
CoO mol	15	17	24	27	30	9	14	21	24	5	10	15	20	10	10

Alegerea compozițiilor luate în studiu s-a făcut ținând seama de limitele în care există soluția solidă cubică de ZrO_2 stabilizată cu CoO și CaO. Pentru sistemul ZrO_2 -CoO domeniul de omogenitate a soluției solide este cuprins între 17-27 % mol CoO, iar pentru sistemul ZrO_2 -CaO domeniul este cuprins între 6-22 % mol CaO /14/.

Determinările experimentale efectuate în vederea stabilirii variației rezistenței specifice a soluțiilor solide cu temperatura, au arătat că toate probele posedă coeficientul de temperatură α negativ (tabelul 3.3) ceea ce arată o comportare specifică semiconducătorilor.

Tabelul 3.3.

Nr. probei	Compoz. / molar			b (grade)	$\alpha \cdot 10^2 = - \frac{b}{T^2}$ (% grade)	
	ZrO_2	CoO	CaO		350°K	500°K
					1	85
2	83	17	-	$4,78 \cdot 10^3$	- 3,908	- 1,910
3	76	24	-	$4,73 \cdot 10^3$	- 3,860	- 1,890
4	73	27	-	$4,48 \cdot 10^3$	- 3,660	- 1,790
5	70	30	-	$4,43 \cdot 10^3$	- 3,620	- 1,780
6	85	5	3	$2,535 \cdot 10^3$	- 2,070	- 1,012
7	81	10	3	$3,800 \cdot 10^3$	- 3,105	- 1,520
8	76	15	3	$4,760 \cdot 10^3$	- 3,890	- 1,880
9	85	3	6	$3,530 \cdot 10^3$	- 2,885	- 1,410
10	80	14	6	$3,430 \cdot 10^3$	- 2,802	- 1,371
11	70	24	6	$2,720 \cdot 10^3$	- 2,221	- 1,081
12	70	10	20	$3,221 \cdot 10^3$	- 2,635	- 1,290

Figura 3.6 prezintă variația rezistenței specifice în funcție de temperatură la o tensiune de 100 V pe probă, având pe ordonată logaritmul rezistenței specifice iar pe abscisă valoarea reciprocă a temperaturii absolute a probei, pentru masele din sistemul

ZrO₂-CoO. Se constată că există o dependență liniară între log ρ și 1/T la temperaturi pînă la cea. 1025°K, ceea ce dovedește că

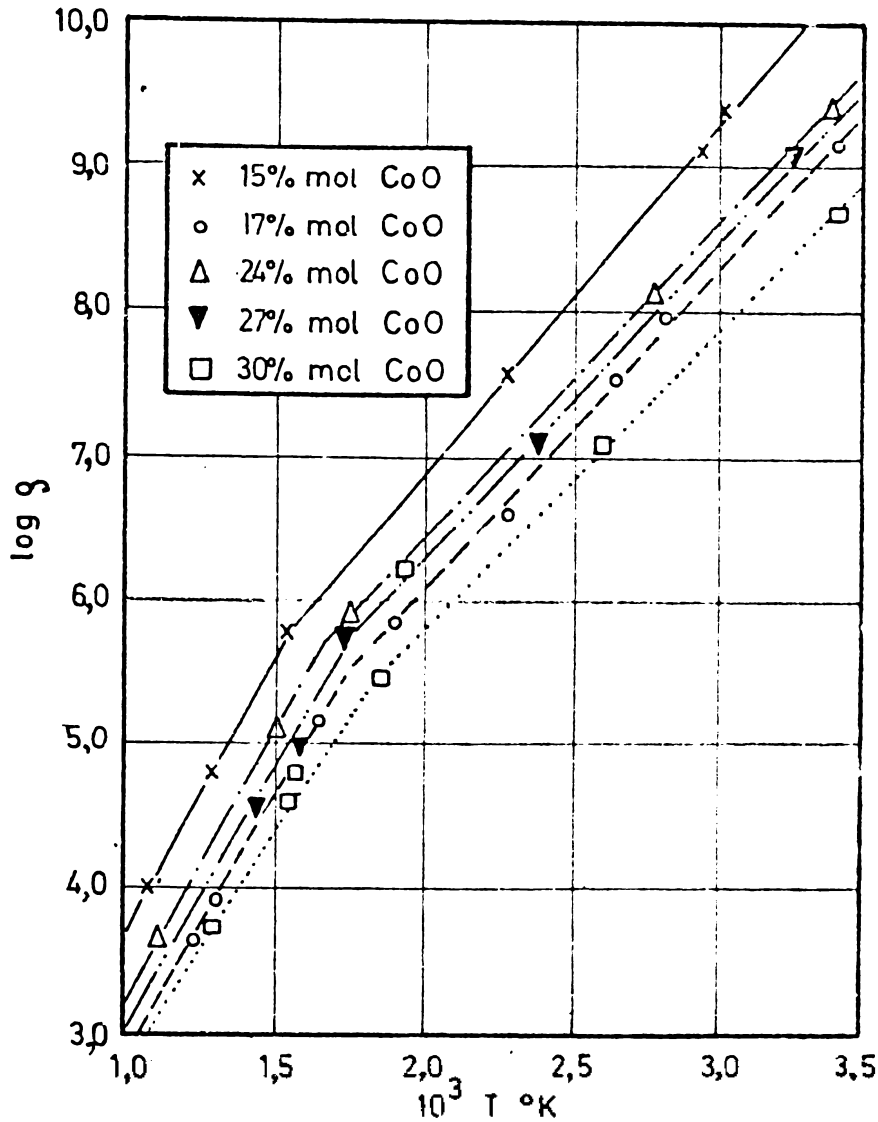


Fig. 3.6 Variația rezistenței specifice cu temperatură pentru diferite compoziții de CoO

în limita acestui interval probele se comportă după relația caracteristică a semiconductorilor :

$$\rho_T = \rho_0 \cdot e^{b/T} \quad (3.5)$$

în care: ρ_T și ρ_0 - valorile rezistivității la temperaturile T, respectiv T₀;

b - coeficientul energetic al materialului.

Din figura 3.6 se observă că pe măsură creșterii concentrației oxidului de cobalt rezistența specifică scade atingând un minim la

17% mol CoO; la un conținut cuprins între 17-24 % mol CoO rezistența crește ca apoi să scadă în continuare obținând valoarea minimă la 30 % mol CoO.

În figura 3.7 se redă dependența conductivității $\frac{1}{\rho}$ în funcție de $\frac{1}{T}$ pentru compozițiile din sistemul $ZrO_2-CaO-CoO$. Aceste date au fost determinate pentru domeniul de temperaturi de la 20-950°C.

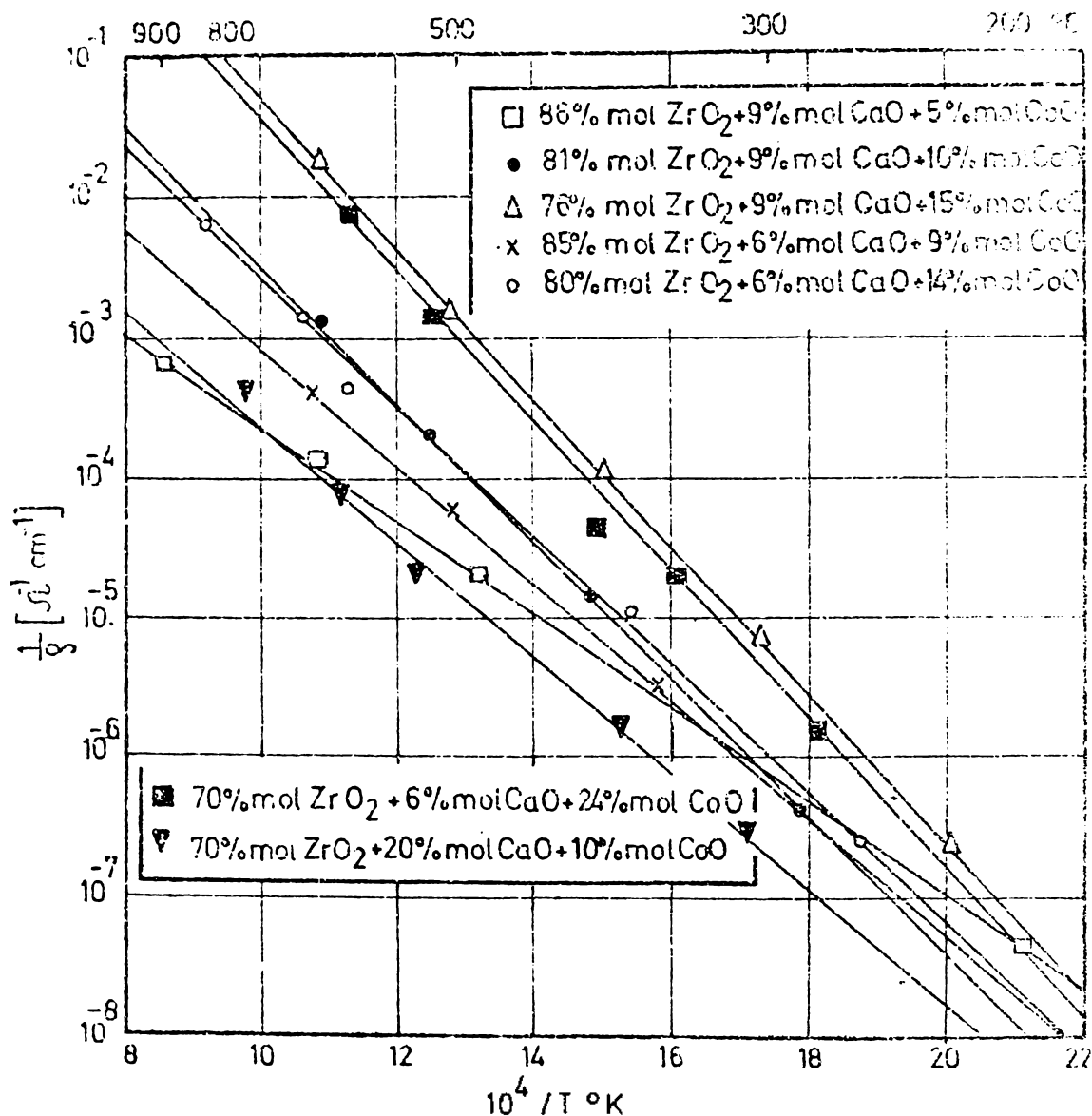


Fig.3.7 Variația conductivității electrice $\frac{1}{\rho}$ în funcție de $\frac{1}{T}$ pentru diferite compoziții din sistemul $ZrO_2-CaO-CoO$

Isotermele conductivității în funcție de compoziție se dau în figura 3.8 a și b.

Analizând variația conductivității în funcție de temperatură din fig.3.7 și isotermele din fig.3.8 a și b se observă următoarele:

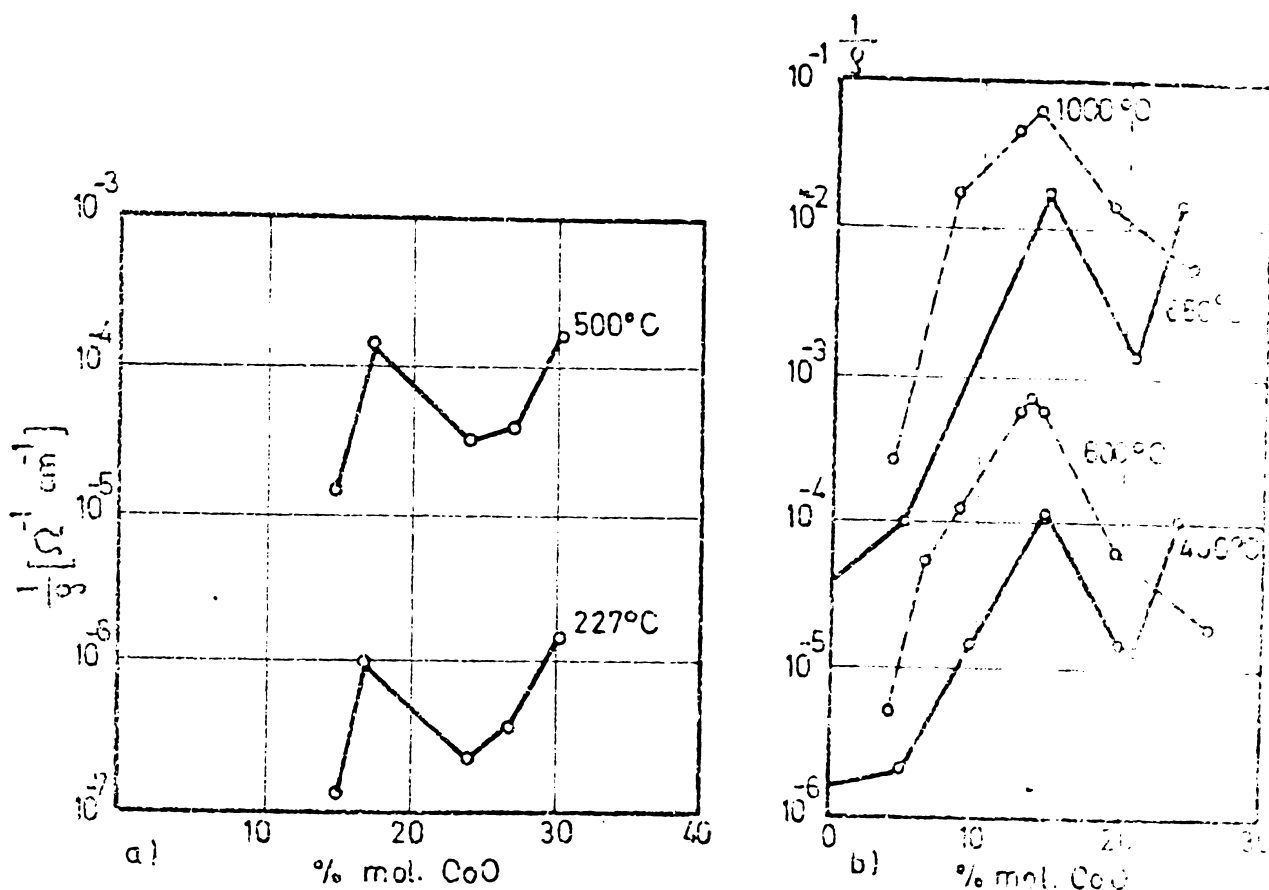


Fig.3.8 Izotermele conductivității electrice în funcție de compoziție

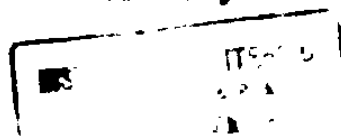
a) $\text{ZrO}_2 + (5-30)\% \text{ mol CoO}$

b) --- $\text{ZrO}_2 + (5-30)\% \text{ mol CaO}$

— $\text{ZrO}_2 + 9\% \text{ mol CaO} + (5-20)\% \text{ mol CoO}$

Conductivitatea electrică a maselor din sistemul $\text{ZrO}_2\text{-CoO}$ crește odată cu creșterea conținutului în CoO până la 17 % mol CoO. La un conținut mai mare de CoO, între 17-24 % mol CoO, care reprezintă domeniul de omogenitate a soluției solide cubice, are loc o scădere a conductivității electrice. La un conținut și mai mare de CoO se observă din nou o creștere a conductivității electrice, care se explică prin prezența oxidului de cobalt alături de soluția solidă cubică.

Din studiile existente în literatură [133] se constată pentru sistemul $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ următoarele: conductivitatea electrică cea mai mică se obține pentru compozițiile ce conțin 4 mol CaO, iar conducti-



vitătea cea mai ridicată se obține la masele cu 14,5 % mol CaO. Pentru mase cu un conținut mai mare de CaO se observă o scădere a conductivității electrice. Explicația acestui fenomen constă în aceea că pe măsură ce crește conținutul în CaO, crește și conductivitatea până la apariția în sistem a unei singure faze și anume a soluției solide cubice. La conținuturi mai mari de CaO (14,5-20 % mol CaO) în sistem există numai soluție solidă cubică. În acest domeniu de omogenitate a soluției solide cubice are loc o scădere a conductivității electrice, fapt constatat la toate masele studiate de diferiți cercetători /184,185/. Această scădere se poate explica printr-o interacțiune sau strângere a golurilor libere, ordonarea acestora sau formarea unei faze secundare în sistem, efectul cărora este micșorarea mobilității ionilor de oxigen și în ultimă instanță, micșorarea conductivității electrice.

Conductivitatea electrică a maselor din sistemul $ZrO_2-CaO-CoO$, crește odată cu creșterea conținutului de CoO , la un conținut constant de CaO cuprins între 6-15% mol CaO (fig.3.8 a și b). Această creștere atinge un maxim la un conținut de 15 % CoO , după care scade până la cea. 20 % mol CoO ca apoi să crească din nou odată cu conținutul de CoO .

Comparând conductivitatea electrică a maselor din sistemul $ZrO_2-CaO-CoO$ pentru o temperatură de cea. $650^{\circ}C$ cu conductivitatea electrică a maselor din sistemul ZrO_2-CaO /187/ se constată următoarele :

- La un conținut de cea. 15% CoO conductivitatea electrică se apropie de conductivitatea electrică a soluțiilor solide de ZrO_2 cu 14,5 % CaO, la o temperatură de cea. $1000^{\circ}C$. Rezultă că introducerea oxidului de cobalt are un efect de micșorare a temperaturii cu cea. $300^{\circ}C$, deci conduce la obținerea unei conductivități sporite la temperaturi mai joase. Concluzia este valabilă și la alte temperaturi, micșorarea temperaturii fiind mai mică pentru temperaturi sub $600^{\circ}C$ și mai mare pentru temperaturi peste $1000^{\circ}C$.

- Conductivitatea electrică maximă o prezintă, atât în sistemul $ZrO_2-CaO-CoO$ cât și în sistemul ZrO_2-CaO , soluțiile solide cubice ce din apropierea limitei dintre ZrO_2 monoclinie și soluția solidă cubică.

3.2.3. Sistemele ternare : $ZrO_2-CaO-MnO$, $ZrO_2-CaO-FeO$, $ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$

S-a studiat conductivitatea electrică a soluțiilor solide cubice în sistemele ternare $ZrO_2-CaO-MnO$, $ZrO_2-CaO-FeO$, $ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$ în domeniul de temperatură $233^{\circ}K - 1273^{\circ}K$. Compozițiile luate în stu-

diu se prezintă în tabelul 3.4./186/.

