

**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE MANAGEMENT ÎN PRODUCȚIE ȘI
TRANSPORTURI**

**CATEDRA DE MECANIZARE ȘI INGINERIA
TRANSPORTURILOR**

ING. WERNER ȘTEFĂNESCU

TEZĂ DE DOCTORAT

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL INFLUENȚEI STRUCTURII ȘI
PROPRIETĂȚILOR FIZICO-MECANICE ALE UNOR PIESE
REALIZATE DIN BAZALT ASUPRA FIABILITĂȚII
UTILAJELOR AGRICOLE**

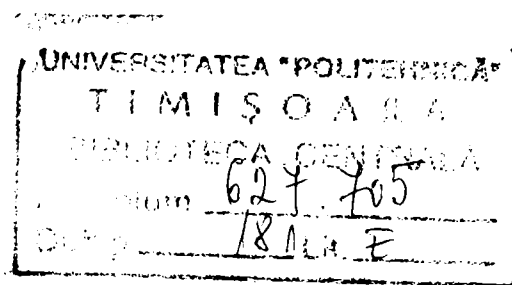
BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

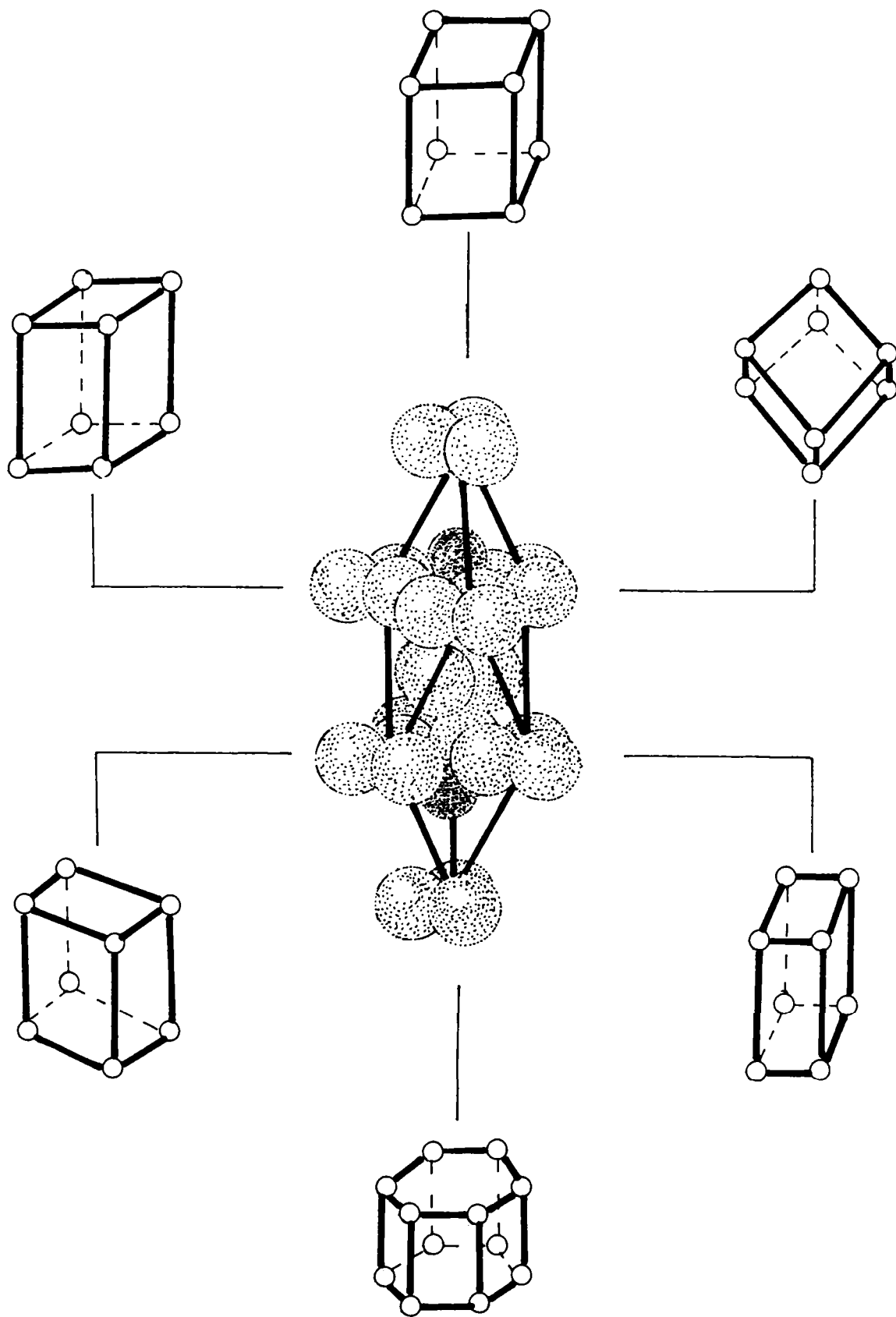
CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC

Prof.dr.doc.ing. AFTANASIE ȘANDRU

TIMIȘOARA

2000





CUPRINS

		pagina
	INTRODUCERE	5
Cap.1	STUDIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR PRIVIND FOLOSIREA MATERIALELOR BAZALTICE ÎN CONSTRUCȚIA DE MAȘINI AGRICOLE	8
1.1.	Studiul cercetărilor pe plan mondial	8
1.2.	Studiul cercetărilor pe plan național	11
Cap.2	CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA PARAMETRILOR DE STRUCTURĂ A REȚELELOR CRISTALINE	18
2.1.	Noțiuni introductive	18
2.2.	Indicii Miller	22
2.3.	Rețeaua inversă	24
2.4.	Distanța interplanară.	28
Cap.3.	IDENTIFICAREA SUBSTANȚELOR ȘI A PARAMETRILOR DE STRUCTURĂ A ROCILOR DE BAZALTULUI	33
3.1.	Considerații generale	33
3.2.	Stabilirea substanțelor și a structurii procentuale din amestecurile bazaltice pe baza analizelor chimice	34
3.3	Analiza structurală a bazaltului prin metode de difracție	39
3.3.1	Considerații generale	39
3.3.2	Studiul parametrilor de structură a substanțelor ce intră în componența oxidică a bazaltului	44
3.3.2.1	Parametrii de structură a rutilului TiO_2 - singonia tetragonală	44
3.3.2.2	Parametrii de structură a TiO_2 anatas - singonia hexagonală	53
3.3.2.3	Parametrii de structură a cristobalitului $\alpha-Al_2O_3$ singonia hexagonală	57
3.3.2.4	Parametrii de structură a corindonului $\beta-SiO_2$ - singonia cubică	65
3.3.3	Studiul parametrilor de structură a rocilor de bazalt	68
3.3.3.1	Parametrii de structură a magnetitei Fe_3O_4 - singonia cubică	74
3.3.3.2	Parametrii de structură a olivinei $(MgFe)_2 SiO_4$ - singonia rombică	75

	3.3.3.3	Parametrii de structură a anortitului $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ - singonia triclinică	81
Cap.4		TEHNOLOGII DE REALIZARE A PIESELOR DIN BAZALT	90
	4.1.	Considerații de ordin general	90
	4.2.	Metode experimentale privind tehnologia de elaborare a pieselor din bazalt sinterizat	92
Cap.5.		IDENTIFICAREA SUBSTANȚELOR ȘI PARAMETRILOR DE STRUCTURĂ A PIESELOR REALIZATE DIN BAZALT SINTERIZAT	106
	5.1.	Considerații generale	106
	5.2.	Analize difractometrice a pieselor realizate din bazalt sinterizat	110
	5.3.	Analiza micrograțiilor pieselor realizate din bazalt sinterizat	113
Cap.6		PROPRIETĂȚILE FIZICO-MECANICE A PIESELOR REALIZATE DIN BAZALT SINTERIZAT	119
	6.1.	Noțiuni cu caracter general	119
	6.2.	Mașini și instalații folosite la încercări mecanice	122
	6.3.	Particularitățile încercărilor la tracțiune a epruvetelor realizate din bazalt	125
	6.4.	Particularitățile încercărilor la compresiune a epruvetelor realizate din bazalt	130
	6.5.	Particularitățile încercărilor la șoc a epruvetelor realizate din bazalt	131
	6.6	Proprietățile fizico-mecanice a epruvetelor realizate din bazalt	134
Cap.7		CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND ÎMBUNĂTĂȚIREA PROPRIETĂȚILOR FIZICO- MECANICE A UNOR PIESE REALIZATE DIN BAZALT SINTERIZAT	139
	7.1.	Generalități	139
	7.2.	Influența mineralizatoarelor asupra proprietăților fizico- mecanice ale pieselor din bazalt sinterizat	142
	7.3.	Utilizarea materialelor bazaltice sinterizate în construcția instalațiilor destinate tratamentelor fitosanitare	146
	7.3.1.	Considerații generale	146
	7.3.2.	Încercarea pulverizatoarelor din bazalt sinterizat	148
	7.3.3.	Încercarea garniturilor de etanșare din bazalt sinterizat	152
Cap.8		CONCLUZII FINALE	155
		BIBLIOGRAFIE	159

INTRODUCERE

Expansiunea științei și tehnicii, în acest sfârșit de mileniu II, în toate domeniile de activitate, atrage după sine, în mod firesc, folosirea în activitățile economice a tuturor resurselor materiale și umane în vederea creșterii productivității și calității, avînd ca finalitate, ascensiunea continuă a societății și bunăstarea întregii omeniri

În actuala etapă de dezvoltare a societății, caracterizată printr-o cerință acută de materii prime, materiale și energie, resursele naturale nu sunt inepuizabile, iar rezolvarea acestei probleme prin utilizarea chibzuită a resurselor, re folosire și reciclare, din păcate, nu constituie o soluționare a problematicii pe termen lung.

Există numeroase aprecieri asupra rezervelor mondiale exploatabile și legat de acestea, calculate la actualul nivel de folosire, estimări ale termenelor de epuizare a acestor resurse, cum ar fi : fierul, ar ajunge pentru aproximativ 210 ani, cuprul pentru 35 ani, plumbul s-ar epuiza în numai 27 ani, cărbuni în 280 - 300 ani, iar petrolul în 200 ani.

În prezent, majoritatea pieselor de uzură sunt executate din oțeluri aliate, înalt aliate și neferoase care, pe lângă faptul că, devin din ce în ce mai deficitare din punct de vedere al resursei, sunt și mai scumpe, în special datorită consumului mare de energie utilizat în procesul tehnologic de elaborare.

Punerea în valoare de noi resurse, de realizare a unor materiale noi, neconvenționale, care să înlocuiască materialele clasice deficitare și energointensive

cu materiale care să posede caracteristici superioare, eficiență tehnică și economică mărită, constituie una din marile provocări ale cercetării științifice.

Creșterea calității pieselor și în final, asigurarea unei fiabilități ridicate în exploatare depinde într-o mare măsură de caracteristicile fizico-mecanice ale materialelor folosite și a tehnologiilor de elaborare.

De altfel, nu se poate concepe realizarea unor piese cu calități superioare în diverse sectoare industriale fără a cunoaște atât, structura materialelor utilizate, cât și influența acesteia asupra proprietăților fizico-mecanice ale produsului finit.

Optimizarea tehnologiilor de elaborare a unor materiale, în vederea asigurării unor caracteristici fizico-mecanice superioare, presupune folosirea din ce în ce mai mult a metodelor de investigare cu înaltă rezoluție, ce permit studiul în "profundime" sau în straturile superficiale cu posibilitatea deci, de intervenție interfazică în procesul de elaborare tehnologică.

Cert este faptul că, cunoașterea caracteristicilor de structură la nivel de rețea, rezidă din răspunsul materialelor la solicitările mecanice, termice și fizico-chimice, de tipul de legătură interatomică, de aranjamentul structural al atomilor în edificiul cristalin, precum și de tipul și numărul imperfecțiunilor prezente la nivel de rețea.