Tabelul 3.4

ZrO ₂ % mol	85	80	75	70	65	60
CaO % mol	10	10	10	10	10	10
Cr ₂ O ₃ % mol	5	10	15	20	25	30
FeO % mol	5	10	15	20	25	30
MnO % mol	5	10	15	20	25	30

În figura 3.9 se prezintă variația conductivității electrice în funcție de temperatură pentru diferite compoziții ternare.

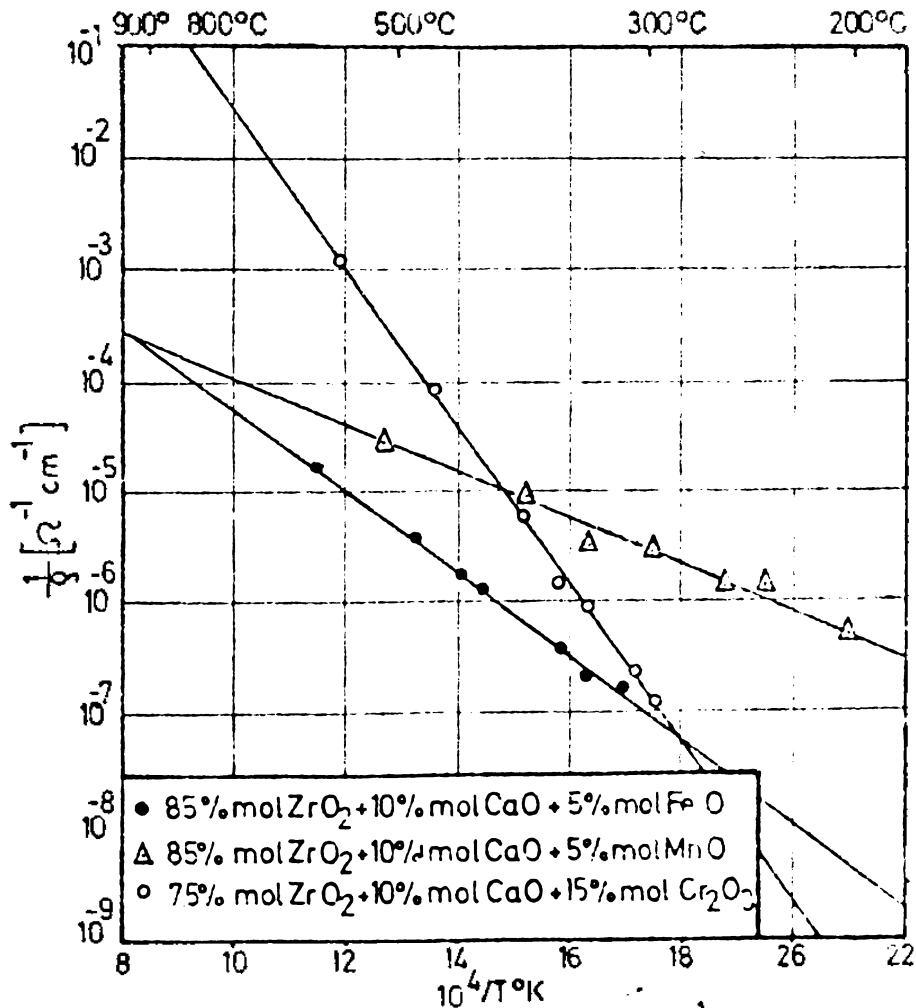


Fig. 3.9 Variația conductivității electrice $\frac{1}{\gamma}$ în funcție de $\frac{1}{T}$ pentru compozițiile indicate din sistemele ternare ZrO₂-CaO-FeO; ZrO₂-CaO-MnO și ZrO₂-CaO-Cr₂O₃.

Izotermelo conductivității electrice sînt reprezentate în figura 3.10.

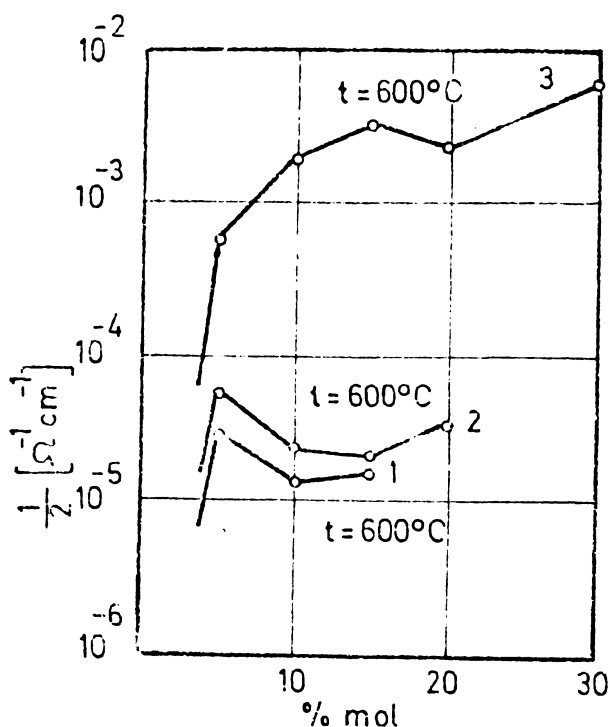


Fig. 3.10 Izotermelo conductivității electrice în funcție de compoziție:

1 - 85% mol ZrO_2 + 10% mol CaO + 5% mol FeO

2 - 85% mol ZrO_2 + 10% mol CaO + 5% mol MnO

3 - 75% mol ZrO_2 + 10% mol CaO + 15% mol Cr_2O_3

Analizând figurile 3.9 și 3.10 rezultă:

- Conductivitatea electrică a maselor din sistemul:

$ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$ este mai mare decât a maselor din sistemele:

$ZrO_2-CaO-FeO$ și $ZrO_2-CaO-MnO$.

- Conductivitatea electrică a soluțiilor solide din sistemele ternare studiate crește pe măsură ce crește conținutul în oxid adițional. În cazul sistemului $ZrO_2-CaO-FeO$ conductivitatea electrică crește pînă la un conținut de 5% mol FeO și scade la un conținut cuprins între 5-15 % mol FeO . Peste 15% mol FeO apare o ușoară creștere a conductivității electrice dată de prezența oxidului de fier alături de soluția solidă cubică. Soluțiile solide din sistemul $ZrO_2-CaO-MnO$ au o comportare asemănătoare. Soluțiile solide cubice din sistemul $ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$ au cea mai bună conductivitate electrică. Aceasta prezintă o creștere pînă la 15 % mol Cr_2O_3 , o ușoară descreștere pînă la 20 % mol Cr_2O_3 și apoi din nou o creștere a conductivității electrice dată de existența trioxidu-

lui de crom în exces.

- Conductivitatea electrică maximă o prezintă soluțiile solide cubice din apropierea limitei dintre ZrO_2 monoclinic și soluția solidă cubică.

- Conductivitatea electrică minimă o prezintă soluțiile solide care se află în domeniul de omogenitate al soluției solide cubice. Explicația acestui fapt constă în micșorarea mobilității ionilor de oxigen odată cu creșterea concentrației oxidului adițional.

- Soluțiile solide cubice din sistemul $ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$ prezintă conductivitatea maximă în același domeniu de temperatură și compoziție ca și soluțiile solide din sistemul $ZrO_2-CaO-CoO$ /161/.

- Adăsurii de FeO , MnO , Cr_2O_3 în cantități mai mici de 1 % mol nu modifică conductivitatea electrică, dar conduc la micșorarea temperaturii de sinterizare a maselor zirconice.

Din rezultatele prezentate se poate conchide că soluțiile solide din sistemul $ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$ au cea mai bună conductivitate electrică față de cele din sistemele $ZrO_2-CaO-MnO$ și $ZrO_2-CaO-FeO$.

3.2.4. Sistemul $ZrO_2-CaO-NiO$ /168/

Cercetările întreprinse asupra maselor din sistemul ternar $ZrO_2-CaO-NiO$, au urmărit stabilirea variației conductivității electrice cu temperatura. Compozițiile luate în studiu sînt relate în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5

ZrO_2 % mol	85	80	75	70	65	60
CaO % mol	10	10	10	10	10	10
NiO % mol	5	10	15	20	25	30

Dacă se reprezintă variația rezistenței specifice pentru masele din sistemul $ZrO_2-CaO-NiO$, în funcție de temperatură, avînd pe ordonată logaritmul rezistenței specifice, iar pe abscisă valoarea reciprocă a temperaturii absolute a probei, se constată că există o dependență liniară între $\log \rho$ și $1/T$, pînă la cea. 10^3 °C. Aceasta dovedește că în limita intervalului respectiv probele se comportă ca semiconductori.

În figura 3.11 se prezintă variația conductivității electrice în funcție de $1/T$ pentru toate masele luate în studiu.

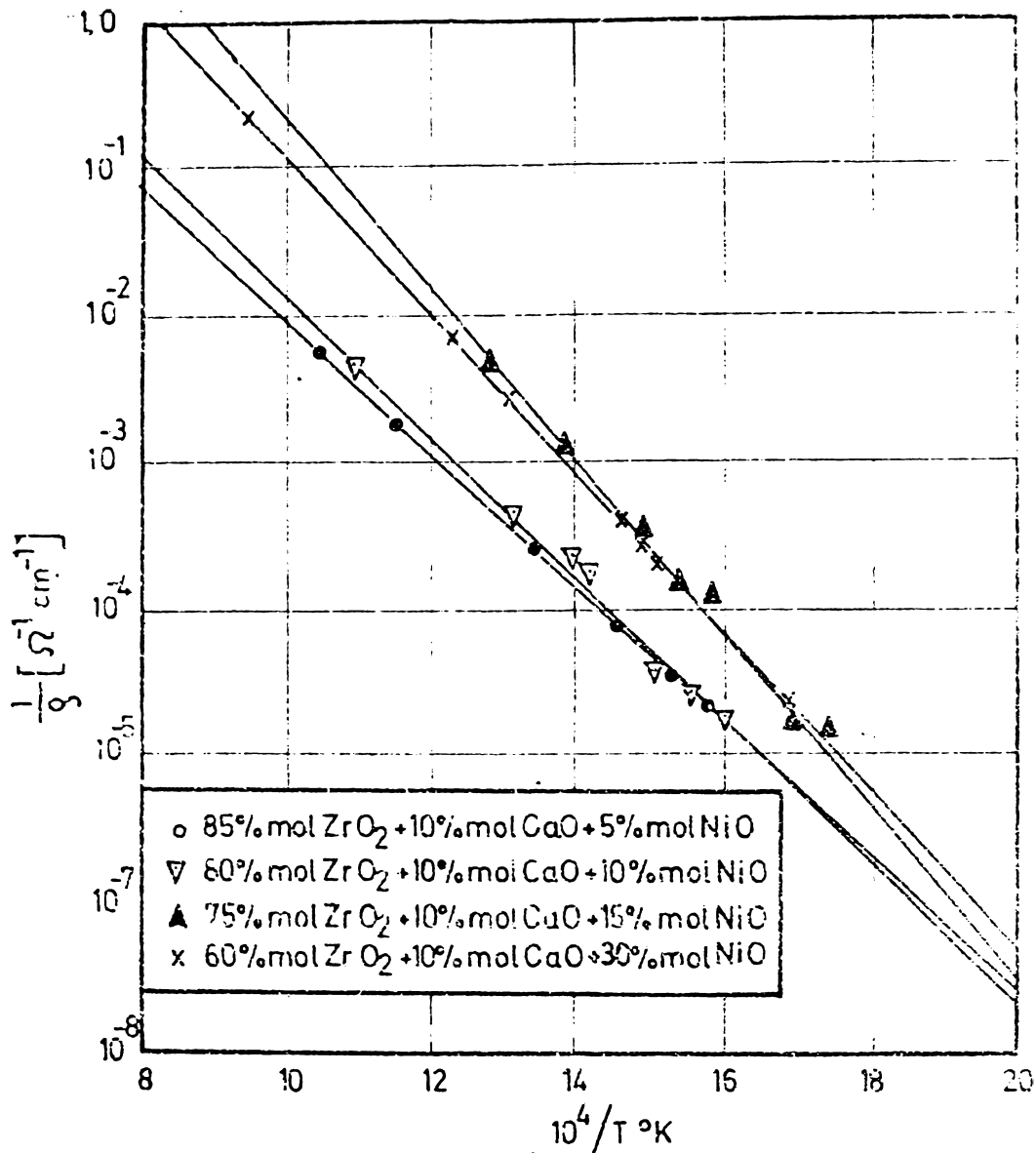


Fig. 3.11 Variația conductivității electrice $\frac{1}{g}$ în funcție de $\frac{1}{T}$ pentru diferite compoziții din sistemul ZrO₂-CaO - NiO

Isotermalele conductivității electrice în funcție de compoziție se arată în fig.3.12 a și b.

Analizând variația conductivității electrice în funcție de temperatură din fig.3.11 și isotermalele din fig.3.12 a și b, se observă o creștere a conductivității electrice a maselor din sistemul ZrO₂-CaO-NiO odată cu creșterea conținutului de NiO, la un conținut constant de CaO (10 % mol). Această creștere atinge un maximum la un conținut de 10 % mol NiO. La un conținut mai mare de NiO, în zonele 10-25 % mol NiO soluția solidă ternară, manifestă o scă-

dere a conductivității electrice. Explicația acestui fenomen constă

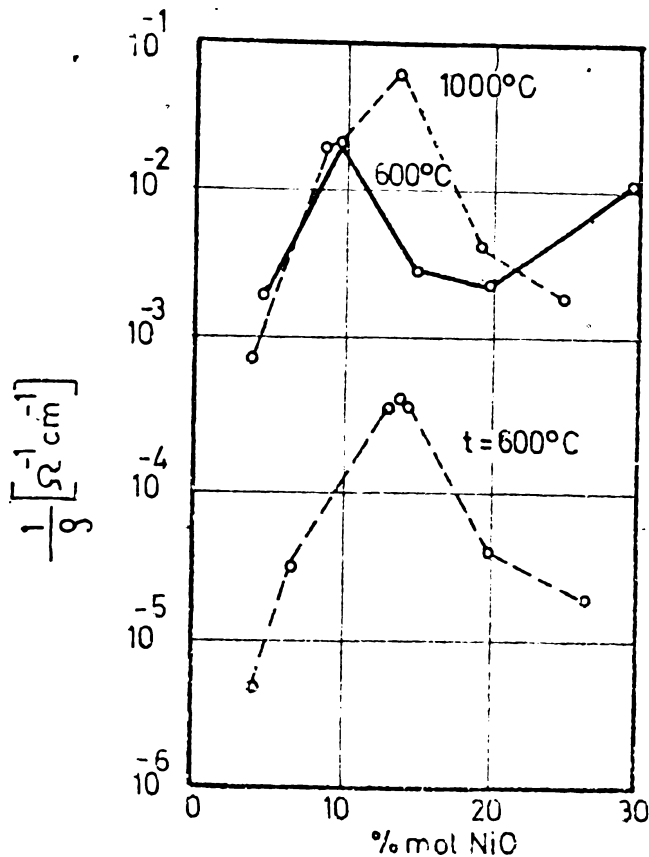


Fig 3.12 Izotermele conductivității electrice în funcție de compoziție

----- $ZrO_2 + (5 - 25)\% \text{ mol CaO}$
 ——— $ZrO_2 + 10\% \text{ mol CaO} + (5 - 30)\% \text{ mol NiO}$

în aceea că pe măsură ce crește conținutul în NiO, crește și conductivitatea până la apariția în sistem a unei singure faze și anume a soluției solide cubice. La un conținut și mai mare de NiO se observă din nou o creștere rapidă a conductivității electrice, care se explică prin prezența NiO alături de soluția solidă cubică.

Comparând conductivitatea electrică a maselor din sistemul $ZrO_2\text{-CaO-NiO}$ pentru temperatură de cea. 650°C (fig. 3.13) cu conductivitatea electrică a maselor din sistemul $ZrO_2\text{-CaO}$ se constată următoarele:

La un conținut de cea. 10 % mol NiO conductivitatea electrică este aceeași ca a soluțiilor solide de ZrO_2 cu 14,5 % mol CaO, la o temperatură de cea. 1000°C . Rezultă că introducerea oxidului de nichel are un efect de micșorare a temperaturii cu cea. 350°C , deci conduce la obținerea unei conductivități sporite la temperaturi joase.

Conductivitatea maximă o prezintă soluțiile solide cubice din apropierea limitei dintre ZrO_2 monoclinic și soluția solidă cubică.

Studiul influenței porozității epruvetelor asupra conductivității electrice s-a efectuat din compoziția 80 % mol ZrO_2 + 10 % mol CaO + 10 % mol NiO . Din aceste mase stabilizate la temperatura jetului de plasmă s-au confecționat epruvete, prin presare la o forță de 1200kN/e. Epruvetele au fost arse la temperaturi diferite și anume 1673°K, 1853°K și 1973°K în cuptoare încălzite cu gaz și în cuptorul încălzit cu plasmă de argon.

Pentru aceste epruvete s-a determinat porozitatea și s-a măsurat rezistența electrică la diferite temperaturi. Rezultatele determinărilor sînt centralizate în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5

Temperatura în °K	Rezistența electrică în /ohm.cm/ pentru diferite porozități			Greutatea specifică aparentă g/cm ³
	Porozitatea %			
	33,05	18,51	9,45	
573	90.10 ⁵	17,1 10 ⁵	10 ⁵	4,850
773	435	269	200	4,950
1273	9,90	8,89	6,66	5,250

Din tabelul 3.5 rezultă că rezistența electrică specifică crește cu creșterea porozității. Creșterea este mult mai pronunțată la temperaturi joase, decît la temperaturi ridicate.

3.2.5. Sistemul $ZrO_2-CaO-CeO_2$

S-a studiat conductivitatea electrică a compozițiilor redată în tabelul 3.6.

Tabelul 3.6

ZrO_2 mol	95	90	85	80	75	70	85	80	75	70	65
CaO mol	-	-	-	-	-	-	10	10	10	10	10
CeO_2 mol	5	10	15	20	25	30	5	10	15	20	25

Datele experimentale asupra conductivității electrice a maselor din acest sistem sînt prezentate în figurile 3.13, 3.14 și 3.15. În sistemul binar ZrO_2-CeO_2 se observă că pe măsură ce crește conținutul în CeO_2 are loc o creștere continuă a conductivității electrice, la

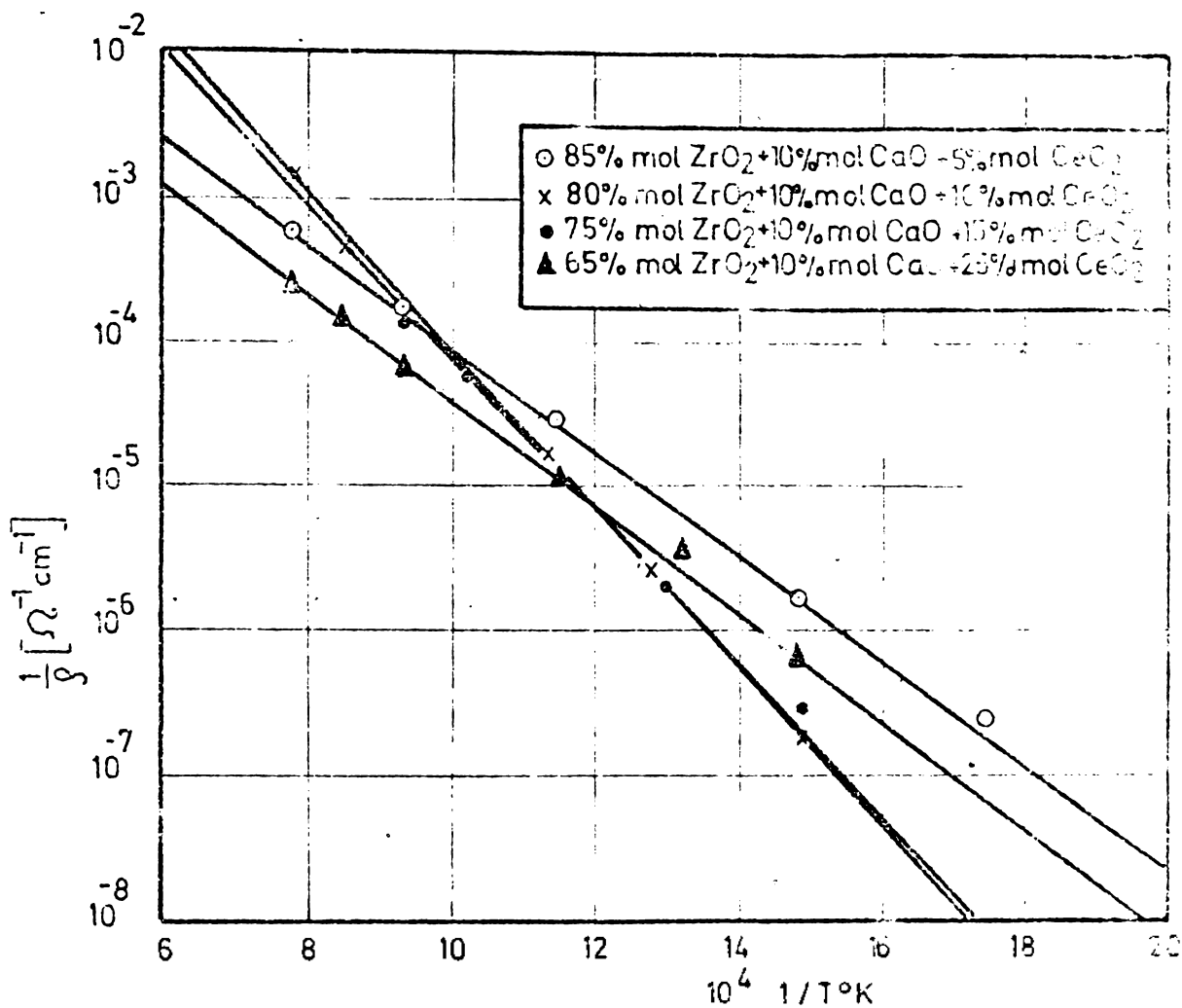


Fig. 3.13 Variația conductivității electrice $\frac{1}{\rho}$ în funcție de $\frac{1}{T}$ pentru compozițiile indicate din sistemul $ZrO_2-CaO-CeO_2$

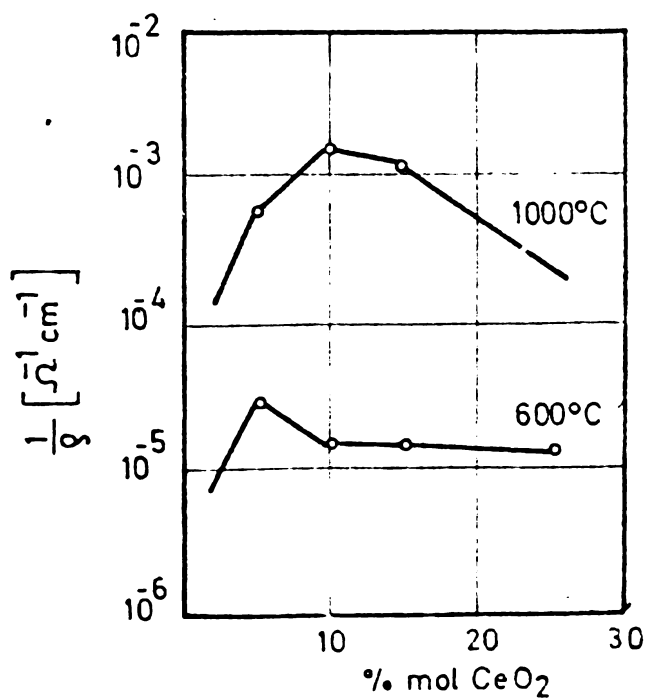


Fig. 3.14 Izotermele conductivității electrice în funcție de compoziție

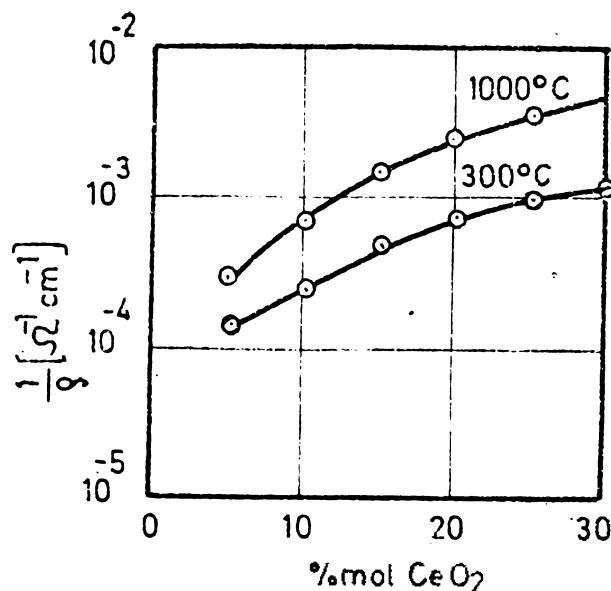


Fig.3.15 Izotermele conductivității electrice în sistemul $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$.

toate masele studiate. În timp ce, la sistemul ternar $\text{ZrO}_2\text{-CaO-CeO}_2$ se obține valoarea maximă a conductivității la un conținut de: 10 % mol CeO_2 (pentru un conținut constant de CaO). La adăosuri crescînde de CeO_2 are loc o scădere a conductivității electrice a maseilor.

Comparînd valorile obținute pentru sistemul ternar $\text{ZrO}_2\text{-CaO-CeO}_2$ cu conductivitatea electrică a maseilor din sistemul binar: $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ și $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, se observă că sînt aproximativ de același ordin de mărime. Prin urmare, în intervalul de temperatură studiat, conductivitatea electrică a maseilor ternare nu este sesizabil mai mare decît a maseilor din sistemele binare. S-a constatat că adăosul de CeO_2 are o influență favorabilă asupra sinterizării maseilor din sistemul ternar.

3.3. Copoluzii

Conductivitatea electrică maximă în toate sistemele studiate o prezintă soluțiile solide cubice din apropierea limitei dintre cele două faze ZrO_2 monoclinic și soluția solidă cubică.

Conductivitatea electrică la toate masele studiate variază liniar cu temperatura. Pentru toate sistemele ternare studiate conductivitatea electrică crește cu creșterea conținutului în cel de al treilea oxid pînă la apariția în sistem a unei singure faze, cînd are loc o scădere a acesteia. La conținuturi mai mari de oxizi adiționali are loc din nou o creștere a conductivității electrice, datorită conductivității însăși a oxidului în exces, alături de soluția solidă.

Determinările experimentale efectuate în scopul stabilirii variației rezistenței specifice cu temperatura a soluțiilor solide ternare, au arătat că toate probele posedă coeficientul de temperatură α negativ, fapt caracteristic semiconductorilor.

Conductivitatea electrică a maselor scade cu porozitatea acestora. La temperaturi joase scăderea este mai pronunțată decît la temperaturi ridicate.

Comparînd conductivitățile electrice ale maselor din fiecare sistem ternar studiat se observă că cele mai ridicate conductivități electrice se obțin pentru următoarele compoziții:

- 76 % mol ZrO_2 + 9 % mol CaO + 15 % mol CoO;
- 75 % mol ZrO_2 + 10 % mol CaO + 15 % mol Cr_2O_3 ;
- 80 % mol ZrO_2 + 10 % mol CaO + 10 % mol NiO;
- 80 % mol ZrO_2 + 10 % mol CaO + 10 % mol CeO_2 ;
- 85 % mol ZrO_2 + 10 % mol CaO + 5 % mol MnO;
- 85 % mol ZrO_2 + 10 % mol CaO + 5 % mol FeO;

în intervalul de temperatură $295^{\circ}K - 1275^{\circ}K$.

Analizînd conductivitatea electrică la temperatura de $1200^{\circ}C$, pentru compozițiile ternare de mai sus, se constată că cel mai bine conduce masa cu compoziția: 75 % mol ZrO_2 + 10 % mol CaO + 15 % mol Cr_2O_3 (fig.3.16). În ordine descrescîndă urmează masele din sistemul ternar ZrO_2 -CaO-CoO, ZrO_2 -CaO-NiO, ZrO_2 -CaO- CeO_2 , ZrO_2 -CaO-MnO și ZrO_2 -CaO-FeO.

Introducerea oxizilor de CoO, NiO, Cr_2O_3 în sistemul binar ZrO_2 -CaO are un efect de mărire a conductivității electrice a soluției solide, ceea ce are ca efect micșorarea temperaturii de pornire a rezistențelor electrice cu cea. $200-350^{\circ}C$.

Masele din sistemul ZrO_2 -CaO- CeO_2 sînt cele mai stabile la tratamente termice repetate, fiind urmate de masele din sistemul ZrO_2 -CaO- Cr_2O_3 .

Ținînd seama de conductivitatea electrică ridicată și de stabilitatea termică a maselor din sistemele ZrO_2 -CaO- CeO_2 și ZrO_2 -CaO- Cr_2O_3 , în continuare numai aceste mase au fost reținute, la realizarea unor rezistențe electrice pentru construcția de cuptoare, care să funcționeze la temperaturi de peste $1275^{\circ}K$ în atmosferă neprotejată.

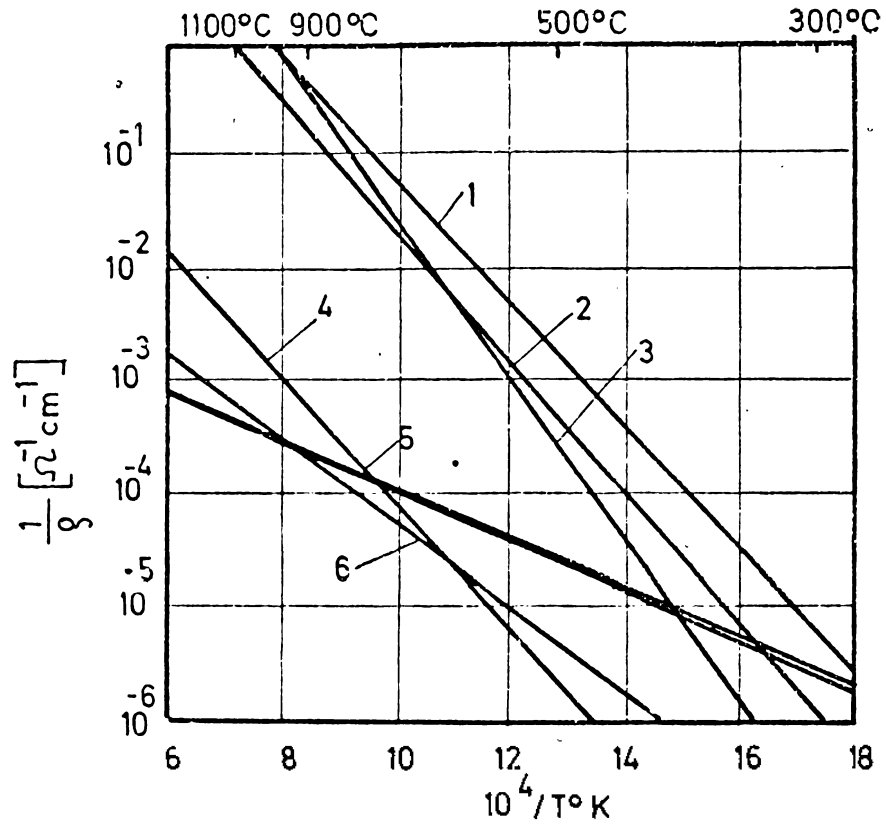


Fig. 3-16 Variația conductivității electrice în funcție de $1/T$

- 1-76% mol ZrO_2 + 9% mol CaO + 15% mol CoO
- 2-80% mol ZrO_2 + 10% mol CaO + 10% mol NiO
- 3-75% mol ZrO_2 + 10% mol CaO + 15% mol Cr_2O_3
- 4-80% mol ZrO_2 + 10% mol CaO + 10% mol CeO_2
- 5-85% mol ZrO_2 + 10% mol CaO + 5% mol MnO
- 6-85% mol ZrO_2 + 10% mol CaO + 5% mol FeO

CAPITOLUL 4

UTILIZAREA MASELOR CERAMICE PE BAZA DE CrO_2 CA REZISTENȚE ELECTRICE

4.1. Generalități

Pentru atingerea temperaturilor înalte în tehnică se utilizează cuptoare cu plasmă, cuptoare solare și cuptoare electrice. Cuptoarele electrice prezintă unele avantaje, față de celelalte, deoarece permit obținerea într-un volum dat a unei zone izoterme bine definită și o atmosferă controlată. Energia termică se obține prin disiparea energiei electrice, prin intermediul unei rezistențe, denumită element de încălzire.

În general elementele de încălzire pot fi elemente metalice și elemente nemetalice. Ca urmare a dezvoltării tehnicii vidului a fost posibilă utilizarea metalelor refractare (wolfram, molibden, tantal) pentru obținerea temperaturilor ridicate. Din elementele nemetalice o extindere mare au căpătat-o cuptoarele cu elemente din super-kantal, iar în ultimii ani a început construcția cuptoarelor cu elemente din oxizi superrefractari cu fiabilitate până la $2500^\circ\text{K}/100\%$. Temperatura limită și atmosfera de lucru a diferitelor elemente de încălzire se prezintă în figura 4.1. Din figura 4.1 se observă că la temperatură înaltă, elementele de încălzire metalice (cu excepția

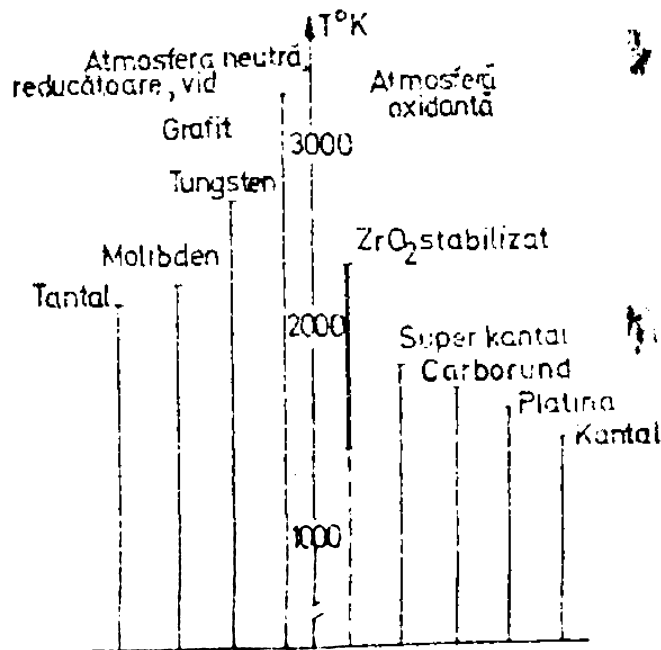


Fig.4.1 Temperatura maximă a diferitelor rezistențe de încălzire

metalelor nobile) se pot folosi numai în atmosfere reducătoare, neutră sau în vid. În atmosfere oxidantă se utilizează semiconductorii, rhodiu, iridiu, platina și kantalul. Elementele

metalice se faconează cel mai ușor, însă nu sînt rezistente la oxidare la temperatură înaltă. Din acest motiv este indicată utilizarea unor compuși intermetalici sau semiconductori, cu toate dificultățile care apar la faconarea acestora. Ca un element de încălzire să aibă o fiabilitate mai mare este indicat ca temperatura de lucru să fie cu cel puțin 373°K sub temperatura maximă.

Elementele nemetalice au fost utilizate ca rezistențe de încălzire în domeniul de temperatură și de presiune pentru care rezistențele metalice nu se pot utiliza. Aștel, cuptoarele cu rezistență de grafit, pot atinge temperaturi de 3000°K în atmosferă neutră, reducătoare sau în vid. Cuptoarele cu rezistențe din carborund sînt mai ieftine decît cuptoarele din platină și superkanthal și ating temperaturi de 1850°K în atmosferă oxidantă. În schimb, cuptoarele cu rezistență din oxizi superrefractari ating temperaturi de 2500°K în atmosferă oxidantă.

În tabelul 4.1 se prezintă elementele de încălzire nemetalice care pot fi utilizate ca rezistențe de încălzire.