Pierderile masive de materii prime prin uzură abrazivă și coroziune, pe plan mondial, au lansat în lumea științifică provocarea în a găsi înlocuitori cu proprietăți net superioare materialelor cunoscute, în speță e vorba de materiale feroase și neferoase. Dintre materialele studiate, ce trezesc un interes deosebit îl reprezintă și bazaltul.

Bazaltul este o rocă de natură magmatică, compactă, de culoare gri închisă, larg răspândită pe suprafața globului. În țara noastră zăcămintele de bazalt sunt situate în zona Munților Banat, Munților Perșani, Munților Apuseni precum și în Zona Poiana Ruscăi, în cantități suficiente și omogene sub aspectul compoziției mineralogice, constituind o potențială sursă de materii prime pentru economia țării.

Obținerea unor produse din bazalt prin turnare sau sinterizarea pulberilor ridică probleme deosebite specialiștilor și cercetătorilor din întreaga lume, atât în ceea ce privește tehnologia de elaborare, cât și în stabilirea tehnologiei de prelucrare.

Soluționarea acestei problematice este posibilă numai în urma unor studii în profunzime a fenomenelor, care la rândul lor pot stabili legile ce conduc la modificarea unor parametri constructivi și a unor factori tehnologici de elaborare a produselor din bazalt.

În momentul de față lipsesc criteriile, fundamentate științific, pe seama cărora se pot elabora și stăpâni procesele și regimurile de intervenție tehnologice la nivel de rețea cristalină, de care, depind proprietățile fizice și mecanice ale produselor realizate din bazalt.

În vederea eliminării oricărei forme de tatonare empirică, pentru găsirea unor soluții optime, este necesar să se stabilească principiile fundamentale care stau la baza soluțiilor tehnice, precum și factorii care contribuie la îmbunătățirea structurii și a regimului de aplicare a tratamentelor termice.

Evaluând însemnătatea temei abordate în problematica, de mare actualitate, a valorificării unor resurse materiale noi, în domeniul construcțiilor de mașini, prezenta teză de doctorat se înscrie:

- pe linia realizării unor cercetări fundamentale și experimentale privind utilizarea materialelor bazaltice în construcția de mașini;
- a identificării compoziției și parametrilor structurali a rocilor și pieselor realizate din bazalt;
- în stabilirea pe cale experimentală a factorilor ce contribuie la optimizarea tehnologiilor de elaborare a produselor din bazalt sinterizat;
- în creșterea calității și fiabilității pieselor din bazalt sinterizat utilizate în exploatare, prin îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice.

Capitolul 1

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND FOLOSIREA MATERIALELOR BAZALTICE ÎN CONSTRUCTIA DE MASINI AGRICOLE

1.1 - Stadiul cercetărilor pe plan mondial

Epuizarea prematură a unor materii prime tradiționale sau înlocuirea unor materiale clasice deficitare, au impus necesitatea găsirii și valorificării unor surse noi de materii prime și materiale cu o ridicată eficiență tehnică și economică; o astfel de sursă fiind și materialele bazaltice.

Bazaltul, este o rocă naturală compactă, de origine vulcanică, foarte veche, a cărei formare datează din era terțiară, fiind larg răspândită pe suprafața globului pământesc. Conform ipotezei lui WASHINGTON (1925) citat de Apostolescu [4], adâcimea acestui strat de bazalt este cuprinsă între limita de 20 și 60 Km .

Rocile bazaltice sunt masive, bine consolidate și rar prezintă în structura și compoziția lor: gaze, minerale străine sau alte impurități.

Roca de bazalt *turnată* sau *sinterizată* reprezintă un bun înlocuitor al materialelor metalice și nemetalice și se distinge prin calități remarcabile ca: rezistență la abraziune, coroziune, stabilitate termică, conductibilitate termică redusă, etc. [65].

După estimările francezului PORTEVIN citat de Knapp [65], primele încercări de obținere a unor piese din bazalt s-au făcut în jurul anului 1777, în mod întâmplător, în urma unor încercări de a obține magmă cu structură cristalină, pentru ca în anul 1798 GOLL și la puțin timp GOLLOW [65], să intuiască mecanismul de cristalizare a bazaltului, comparativ cu temperatura de topire a fierului, constatându-se că structura bazaltului este dependentă de viteza de răcire. Astfel, bazaltul topit și răcit lent dă naștere, în întreaga masă, unei structuri cristaline a cărei duritate depășește duritatea bazaltului topit și răcit rapid, sau a bazaltului natural.

Desigur, aceste încercări de laborator nu și-au găsit imediat ecoul dorit în sfera activității de producție.

La începutul secolului XX, în anul 1909, francezul dr. RIBBE [65], descoperă tehnica obținerii bazaltului, fiind considerat *părintele* noului produs.

Încercările de a obține produse finite din bazalt sunt atestate în primele decenii ale acestui început de secol, când în o serie de țări ca: Franța (1921), Germania (1928), Statele Unite ale Americii (1926), Uniunea Sovietică (1932), Polonia (1935), Cehoslovacia, Ungaria, Japonia, etc., bazaltul a început să fie valorificat ca materie primă în realizarea de repere necesare unor domenii din: industria chimică, industria minieră, industria metalurgică, industria energetică, industria ușoară, ș.a. [65].

Cercetările efectuate în țări ca: Franța, Germania, Statele Unite ale Americii, Japonia, Cehia au evidențiat problemele deosebite pe care le ridică specialiștilor, obținerea pieselor din bazalt.

Diversitatea zonelor de exploatare, determină abateri importante în compoziția chimică și mineralogică a bazaltului influențând în mare măsură tehnologia de elaborare a materialelor bazaltice.

Cercetările întreprinse au reliefat faptul că obținerea unor produse finite din materiale bazaltice trebuie orientate funcție de materia primă, care presupune, îndeplinirea următoarelor însușiri:

- să prezinte o ordonare chimică și mineralogică constantă și să nu conțină incluziuni de particule străine;

- dependența variației vâscozității de compoziția chimică și de temperatură (silicații măresc vâscozitatea, iar oxizii de Fe și Mn micșorează vâscozitatea);

- să prezinte o cristalizare rapidă și uniformă în întreaga masă;

- produsele finite să nu conțină fisuri, dislocații, tensiuni care ar conduce la diminuarea și modificarea proprietăților fizico - mecanice.

Studiile întreprinse de VOLDAN, citate de Knapp [65], au fundamentat ideea potrivit căreia, produsele din bazalt au proprietăți chimice și mecanice deosebite dacă în compoziția mineralogică, piroxenii nu depășesc limita de 60 %, iar magnetita și olivina, elemente ce favorizează fenomenul de cristalizare, nu depășesc 10 % .

În general materialele bazaltice dețin proprietăți chimice deosebite, practic, nu se dizolvă în apă și acizi la rece, solubilitatea fiind strict dependentă de temperatură. Comportarea excelentă a materialelor bazaltice în medii reci, calde și în diverși agenți de reacție a fost studiată de GINZBURG și RISSE [65]. Tot VOLDAN, în urma unor cercetări experimentale, a evidențiat faptul că, comportarea chimică a bazaltului este mai puternic influențată de modul de cristalizare, decât de compoziția chimică. Dacă cristalizarea are loc la scăderea temperaturii, stabilitatea chimică este net superioară față de cazul cristalizării ce are loc la creșterea temperaturii.

În ceea ce privește proprietățile fizico-mecanice, cercetările efectuate de unele instituții, au evidențiat faptul că bazaltul face parte din categoria materialelor dure ($HB = 800 - 900 \text{ daN} / \text{cm}^2$), care însă, au o rezistență mai mică la solicitările de întindere, încovoiere și o fragilitate mai mare decât metalele. Proprietățile fizico - mecanice sunt determinate de natura și caracteristicile particulelor nodale, de interacțiunile ce se stabilesc între ele și de structura cristalină concretă. După V.M. GOLDSCHMIDT citat de Becherescu [13], structura unui cristal este determinată

de numărul și dimensiunile particulelor din celula elementară, de natura acestora și de natura legăturilor chimice care se stabilesc între ele.

Numeroasele cercetări au dovedit faptul că, defectele rețelei cristaline sunt de o importanță deosebită pentru unele din proprietățile fizice ale cristalelor - rezistența mecanică, conductibilitatea electrică - defecte ce se datorează condițiilor de formare sau de solicitare la care sunt supuse cristalele și care sunt ireversibile.

Îmbunătățirea caracteristicilor mecanice ale materialelor bazaltice constituie preocupări tot mai intense ale unor firme din domeniu, precum și a instituțiilor de cercetare și învățământ superior din diverse țări, ale căror rezultate sunt din ce în ce mai confidențiale nefiind publicate, iar altele, în majoritatea lor sunt protejate prin brevete de invenție.

Desigur, dintre țările cu realizări deosebite în domeniu putem menționa: Franța, Germania, SUA, Cehia, Japonia.

1.2. - Stadiul cercetărilor pe plan național

Existența în țara noastră a zăcămintelor de bazalt în zona: munților Apuseni (Măgura Sârbi, Fintoiag, Bratia), munților Banatului (Șanovița, Lucareț, Zăbrani), Poiana Ruscăi (Sărmaș, Malmaș, Făgețel) și munților Perșani (Racoșul de Jos, Lupșa, Rupea) în cantități mari, constituie o reală sursă de materie primă pentru economia țării [151].

Preocupări în vederea utilizării materialelor bazaltice în scopuri industriale au existat și există, desigur și pe plan național, problematica fiind abordată de o serie de instituții de cercetare și învățământ superior, dintre care putem aminti:

- Intreprinderea pentru Lianți Brașov, fabricant de piese din bazalt prin cele două procedee: de turnare sau sinterizare (procedeu aplicat pentru prima dată la noi în țară în 1984) pentru construcții industriale;

- Institutul Național de Motoare Termice cu preocupări de utilizare a ceramicii în construcția motoarelor termice;

- Institutul de Mecanică Fină " SARO " Târgoviște preocupat în stabilirea tehnologiilor de prelucrare a pieselor din bazalt cu scule diamantate;

- Institutul de cercetări INMA și ROMATEST București cu preocupări de implementare a materialelor bazaltice în construcția de mașini agricole;

- Instituții de învățământ superior: Universitatea din Galați, Universitatea "POLITEHNICA" București, Universitatea "POLITEHNICA" din Timișoara, Universitatea "TRANSILVANIA" Brașov și altele.

Utilizarea produselor din bazalt se datorează în mare parte proprietăților mecanice deosebite: duritate, rezistență la abraziune, coroziune, fapt ce îndreptățește pătrunderea bazaltului tot mai mult în domenii unde materialele metalice prezintă deficiențe: rezistență mică, uzuri accentuate, etc.

Un alt factor determinant în utilizarea bazaltului o constituie latura economică și anume [121]:

- consumul de combustibil pentru realizarea pieselor din bazalt este de până la 6 ori mai redus decât în cazul fontelor sau oțelurilor înalt aliate;

- folosirea unei tone de piese din bazalt poate înlocui 2,53 tone laminate;

- prețul de livrare a unor piese din bazalt este de 7 - 10 ori mai scăzut decât a celor confecționate din oțel aliat.

Bazaltul, ca produs finit, poate fi elaborat prin procedeul de topire urmat de un tratament de recristalizare sau prin sinterizarea pulberilor. În general, aceste două procedee conservă calitățile bazaltului natural și îmbunătățesc unele proprietăți (rezistența la uzură, compresiune, stabilitate termică).

Produsele din bazalt obținute prin metoda turnării sunt în general de dimensiuni mari, de forme geometrice mai simple și cu abateri dimensionale mari. Prin procedeul de sinterizare se obțin piese mici de configurații complexe cu abateri

dimensionale de ordinul $\pm 0,1$ mm și rugozitate cuprinsă între $3,2 \div 3,7$ μm , valori superioare celor obținute în cazul bazaltului topit [124] ; [125] .