Tabelul 4.1

Compoziția	Rezistivitatea /ohm.cm/			T _{max} °K	Atmosfera de lucru
	300°K	1500°K	2000°K		
Carborund C ₃ I	3	1,4	-	1850	oxidantă, reducătoare sau neutră
Superkanthal MoSi ₂	$23 \cdot 10^{-6}$	$300 \cdot 10^{-6}$	-	2050	oxidantă, reducătoare sau neutră
Bioxid de zirconiu stabilizat ZrO ₂ -4% CaO ZrO ₂ -6% Y ₂ O ₃	10^{13}	10	1	2500	oxidantă, reducătoare sau neutră
Grafit	$6 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	3300	reducătoare, neutră.

Materialele folosite ca rezistențe de încălzire la cuptoarele care lucrează în atmosferă oxidantă la temperatură peste 2000°K se descompun, se volatilizează sau se oxidează.

În tabelul 3.1. se prezintă oxizii superrefractari cu puncte de topire mai mari de 2700°K . Dezavantajele utilizării acestor oxizi ca rezistențe de încălzire au fost discutate în paragraful 3.1. Bi oxidul de zirconiu stabilizat în forma sa cubică cu Y₂O₃, CaO și CeO₂, Sr₂O₃, CoO, NiO, etc., este oxidul superrefractor cel mai bun conductor la temperatură înaltă. În figura 4.2 se prezintă /198/ compara-

tiv rezistența electrică specifică în funcție de temperatură pentru diferiți oxizi superrefractari.

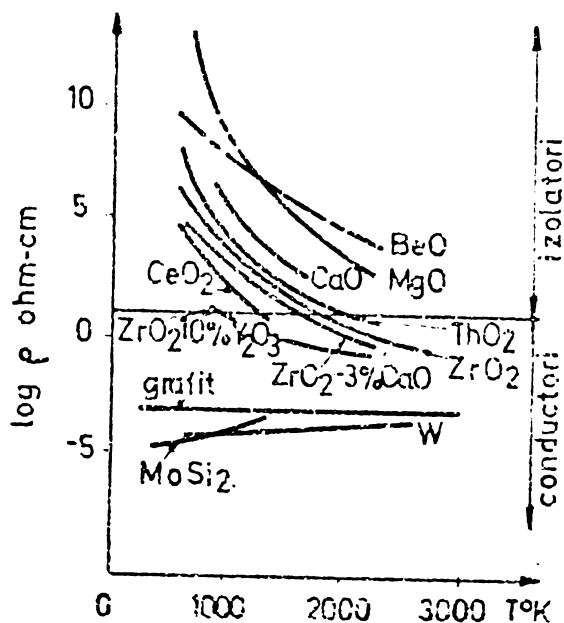


Fig. 4.2 Rezistențele electrice ale oxizilor refractari în funcție de temperatură.

În concordanță cu rezultatele studiilor întreprinse și prezentate în capitolul 3 al lucrării, s-au confecționat elemente de încălzire din masele cu compoziția:

80% mol ZrO_2 + 10% mol CaO + 10% mol CeO_2 ;

75% mol ZrO_2 + 10% mol CaO + 15% mol Cr_2O_3 ;

cărora li s-au determinat caracteristicile electrice. Ele au fost utilizate la construcția unui euptor de laborator.

4.2. Fasonarea rezistentelor electrice prin procedeul de turnare la cald sub presiune /190./ /191./ /192/

Oxizii superrefractari sînt materiale neplastice cu o dăritate mare și abrazivi. Din acest motiv fasonarea produselor din oxizi superrefractari este dificilă. Pentru obținerea produselor din oxizi superrefractari se utilizează presarea în forme metalice, extruderea și turnarea din suspensie (în forme de ipsos). În ultimul timp o răspîndire însemnată au căpătat presarea izostatică, presarea la cald (în forme de presare din grafit) și turnarea la cald sub presiune.

În urma încercărilor de laborator efectuate pentru obținerea elementelor de încălzire din ZrO_2 stabilizat s-a adoptat metoda turnării la cald sub presiune.

Această metodă prezintă următoarele avantaje:

- permite realizarea unor produse cu profil complicat și o precizie mare a dimensiunilor, ceea ce nu se poate realiza cu metodele clasice;

- folosește utilaje cu gabarite mici de construcție simplă care permit mecanizarea și automatizarea procesului de fabricație;

- elimină procesul de uscare;

- folosirea unor matrițe la turnare care nu sînt prea complicate,

- șlicherul de turnare se poate păstra timp îndelungat fără să-și modifice caracteristicile.

Principalele dezavantaje ale tehnologiei de turnare la cald sub presiune sînt:

- dificultatea eliminării liantului din produs;

- productivitatea scăzută.

4.2.1. Proiectarea instalației de laborator

Pentru fasonarea produselor pe baza de ZrO_2 stabilizat s-a proiectat instalația de laborator pentru turnarea la cald sub presiune (fig.4.3).

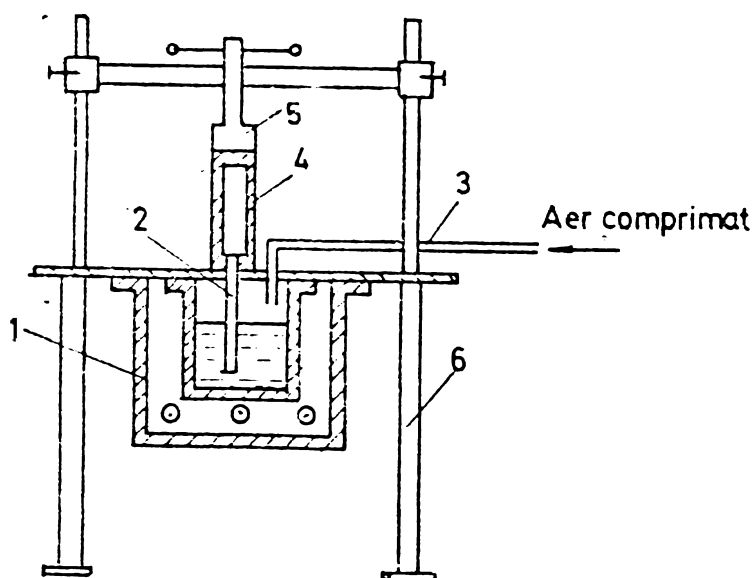


Fig.4.3 Instalația de laborator pentru turnare la cald sub presiune.

1-Rezervor termostat; 2-Teava pentru alimentare

cu șlicher; 3-Ștut pentru aer sub presiune

4-Matrită 5-Sustinător matrită 6 Masă de lucru

Instalația se compune dintr-un rezervor termostatat cu capacitatea de 2 litri, construit etanș. În interiorul acestui rezervor se introduce o țevă cu $\varnothing = 10$ mm, pînă la o distanță de 10 mm de fundul rezervorului. Teava constituie canalul de alimentare cu glicerol al matriței metalice. Prin intermediul unui ștuț plasat pe capacul rezervorului se introduce aer comprimat la 1-6 atm. Aerul comprimat acționînd asupra suprafeței glicerolului, îl presează prin canalul de alimentare în forma de turnare. Rezervorul termostatat este fixat pe o masă de lucru, iar matrița este fixată cu ajutorul unui dispozitiv de fixare.

4.2.2. Forme pentru turnare

O problemă importantă în tehnologia de turnare sub presiune o constituie execuția corectă a formei pentru turnare. Forma pentru turnare este o matriță metalică demontabilă a cărei cavitate interioară reprezintă negativul produsului. Dimensiunile formei se stabilesc pe baza desenului de execuție al produsului la care se ține seama și de contracția de ardere a produsului.

Proiectarea matrițelor s-a făcut prin încercări ținînd seama de problemele specifice care intervin la turnarea sub presiune și anume:

- alegerea amplasării și dimensiunilor canalului de turnare;
- variația grosimii pereților matriței pentru răcirea acesteia;
- alegerea dimensiunilor și amplasarea canalelor de evacuare a aerului;
- alegerea dispozitivelor pentru demontarea formei;
- alegerea materialului pentru confecționarea formei.

Matrițele metalice utilizate la fasonarea rezistențelor din ZrO_2 stabilizat se prezintă în figura 4.4.

4.2.3. Fazele principale în tehnologia de turnare la cald sub presiune

În urma cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat s-a stabilit tehnologia optimă (fig.4.5) pentru obținerea rezistențelor electrice din ZrO_2 stabilizat la temperatura jetului de plasmă.

Compozițiile utilizate au fost:

78% mol ZrO_2 + 12% mol CaO + 10% mol CoO_2 și

75% mol ZrO_2 + 10% mol CaO + 15% mol Cr_2O_3 .

4.2.3.1. Granulometria materialului ceramic

Masele oxidice topite și solidificate au fost măcinate într-

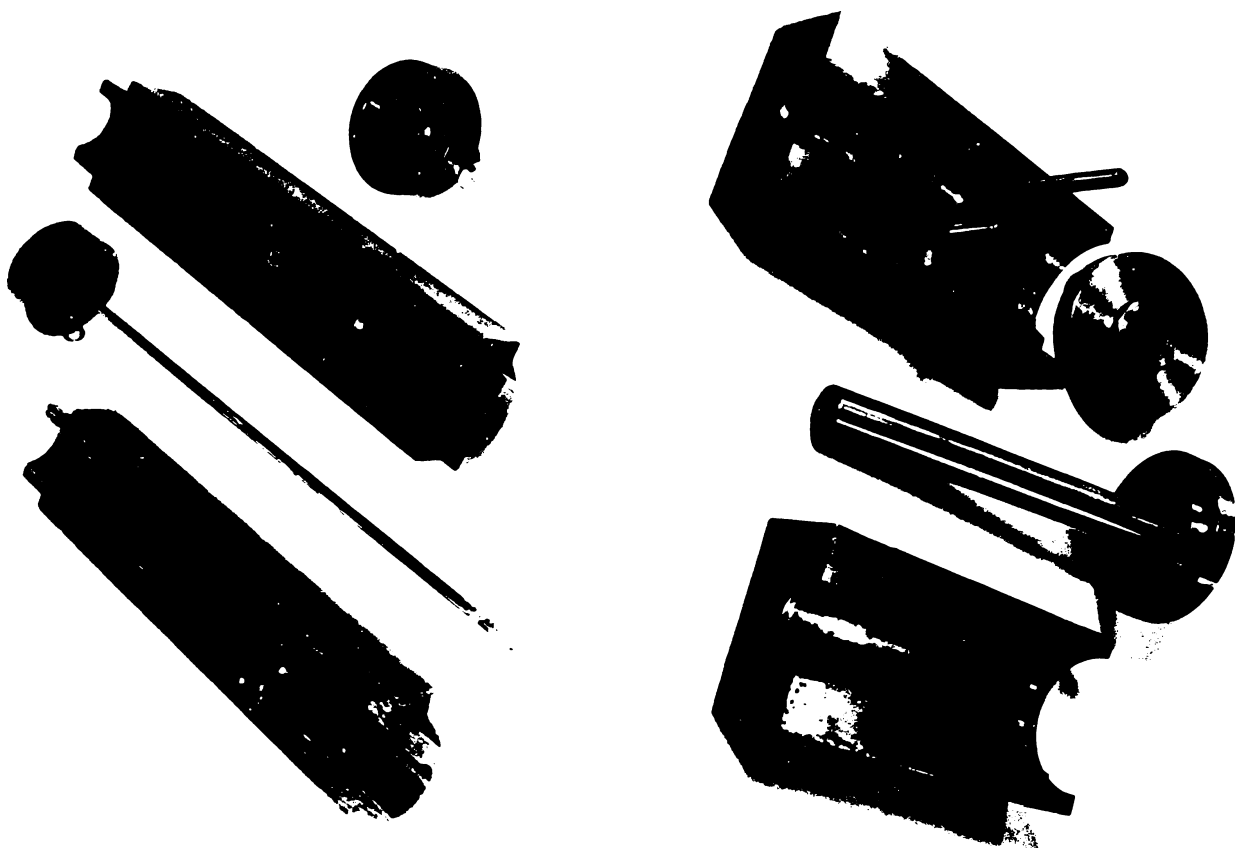


Fig. 4.4. - Matrițe metalice utilizate la fasonarea rezistențelor din ZrO_2 stabilizat.

un mojar mecanic de agat pînă la trecere completă pe sita de $0,04\text{och./cm}^2$. S-a determinat apoi greutatea specifică a materialului, deoarece aceasta caracterizează structura și proprietățile de suprafață ale particulelor. Odată cu creșterea greutății specifice a materialului se micșorează cantitatea de liant, crește densitatea de aglomerare a particulelor și deci scade contractia la ardere a produselor.

Compoziția granulometrică și gradul de dispersie a pulberii influențează caracteristicile șlicherului de turnare. Creșterea gradului de dispersie conduce la mărirea suprafeței specifice, la mărirea viscozității și stabilității șlicherului, la creșterea cantității de liant, micșorarea densității de aglomerare și mărirea contractiei la ardere. Scăderea suprafeței specifice conduce la o cantitate mai mică de liant și mărește densitatea de aglomerare.

Prin încercări de laborator, s-a determinat suprafața specifică, de $8500-9500\text{ cm}^2/\text{g}$, care conduce la o viscozitate optimă și la o bună stabilitate a șlicherului.

Prin stabilitatea șlicherului de turnare se înțelege, timpul în care șlicherul păstrat la temperatura de 375°K nu se stratifică.

SCHEMA FLUXULUI TEHNOLOGIC PENTRU OBTINEREA
PRODUSELOR DIN ZrO₂ STABILIZAT

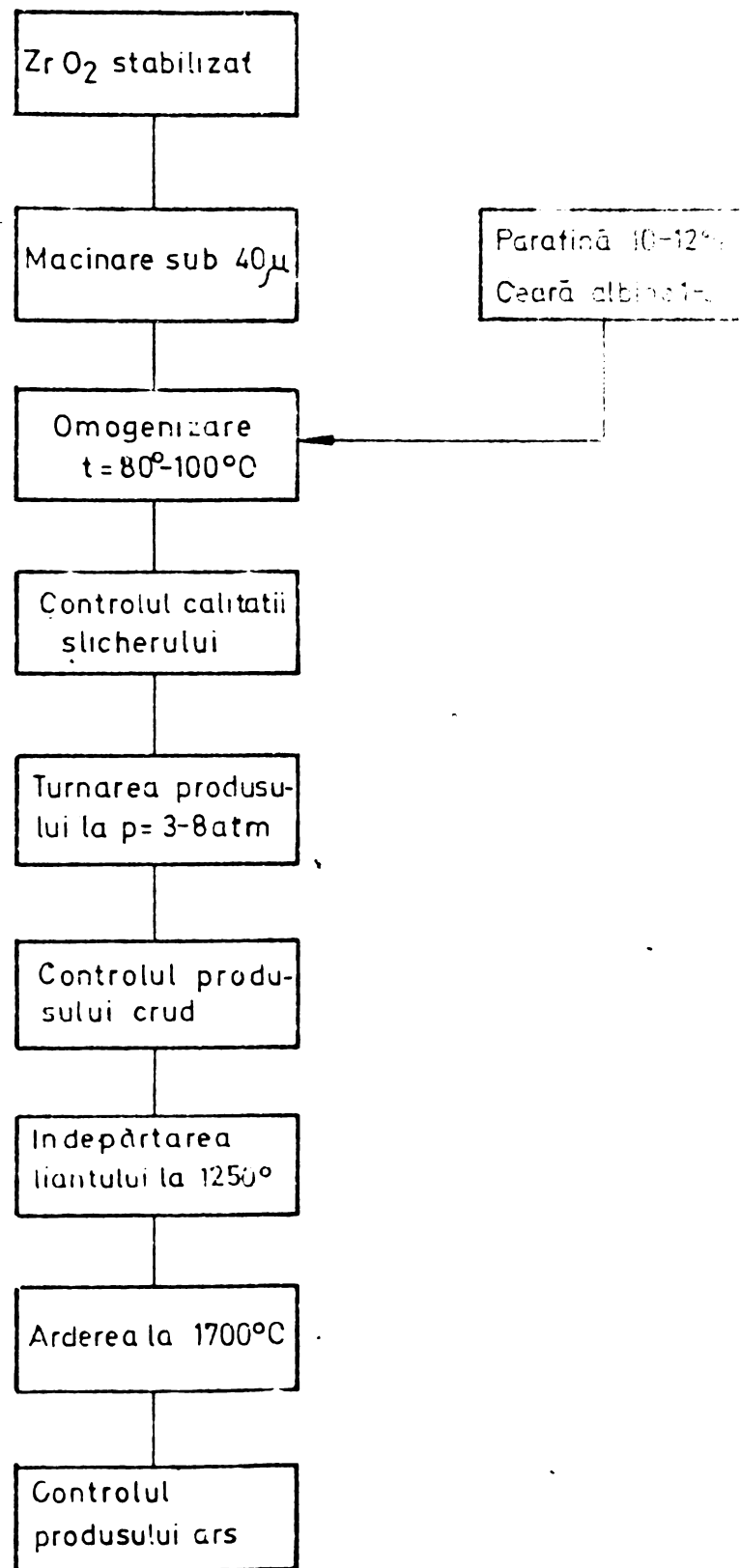


Fig. 4.5 Schema fluxului tehnologic pentru obținerea produselor din ZrO₂ stabilizat

4.2.3.2. Lianți și substanțe tensioactive

Glicherul folosit la turnarea la cald sub presiune este un sistem de dispersie în care materialul ceramic ZrO_2 stabilizat reprezintă faza de dispersie, iar lianții mediul de dispersie. Caracteristicile glicherului sînt influențate de următorii factori: compoziția și calitatea liantului, greutatea specifică a materialului, umiditatea materialului, compoziția granulometrică și dispersia particulelor.

Liantul are rolul de a asigura proprietățile tehnologice necesare sistemului de dispersie pentru a permite formarea produsului. Lianții utilizați la prepararea glicherelor trebuie să aibă proprietatea de a-și schimba starea de agregare sub influența temperaturii /193/. Prin absorbția liantului pe suprafața particulelor ceramice se asigură formarea unui strat subțire de liant în jurul particulelor, ceea ce asigură mobilitatea particulelor în sistem și determină fluiditatea sistemului.

Ca lianți se utilizează parafină, ceară, grăsimi solide și unele rășini. În mod frecvent se utilizează parafina, deoarece avînd temperatura de topire joasă permite turnarea la temperaturi între $328-363^{\circ}K$.

În prepararea glicherelor pentru facilitarea adsorbției liantului se întrebuintează substanțe superficial active. Acestea formează în jurul particulelor ceramice un strat adsorbant mono sau polimolecular, care asigură reducerea energiei superficiale libere a particulelor ceramice, micșorînd în felul acesta cantitatea de liant necesară pentru formarea unui sistem lichid, mobil la temperatura de turnare. Ca substanțe superficial active se utilizează acidul oleic, stearic, palmitic, grăsimile minerale, ceara de albine, uleiurile vegetale, etc.

Proprietățile fizice ale lianților (parafină, stearină, ceară) și ale acidului oleic, precum și ale acestor lor se prezintă în tabelul 4.2 /193/, /194/.

Cantitatea optimă de liant și substanță superficial activă s-a stabilit prin încercări, pentru diferite compoziții granulometrice ale materialului.

În urma determinărilor experimentale a fost reținută următoarea compoziție: 12% parafină, 2% ceară de albine și 86% material ceramic cu o suprafață specifică de $9500 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Tabelul 4.2

Compoziția liantului				Temp. de topire t_{top} , °C	Vizcozitatea (η Poise) la temperaturi diferite						Greutatea specifică ρ , g/cm ³
Parafină	Stearină	Ceară	Ac. oleic		50	55	60	70	80	90	
100	-	-	-	51,2	1,53	-	0,84	0,75	0,70	0,63	0,85-0,90
-	100	-	-	53,8	6,27	-	1,03	-	1,15	1,13	0,92
-	-	100	-	59,0	-	3,22	3,15	0,56	0,76	0,72	0,96
97	-	3	-	51,8	-	-	1,30	0,86	0,86	0,82	0,85-0,90
94	-	6	-	51,4	-	0,97	0,98	0,85	-	0,83	0,85-0,90
88	-	12	-	52,1	-	0,89	0,81	0,76	0,74	0,74	0,86-0,91
76	-	24	-	52,2	-	1,96	0,85	-	0,78	0,76	0,86-0,91

4.2.3.3. Obținerea și proprietățile glicherului

Sistemul de dispersie se formează prin amestecarea liantului și a substanței active cu material ceramic. În prealabil, liantul împreună cu substanța activă se încălzesc la temperatură de 353-373°K. Influența temperaturii liantului asupra vizcozității glicherului se vede în fig.4.6. Amestecarea componentelor se face continuu, manual, sau mecanic pentru a evita solidificarea liantului.

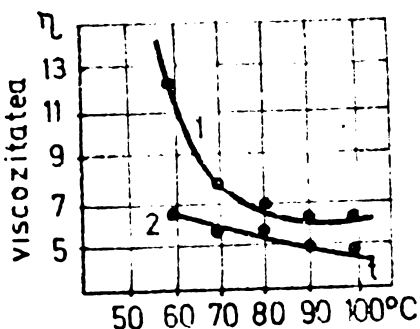


Fig.4.6 Influența temperaturii liantului asupra vizcozității glicherului

Proprietățile cele mai bune pentru glicher s-au obținut prin introducerea în mai multe trepte a materialului ceramic, în liantul deja topit și omogenizare intensă timp de 2-4 ore. Glicherul obținut se caracterizează prin proprietățile fizico-mecanice din tabelul 4.3.

În funcție de aceste proprietăți ale glicherului se stabilește regimul optim de turnare a produselor.

Tabelul 4.3.

Compoziția glicherului	Vâscozitatea nominală sec.	Indicele de stabili- tate			Resisten- ța la com- presiune kgf/cm ²
		după 8 ore	după 16 ore	după 20 ore	
A ₁ - 36 ZrO ₂ stabili- lizat - 12 parafină - 20 ceară de albine - 0,5 H ₂ O	56	0,25	0,70	1,20	281-320
A ₂ - 38% ZrO ₂ stabili- zat - 11% parafină - 1% ceară de al- bine - 0,5 TiO ₂	48	0,05	0,40	1,10	280-350

4.2.3.4. Turnarea sub presiune

Turnarea la cald sub presiune este un procedeu prin care formarea produsului se realizează prin acțiunea presiunii asupra glicherului încălzit la temperaturi de 328-363°K. În procesul de formare a produsului, glicherul sub influența presiunii, se aruncă în cavitatea formei cu o anumită viteză, înlocuind aerul și se răcește datorită contactului cu matriță. În general, procesul de turnare depinde de următorii factori: viteza de umplere, temperatura glicherului, presiunea de lucru, temperatura formei, timpul de turnare, forma și dimensiunile produsului care se toarnă. Viteza de umplere la rândul ei depinde de proprietățile glicherului, de temperatura și presiunea de lucru și de dimensiunile formei. La viteză constantă de umplere, procesul de umplere al formei cu glicher variază în funcție de forma și dimensiunile produsului.

Un alt factor important în procesul de turnare îl constituie construcția formei, dimensiunile canalului de turnare și a canalelor de evacuare a aerului. Viteza de umplere variază în funcție de dimensiunile canalului de turnare. La viteze normale de intrare în formă, glicherul umple forma de sus în jos, presind aerul din formă în canalele de evacuare. Dacă viteza jetului de glicher este prea mare, se formează fîntîna, glicherul se scurge pe pereții laterali, iar forma se umple de sus în jos. Canalele de aer se astupă cu glicher solidificat, iar în formă rămîne aer.

În funcție de temperatura formei, variază viteza de răcire a

șlicherului și structură masei turnate. Calitatea produsului crește cu scăderea temperaturii formei. Însă la cazul turnării produselor cu pereți subțiri, temperatura prea scăzută a formei, conduce la umplerea incompletă a formei (fig.4.7), datorită vitezei mari de răcire și la risuri produse de răcirea prea bruscă a masei turnate.

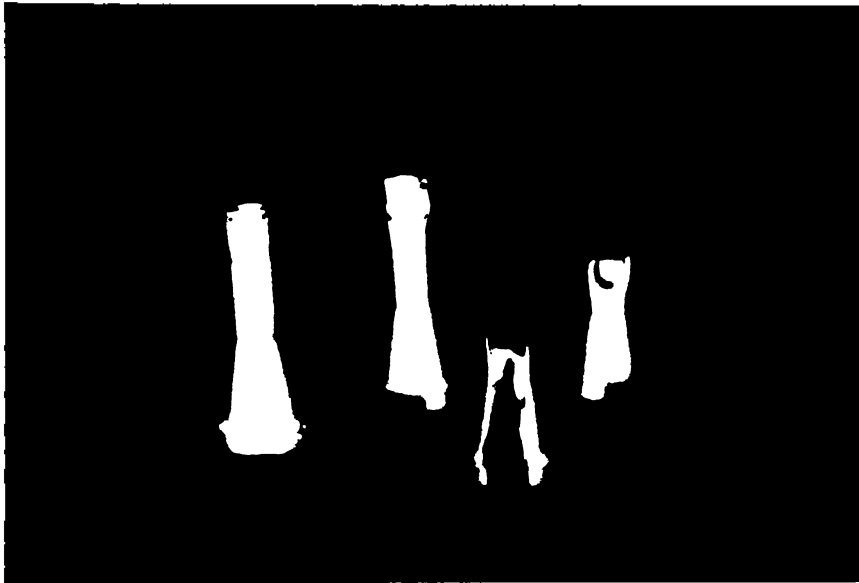


Fig.4.7. - Defecte la turnarea produselor

Temperatura formei trebuie să fie cât mai mică în regiunea de turnare, dar la alegerea ei trebuie ținut seama de forma și dimensiunile produsului.

Presiunea de turnare a șlicherului influențează viteza de umplere a formei, contracția în timpul răcirii și condițiile procesului de solidificare. Presiunile de turnare pînă la 5 atz., măresc densitatea pieselor turnate datorită eliminării golurilor interioare. O creștere suplimentară a presiunii nu influențează calitatea produsului /195/,/197/.

Timpul de turnare determină productivitatea procesului de turnare și nu influențează determinant calitatea produsului. Timpul de turnare depinde de proprietățile șlicherului, regiunea de temperatură și de dimensiunile piesei. Se alege astfel ca acesta să asigure solidificarea întregului volum al produsului turnat, ținînd seama de creșterea grosimii peretelui cauzată la o distanță de turnare și mare.

În urma încercărilor de laborator efectuate s-au stabilit parametrii procesului de turnare a produselor din Mg stabilizate:

- temperatura șlicherului - 305°K
- temperatura formei - 200-301°K
- presiunea de lucru - 3-5 atz.
- timpul de turnare - 3-45 secunde.

Utilizând instalația din figura 4.3. și matricele din figura 4.4, s-au turnat produsele cu dimensiunile din tabelul 4.4, și forma prezentată în fig. 4.8.

Tabelul 4.4.

Produsul	Lungimea totală cm	Diametrul cm		Lungimea partii active cm	Pasul spi- ralei cm
		arte- rior	inte- rior		
I	18,5	2,3	1,7	6,3	-
II	20,0	1,7	1,0	14,0	-
III	20,0	1,7	1,0	8,0	1,8
IV	12,0	4,6	1,8	6,2	-



Fig. 4.8. Elemente de încălzire
din ZrO_2 stabilizat crud.

4.2.3.5. Deparafinarea produselor turnate

Liantul din produsele turnate la cald sub presiune se îndesțește înainte de ardere. Deparafinarea produselor s-a efectuat prin încălzirea produselor înglobate în pulbere de oxid de aluminiu. Praful mineral în care se înglobează produsul are rolul de a reforțiza încălzirea produselor și de a evita deformarea acestora.

În procesul de îndepărtare a liantului, ca rezultat al încălzirii are loc dilatarea sistemului în stare solidă, mărirea volumului sistemului la schimbarea stării de agregare a liantului, dilatarea sistemului în stare lichidă și trecerea liantului din

stare lichidă în stare gazoasă. Propriu zis îndepărtarea liantului are loc pe două căi: prin migrarea sa în mediul de dispersie (oxid de aluminiu) și prin evaporarea lui.

Schematic procesul de deparafinare decurge astfel:

- încălzirea produsului și dilatarea acestuia în stare solidă;
- trecerea din stare solidă în stare lichidă prin topirea liantului și dilatarea produsului;
- migrarea liantului lichid;
- dilatarea produsului simultan cu migrarea liantului;
- evaporarea liantului;
- arderea restului de liant;
- începerea contracției produsului.

Fazele enumerate pot decurge simultan sau succesiv și cu viteze diferite. Încălzirea trebuie condusă cu o viteză care să asigure schimbările de volum ale produsului fără deformarea sau fisurarea acestuia /193/.

Factorii care influențează procesul de îndepărtare sînt: regiunea de temperatură, timpul de încălzire, forma și dimensiunile piesei, cantitatea și compoziția liantului, compoziția și proprietățile pulberii folosite ca mediu absorbant, compoziția și proprietățile materialului ceramic.

Atenție deosebită trebuie acordată în procesul de îndepărtare a liantului la trecerea parafinei din stare solidă în stare lichidă și la trecerea în fază gazoasă. În acest interval de temperatură produsul trebuie menținut un timp mai îndelungat. Durata de menținere constantă a acestui interval depinde de grosimea pereților produsului.

Pe baza determinărilor experimentale s-a stabilit influența temperaturii (fig.4.9) și a duratei de încălzire (fig.4.10) asupra

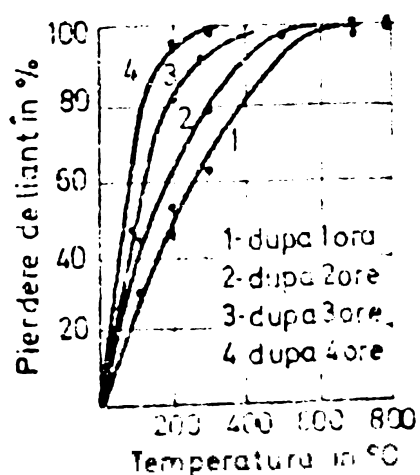


Fig.4.9 Influența temperaturii asupra procesului de îndepărtare a liantului

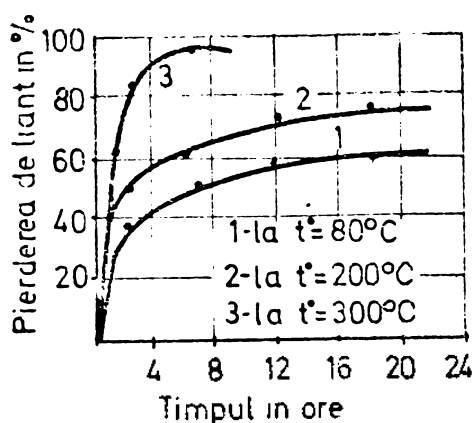


Fig. 4.10 Influența timpului de încălzire asupra procesului de îndepărtare a liantului.

procesului de îndepărtare a liantului din produse.

Analizând alura curbelor din fig.4.10 se observă că prin creșterea duratei de încălzire, pentru o anumită temperatură, eliminarea liantului are loc pînă la o anumită limită. Menținerea îndelungată la temperatură constantă nu modifică prea mult cantitatea de liant eliminată.

Stabilirea regimului de temperatură și a duratei de deparafinare trebuie făcută astfel, încît să se asigure o bună rezistență mecanică a produselor și să permită curățirea acestora de praful absorbant folosit. Deparafinarea pentru produsele din ZrO_2 stabilizat are loc la o temperatură de $453^{\circ}K$, după 4 ore de încălzire; după deparafinare produsele nu au rezistențe mecanice suficiente pentru a putea fi manipulate. Acestea se obțin prin deparafinarea produselor la $1173^{\circ}K$ cu palier de 2 ore, iar cele mai bune rezistențe s-au obținut prin deparafinare la $1250^{\circ}K$, conform regimului de temperatură din figura 4.11.

Nerespectarea regimului de deparafinare din figura 4.11, conduce la o serie de defecte în produsele deparafinate. Cînd încălzirea pînă la $373^{\circ}K$ se face prea brusc și nu se respectă palierul de 4 ore pe produse apar umflături sau fisuri.

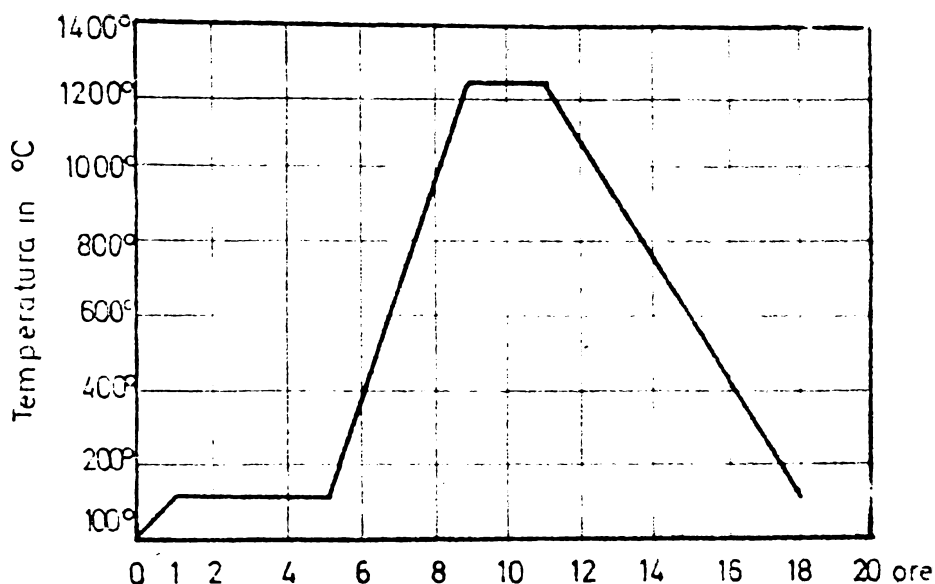


Fig. 4.11 Regimul de temperatură pentru deparafinarea produselor

4.2.3.6. Arderea finală a produselor

Arderea produselor din ZrO_2 stabilizat este o fază foarte importantă în procesul tehnologic de obținere a unor elemente de încălzire. Scopul principal al arderii este să stabilizeze forma produsului, să-i asigure rezistențele mecanice și calitățile necesare utilizării în practică.

Sub acțiunea temperaturii înalte produsul capătă rezistențe mari ca urmare a sinterizării lui. Prin sinterizare crește rezistența în secțiunile de contact dintre particule și are loc umplerea volumului liber între particule, deci reducerea porozității. Se obține astfel un produs compact ale cărui proprietăți se apropie de ale materialului în stare de cristal natural.

Procesul de sinterizare poate fi împărțit în trei etape: etapa de formare a punților și de creștere a lor, etapa eliminării porilor și compactizării rapide și în fine etapa încetinirii sinterizării până la oprirea ei la densitatea de 94 - 95 % din densitatea teoretică. Sinterizarea se produce atât în prezența fazei lichide cât și în absența ei (sinterizarea în fază solidă). În cazul oxidilor superrefractari, faza lichidă la sinterizare se formează pe seama impurităților sau a unor adăsurii special introduse.

Arderea produselor s-a făcut în cuptor cu cameră, încălzit cu gaz metan, la temperatura de 1973°K cu palier de 2 ore. În prima

etapă temperatura s-a ridicat pînă la 1073-1173°K în 8 ore, iar atin-
gerea temperaturii maxime s-a realizat după 24 ore. Răcirea produse-
lor s-a făcut treptat în 12 ore, pentru a se evita apariția fisurilor.

S-a reușit deparafinarea și arderea produsului în cadrul unui
singur regim de ardere, în același tip de cuptor cameră. Produsele
crude au fost introduse în praf de ZrO_2 , iar curba de ardere a fost
identică cu cea prezentată mai sus.

Pe produsele finite se determină greutatea specifică aparentă,
contractia, porozitatea, rezistențele mecanice și se examinează aspec-
tul acestora.

Produsele arse se prezintă în figura 4.12, iar dimensiunile
prod-uselor se redau în tabelul 4.7.