Bazaltul existent în zonele de exploatare din țară, nu prezintă diferențieri semnificative de compoziție chimică [113, 116] și are unele proprietăți deosebite comparativ cu bazaltul exploatat în alte țări [32] .

Cercetările efectuate în țara noastră au evidențiat faptul că structurile cristaline din bazalt nu sunt supuse fenomenelor de îmbătrânire, binecunoscute la majoritatea materialelor metalice, precum și proprietățile deosebite ale pieselor realizate din materiale bazaltice la abraziune, coroziune și stabilitate termică.

Diversitatea sortimentală a produselor din bazalt în momentul de față este relativ restrânsă, în schimb domeniile de utilizare a acestora cunosc, în permanență, o largă arie de răspândire.

Rezultatele experimentale obținute în o serie de centre de cercetare : Galați, Brașov, București, Onești au demonstrat proprietățile tribologice de excepție ale reperelor realizate din bazalt, materiale compozite pe bază de bazalt sau a celor obținute prin acoperiri cu bazalt [33 ; 34 ; 97 ; 110], dar au evidențiat și deosebita sensibilitate la sollicitările dinamice [87] .

Introducerea în fabricația pieselor din componența mașinilor agricole, a materialelor bazaltice, a avut în vedere:

- condițiile grele de lucru a utilajelor agricole;
- caracteristicile fizico - mecanice și chimice ale bazaltului;
- diminuarea consumurilor de materiale deficitare;
- îmbunătățirea indicilor de fiabilitate;

fapt ce a contribuit la reducerea costurilor de fabricație și de exploatare a acestor mașini agricole.

Realizările în domeniu, s-au concretizat sub forma unor repere de tip: garnituri de etanșare, role, rotor pompă, bucșe, inele, distanțiere, distribuitoare, pistoane, nucă sferică, și altele.

Piese din bazalt sinterizat supuse încercărilor în condiții de exploatare, în paralel cu piesele din producția curentă [8 ; 9 ; 26; 27; 114;138], au făcut parte din componența mașinilor de semănat, preselor de balotat, echipamentelor de administrat insecticide și combinelor autopropulsate de recoltat, reperele semnificative fiind prezentate în tabelul 1.1.

Pe baza interpretării rezultatelor încercărilor și a operațiilor defectoscopice efectuate asupra pieselor din bazalt sinterizat [8; 9; 26; 27; 114; 115; 138] s-au desprins următoarele concluzii:

- comportarea deosebită la uzură, coroziune și agenți chimici;
- duritatea ridicată și rezistența scăzută la solicitările dinamice;
- încadrare dimensională, prescrisă în documentația de execuție, cu abateri prevăzute în STAS 2300 - 88;
- indici tehnologici calitativi superiori.

Cele două proprietăți, rezistența la uzură și stabilitatea la coroziune, asigură pieselor din bazalt sinterizat multiple avantaje, în schimb fragilitatea și duritatea mare constituie impedimente serioase în stabilirea și stăpânirea tehnologiilor de elaborare și de prelucrare a acestora.

Contrar acestor dificultăți, având în vedere calitățile deosebite pe care le prezintă bazaltul, cât și resursele existente, cercetarea în acest domeniu merită să fie continuată.

Elaborarea de tehnologii moderne de fabricație a pieselor din bazalt sinterizat cu proprietăți fizice și mecanice superioare, implică efectuarea de studii și cercetări asupra texturii și structurii materialelor bazaltice prin determinarea parametrilor de structură și a indicilor Miller ($h k l$), ce permit astfel, stabilirea pe cale științifică și nu empirică a acestui deziderat.

Necesitatea cunoașterii caracteristicilor de structură la nivel de rețea, rezidă din corelația ce există între solicitările mecanice, termice și fizico - chimice, a

legăturilor interatomice, a aranjamentului structural al atomilor, precum și a tipului și numărului de imperfecțiuni prezente la nivel de rețea.

CONCLUZII

Pe baza datelor experimentale obținute în urma comportării pieselor din bazalt sinterizat, în condiții de exploatare, se poate concluziona:

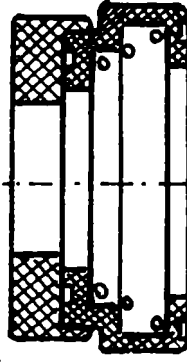
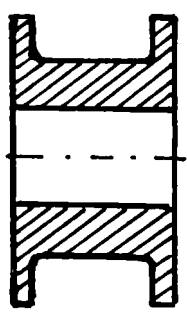
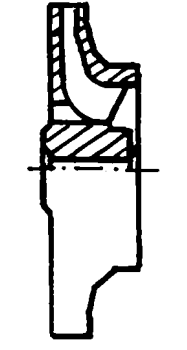
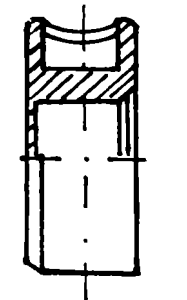
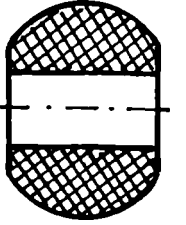
- piesele din bazalt sinterizat se încadrează în dimensiunile prescrise în documentația de execuție, cu abaterile indicate în STAS 2300 - 88;

- piesele din bazalt prezintă o rezistență deosebită la uzură, coroziune și stabilitate chimică;

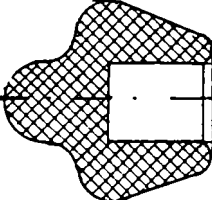
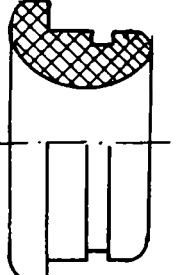
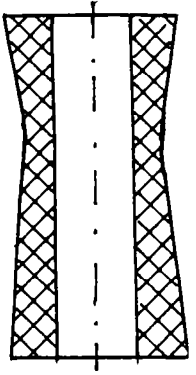
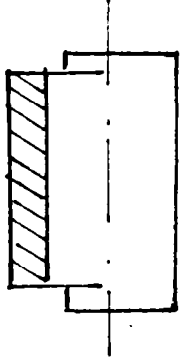
- produsele finite din bazalt sinterizat au duritate ridicată (7,5 ÷ 8 pe scara Mohs) și rezistență scăzută la solicitări dinamice.

Piese realizate din bazalt sinterizat încercate în exploatare

Tabelul 1.1

Denumirea piesei	Desenul piesei	Comportarea în exploatare
Garnitură de etanșare Reper: PR - 1 - 13.2		<ul style="list-style-type: none"> - Face parte din ansamblul presetupă de la pompa hidraulică PR - 1; - Rezistență mare la uzură comparativ cu garniturile din grafit; - Nu au existat căderi cauzate de neetanșeitatea pompei sau uzuri premature; - Viteza de uzare : 3,68 - 4,23 $\mu\text{m} / \text{h}$.
Rolă în tinzător lanț Reper: SPC8 - 01.00.70 SPC6 - 5.23.2C		<ul style="list-style-type: none"> - Face parte din ansamblul întinzător lanț; - Funcționare normală, fără fisuri, fără crăpături sau blocări; - Rezistență la uzură de două ori mai mare față de roletele din relon P cu 10 % grafit; - Viteza de uzare : 2,52 - 3,33 $\mu\text{m} / \text{h}$.
Rotor pompă Reper: PR1 - 5.0		<ul style="list-style-type: none"> - Face parte din ansamblul pompă hidraulică PR - 1; - Funcționare normală în timpul încercărilor; - Rezistență mare la coroziune comparativ cu rotoarele din Fc - 250; - Nu s-au înregistrat uzuri, spargeri sau alte căderi ale rotoarelor din bazalt - Viteza de uzare : 4,00 - 4,06 $\mu\text{m} / \text{h}$.
Bucșă stânga - dreapta Reper: H8 - 205. A H8 - 205. B		<ul style="list-style-type: none"> - Servesc drept lagăre pentru fusurile celor 2 roți dințate ale pompei PH-8; - Încercarea specifică a bușelor este de 87 da N / cm^2; - La solicitări către limita maximă a presiunii (peste 50 barr) apar fisuri, crăpături și gripări.
Nucă sferică Reper: C12 - 29.44		<ul style="list-style-type: none"> - Face parte din ansamblul melc de alimentare; - Servește ca articulație de ghidare a dintelui excavabil; - Rezistență scăzută la solicitări mecanice; după calcinare și sinterizare apar microfisuri ascunse; - Spargeri frecvente la capetele alezajului ϕ 14.

Tabelul 1.1 (continuare)

Denumirea piesei	Desenul piesei	Comportarea în exploatare
Împingător mecanism ghidare și trecere sfoară Reper: PPF 12.0		<ul style="list-style-type: none"> - Face parte din ansamblul de ghidare și frânare al aparatului de legat cu sfoară; - Rezistență mare la uzură; - Pierderile de material prin uzură $1,42 \times 10^{-4}$ - $2,01 \times 10^{-4}$ g/h; - Frânare mult mai uniformă a sfoii în procesul de balotare.
Inel de ghidare și frânare sfoară Reper: PPF 12.0		<ul style="list-style-type: none"> - Face parte din ansamblul mecanismului de frânare al aparatului de legat cu sfoară; - Rezistență mare la uzură; - Tensiune uniformă și frânare adecvată a sfoii de legat baloți; - Pierderile de material prin uzură $1,71 \times 10^{-4}$ - $2,43 \times 10^{-4}$ g/h;
Rolă de ghidare sârmă Reper: PPF 15.3.0		<ul style="list-style-type: none"> - Face parte din ansamblul mecanismului de ghidare al aparatului de legat cu sârmă; - Rezistență mai bună la uzură față de cele din producția curentă; - Viteza de uzare : 1,0 - 1,5 μm / ha;
Distanțier I și II Reper: ACPS - 1,6		<ul style="list-style-type: none"> - Face parte din echipamentul de administrare a insecticidelor EIG - 4 x 25 - Rezistență superioară la agenți chimici; - Viteza de uzare : $1,67 \times 10^{-3}$ mm / h, ceea ce reprezintă o creștere a rezistenței la uzură de până la 6 ori.

627.705
181E
BIBLIOTECA
Biotehnica Cantol

Capitolul 2

CONSIDERATII TEORETICE ASUPRA PARAMETRILOR DE STRUCTURĂ A RETELELOR CRISTALINE

2.1. Noțiuni introductive

În condiții de temperatură și presiune adecvate, este cunoscut faptul că, orice element chimic poate să fie adus în stare gazoasă, lichidă sau solidă. Modificarea stării de agregare este însoțită de schimbări fundamentale ale proprietăților, singura caracteristică comună a celor trei stări ale unei substanțe rămânând uneori doar compoziția chimică.

Starea normală a materiei solide este cea cristalină. Aceasta este o stare de ordonare aproape perfectă a particulelor componente, în tipare geometrice regulate, contrastând cu starea de dezordine din lichide și gaze.

Substanțele cristaline sunt corpuri omogene, anizotrope, din punct de vedere al proprietăților vectoriale discontinue, în special al vitezei de creștere, care determină forma lor [76].

O proprietate remarcabilă a fazelor cristaline, în condiții favorabile de creștere, este aceea de a se individualiza sub formă de cristale.

Habitusul unei substanțe cristaline poate varia funcție de condițiile în care a avut loc cristalizarea, unele fețe dezvoltându-se mai mult, în schimb, unghiurile dintre fețe rămânând constante la toate cristalele aparținând aceleași specii cristaline [14 , 83].

Un cristal este constituit în mod regulat, dintr-o succesiune de planuri ale căror puncte sunt ocupate de particulele componente ale cristalului : atomi, ioni sau molecule ce constituie o rețea simplă. Cea mai simplă porțiune dintr-o rețea spațială, purtătoare de informații asupra cristalului întreg, o constituie celula elementară.

Celula elementară poate fi caracterizată prin vectorii de bază \vec{a}_i și prin unghiurile α_{ij} , formate de câte doi vectori de bază \vec{a}_i și \vec{a}_j (figura 2.1.).