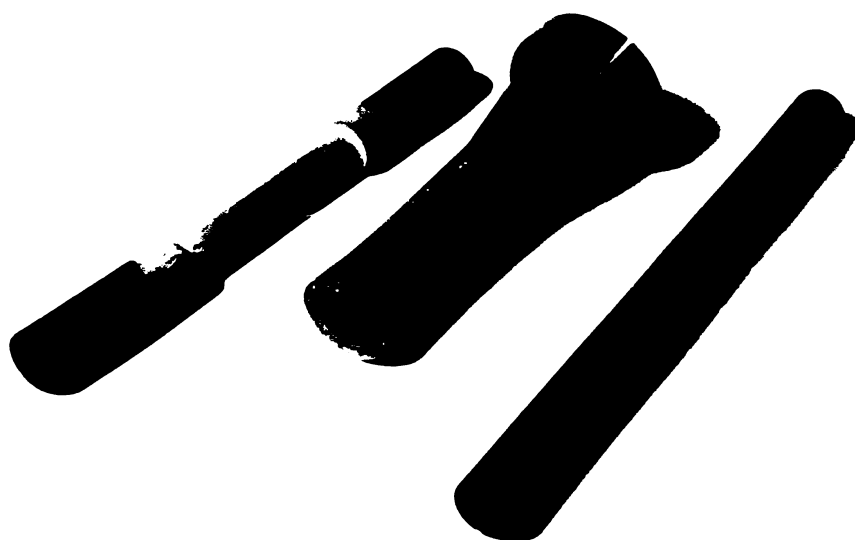


Fig.4.12. Elemente de încălzire
sinterizate.

Tabelul 4.7

Produsul	Lungimea cm	Diametrul/cm/		Dimensiunile.părții active /cm/	
		exterior	interior	Diametrul	Lungimea
I	17,3	1,5	-	1,1	5,8
II	19,5	1,6	0,9	1,6	13,9
III	19,5	1,6	0,9	1,6	7,6
IV	11,5	4,05	1,3	2,1	5,8

4.3. Caracteristicile electrice ale elementelor de încălzire pe bază de ZrO_2 stabilizat

La elementele de încălzire cu compozițiile 80 mol $ZrO_2 + 10$ mol $CaO + 10$ mol CeO_2 și 75 mol $ZrO_2 + 10$ mol $CaO + 15$ mol Cr_2O_3 s-a studiat variația rezistenței electrice cu temperatura, folosind montajul din figura 3.6. Dimensiunile elementelor de încălzire sînt: lungimea totală 17,3 cm, lungimea părții active 5,8 cm, secțiunea transversală a părții active 0,15 cm². Capetele elementelor de încălzire au fost platinat în prealabil. Temperatura suprafeței elementului de încălzire s-a măsurat cu termocuplu Pt-RhPt și pirometru de radiație. Intensitatea și tensiunea curentului ce trece prin elementul de încălzire s-au măsurat în vederea determinării rezistenței electrice. Elementul din ZrO_2 stabilizat s-a amorsat prin preîncălzire la 1273°K într-un cuptor cu vază de silică.

Rezultatele măsurătorilor se prezintă în figura 4.13.

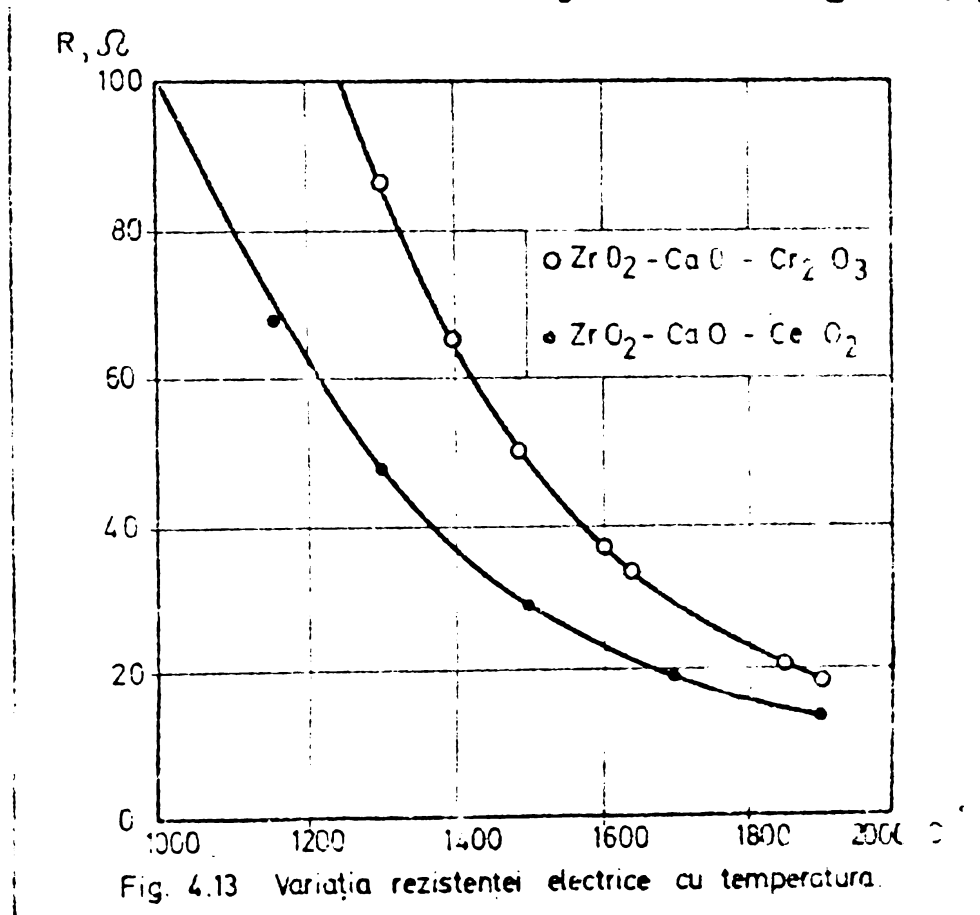


Fig. 4.13 Variația rezistenței electrice cu temperatura.

Rezistența electrică a elementului de încălzire în intervalul de temperatură de 1000-1900°C variază de la 100 - 12 Ω. Rezistența electrică cea mai mică o au elementele de încălzire cu adăos de CeO_2 .

Din formula

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (4.1)$$

in care:

$$\rho = \frac{Rl}{S} \quad \text{și} \quad R = \frac{U}{I}$$

unde:

S - suprafața secțiunii transversale, cm^2 ;

l - lungimea elementului de încălzire, cm ;

U - Căderea de tensiune, în volți;

I - intensitatea curentului, în amperi;

ρ - calculat rezistența specifică pentru întregul element.

Variația rezistenței specifice cu temperatura se prezintă în figura 4.14.

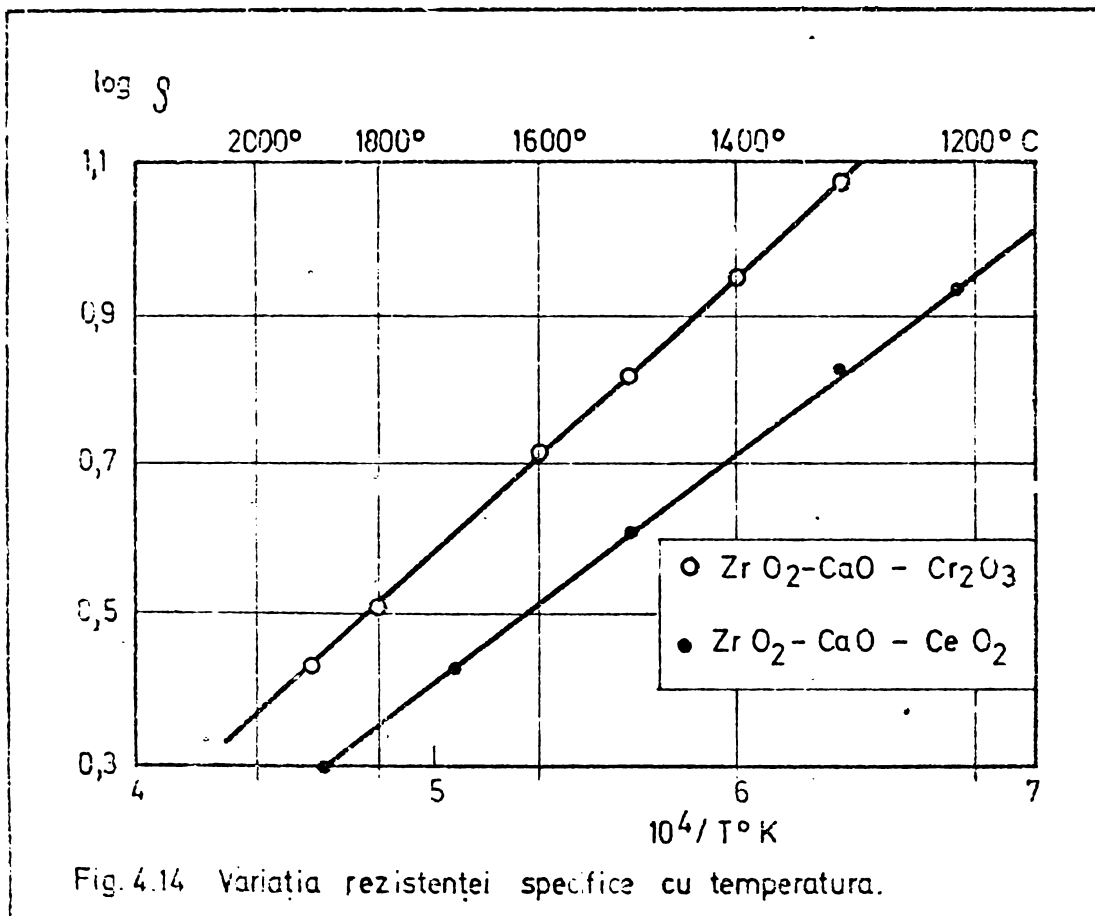


Fig. 4.14 Variația rezistenței specifice cu temperatura.

Temperatura elementului de încălzire depinde de densitatea curentului electric ce trece prin acesta. Densitatea curentului /197/ electric se determină din relația :

$$i = \frac{I}{S} \text{ A/cm}^2 \quad (4.2)$$

Valoarea maximă a densității de curent este de $42,5 \text{ A/cm}^2$ la temperatura de 2275°K pentru elementul de încălzire cu secțiunea $0,95 \text{ cm}^2$ în porțiunea de temperatură înaltă. Puterea consumată de elementul de încălzire pentru atingerea temperaturii de 2.275°K este de $2,8 \text{ Kw}$.

Conductivitatea electrică, tensiunea și intensitatea curentului sînt legate prin legea lui Ohm astfel:

$$I = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} U \quad (4.3)$$

Tensiunea specifică pe unitatea de lungime a porțiunii de temperatură înaltă se determină din relația:

$$U_{\text{specific}} = \int_0^l V/cm \quad (4.4)$$

Substituind (4.4) în (4.3) și ținând seama de (4.2) rezultă:

$$i = \frac{1}{\rho} U_{\text{specific}} = \sigma J_{\text{specific}} \quad (4.5)$$

sau

$$U_{\text{specific}} = i \rho$$

Expresia (4.5) arată dependența densității curentului electric de rezistența specifică a elementului de încălzire.

Regimul de lucru al elementului de încălzire din ArO_2 stabilizat trebuie stabilit după puterea curentului, astfel ca tensiunea specifică la temperaturi ridicate să se modifice nesemnificativ. Dacă unui element de încălzire preîncălzit i se aplică o tensiune mare (220 V) un timp mai îndelungat are loc o supraîncălzire a porțiunii de temperatură înaltă, topirea acesteia și deteriorarea elementului figurat în fig. 4.15.

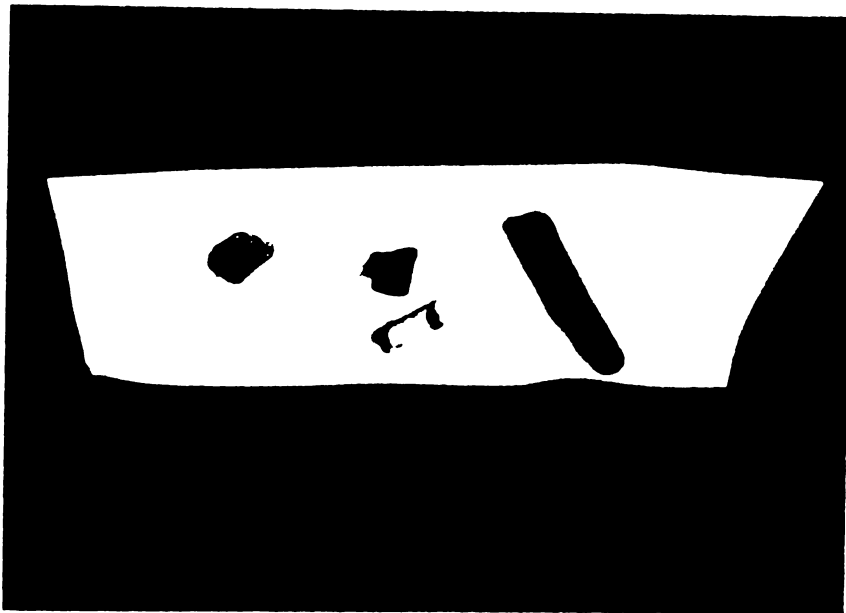


Fig. 4.15. - Deteriorarea elementului în urma supraîncălzirii.

Determinarea caracteristicilor elementelor de încălzire pe bază de ArO_2 stabilizat cu CaO și $CaCO_3$, respectiv CaO și CaF_2 a fost mult îngreunată din lipsa unor materiale pentru contacte electrice (platina, rhodiu, iridiu) care să reziste la temperaturi mai mari de $1673^{\circ}C$ în atmosferă oxidantă. Având în vedere aceste dificultăți s-au încercat două tipuri de contacte care au permis rezolvarea următoarelor probleme:

- atingerea temperaturii maxime de cca. 2000°K a elementului de încălzire;

- stabilirea numărului de cicluri de funcționare la temperaturi de cca. 1800°K .

Pentru stabilirea temperaturii maxime de folosire a elementului de încălzire s-au utilizat contacte electrice din foaie de platina de $0,1\text{ mm}$ grosime (apăsate peste capetele barelor de încălzire platinat în prealabil). Deasupra acestora s-au înfășurat câteva spire din sârmă de platina cu diametrul de $0,6\text{ mm}$. Această soluție are dezavantajul că în jurul spirelor se realizează contacte punctiforme care conduc la formarea unor arcuri electrice cu intensitate foarte mare, temperatura crescând brusc produce topirea locală a elementului de încălzire (fig.4.15) și arderea contactelor.

Încercările experimentale efectuate pe elemente de încălzire din ZrO_2 stabilizat au arătat că temperatura maximă din porțiunea activă este de cca. 2000°K și datorită contactelor imperfecte numărul ciclurilor de funcționare este condiționat de acestea. Contactele electrice de acest tip ar fi putut fi îmbunătățite dacă ar dispune de plăcuțe de platina cu grosime mai mare și în cantități suficiente.

În fața acestei situații s-a încercat o nouă soluție pentru contactele electrice utilizând plăcuțe de nichel. Dește capetele platinat ale elementului de încălzire s-au înfășurat foițe de nichel cu grosime de $1,5\text{ mm}$. Contactele electrice au fost izolate prin intermediul unor manșoane de gasetă superaluminosă cu grosime de cca. 19 mm . Elementul de încălzire a fost amorțat prin pre-încălzire la 1273°K într-un cuptor cu bare de silită. Se menționează faptul că și plăcuțele de nichel se distrug după 1-3 cicluri de funcționare (la temperatura de 1800°K) și trebuie înlocuite. Încercările experimentale efectuate prin folosirea contactelor electrice din nichel au permis stabilirea unui număr de 20 de cicluri de funcționare pentru elementul de încălzire din ZrO_2 stabilizat la o temperatură de cca. 1800°K cu un palier de maxim $30'$.

Încălzirea până la 1273°K a elementului de încălzire din ZrO_2 stabilizat s-a făcut în cca. 8 ore, iar după amorțare încălzirea până la temperatura de cca. 1800°K s-a efectuat cu o viteză de încălzire de cca. 300°C/h . Răciră până la temperatura de 1273°K s-a făcut cu aceeași viteză de cca. 300°C/h , iar răciră până la temperatura de 373°K s-a realizat în 12 ore.