Sistemul de mărimi liniare a_i și unghiulare α_{ij} formează parametrii rețelei, care definesc forma, dimensiunile și simetria celulei elementare.

Prin parametrii celulei elementare se exprimă și volumul ei :

$$\Omega_0 = [\vec{a}_1(\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3)] = [\vec{a}_3(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2)] = [\vec{a}_2(\vec{a}_3 \cdot \vec{a}_1)]$$

care reprezintă produsul mixt al vectorilor de bază.

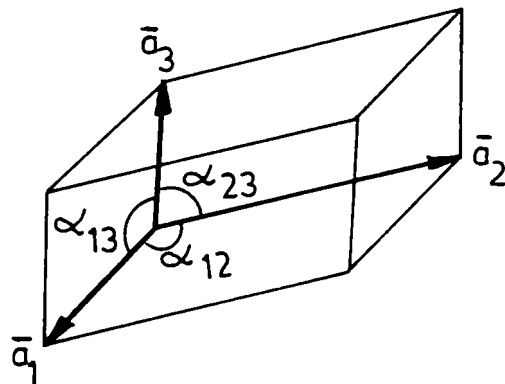


Figura 2.1.

Numărul nodurilor dintr-o celulă elementară primitivă sau neprimitivă se stabilește cu ajutorul relației :

$$n = n_i + n_f/2 + n_c / 8$$

în care:

n_i - numărul nodurilor interioare ;

n_f – numărul nodurilor de pe fețe;

n_c – numărul nodurilor din colțuri.

Alegere celulei elementare cu unul sau mai multe noduri se face în funcție de simetria celulei.

Tinând cont de tipurile de celule posibile și de relațiile axiale și unghiulare ce caracterizează celula elementară, s-au stabilit 14 tipuri distincte de rețele tridimensionale Bravais ce aparțin celor 7 singonii [76 , 141] .

În funcție de elementele de simetrie, cele 7 singonii pot fi grupate în [76] :

- singonii cu simetrie inferioară : triclinică, monoclinică, rombică ;
- singonii cu simetrie medie : trigonală, tetragonală, hexagonală ;
- singonii cu simetrie superioară : cubică .

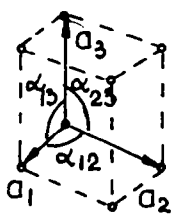

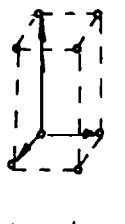
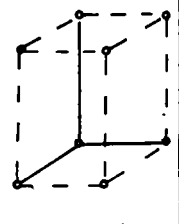
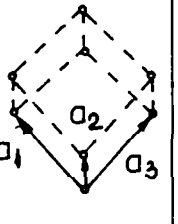
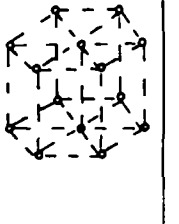



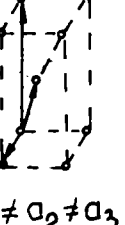
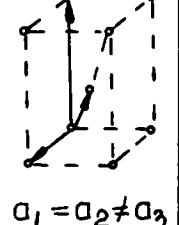
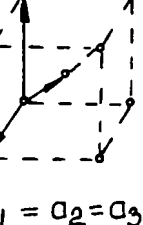

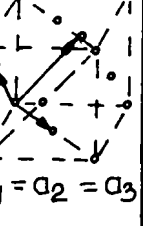
Importanța rețelilor Bravais în cristalografie este foarte mare, pentru că, pe baza lor se poate clasifica întreaga varietate cristalografică cunoscută în natură, în sensul că orice varietate de cristal, dacă este o rețea simplă, aparține uneia din cele 14 rețele Bravais. În caz contrar, dacă este o rețea complexă, prin descompunere poate fi redusă la o rețea Bravais.

În tabelul 2.1 sunt prezentate toate caracteristicile sistemului de rețele Bravais după singonii și varietățile de centrare.

Dacă în nodurile celor patrusprezece rețele Bravais se dispun atomi sau ioni caracterizați printr-un moment magnetic permanent de spin și orbital, atunci numărul rețelilor Bravais cristalografice se completează cu încă treizecișidouă de tipuri [4 , 76] .

Dacă prin trei puncte sau noduri ale rețelei cristaline se duce un plan, el va întâlni și alte noduri și va constitui deci un plan reticular [141] .

Tabelul 2.1.

Singuria Tipul retelei	Triclinică	Monoclinică	Rombică	Tetragonală	Trigonală	Hexagonală	Cubică
Primitivă	 <p> $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3 \neq 90^\circ$ </p>	 <p> $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{13} \neq 90^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{12} = 90^\circ$ </p>	 <p> $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{13} = \alpha_{12} = 90^\circ$ </p>	 <p> $a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{13} = \alpha_{12} = 90^\circ$ </p>	 <p> $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{13} = \alpha_{12} = 90^\circ$ </p>	 <p> $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{13} = 90^\circ$ </p>	 <p> $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{13} = \alpha_{12} = 90^\circ$ </p>
Bază centrată		 <p> $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{13} \neq 90^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{12} = 90^\circ$ </p>	 <p> $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{13} = \alpha_{12} = 90^\circ$ </p>				
Volum centrat			 <p> $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{13} = \alpha_{12} = 90^\circ$ </p>	 <p> $a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{13} = \alpha_{12} = 90^\circ$ </p>			 <p> $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{13} = \alpha_{12} = 90^\circ$ </p>
Fete centrate			 <p> $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{13} = \alpha_{12} = 90^\circ$ </p>				 <p> $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{13} = \alpha_{12} = 90^\circ$ </p>

În figura 2.2. planul ABC taie pe cele trei muchii ale rețelei paralelipipedice segmentele : $OA = 2 * a_1$; $OB = 2 * a_2$ și $OC = 2 * a_3$.

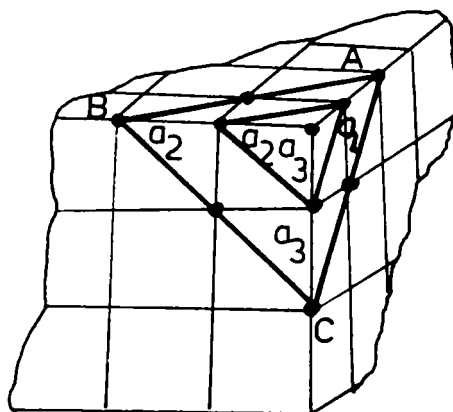


Figura 2.2.

Acest plan reticular este paralel cu un alt plan reticular de parametri : $(1 / 2) OA = a_1$; $(1 / 2) OB = a_2$ și $(1 / 2) OC = a_3$. Se constată că orice plan reticular din rețeaua spațială este determinat de către un sistem de trei parametri care formează raportul parametrilor feței (relația axială) [4] : $m_1 a_1 : m_2 a_2 : m_3 a_3$.

2.2. Indicii Miller

Studiul structurii cristaline necesită frecvente referiri cu privire la identificarea și distingerea planelor reticulare .

Pentru fixarea poziției unui plan reticular, în raport cu axele cristalografice se folosesc indicii Miller [13]. În general, planele reticulare se pot indica prin distanțele de la originea reperului până la punctele în care planul intersectează axele de coordonate. Ecuația generală a unui plan este dată de relația :

$$hx + kj + lz = m$$

în care :

x, y, z - sunt coordonatele unui punct din spațiul rețelei măsurate în unități ale parametrilor reticulari a_i , ai rețelei Bravais;

h, k, l și m - coordonatele nodurilor rețelei Bravais, exprimate prin numere întregi.

Dacă planul intersectează axele de coordonate în punctele s_1, s_2 și s_3 exprimate în unități ale parametrilor reticulari a_i , atunci sensul coeficienților rezultă imediat :

$$\begin{array}{lll} x = m / h = s_1 & \text{pentru} & y = z = 0 \\ y = m / k = s_2 & \text{pentru} & x = z = 0 \\ z = m / l = s_3. & \text{pentru} & x = y = 0 \end{array}$$

Se poate arăta, potrivit legii rapoartelor raționale ale parametrilor, că și inversul tăieturilor determinate de plan, pe axele de coordonate, constituie un raport rațional [4], adică :

$$x : y : z = m / h : m / k : m / l = s_1 : s_2 : s_3$$

sau

$$h / m : k / m : l / m = 1 / s_1 : 1 / s_2 : 1 / s_3.$$

Exprimând acest raport, prin simplificare, cu cel mai mare divizor comun ,ca fiind raportul a trei numere întregi, rezultă egalitatea : $h : k : l = 1/s_1 : 1/s_2 : 1/s_3$ care definește setul indicilor Miller (hkl); indicii se dau întotdeauna în această ordine, adică primul în raport cu axa a_1 , al doilea în raport cu axa a_2 , iar al treilea în raport cu axa a_3 [13] .

Cunoașterea indicilor Miller permite determinarea numărului de plane posibile ale familiei, echidistanța lor, orientarea lor, precum și faptul că sunt sau nu plane cu densitate maximă de atomi [38].

Indicii Miller nu determină un singur plan ci, o familie de plane paralele între ele ce sunt echivalente din punct de vedere al contribuției ce o dau la reflexiile de pe difractograme.

2.3. Rețeaua inversă

În rețeaua cristalină directă, poziția unui nod în cristal este reperată prin vectorii rețelei directe: $\vec{a}_i = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, unde translațiile elementare sau vectorii de bază sunt definiți în spațiul direct.

Oricărei rețele Bravais îi corespunde câte o rețea inversă, care reflectă numai simetria de translație [4]. Deci în spațiul invers, rețeaua cristalină inversă sau reciprocă se poate defini prin vectorul rețelei inverse și în mod corespunzător, translațiile elementare reciproce, se fac cu păstrarea tuturor noțiunilor de cristalografie introduse pentru spațiul direct.

Relația între cele două rețele este, geometric o transformare polară reciprocă iar analitic o transformare Fourier [4].

Pentru definirea vectorului rețelei inverse a translațiilor elementare inverse, se poate folosi orice mărime fizică ce are periodicitatea rețelei cristaline, cum sunt densitatea de sarcină sau potențialul electric al rețelei.

În baza acestei periodicități rezultă că, într-un sistem de axe de coordonate ξ_i ($i = 1,2,3$), orientate după translațiile elementare a_i avem:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T}) \quad (2.1)$$

Întrucât funcția $V(\vec{r})$ este periodică în variabile ξ_i , cu perioadele a_i , se poate dezvolta în serie Fourier :

$$V_{(\vec{r})} = \sum_{k_1 k_2 k_3} V_{k_1 k_2 k_3} * e^{2\pi i(k_1 \zeta_1 / a_1 + k_2 \zeta_2 / a_2 + k_3 \zeta_3 / a_3)} \quad (2.2)$$

unde : k_i ($i = 1,2,3$) sunt numere întregi.

De multe ori intervin probleme de trecere de la o celulă cu parametri liniari a_i , la o celulă elementară cu parametri liniari a_j , ceea ce se realizează cu ajutorul transformărilor :

$$a_i = \sum_j \sigma_{ij} a_j^1 \quad \text{sau} \quad a_j^1 = \sum_i \tau_{ij} a_i$$

unde σ_{ij} și τ_{ij} pot primi valori pozitive, negative, întregi sau fracționale. Aplicând transformarea liniară de forma :

$$\xi_i = \sum_j \sigma_{ij} X_j \quad (2.3)$$

expresia (2.2.) se poate scrie în coordonate rectangulare.

$$V_{(\vec{r})} = \sum_{b_1 b_2 b_3} V_{b_1 b_2 b_3} * e^{2\pi i(b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3)} \quad (2.4)$$

unde:

- b_i ($i = 1,2,3$) sunt coeficienții care depind de σ_{ij} , k_i și a_i .
- σ_{ij} reprezintă un set de coeficienți dependenți de unghiurile dintre axele oblice și rectangulare.