Determinările experimentale privind variația structurii

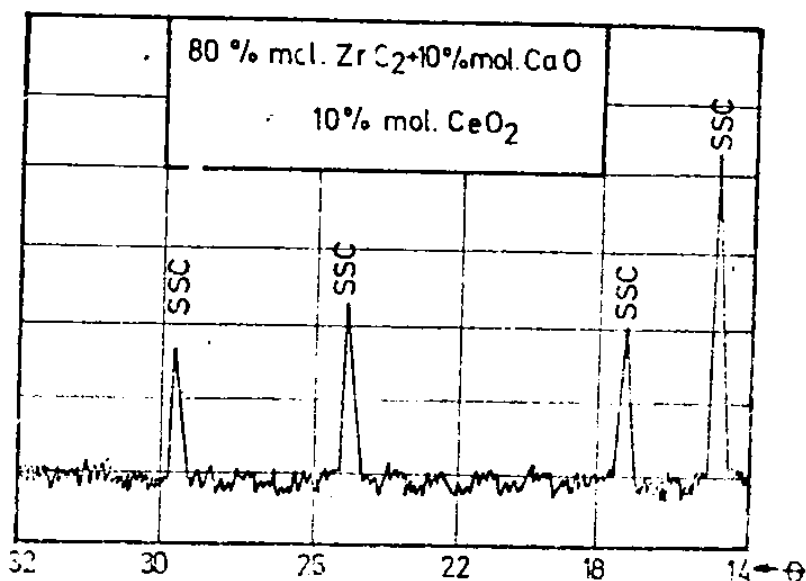
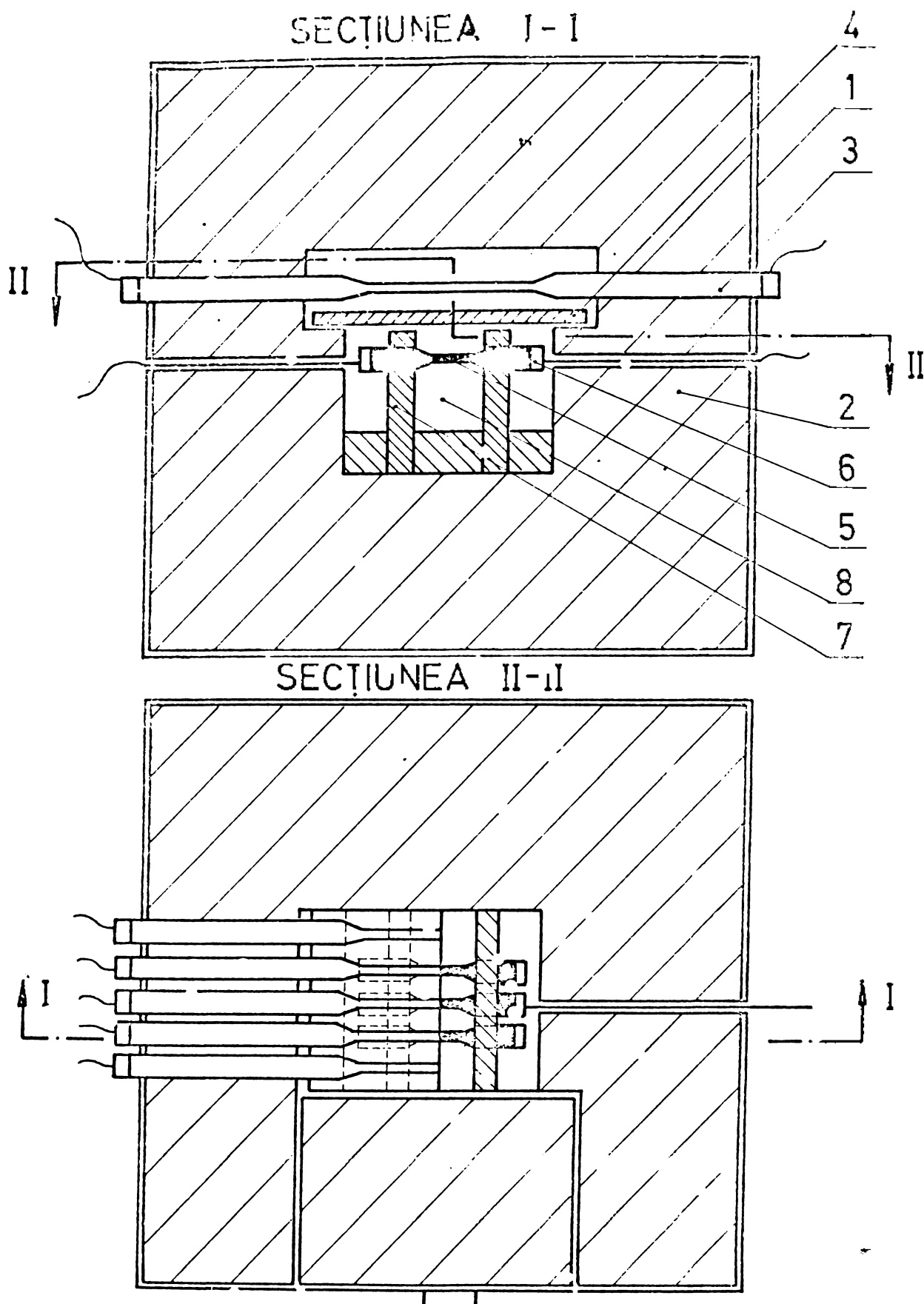


FIG. 4.16 Spectrul de difracție al masei din sistemul ternar ZrO₂ - CaO - CeO₂

elementelor din ZrO₂ stabilizat după cea. 20 de cicluri de funcționare au arătat că nu apare nici o tendință de destabilizare. Acest lucru este confirmat de roentgenograma prezentată în figura 4.16.

Elementele din ZrO₂ stabilizat cu CaO și CeO₂ respectiv CaO și CeO₂ pot fi utilizate la realizarea unor captoare de laborator fig.4.17. Elementele de incalzire au o durată de funcționare îndelungată dacă au dilatare liberă și contacte electrice care să reziste la temperaturi de cel puțin 1773^oC. Dilatarea liberă se asigură prin suspendarea elementelor de incalzire sau prin eliminarea oricăror legături care să împiedice dilatarea liberă.

Captorul de laborator propriu și prezentat în figura 4.17 este format din mantoaa exterioară (1) din oțel refractar cu grosimea de 10 mm. Izolația termică (2) este realizată din cărămidă poroasă cu o grosime de 130 mm. Încălzirea elementului prin ZrO₂ stabilizat se realizează cu ajutorul barelor de silită (3) care funcționează independent. Spațiul de temperatură înaltă (8) este închis de o hidrură refractară din alumina sinterizată (7) în partea superioară având un ecran din alumina sinterizată mobil (4). Contactele electrice sînt realizate din platină (6).



Flu. 4.17 Cuptor de laborator cu elemente de încălzire din ZrO_2 stabilizat.

1. Manta metalică
2. Izolație din caramidă de șamotă
3. Bară de silită
4. Ecran din corindon
5. Element de încălzire din ZrO_2 stabilizat
6. Contacte electrice din platină
7. Zidărie refractară din alumina sinterizată
8. Spațiul de lucru al cuptorului

lipită pe elementul de încălzire din ZrO_2 stabilizat (5). Ampertura din spațiul captorului se măsoară cu termocuplu $1t-40,1h$ și pirometrul de radiație prin vizorul plasat pe ușa captorului. Captorul de laborator propus are următoarele caracteristici:

- dimensiuni utile
- înălțimea - 60 mm
- lățimea - 60 mm
- lungimea - 160 mm

4.5. Concluzii

La fabricarea elementelor de încălzire din ZrO_2 stabilizat a rezultat ca cea mai indicată, metodă turnării la cald sub presiune. Această metodă este folosită pentru prima dată, după cunoștințele autorului, în țara noastră la fabricarea produselor din mase oxidice pe bază de ZrO_2 stabilizat. Prin turnare la cald sub presiune se pot obține produse cu profil complicat și cu o precizie mare a dimensiunilor.

S-a proiectat instalația de laborator pentru turnare la cald sub presiune și formele metalice pentru turnarea produselor.

În urma cercetărilor efectuate s-a stabilit tehnologia optimă de turnare a elementelor de încălzire din ZrO_2 stabilizat. Factorii cei mai importanți la fabricarea produselor sînt: cupreja specifică a pulberii 3500-9500 cm^2/g , proporția dintre cantitatea de liant, substanța superficial activă și pulbere de ZrO_2 stabilizat (12, parafină, 2, ceară de albina și 86, ZrO_2 stabilizat), parametrii procesului de turnare (temperatura alchizului = $363^\circ K$, temperatura formei $230-301^\circ K$, presiunea de lucru 3-5 atm., timpul de turnare 30-45 sec.), curba de deparafinare (fig.4.11) și regimul de ardere finală a produselor (durata ciclului 24 ore, temperatura maximă $1973^\circ K$ cu palier 2M).

Pentru trecerea la scară industrială, s-a reușit deparafinarea și arderea într-un singur ciclu (utilizînd același regim de ardere), într-un captor cerneră industrial încălzit cu gaz letan.

Produsele finite nu prezintă fisuri, deformări sau alte defecte, au rezistențe mecanice bune și calități necesare utilizării în practică.

Studiînd variația rezistenței electrice cu temperatura a produselor finite preîncălzite la $1273^\circ K$ s-a constatat că acestea pot fi folosite ca elemente de încălzire în atmosferă neprotejată la temperaturi peste $2000^\circ K$. Existența electrică mică la temperaturi ridicate o prezintă elementele de încălzire

cu adnos de CaCO_2 .

Puterea consumată de elementul de încălzire pentru atingerea temperaturii de 2300°C este de 2,8 Kw, pentru elementul de încălzire cu suprafața secțiunii transversale $0,95\text{cm}^2$ și lungimea părții active 5,8 cm.

Determinările experimentale efectuate în scopul stabilirii numărului de cicluri de funcționare a rezistențelor de încălzire, au fost foarte mult îngreunate din lipsa contactelor din platini.

Utilizând contacte din saramă de platină cu diametrul de 0,6 mm și foiță de 0,1 mm s-a stabilit temperatura maximă de folosire a rezistențelor din CrO_2 stabilită la aproximativ 2000°C . Cu contacte electrice din foiță de nichel de 1,5 mm grosime s-a stabilit că elementele de încălzire pot fi folosite 20 cicluri de funcționare la temperatura de cca. 1800°C cu pauză de maxim 30 minute.

În încheiere pe elementele de încălzire, realizate și cercetate cu compozițiile 80% mol CrO_2 - 10% mol CaCO_2 - 10% mol CaO și 75% mol CrO_2 - 10% mol CaO - 15% mol Cr_2O_3 se propune realizarea unui cuptor de laborator (fig.4.17) cu spațiul de lucru cu dimensiunile 60 x 60 x 160 mm.

CONCLUZII GENERALE

Cercetările din teza de doctorat s-au axat pe studiul obținerii unor soluții solide cubice pe bază de UO_2 la temperaturile oferite de plasma de argon, cu proprietăți electrice și utilizarea acestora ca elemente de încălzire. În acest sens s-a studiat obținerea soluțiilor solide cubice și domeniul de omogenitate în sistemele binare mult discutate și controversate în literatura de specialitate.

Alegând ca bază sistemul UO_2-CaO s-a studiat influența oxizilor adiționali (COO , Mg , U_2O_3 , FeO , MnO , CeO_2) asupra soluției solide cubice cu 9-22% mol CaO asupra soluției solide cubice cu 9-22% mol CaO .

Topirea maselor în jetul de plasmă de argon și răcirea bruscă asigură condițiile necesare pentru realizarea tuturor interacțiunilor posibile, la temperaturi de cca. $5000^{\circ}C$. Acest tratament termic reproduce interacțiunile semnificabile la temperaturi mai joase și permite punerea în evidență a unor interacțiuni complet diferite de cele obișnuite. În aceste condiții s-au format soluții solide cubice de tipul fluorinei în sistemele binare și ternare cercetate. Temperatura ridicată permite formarea soluțiilor solide cubice prin creșterea tendinței de ordonare a sistemelor și a caracterului ionic al legăturii. Majoritatea oxizilor metalici prezintă o creștere însemnată a caracterului ionic, odată cu creșterea temperaturii. Unul și același sistem poate să nu respecte condițiile lui Debye-Hückel, la temperaturi scăzute, dar să le respecte la temperaturi ridicate.

Formarea soluțiilor solide cubice în sistemele binare, cercetate și în literatură, confirmă justetea rezultatelor obținute, iar obținerea soluțiilor solide cubice ternare și stabilirea domeniului de omogenitate al acestora completează cercetările din literatura de specialitate.

Se menționează că pentru obținerea soluțiilor solide cubice binare și ternare o influență hotărâtoare o au condițiile de lucru (temperatura și regimul de lucru), mărimea razei și variația caracterului legăturii. Cristalizarea în sistemul cubic al oxidului adițional are un rol secundar, iar solubilitatea oxidului adițional trebuie să fie mare pentru a influența determinant structura rețelei cristaline.

Domeniul de omogenitate al soluției solide cubice ter-

nare variază în funcție de natura oxidului adițional, însă pentru toate sistemele ternare studiate limita de saturare a soluției solide cubice de ZrO_2-CaO (cu 9-22% mol CaO) cu cel de al treilea oxid este cuprinsă între 10-20% mol.

Studiind mecanismul formării soluției solide cubice ternare se constată că soluția solidă cubică se formează mai întâi în sistemul ZrO_2-CaO (la $1273^\circ K$) și apoi odată cu creșterea temperaturii are loc solubilizarea oxidului adițional. Solubilizarea completă a oxidului adițional se obține la temperaturi de peste $1773^\circ K$ și porțier minim 2 μ.

În urma tratamentelor termice, soluțiile solide cubice ternare se destabilizează parțial, cu excepția celor din sistemul $ZrO_2-CaO-CeO_2$.

Stabilitatea soluțiilor solide cubice ternare depinde ca și la cele binare în mare măsură de caracterul legăturii oxidului adițional. Cele mai instabile fiind cele din sistemul $ZrO_2-CaO-MnO$, iar cele mai stabile sînt soluțiile solide din sistemele $ZrO_2-CaO-CeO_2$ și $ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$.

Conductivitatea electrică maximă în toate sistemele studiate o prezintă soluțiile solide cubice din apropierea limitei dintre cele două faze ZrO_2 monoclinic și soluția solidă cubică.

Conductivitatea electrică la toate masele studiate variază liniar cu temperatura. Întru toate sistemele ternare studiate, conductivitatea electrică crește cu creșterea conținutului în cel de al treilea oxid pînă la apariția în sistem a unei singure faze, cînd are loc o scădere a acesteia. La conținuturi mai mari de oxizi adiționali are loc din nou o creștere a conductivității electrice, pe seama conductivității electronice a oxidului în exces, alături de soluția solidă.

Determinările experimentale efectuate în scopul stabilirii variației rezistenței specifice cu temperatura a soluțiilor solide ternare, au arătat că toate probele posedă coeficientul de temperatură negativ, fapt caracteristic semiconducătorilor.

Comparînd conductivitatea electrică a maselor oxidice din sistemele ternare studiate, se constată că cel mai bine conduce masa cu compoziția:



Introducerea oxizilor de CoO , MnO , Cr_2O_3 în sistemul binar ZrO_2-CaO are un efect de mărire a conductivității electrice a soluției solide, ceea ce are ca efect micșorarea temperaturii de pornire a rezistențelor electrice cu circa $200-350^\circ C$.

Masele din sistemul $ZrO_2-CaO-CeO_2$ au conductivități bune și sînt cele mai stabile la tratare termică, fiind urmate de masele din sistemul $ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$.

Avînd în vedere conductivitatea electrică ridicată și stabilitatea termică bună a maseilor oxidice din sistemele $ZrO_2-CaO-CeO_2$ și $ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$, aceste mase au fost utilizate pentru realizarea unor elemente de încălzire.

Pentru fabricarea elementelor de încălzire din ZrO_2 stabilizat s-a utilizat metoda turnării la cald sub presiune. În acest scop s-a proiectat instalația de laborator și formele de turnare respective.

Pe baza încercărilor de laborator s-a stabilit fluxul tehnologic și parametrii care influențează procesul turnării la cald sub presiune a produselor din ZrO_2 stabilizat.

Cei parametri optimați se recomandă: temperatura lichidului - $353-363^\circ K$, temperatura formei - $200-301^\circ K$, presiunea de lucru 3-5 atmosfere, timpul de turnare - 35-45 secunde, regimul de depozitare (temperatura - $1523^\circ K$ și durata ciclului - 20 h) regimul de ardere (temperatura $1773^\circ K$ și durata ciclului - 20 h).

Produsele obținute au rezistențe mecanice bune, nu prezintă deformări în urma procesului de ardere și au o porozitate cuprinsă între 3-12%.

Studiînd variația rezistenței electrice a produselor finite preîncălzite la $1273^\circ K$, cu temperatura s-a constatat că acestea pot fi folosite ca elemente de încălzire în atmosferă neprotejată la temperaturi peste $2000^\circ K$. Rezistență electrică mai mică o prezintă elementele de încălzire cu adaos de CeO_2 .

Puterea consumată de elementul de încălzire cu suprafața secțiunii transversale $0,95 \text{ cm}^2$ și lungimea părții active de 5,8 cm, pentru atingerea temperaturii de $2000^\circ K$, este de 1,8 kW.

Determinările experimentale efectuate în scopul stabilirii numărului de cicluri de funcționare a rezistențelor de încălzire, au fost foarte mult îngreunate din lipsa contactelor în platini.

Utilizînd contacte din sîrmă de platină cu diametru de 0,6 mm și foilă de 0,1 mm s-a stabilit temperatura maximă de funcționare a rezistențelor din ZrO_2 stabilizat de $\sim 2000^\circ K$. Cu contacte electrice din foilă de nichel de 1,5 mm grosime s-a stabilit că elementele de încălzire pot fi folosite 20 cicluri de funcționare la temperatura de cca $1800^\circ K$ cu pauză de maxim 30 minute.

În încheiere cu elementele de încălzire, rezultate și cercetate, cu compozițiile 80% mol ZrO_2 - 10% mol CaO - 10% mol CaO și 75% mol ZrO_2 - 10% mol CaO - 15% mol Cr_2O_3 se prezintă realizarea unui captor de laborator (fig.4.17) cu spațiul de lucru cu dimensiunile 60 x 60 x 160 mm.