Expresia din exponentul relației (2.4) poate fi scrisă ca un produs scalar al vectorilor \vec{b} și \vec{r} , dacă \vec{b}_i se consideră component al vectorului \vec{b} , adică :

$$V_{(\vec{r})} = \sum_b V_b e^{2\pi i(\vec{b} \vec{r})}$$

unde V_b reprezintă coeficientul Fourier al dezvoltării.

Vectorul \bar{b} se poate determina din condiția de periodicitate (relația 2.1), adică :

$$V_{(\bar{r}+\bar{T})} = \sum_b V_b e^{2\pi i[\bar{b}(\bar{r}+\bar{T})]} = \sum_b V_b e^{2\pi i(\bar{b}\bar{r})} e^{2\pi i(\bar{b}\bar{T})} = V_{(\bar{r})} \quad (2.5)$$

În relația (2.5) termenul $e^{2\pi i(\bar{b}\bar{T})} = 1$ și prin urmare :

$$(\bar{b}\bar{T}) = \sum_{i=1}^3 m_j (\bar{b} * \bar{a}_i) \quad (2.6)$$

este un număr întreg pentru toate numerele întregi m_j , numai dacă

$$(\bar{b} * \bar{a}_i) = q_i \quad (2.7)$$

unde :

$$i = 1, 2, 3$$

q_i - reprezintă numere întregi arbitrare.

Relația (2.7) definește vectorul \bar{b} și reprezintă un sistem de trei ecuații cu trei necunoscute. Pentru rezolvarea sistemului de ecuații se presupune vectorul \bar{b} nedeterminat și se descompune după trei vectori necoplanari, adică :

$$\bar{b} = \alpha_1 [\bar{a}_1 \bar{a}_2] + \alpha_2 [\bar{a}_2 \bar{a}_3] + \alpha_3 [\bar{a}_3 \bar{a}_1] \quad (2.8)$$

în care : α_i reprezintă un set de trei factori scalari nedeterminați.

Prin înlocuirea vectorului \bar{b} dat de relația (2.8), în expresia (2.7) rezultă :

$$\begin{aligned} \bar{b}\bar{a}_1 &= \alpha_2 (\bar{a}_1 [\bar{a}_2 \bar{a}_3]) = q_1 \\ \bar{b}\bar{a}_2 &= \alpha_3 (\bar{a}_2 [\bar{a}_3 \bar{a}_1]) = q_2 \\ \bar{b}\bar{a}_3 &= \alpha_1 (\bar{a}_3 [\bar{a}_1 \bar{a}_2]) = q_3 \end{aligned} \quad (2.9)$$

Din relația (2.9) rezultă factorii scalari :

$$\alpha_1 = q_3 / \Omega_0; \quad \alpha_2 = q_1 / \Omega_0; \quad \alpha_3 = q_2 / \Omega_0; \quad (2.10)$$

Înlocuind rapoartele (2.10) în relația (2.8) rezultă expresia analitică a vectorului rețelei inverse :

$$\bar{\mathbf{b}} = q_1 \bar{\mathbf{b}}_1 + q_2 \bar{\mathbf{b}}_2 + q_3 \bar{\mathbf{b}}_3 = \bar{\mathbf{b}}_q$$

în care :

$$b_1 = 2 \pi [\bar{\mathbf{a}}_2 \bar{\mathbf{a}}_3] / \Omega_0; \quad b_2 = 2 \pi [\bar{\mathbf{a}}_3 \bar{\mathbf{a}}_1] / \Omega_0; \quad b_3 = 2 \pi [\bar{\mathbf{a}}_1 \bar{\mathbf{a}}_2] / \Omega_0;$$

reprezintă translațiile elementare pentru rețeaua inversă.

Factorul 2π a fost introdus ulterior pentru că în procesele de interacțiune a undelor cu rețeaua periodică, apare frecvent problema scrierii legii conservării vectorului de undă, în expresia căruia apare un termen suplimentar dat de produsul 2π și vectorul rețelei inverse. Prin definiție, corelat cu această situație, este mai comod ca în expresia vectorului rețelei inverse să se includă factorul 2π . În plus, trecerea de la însumarea după vectorul de undă la integrala corespunzătoare, se poate face conform regulei :

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \Omega / (2 \pi)^3 \int d^3 \mathbf{k} \dots\dots$$

Ținând seama de precizările făcute, se verifică ușor că produsul :

$$\bar{\mathbf{b}} \bar{\mathbf{T}} = \bar{\mathbf{b}}_q \bar{\mathbf{T}} = n_1 q_1 + n_2 q_2 + n_3 q_3 = \text{întreg}, \text{ iar } a_i b_j = S_{ij} = \{ 0, i \neq j; 1, i = j \}$$

Rețeaua infinită construită cu vectorii de bază $\bar{\mathbf{b}}_i$, ai rețelei inverse, definește rețeaua inversă, spațiul rețelei inverse având dimensiunile (L^{-3}). Paralelipipedul construit cu vectorii $\bar{\mathbf{b}}_i$ definește celula elementară a rețelei inverse și are volumul dat de produsul mixt :

$$(\bar{\mathbf{b}}_1 [\bar{\mathbf{b}}_2 \bar{\mathbf{b}}_3]) = 1 / \Omega_0$$

2.4. Distanța interplanară

Echidistanța între planurile reticulare identice (paralele) depinde de înclinarea acestor plane față de axele de coordonate, deci de indicii planelor și în același timp de parametrii fundamentali ai rețelei (figura 2.3) [13].

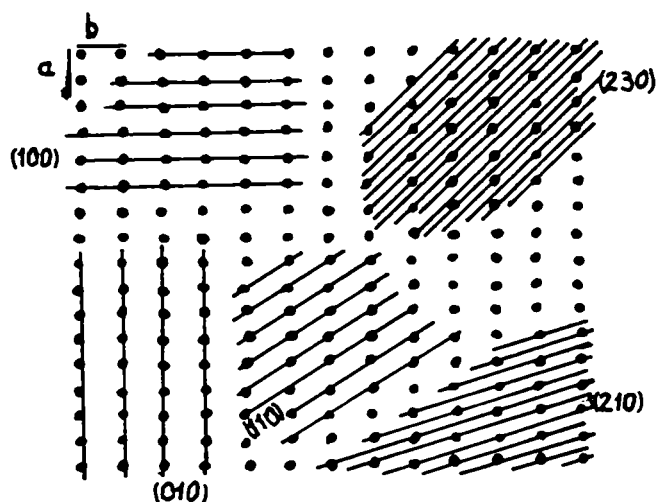


Figura 2.3.

Între planele paralele din familia determinată de setul de indici Miller (hkl) există o anumită distanță d_{hkl} determinată de simetria rețelei cristaline.

Această distanță este reprezentată prin lungimea perpendicularei dusă din origine pe cel mai apropiat plan din familia cercetată (figura 2.4.) [48 , 143] .

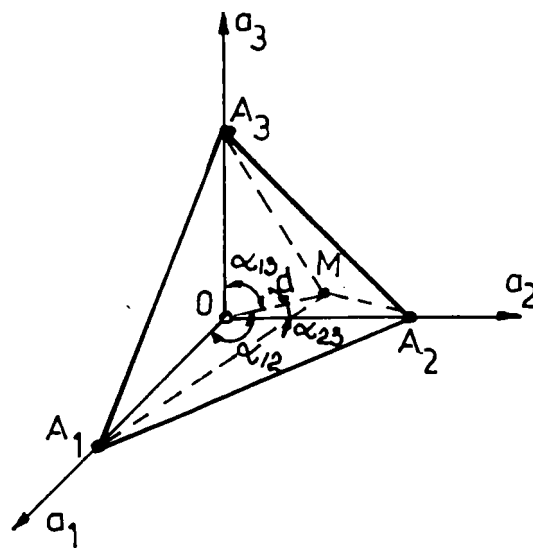


Figura 2.4.

$$\cos \alpha_{12} = d_{hkl} / OA_1 ; \quad \cos \alpha_{23} = d_{hkl} / OA_2 ; \quad \cos \alpha_{13} = d_{hkl} / OA_3 .$$

$$\text{\u0219tiind c\u00e2 : } \cos^2 \alpha_{12} + \cos^2 \alpha_{23} + \cos^2 \alpha_{13} = 1$$

\u0219i lu\u00e2nd \u00een considerare o celul\u00e2 elementar\u00e2 cu parametrii liniari a_1 ; a_2 ; a_3 \u0219i planul reticular (hkl), distan\u021ba interplanar\u00e2 va avea forma :

$$d_{hkl} = [(h / a_1)^2 + (k / a_2)^2 + (l / a_3)^2]^{-1/2}$$

Pentru cele \u0219apte sisteme de cristalizare, expresiile analitice ale distan\u021belor interplanare sunt :

Singonia cubic\u00e2

$$d_{hkl} = a_i (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2} \quad (2.11)$$

Singonia tetragonal\u00e2

$$d_{hkl} = [(h^2 + k^2) / a_1^2 + l^2 / a_3^2]^{-1/2} \quad (2.12)$$

Singonia rombică

$$d_{hkl} = [(h^2/a_1^2 + k^2/a_2^2 + l^2/a_3^2)]^{-1/2} \quad (2.13)$$

Singonia hexagonală

$$d_{hkl} = [4/3 (h^2 + hk + k^2) / a_1^2 + l^2 / a_3^2]^{-1/2} \quad (2.14)$$

Singonia trigonală

$$d_{hkl} = a_1 \left[\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha_{23} + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha_{23} - \cos \alpha_{23})}{1 - 3 \cos^2 \alpha_{23} + 2 \cos^3 \alpha_{23}} \right]^{-1/2} \quad (2.15)$$

Singonia monoclinică

$$d_{hkl} = [1/\sin^2 \alpha_{13} (h^2/a_1^2 + k^2 \sin^2 \alpha_{13}/a_2^2 + l^2/a_3^2 - 2hl \cos \alpha_{13} / a_1 a_3)]^{-1/2} \quad (2.16)$$

Singonia triclinică

$$d_{hkl} = \{ [(h^2/a_1^2) \sin^2 \alpha_{23} + (k^2/a_2^2) \sin^2 \alpha_{13} + (l^2/a_3^2) \sin^2 \alpha_{12} + (2hk/a_1 a_2)(\cos \alpha_{23} \cos \alpha_{13} - \cos \alpha_{12}) + (2kl/a_2 a_3)(\cos \alpha_{13} \cos \alpha_{12} - \cos \alpha_{23}) + (2lh/a_3 a_1)(\cos \alpha_{12} \cos \alpha_{23} - \cos \alpha_{13})] * 1 / (1 - \cos^2 \alpha_{23} - \cos^2 \alpha_{13} - \cos^2 \alpha_{12} - 2 \cos \alpha_{23} \cos \alpha_{13} \cos \alpha_{12}) \}^{-1/2} \quad (2.17)$$

Se poate demonstra că vectorul rețelei inverse este perpendicular pe unul din planele paralele din familia determinată de indicii Miller (hkl) acesta fiind situat în spațiul invers, dacă legea rapoartelor raționale îndeplinește condiția :

$$q_1 : q_2 : q_3 = h : k : l.$$

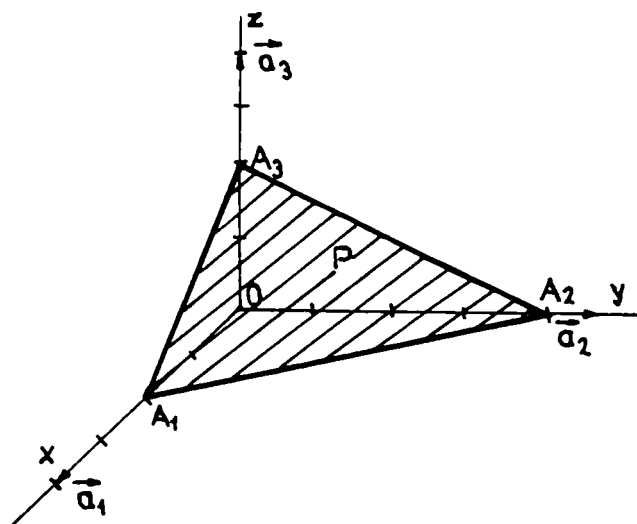


Figura 2.5.

În figura 2.5. vectorii : \bar{a}_1 / h ; \bar{a}_2 / k ; \bar{a}_3 / l - au extremitățile situate în planul (hkl), iar vectorii $\bar{a}_1 / h - \bar{a}_2 / k$ și $\bar{a}_1 / h - \bar{a}_3 / l$ - sunt situați în acest plan. Dacă se definește vectorul $\bar{b}_{hkl} = h\bar{b}_1 + k\bar{b}_2 + l\bar{b}_3$ paralel cu vectorul rețelei inverse : $\bar{b}_i = q_1\bar{b}_1 + q_2\bar{b}_2 + q_3\bar{b}_3$ atunci, produsele scalare vor fi:

$$b_{hkl} (a_1 / h - a_2 / k) = 0$$

și

$$b_{hkl} (a_1 / h - a_3 / l) = 0 .$$

prin urmare, vectorul \bar{b}_{hkl} este perpendicular pe planul (hkl) .

Din condiția de paralelism a celor doi vectori rezultă :

$$q_1 : q_2 : q_3 = h : k : l$$

În baza celor arătate, considerând vectorul unitar $\bar{n} = \bar{b}_{hkl} / b_{hkl}$ normal la planul (hkl), rezultă că distanța interplanară d_{hkl} , dintre două plane vecine, este b_{hkl}^{-1} . Proiectând vectorul \bar{a}_1/h pe direcția lui \bar{n} , rezultă :

$$d_{hkl} = \bar{a}_1 \bar{n}_1 / h = \bar{a}_1 (h\bar{b}_1 + k\bar{b}_2 + l\bar{b}_3) / h b_{hkl} = b_{hkl}^{-1}$$

deci

$$b_{hkl} = d_{hkl}^{-1} \quad (2.18)$$

Capitolul 3

IDENTIFICAREA SUBSTANȚELOR ȘI A PARAMETRILOR DE STRUCTURA A ROCILOR DE BAZALT

3.1. Considerații generale

Proprietățile substanțelor sunt determinate de natura particulelor ce le compun (atomi, ioni, molecule), de modul cum sunt aranjate aceste particule, precum și de natura legăturilor ce se stabilesc între ele.

Substanțele pot exista în patru stări de agregare : solidă, lichidă, gazoasă și plasmă, funcție de condițiile de temperatură și presiune.

În stare solidă, particulele din care sunt constituite substanțele sunt strâns unite între ele prin forțe de atracție, fiind immobilizate în poziții fixe, într-un aranjament compact. Distanțele între particule fiind mici, acestea nu se pot deplasa liber, însă pot oscila în jurul unor poziții fixe. În marea majoritate a cazurilor, aceste aranjamente compacte sunt dispuse într-o anumită ordine. Substanțele care prezintă această aranjare ordonată a particulelor poartă denumirea de substanțe cristaline.

Stabilitatea edificiului cristalin însă nu este determinată doar de factorii geometrici . Un rol hotărâtor în realizarea unei structuri cristaline îl au legăturile chimice ce se stabilesc între particulele nodale [16] .

După V.M.Goldschmidt, structura unui cristalin este determinată de numărul și dimensiunile particulelor din celula elementară, de natura acestora și de natura legăturilor chimice care se stabilesc între ele.

Legile legăturilor chimice sunt conduse de două premise atomice dominante, care nu numai că determină detaliile structurii moleculelor, ci dirijează și dinamica reacțiilor chimice[56] .

Prevederea tipului concret de legătură care se va stabili între două particule date este posibilă pe baza cunoașterii structurilor lor și a poziției în sistemul periodic [14, 38] .

Marea majoritate a materialelor cristalizează, fie în sistemul cubic, fie în sistemul hexagonal. De aceea determinarea parametrului de rețea cristalină presupune cunoașterea în prealabil a sistemului de cristalizare a materialului respectiv.

În acest fel se poate orienta cercetarea și aplica acea metodologie care să permită determinarea parametrului de rețea interesat.

3.2. Stabilirea substanțelor și a structurii procentuale din amestecurile bazaltice pe baza analizelor chimice

Studiul chimic al substanțelor permite o diferențiere netă a acestora , funcție de proprietățile lor .

Analizele calitative de fază pe cale chimică sunt deosebit de importante, atât pentru investigații științifice, cât și pentru studiul unor materii prime sau controlul produselor finite în diverse procese tehnologice .

Rezultatele privind componența substanțelor din materiale bazaltice, determinate pe bază de analiză chimică, masă atomică, masă formulară, cantitate de moli și structură procentuală a elementelor participante, sunt prezentate în tabelul 3.1.

Din analiza chimică, se constată că materialele bazaltice sunt amestecuri de oxizi binari cu o variată structură procentuală cuprinsă între un maxim de 52 % pentru oxizii de siliciu și un minim de 2 % pentru oxizii de titan, precum și cu o

diversitate de legături structurale de tip covalent-ionică pentru elementele siliciu și aluminiu, de tip ionică pentru metalele alcaline (Na , K) și alcalino-pământoase (Mg , Ca), respectiv de tip metalice pentru elementele tranziționale (Fe , Ti) .

Prezența celor trei tipuri de legături chimice influențează, în mod firesc, structura și proprietățile compușilor chimici .

În timpul proceselor tehnologice (sinterizare) în funcție de substanțele introduse în rețete și temperatură, în masa probei au loc o serie de transformări structurale determinate de reacțiile chimice ce se produc între compușii oxidici ce participă la formarea bazaltului .

Reacțiile chimice asupra amestecurilor oxidice , aflate sub formă granulară, având structura procentuală din tabelul 3.1, determină formarea compozițiilor oxidice în moli. Din datele prezentate în tabel, există posibilitatea de formare, la suprafețele de contact, între granulele constitutive, a unor compuși micști. [122] .

În tabelul 3.2 sunt prezentate reacțiile chimice -raportul molar 1:1 - care pot avea loc în urma procesului de sinterizare (combinații între diverși oxizi binari) și care evidențiază faptul că :

- procesul de sinterizare provoacă apariția unor combinații de **oxizi ternari** (metasilicați, metatitanați, ciclosilicați) și **oxizi micști** (metatitanați, spineli), având compoziția corespunzătoare valențelor normale, fie combinații interstițiale nestoichiometrice ;

- participarea oxizilor binari în procesul de sinterizare într-un procent relativ scăzut, chiar dacă reacția este completă, fenomen explicabil, dacă se are în vedere faptul că reacțiile au loc între suprafețele granulelor .

Pentru un raport molar de 1 : 2, substanțele rezultate în urma procesului de sinterizare, prezentate în tabelul 3.3, indică existența unor serii izomorfe de **ortosilicați** din grupa olivinei (fayalit, forsterit), precum și a unor **oxizi micști de ortotitanați** ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase .

Concluzii

- În urma reacțiilor chimice există posibilitatea de formare între suprafețele de contact ale substanțelor componente aflate sub formă granulară, a unor compuși micști;

- În cazul reacțiilor chimice complete, o serie de substanțe oxidice participă în procesul de sinterizare într-un procent relativ mic;

- Prezența în procesul de sinterizare a unor combinații de oxizi ternari și micști, având compoziția chimică stoichiometrică sau nestoichiometrică ;

- Din tabelele cu reacțiile chimice se constată că, substanțele obținute experimental pe bază de analize chimice, nu corespund cu cele determinate pe baza analizelor teoretice ;

- Neconcordanța rezultatelor obținute pe cale chimică cu cele obținute pe cale teoretică, implică investigarea structurii materialelor bazaltice prin metode cu înaltă rezoluție.

Tabelul 3.1.

Nr. crt.	Substanțele din amestec	Masa atomică (g/mol)	Masa formulă (g/mol)	Moli - 100 g	Structura procentuală (%)
1	SiO ₂	A _{Si} = 28; A ₀ = 16	28 + 32 = 60	42/60 = 0,700- 0,860 = 52/60	42 - 52
2	Al ₂ O ₃	A _{Al} = 27; A ₀ = 16	54 + 48 = 102	14/102 = 0,137 - 0,156 = 16/102	14 - 16
3	Fe ₂ O ₃	A _{Fe} = 56; A ₀ = 16	112 + 48 = 160	9/232 = 0,038- 0,060 = 14/232	9 - 14
4	FeO	A _{Fe} = 56; A = 16	56 + 16 = 72	9/232 = 0,038- 0,060 = 14/232	9 - 14
5	CaO	A _{Ca} = 40; A ₀ = 16	40 + 16 = 56	9/56 = 0,160- 0,210 = 12/56	9 - 12
6	MgO	A _{Mg} = 24; A ₀ = 16	24 + 16 = 40	7/40 = 0,175 - 0,250 = 10/40	7 - 10
7	Na ₂ O	A _{Na} = 43; A ₀ = 16	86 + 16 = 102	3/173 = 0,017 - 0,046 = 8/173	3 - 8
8	K ₂ O	A _K = 40; A ₀ = 16	80 + 16 = 96	3/173 = 0,017 - 0,046 = 8/173	3 - 8
9	TiO ₂ (R)	A _{Ti} = 45; A ₀ = 16	45 + 32 = 77	2/77 = 0,026 - 0,039 = 3/77	2 - 3
10	TiO ₂ (A)	A _{Ti} = 45; A ₀ = 16	45 + 32 = 77	2/77 = 0,026- 0,039 = 3/77	2 - 3

Tabelul 3.2.

Compoziția oxidică a bazaltului	SUBSTANȚE REZULTATE ÎN URMA PROCESULUI DE SINTERIZARE				Raport molar
	0 În combinație cu SiO ₂	1	2 În combinație cu Al ₂ O ₃	3 În combinație cu TiO ₂	
SiO ₂ →	→]	→	→	4
Al ₂ O ₃ →	SiAl ₂ O ₅ silimanit	[←]		-
TiO ₂ →	→	→	→]	1 : 1
Fe ₂ O ₃ →	SiFe ₂ O ₅	[←	Al ₂ Fe ₂ O ₆	TiFe ₂ O ₅	1 : 1
FeO →	SiFeO ₃ rodonit	[←	Al ₂ FeO ₄ hercinit	TiFeO ₃ ilmenit	1 : 1
CaO →	SiCaO ₃ wolastonit	[←	Al ₂ CaO ₄	TiCaO ₃ perowskit	1 : 1
MgO →	SiMgO ₃ estatit	[←	Al ₂ MgO ₄ spinel de Mg	TiMgO ₃ metatitan. Mg	1 : 1
Na ₂ O →	SiNa ₂ O ₃ metasilic. Na	[←	Al ₂ Na ₂ O ₄	TiNa ₂ O ₃ metatitan. Na	1 : 1
K ₂ O →	SiK ₂ O ₃ metasilic. K	[←	Al ₂ K ₂ O ₄	TiK ₂ O ₃ metatitan. K	1 : 1

Tabelul 3.3

Compoziția oxidică a bazaltului	SUBSTANȚE REZULTATE ÎN URMA PROCESULUI DE SINTERIZARE				Raport molar
	În combinație cu SiO ₂	În combinație cu Al ₂ O ₃	În combinație cu TiO ₂		
0	1	2	3	4	
SiO ₂ →	→	→	→	→	-
Al ₂ O ₃ →	SiAl ₄ O ₈	→	→	→	1 : 2
TiO ₂ →	→	→	→	→	-
Fe ₂ O ₃ →	SiFe ₄ O ₈	Al ₂ Fe ₄ O ₉	TiFe ₄ O ₈	TiFe ₄ O ₈	1 : 2
FeO →	SiFe ₂ O ₄ fayalit	Al ₂ Fe ₂ O ₅	TiFe ₂ O ₄	TiFe ₂ O ₄	1 : 2
CaO →	SiCa ₂ O ₄ belit	Al ₂ Ca ₂ O ₅	TiCa ₂ O ₄ ortotitan. Ca	TiCa ₂ O ₄ ortotitan. Ca	1 : 2
MgO →	SiMg ₂ O ₄ forsterit	Al ₂ Mg ₂ O ₅	TiMg ₂ O ₄ ortotitan. Mg.	TiMg ₂ O ₄ ortotitan. Mg.	1 : 2
Na ₂ O →	SiNa ₄ O ₄ ortosilic. Na	Al ₂ Na ₄ O ₅	TiNa ₄ O ₄ ortotitan. Na	TiNa ₄ O ₄ ortotitan. Na	1 : 2
K ₂ O →	SiK ₄ O ₄ ortosilic. K	Al ₂ K ₂ O ₅	TiK ₂ O ₄ ortotitan. K	TiK ₂ O ₄ ortotitan. K	1 : 2

3.3. Analiza structurală a bazaltului prin metode de difracție

3.3.1. Considerații generale

Identificarea constituenților structurali a corpurilor solide prin metode de investigare cu înaltă rezoluție este posibilă prin folosirea **microscopiei electronice** sau a tehnicii de **difracție** (împrăștierea coerentă).