B I B L I O G R A P H I E

1. I. Huggins - Phil. Mag. 71, 719 (1923)
2. St. V. Karay-Szabo - Z. Kristallogr. 34, 414 (1956)
3. E. Rytshkevitch - Oxide Ceramics, Academic Press New-York and London p. 306 (1960)
4. Y. D. Callongh et K. N. Trueblood - Acta Cryst. 12, 507 (1959)
5. H. J. Stücker - Bull. Soc. Chim. France, 78 (1961)
6. P. Jurek, F. Odell - J. Amer. Cer. Soc. 33, 274 (1950)
7. H. J. Stücker - Ann. de Chimie, 7-8, 1465 (1960)
8. G. Ruff et F. Jbert - Z. Anorg. Chem. 13, 180 (1922)
9. H. Z. Cohn et S. Felkedorff - Z. Physik. Chem. 8-13, 33 (1930)
10. H. M. Cohn - Trans. Electrochem. Soc. 68, 65 (1935)
11. J. Thilenius et Holmann - Z. Anorg. Chem. 189, 367 (1930)
12. T. Gumbey et G. Chandross - Chimie et Industrie, 25, 453 (1931)
13. R. F. Celler et P. J. Yavorschi - Res. Nat. Bur. Stand. 35, 87 (1945)
14. F. Trombe et E. Foen - Metaux Corrosion Industrie, 367, 126 (1956)
15. F. W. Vahldick, L. B. Robinson, C. T. Lynch - Science, 142, 1099 (1963)
16. G. L. Clark et D. Reynolds - Ind. Eng. Chem. 29, 711 (1937)
17. H. B. Jelov - Struktur ionih kristalov i metallicheskih faz, Izd. A.N. SSSR, Moskva, 1947, p. 207
18. A. S. Berejnoi - Slovoznanstveni otkislov, Izd. „Naukova-Ducka“ Kiev, p. 72 (1970)
19. H. J. Stücker et T. Collongues - C.R. Acad. Sci. 244, 83 (1957)
20. K. Yardley - Min. Mag. 21, 158 (1926)
21. H. J. Stücker, R. Collongues et E. Moser - C.R., 246, 1898 (1958)
22. G. A. Van Arkel - Physika, 4, 206 (1924)
23. J. Bohm - Z. Anorg. Chem. 149, 217 (1927)

24. G.P. Davoy - Phys. Rev. 27, 738 (1926)
25. H.G. Cowman și A.J. Andrews - J. Amer. Cer. Soc. 34, 238 (1951)
26. D.K. Smith, C.F. Cline - J. Amer. Cer. Soc. 45, 249 (1962)
27. A. M. Bagarov, V. S. Rudeniko, L. P. Macarov - D.A.N. CUCP, 160, 1065 (1965)
28. G.M. Tolson - J. Amer. Cer. Soc. 46, 418 (1963)
29. I. Korolikov și D.V. Ignatov - DAN., SSSR, 120, 527 (1958)
30. H.C. Wittels, F.A. Cherrill - J. Appl. Phys. 27, 643 (1956)
31. K.S. Mazdijanni, C.F. Lynch, J.S. Smith - J. Amer. Cer. Soc. 49, 286 (1966)
32. A. Sieverts, A. Gotta și S. Halberstadt - Z. Anorg. Chem. 187, 155 (1930)
33. A. Beth și G. Becker - Naturwiss, 19, 860 (1931)
34. G. Becker - Z. Phys. Chem., A-159, 1 (1932)
35. H. Jakobs - J. Applied. Phys. 17, 536 (1946)
36. T.J. Moore - J. Chem. Phys. 19, 231 (1950)
37. G.L. Humphrey - J. Amer. Chem. Soc. 76, 978 (1954)
38. J.P. Coughlin și W.S. King - Journ. Am. Chem. Soc. 72, 3262 (1950)
39. G. Hevesy și F. Berglund - J. Chem. Soc. 125, 2372 (1924)
40. G. Hevesy - J. Chem. Soc. 131, 1 (1931)
41. J. Stöcker, K. Collongues, E. Wasser - Silicat Industr. 23, 67 (1958)
42. A.M. Cerepanov, S.G. Trezvitski - Visko ognepornii materialii i izdelia iz oksidov Metalurgia M. p.354-370, (1964)
43. N. Jirnov - Z. Anorg. Chem. 218, 133 (1934)
44. H. Clausing - Z. Anorg. Chem. 204, 33 (1952)
45. B. Phillips, J.J. Nutta și I. Sarshaw - Journ. Amer. Ceram. Soc. 46, 579 (1963)
46. C. F. Wiens, F. E. Block - Thermodynamic Properties of 65 Elements,

- their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides Bull. 605, US Bur.Min. Wash (1963)
47. M.Moch, M.Nakata and H.L.Johnstan - J.Am.Chem.Soc. 76, 2651-2652 (1954)
48. Y.Letord - Metaux et Corrosion Ind. 26, 250 (1951)
49. W.R.Mott - Trans. Am. Electrochem. Soc. 34, 255 (1918)
50. F.H.Brown, P.Duwez - Journ.Am.Cer.Soc. 43, 443 (1960)
51. B.F.Iudin, A.K.Karklit - Journ. proklad. him. 39, 537 (1960)
52. R.D.Kinghery - J.Am.Ceram.Soc. 37, 10 (1954)
53. M.Adams - J.Am.Cer.Soc. 37, 74 (1954)
54. W.H.Cohn - Ber. Keram. Ges. 9, 16 (1928)
55. J.S.Arthur - J.Appl. Phys. 21, 732 (1950)
56. A.Gunthesschulz și F.Keller - Z.Phys. 75, 78 (1932)
57. C.W.F.Jakobs și W.Y.Bařdwin - J.Amer.Cer.Soc. 37, 258 (1954)
58. R.F.Geller și P.J.Yavarsky - Res.Nat.Bur.Stand. 35, 87 (1945)
59. O.Honigschmid, E.Zintl și F.Gonzales - Z.Anorg.Chem. 139, 293 (1924)
60. Y.D.Mc.Cullough și K.N.Trueblood - Acta Cryst. 12, 507 (1959)
61. M.Adams - J.AMER.Cer.Soc. 37, 74 (1954)
62. J. Stöcker, L.Collingues și H.Moser - C.R. 246, 1998 (1956)
63. A.Guntherschulze și F.Keller - Z.Phys. 75, 78 (1932)
64. M.Calis - Brevet U.S. 2730, 240-13.III (1956)
65. O.Honigschmid, E.Zintl și F.Gonzales - Z.Anorg.Chem. 139, 291, (1924)
66. Sr.Mayer - Phys.Z. 30, 51 (1907)
67. D.P.Ray Chaudhuri și K.N.Das Gupta - Sci.and.Cult. 1, 554 (1956)
68. H.S.Megaw - Trans.Faraday Soc. 42, 114 (1946)
69. M.L.Phillips - Phys.Rev. 32, 852 (1926)
70. C.A.Dutton și B.F.Wagner - Ceramic.Ind. 34, 2 (1955)

71. D.G.Bennett - J.Am.Ceram.Soc. 30, 297 (1947)
72. A.H.Sully, - Brit. J. Appl. Phys. 3, 97 (1952)
E.A.Brandes și
R.B.Waterhouse
73. E.Ryshkewitch - Oxyd Keramik der Einstoffsysteme vom Stand-
punkt der physikalischen Chemie, Springer-
Verlag, Berlin (1948)
74. S.Flobmark, B.Roos - Acta Chem.Scand. 17, 859 (1963)
75. A.Dubertret, P.Lehé- Compt. Rend. Sec. C. 262, 1146 (1966)
76. B.Lustman, F.Kerse - The Metallurgy of Zirconium, Mc.Graw Hill
Co, Inc. N-Y, (1955)
77. F.Born - Z.Electrochem. 31, 309 (1925)
78. G.V.Kukolov - Himia. Kremnia i fiziceskaia himia silika-
tov, Promstroizdat (1951)
79. H.M.Haludler, - J.Am.Chem.Soc. 76, 2177 (1954)
S.Bartram,
R.S.Becker ,
W.J.Bernard și
W.S.Bukata
80. E.I.Krech - Dokladi Akad. Nauk. SSSR. 78, 517 (1951)
81. W.E.Stephens și - J.Metals. 4, 733 (1952)
H.E.Gilbert
82. R.Winzer - Z.Anorg.Chem. 45, 429 (1932)
83. C.H.Prescott, Jr. - J.Am.Chem.Soc. 48, 253 ff. (1926)
84. Friedrich și - Z.Anorg.Chem. 145, 127 (1957)
Sittig
85. G.V.Samsonov - Ukrain. Khim. Zhur. 23, 297 (1957)
86. O.J.Whittemore, - J.Am. Ceram.Soc. 35, 85 (1952)
D.M.Marshall
87. G.V.Samsonov - Ogneupori 3, 122 (1956)
88. F.H.Borton and - U.S. Atomic Energy Comission Report
W.D.Kirgery NYO - 3144. (1953)
89. Karden și Rich - Ind. Eng.Chem. 12, 651 (1920)
90. Wedekind și Kuzet - Ann. 395, 149 (1913)
91. O.Ruff - Z.Anorg.Chem. 129, 273 (1923)
92. De Boer - Z.Anorg.Chem. 187, 177 (1930)
93. F.Trombe - Verres et refractaires. 3, 83 (1949)
94. G.Economics and - J.Am. Ceram.Soc. 36, 403 (1953)
W.D.Kinghery
95. W.B.Blumenthal - The Chemical Behavior of Zirconium ,
Van Nostrand Co, N.Y. (1958)
96. A.Dietzel și - Ber.Deut.Keram. Ges. 30, 47 (1953)
H.Tober

97. R.Scholder - *Angew.Chem.*: 70, 583 (1958)
98. Hautefenille și Margottet - *C.R.* 102, 1017 (1886)
99. Venable și Clarke - *J.Am.Chem.Soc.* 18, 434 (1896)
100. H.V.Wartenberg și H.Wherth - *Z.anorg. chem.* 190, 178 (1930)
101. F.Ebert și E.Cohn - *Z.Anorg.Chem.* 215, 521 (1933)
102. E.Bussem, S.Schusterins și A.Ungewiss - *Berichte*, 13, 433 (1939)
103. P.Gambeș și G.Chandron - *Chem. Zentr.* 27, II (1936)
104. H.V.Wartenberg, H.Minde und R.Jung - *Z.Anorg. allg. ch.*, 176, 349-362 (1928)
105. O.Ruff, F.Ebert, E.Stephan - *Zs. anorg. allgem. chem.* 180, 213 (1929)
106. P.Duwez, F.Odell, F.H.Brown - *Journ. Amer. Ceram. Soc.* 35, 109, (1952)
107. E.K.Keller, H.A.Godina - *D.A.N. CCCP*, 103, 247 (1955)
108. A.Cocco - *Chimica Industria* (), 41, 882 (1959)
109. Volcenko, C.F.Paliguev - *Tradi instituta electrochimii Ural.Fil. A.N. CCCP*, Vip. 1, (1959)
110. S.Legaw - *Proc. Phys.Soc.*, 58, 133 (1946)
111. E.K.Nadler, S.S.Fitzsimon - *J.Am. Cer. Soc.* 38, 214 (1955)
112. T.Y.Tien, S.C.Subbarau - *Chem. Phys.* 39, 1047 (1962)
113. A.P.Kacjalov, A.I.Avgustinik - *J.prikl. him.* 32, 14,1 (1959)
114. Ronald C.Garvie - *J.Amer. Cer. Soc.* 51, 153 (1968)
115. T.W.Smoth and S.S.Whittencore - *J.Amer. Cer. Soc.* 48, 103 (1965)
116. J.D.Buckley and H.H.Nilson - *J.Amer. Cer.Soc.* 46, 521 (1963)
117. E.B.Alisson, J.Taylor - *Trans.Brit. Cer.Soc.* 55, 300 (1956)

118. P.Duwez, F.Odell, F.H.Brown - J.Amer. Cer. Soc. 35, 107 (1952)
119. J.Barbariol - Ann.chim. (Rome) ,55, 321 (1955)
120. S.I.Fernandes, L.J.Beadin - Amer.Cer. Soc. Bull. 42, 195 (1963)
121. I.A.Piateniko - DAN. SSSR., 173, 634 (1967)
122. R.C.Garvie - Am. Cer. Soc. Bull., 46, 366 (1967)
123. A.K.Kuznetsov - J.Neorg. him. 2, 2327 (1957)
124. N.A.Godina - Autoref. Kand. diss. Institut. him. silikatov, AN SSSR, L. (1954)
125. C.Delamarre, M.Perez, I.Jorba - C.R., 261, Gr.8, 5128 (1965)
126. P.Trombe, M.Polix - Bull. Soc. Franc. Cer. 34, 11 (1957)
127. A.C.Berejnoi - D.A.N., SSSR, 3, 387 (1962)
128. A.H.Golubenko, T.H.Rezuhina - J.fiz. him, 88, 2020 (1964)
129. A.S.Tajov, N.N. Sedosier - J.fiz. him. 38, 214 (1955)
130. G.Ming, W.Mellier - U.S. Bur. Min., Rept. Invest., 5571 (1960)
131. M.Suzaki, W.Tilleux, J.M.Jambois, J.L.Margrave - Sympos. Thermophys.Proport. Paper 3-rd, Lafayette, Ind. 138 (1955)
132. N.S.Grebensciiov, H.A.Toropov - D.A.N. SSSR, 158, 710 (1964)
133. M.V.Wartenberg si M.Gurr - Z.anorg.chem. 196, 374 (1931)
134. D.Becherescu, T.Winter - Silicates Industriels, 34, 1, 17 (1969)
135. T.Winter - Teză de doctorat, I.P.Tinișoara (1969).
136. A.Dietzel, H.Tober - Ber.Deutsche Keramik. Ges. 30, 47 (1953).
137. J.Stücker, E.Collongues - C.R. 245, 695 (1958)
138. H.Wartenberg, W.Orth - Z.Anorg.Chem. 100, 178 (1930)
139. P.Duwez, F.Odell - J.Am.Ceram.Soc., 33, 274 (1950)
140. T.L.Smoot, J.P.Ryan - J.Am.Cer.Soc. 46, 597 (1963)
141. G.L.Curtis - J.Am.Ceram.Soc. 30, 180 (1947)
142. S.P.Polguev, S.I.Aluovski, S.S. Polceukova - J.neorg.chim.4, 2571 (1951)

143. S.S.Solacolu - *Chimia fizică a siliciilor tehnici*, Ed-Tehn., București, 1957.
144. W.A.Fischer, A.Hoffmann - *Arch.Riesenhüttenw.*, 28, 739 (1957).
145. A.Habena - *Z.anorg. u. allgem.Chem.*, 288, 225 (1956)
146. O.Ruff, E.Ebert și W.Loerpabel - *Z.anorg.Chem.* 207, 303 (1952)
147. W.A.Fischer, A.Hoffmann - *Arch.Riesenhüttenw.* 26, 771 (1957)
148. A.F.Smacinaia, P.M.Salidai - *Zap.Leningrad.Gorn.Inst.*, 24, 167 (1950)
149. S.Lang, R.S.Roth, C.L.Fillmore - *J.Res.Nat.Bur.St.* 55, 203 (1954)
150. S.K.Rhee, M.Hoch - *Trans.Metallurg.Soc. AIME*, 230, 1687 (1964)
151. A.S.Berejnoi, H.V.Guliko - *D.A.N., S.S.R.*, 58 (1968)
152. H.Wartenberg, K.Lokhardt - *Zs.anorg.allgem.Chem.*, 252, 186 (1957)
153. F.H.Brown, P.Duwez - *J.Amer.Ceram.Soc.*, 38, 95 (1955)
154. R.S.Roth - *Journ.Res.Nat.Bur.Stand.*, 56, 17 (1956)
155. J.Stöckler, M.Moser și R.Collongues - *Colloque Nat.sur la Chimie des Hautes Températures*, Paris, 39 (1957)
156. H.Perez, M.Jerba - *Ann.Chim.*, 13, 479 (1962)
157. J.Lafèvre - *Ann.Chim.*, 8, 117 (1963)
158. C.E.Curtis, L.M.Doney, J.R.Johnson - *J.Amer.Cer.Soc.*, 37, 10, 458 (1954)
159. F.A.Hampton, R.Roy - *J.Am.Cer.Soc.*, 43, 5, 334 (1960)
160. L.Pauling - *The Nature of the Chemical Bond* Oxford Univ.Press.London, 1948.
161. D.Becherescu, Elisabeta Ivan - *Materiale de construcții*, 4, 153 (1973)
162. Von.W.Bankel und R.Schneidegger - *Ber.Deutsch.Ker.Ges.*, 45, 12, 610 (1909)
163. L.I.Mirkin - *Spravočnik... po rontgenostrukturalnoj analizu polikristalov* Izd.Fiz.Mat.Moskva, 1966, 1.422.
164. T.Y.Tien - *J.Am.Cer.Soc.* 47,), 430 (1964)
165. D.Becherescu, F.Winter, I.Menesay - *Materiale de constr.*, 1, 30, (1972)

166. D. Becherescu, P. Winter - Bul. Stiinț. Tehn. IPT, Tom 11, Fasc. 1, 59 (1966)
167. Ivan Elisabeta, F. Marx - Lucrările primei sesiuni a tinerilor ingineri și cercetători din Timișoara, IPT, Secția Chimie Ind., p. 73 (1971)
168. D. Becherescu, Elisabeta Ivan - Keramische Zeitschrift, 25. Jahrg. nr. 6, 298 (1973)
169. D. Becherescu, Elisabeta Ivan - Bul. Stiinț. și Tehn. IPT, Tom 10, (24), Fasc. 2 (1965)
170. C. Drăgulescu, L. Petrovici - Introducere în chimia anorganică modernă, Ed. Fac. Ia, Timișoara, 306 (1973)
171. D. Becherescu, Elisabeta Ivan - Bul. Stiinț. și tehn. IPT, Tom 10 (24), Fasc. 1, (1965)
172. A. M. Anthony - Ind. Ceram., 532, 298 (1961)
173. E. K. Keller, A. D. Andreieva - Ogneupori, 26, 224 (1963).
174. D. S. Kutman, G. A. Takcis, A. F. Mauriro, I. S. Toporov - Ogneupori, 8, 41 (1971)
175. E. K. Keller - Vestnik Akad. Nauk. SSSR, nr. 7 (1970)
176. Maria Zaharescu, Maria Mavredin Tărăbio, Ioana Onaca, I. Colacolu - Revista de chimie, 24, 11, 861 (1973)
177. E. Niukkola, C. Wagner - J. Electrochim. Soc., 104, 379 (1957)
178. A. M. Anthony - Compt. rend. Acad. Sci. Paris, 260, 1936 (1965)
179. H. H. Möbins - Z. Chem., 4, 31 (1964)
180. H. H. Möbins - Silikat Technik, 17. Jahrg., Heft 10, 358 (1966)
181. V. D. Tretiakov - Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 2, 432 (1966)
182. E. F. Grave - Măsurarea electrică a mărimilor neelectrice (trad. din l. germană), Ed. Tehn. 1966.
183. F. Y. Tien - J. Am. Ceram. Soc., 47, 430 (1964)
184. F. Hund - Z. Phys. Chem., 199, 3, 142 (1952)
185. D. Strickler and G. S. Carlson - J. Amer. Ceram. Soc., 47, 3, 122 (1964)
186. D. Becherescu, Elisabeta Ivan - Bul. Stiinț. și Tehn. IPT, Seria Chimie, Tom 18 (32), Fasc. 1, (1973)

187. W.O.Kingery,
J.Pappis,
M.S.Soty u.
D.C.Hill - J.Amer.Ceram. Soc., 42, 393 (1959)
188. H.Darou et
B.Launay - Ind.Ceram., 672, 298 (1974)
189. A.C.Berejnoi - Ogneupori, 3, (1947)
190. R.Abramovici - Tehnologia ceramicii, Litografia IPR,
1957
191. R.Dinescu - Tehnologia ceramicii, Ed.Tehnică,
Bucuresti, 1967
192. P.O.Gribovski - Goriacie litie keramiceskih izd.,
Gosenergoizd., 1956
193. P.O.Gribovski - Goriacie litie keramiceskih izd.,
Dosud.energeticeskih izd., Moscova, 1961
194. P.O.Gribovski - Trudi Him. 6, 29 (1957)
195. P.O.Gribovski,
N.G.Smajovskaja - Trudi Him., 1, (1959)
196. V.G.Govarov - Zavodskaja Laborat., 1 (1948)
197. D.S.Kutsean,
I.F.Kaurin,
G.A.Faksis,
I.B.Poropov - Ogneupori, 10, 53 (1973)
198. A.M.Anthony - Ind.Ceram., 657, 270 (1972).