Metodele microscopice de investigare a structurii corpului solid, cu toate performanțele obținute prin puterea mare de rezoluție (sub 1 \AA) rămân totuși în cea mai mare parte metode calitative de studiu, foarte interesante și foarte valoroase din punct de vedere științific și practic.

Tehnica difracției radițiilor X, bazată în esență pe dispersia razelor X ($\lambda \in 0,1 - 10 \text{ \AA}$) de către particulele constitutive ale rețelei și a interferenței undelor, distribuite periodic în maxime și minime după direcție, constituie o metodă modernă de investigație a materialelor aflate în stare cristalină.

După D. Becherescu [14], o proprietate generală a tuturor substanțelor cristaline, din care fac parte și materialele bazaltice, este aceea de a difracta radițiile cu lungime de undă de același ordin de mărime cu parametrii șirului reticular.

Pentru a obține un efect de difracție într-o rețea tridimensională, trebuie ca undele difractate să interfereze pozitiv (efectele de difracție a tuturor atomilor rețelei să se însumeze) în caz contrar, asistăm la o interferență negativă și deci la o întoarcere completă a fazei. De aceea, difracția radiației X prin substanțe cristaline nu este un fenomen continuu, cum ar fi în mediile izotrope (gaze), ci unul discontinuu, care se produce numai în anumite direcții determinate de parametrii reticulari (mărimea celulei elementare).

Stabilirea direcțiilor undelor difractate de un cristal permite determinarea dimensiunilor fundamentale ale rețelei respective [14].

Fenomenul de difracție și interferență a radiațiilor X interesează în analiza difractometrică a materialelor cristaline, întrucât fascicolul difractat poartă informații “ascunse” asupra structurii stării cristaline a materialului investigat și poate fi descifrat prin cunoașterea profundă a mecanismului de difracție în rețeaua cristalină [53] .

Difracția poate avea loc prin “transmisie” în cazul materialelor mono și policristaline care au grosimi suficient de mici, metodă de studiu specifică **concepției Laue** sau prin “reflexie” în **concepția Bragg** când materialele mono și policristaline au grosimi suficient de mari, astfel încât difracția prin transmisie nu mai este posibilă.

Obținerea unei interferențe pozitive, deci a unui maxim de interferență în spațiul emergent, presupune îndeplinirea condiției ca diferența de drum dintre două raze difractate să fie un multiplu de lungime de undă, adică :

$$2 d_{hkl} * \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Maximele de difracție sunt caracterizate, alături de poziție, prin intensitate, care la rândul ei este determinată de tipul structural, de frecvența planelor reticulare, natura particulelor nodal , perfecțiunea cristalului iradiat și de metoda experimentală utilizată [14 , 70] . Contribuția acestor parametri se exprimă prin factori (structură, polarizare, atenuare, repetiție, temperatură), care țin de condițiile experimentale concrete .

Pentru dezvoltări teoretice sunt necesare metode structurale de analiză, care să furnizeze date cantitative și calitative precise .

Analizele calitative prin difracția radiației X se bazează pe calculul distanțelor interplanare d_{hkl} pentru toate maximele de difracție apărute în spectru și compararea lor cu valorile d_{hkl} date în literatură, fișe ASTM (American Society for Testing Materials) pentru faze cunoscute [13] .

Analizele cantitative de fază cu ajutorul spectrelor de difracție (metoda etalonului intern, intensității calculate, constantelor relative, extrapolării) se bazează pe relația existentă între intensitatea unei linii din spectru și concentrația componentei căreia îi aparține această linie [13] .

La incidența unui fascicul monocromatic (componenta spectrală cea mai intensă a spectrului caracteristic) de radiații X pe o granulă monocristalină, se ia în considerare unul dintre sistemele de plane (hkl) care formează unghiul θ cu direcția unghiului de incidență, în concordanță cu relația Bragg (3.1.) .

Drept rezultat se obține raza reflectată ON care formează unghiul 2θ cu fasciculul incident (figura 3.1.). Rotind continuu planul de reflexie (hkl) în jurul fasciculului incident ($\theta = \text{constant}$), se va roti și raza reflectată, formând în spațiul emergent un con, iar pe pelicula fotografică un cerc.

Într-un material policristalin rotația se realizează de la sine, întrucât există un număr suficient de grăunți de orientări necesare care să permită obținerea tuturor reflexiilor Bragg de la oricare din planele (hkl). Ca urmare, la incidența fasciculului de radiații X monocromatice cu policristalul, se obține un spectru de difracție sub forma unui sistem de conuri coaxiale, fiecare con corespunzând unui sistem determinat de plane reticulare paralele (hkl).

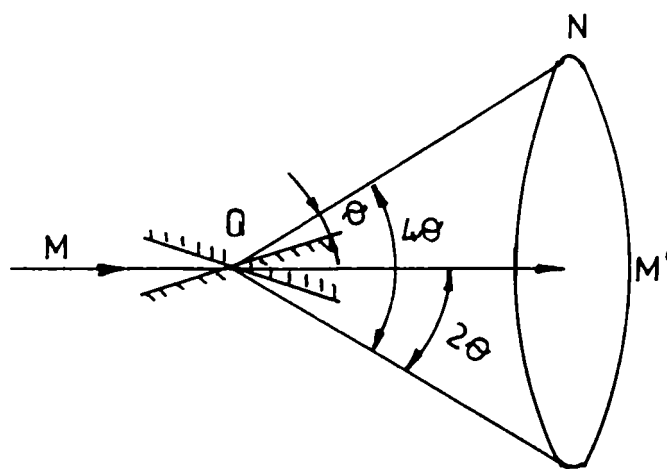


Figura 3.1.

Rezolvarea oricărei probleme de analiză prin difractometrie de radiații X, depinde în primul rând de calitatea spectrului de difracție obținut și nici un fel de calcul, oricât de complex ar fi, nu poate compensa erorile induse de spectrele de difracție nesatisfăcătoare [53] .

Obiectul de bază al analizei difractometrice îl constituie linia de difracție . Numărul acestor linii de interferență ce apar pe difractogramă depind, atât de tipul singoniei careia îi aparține celula elementară și de dimensiunile ei, cât și de lungimea de undă λ a radiației X utilizată în analiză . Spectrul va fi cu atât mai bogat cu cât lungimea de undă este mai mică, condiție perfect realizabilă dacă se are în vedere utilizarea de anticatozi construiți din metale cu număr atomic Z mare (Mo, Ag, W) .

La obținerea unui spectru de difracție de la o substanță total sau parțial necunoscută , se pun următoarele probleme :

- cărei singonii îi aparține faza sau fazele componente ale substanței ;
- care sunt indicii (hkl) a liniilor de difracție din spectrul înscris pe difractograma, operație cunoscută și sub denumirea de indexarea liniilor de difracție .

Orice metodă de descifrare sau de indexare a difractogramelor necesită mai întâi determinarea unghiului de alunecare, pentru fiecare linie de interferență sau de difracție și a distanței interplanare d_{hkl} și numai după aceste determinări, se pot calcula parametri liniari și unghiulari ai celulei elementare și indicii Miller (hkl) ai planelor de reflexie .

În difractometrie, pe spectru, sunt indicate valorile unghiulare în dreptul maximelor de difracție. Citirea lor se face direct, atât pentru poziția unghiulară, cât și pentru intensitatea liniei.

Metodele uzuale de indexare a unghiurilor de difracție sunt diferite, în funcție de cazul în care se cunoaște sistemul cristalografic căruia îi aparține faza de indexare, respectiv cazul în care nu se cunoaște sistemul cristalografic.

Pentru determinarea d_{hkl} se măsoară distanțele, în “mm”, dintre perechile de linii simetrice, cu ajutorul cărora se găsește valoarea unghiului θ de alunecare Bragg. Din relația (3.1) se determină apoi distanța interplanară d_{hkl} pentru familia de plane care provoacă apariția liniilor spectrale .

Pentru rețelele cristaline cu simetrie înaltă, există metode expeditivă - analitice și grafice - de indexare și descifrare a structurilor [53,70] .

În cazul rețelelor cristaline cu simetrie medie și joasă, pentru indexare, se folosește metoda propusă de **T. Ito** , ce are la bază proprietatea rețelei inverse [13, 52, 53] .

Numărul de linii care apar într-un spectru, poate constitui un indiciu deosebit de util în aprecierea “la prima vedere”, dacă materialul investigat aparține unei singonii cu simetrie înaltă, medie sau joasă . Materialele care aparțin singoniilor cu simetrie înaltă dau un număr mai mic de linii, dar mai intense, comparativ cu cele ce aparțin celorlalte singonii .

Difractogramele supuse analizelor s-au obținut cu ajutorul radiației X din seria K , linia K_{α} , provenind de la un tub cu anod de Cu ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) .

3.3.2. Studiul parametrilor de structură a substanțelor ce intră în componența oxidică a bazaltului

3.3.2.1. Parametrii de structură a rutilului TiO_2 - singonie tetragonală

Păstrând numărul unghiurilor drepte și modificând unul din parametrii liniari ($a_3 \neq a_1 = a_2$), se obține o figură geometrică având o simetrie mai joasă decât cea cubică, prisma pătratică dreaptă, corespunzătoare singoniei tetragonale.

În analogie cu sistemul cubic, pentru singonie tetragonală când $l = 0$, relația (2.12) devine :

$$d_{hk0}^2 = a_1^2 (h^2 + k^2)^{-1} \quad (3.2)$$

Relația sistemului tetragonal se poate scrie și sub forma :

$$Q_i = \frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a_1^2} + \frac{l^2}{a_3^2} = \frac{S_{hk0}}{a_1^2} + \frac{l^2}{a_3^2} \quad (3.3)$$

Pentru indexarea liniilor de difracție a rutilului TiO_2 se folosește difractograma din figura 3.2, obținută pe difractometrul DRON-3 [113], din care se citesc unghiurile 2θ , și apoi se completează tabelul 3.4. Tot în acest tabel, după efectuarea calculelor, se trec valorile $\sin \theta$, $\sin^2 \theta$, d_{hkl} și $Q_{hkl} = 1 / d_{hkl}^2$.

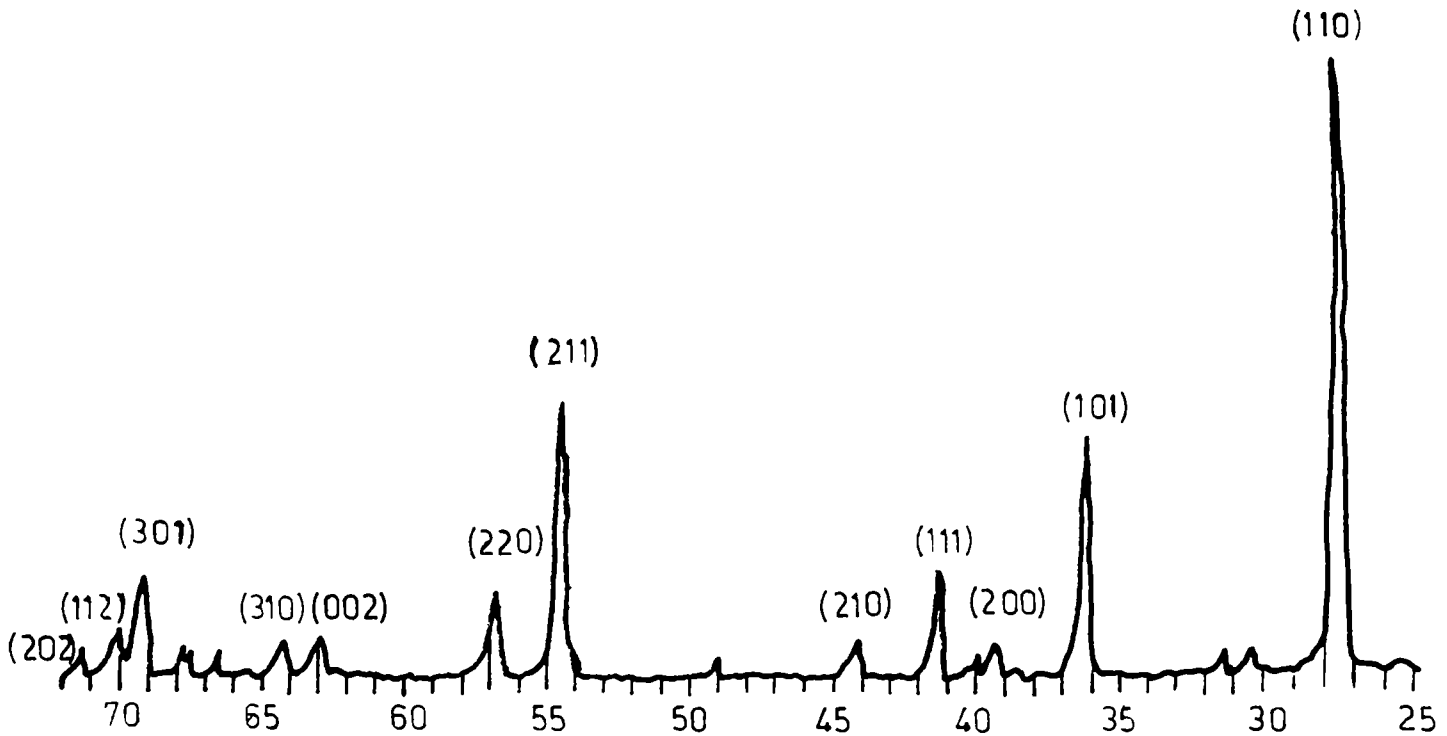


Figura 3.2.

În continuare se stabilește dacă substanța rutilului TiO_2 aparține sistemului de cristalizare tetragonal. Pentru aceasta se verifică dacă valorile Q_i , obținute

pentru linii succesive (hk0), satisfac raportul 1 ; 2 ; 4 ; 5 ; 8 ; 9 ; 10; 13; 16; 17. Raportul 2 : 1 între mai multe linii poate să apară numai la sistemul tetragonal sau cubic. Dacă posibilitatea unor linii cubice a fost eliminată în prealabil, apariția factorilor 2, în rapoartele Q_i / Q_j , este o indicație pentru liniile tetragonale.

În tabelul 3.4. s-au stabilit rapoartele 2 / 4 ; 2 / 5 ; 2 / 8 ; 2 / 10 și 2 / 13 pentru liniile 3, 5, 7, 9 și 12. Se poate presupune că liniile respective sunt linii (hk0) și deci valoarea lui a_1 se poate calcula, presupunând că oricare din aceste linii are $S_{hk0} = 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10$ și 13.

Pentru planele d_{hk0} se calculează valoarea parametrului :

$$a_1^2 = S_{hk0} / Q_i.$$

Valorile obținute prin calcul, pentru a_1^2 , respectiv a_1 , sunt trecute în tabelul 3.4., în dreptul liniilor corespunzătoare: $i = 1, 3, 5, 7$ și 9. Ținând seama de valoarea rapoartelor între diferite linii i , care de fapt reprezintă suma $S_{hkl} = h^2 + k^2 + l^2$ pentru liniile menționate, se face calculul parametrului a_1 după cum urmează :

$$d_{110}^2 * 2 = 20,865121 \quad \text{deoarece} \quad 1^2 + 1^2 + 0^2 = 2$$

$$d_{200}^2 * 4 = 20,918994 \quad \text{deoarece} \quad 2^2 + 0^2 + 0^2 = 4$$

$$d_{210}^2 * 5 = 20,947320 \quad \text{deoarece} \quad 2^2 + 1^2 + 0^2 = 5$$

$$d_{220}^2 * 8 = 21,083574 \quad \text{deoarece} \quad 2^2 + 2^2 + 0^2 = 8$$

$$d_{310}^2 * 10 = 20,986351 \quad \text{deoarece} \quad 3^2 + 1^2 + 0^2 = 10$$

$$\sum_1^5 a_1^2 = 104,801369$$

$$a_1^2 = 20,960273 \quad \text{și} \quad a_1 = 4,578240 \text{ [} ^\circ\text{A]}$$

Cunoscând valoarea lui a_1 se face calculul parametrului a_3 folosindu-se relația (3.3), adică :

$$a_3^2 = \frac{a_1^2 * d_{hkl}^2 * l^2}{a_1^2 - d_{hk0}^2 (h^2 + k^2)} = \frac{20,960273 * 6,140583 * 1}{20,960273 - 6,140583 * 1} = 8,684952 \text{ [} ^\circ\text{A}^2\text{]} \quad (3.4)$$

Folosirea relației (3.4) impune cunoașterea lui l^2 . Pentru aceasta se admite ipoteza că prima linie nu are indicii $hk0$, și deci, este o linie (001), (101) sau (111) de unde rezultă că $l^2 = 1$ (procedeul “trial and error”).

Valabilitatea acestei ipoteze se verifică, calculând pe baza valorilor a_1 și a_3 , deja cunoscute, toate celelalte linii care trebuie să satisfacă egalitățile :

$$Q_i = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a_1^2} + \frac{l^2}{a_3^2} \quad \text{deoarece} \quad h^2 + k^2 + l^2 = S_{hkl} \quad (3.5)$$

Pentru a doua linie ($i = 2$) din tabelul 3.4, folosind relația (3.5), se obține :

$$Q_2 = \frac{1}{d_{101}^2} = \frac{1^2 + 0^2}{4,578240^2} + \frac{1^2}{2,947024^2} = 0,162851 \quad \text{deoarece} \quad 1^2 + 0^2 + 1^2 = 2$$

Ceilalți indici (111) și (001) nu verifică egalitatea. Deci egalitatea este satisfăcută pentru indicii (101) și prin urmare, ipoteza este adevărată.

În continuare, folosind relația (3.5), se verifică egalitatea pentru alte grupe de indici (hkl) ce corespund altor linii din tabelul 3.4.

Deci, dându-se grupului de indici (hkl), din relația (3.5), valori crescătoare, pentru linii ce corespund numai planelor (hkl) - pentru planele (hk0) indicii Miller au fost deja calculați - se adoptă acei indici pentru care egalitatea este satisfăcută. După efectuarea calculelor, valorile indicilor Miller se trec în tabelul 3.4.

Pentru calculul grupelor de indici Miller corespunzător planelor (hkl), se poate folosi și metoda N. Henry, H. Lipson și W. A. Woster, metodă la care valorile raportului S_{hk0} / a_1^2 se scad din valorile Q_i , care nu posedă indicii (hkl). Diferențele Δ_{ij} se stabilesc cu ajutorul relației :

$$\Delta_{ij} = Q_i - S_{hk0} / a_1^2 = \frac{h^2 + k^2}{a_1^2} + \frac{l^2}{a_3^2} - \frac{h^2 + k^2}{a_1^2} = \frac{l^2}{a_3^2} \quad (3.6)$$

Folosind relația (3.6), se face calculul Δ_{ij} pentru toate planele ce prezintă indici (hkl). După indexarea completă a liniilor, se calculează parametrii a_1 și a_3 ca o metodă de verificare a valorilor deja calculate printr- o altă metodă, decât cea prezentată anterior.

Din tabelul 3.4 ce cuprinde valorile spectrului de difracție a rutilului TiO_2 , rezultă că valorile Q_1, Q_3, Q_5, Q_7, Q_9 și Q_{13} , se găsesc în raportul de 2 ; 4; 5; 8; 10; 13, putând fi considerate drept linii cu indicii (hk0).

În tabelul 3.5, destinat pentru calculul diferențelor Δ_{ij} , se înscriu valorile Q_i din tabelul 3.4, după care, în mod sistematic se face calculul diferențelor de forma $Q_i - (h^2 + k^2) / a_1^2$, dând lui $h^2 + k^2$ toate valorile teoretice posibile. În prealabil se face calculul lui $1 / a_1^2 = 1 / 20,960273$ ce reprezintă media câturilor Q_i / S_{hk0} , adică : $1 / a_1^2 = 0,047709$.

Analizând datele din tabelul 3.5, se observă că cifra $0,115142 \pm 0,00029$ apare de trei ori, ca diferența $Q_i - S_{hk0} / a_1^2$. Aceasta poate fi corelată și cu

$Q_8 = 2^2 * 0,114850 = 0,459354$. Totodată se constată că și diferențele $Q_{11} - 2 / a^2_1$; $Q_{12} - 4 / a^2_1$ și $Q_{13} - 5 / a^2_1$ sunt apropiate de valoarea 0,459354.

Sunt deci suficiente argumente care justifică ipoteza că $1 / a^2_3 = 0,115142$. Pe această bază se poate încerca o indexare completă a spectrului.

Liniiile Q_1, Q_3, Q_5, Q_7 și Q_9 , sunt, după cum s-a mai prezentat, linii de Q_{hk0} .

Linia Q_2 fiind aproximativ egală cu $1 / a^2_1 + 1 / a^2_3 = 0,162851$; are deci indicii (101) .

Linia Q_4 reprezintă suma $2 / a^2_1 + 1 / a^2_3$ și deci are indicii (111).

Linia $Q_6 = 5 / a^2_1 + 1 / a^2_3$ este o linie cu indicii (211).

Linia $Q_8 = 0 / a^2_1 + 2 / a^2_3$ are indicii (002).

Linia Q_{10} reprezintă suma $9 / a^2_1 + 1 / a^2_3$ și are indicii (301).

Linia Q_{11} fiind egală cu $2 / a^2_1 + 4 / a^2_3$ se poate indexa (112).

Linia $Q_{12} = 4 / a^2_1 + 4 / a^2_3$ reprezintă indicii (202).

Linia $Q_{13} = 5 / a^2_1 + 4 / a^2_3$ se indexează cu (212).

În figura 3.3. se prezintă structura celulei elementare a rutilului TiO_2 de formă tetragonală. Parametrii acestei structuri precum și indicii Miller sunt înscriși în tabelul 3.4.

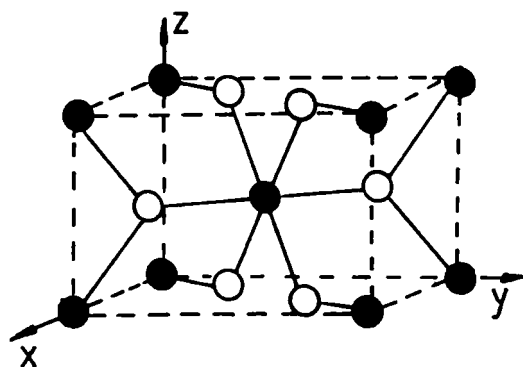


Figura 3.3.

În figura 3.4. este reprezentată schema structurii tetragonale a rutilului TiO_2 în care fiecare atom de Ti este înconjurat de șase atomi de O, plasați în colțurile unui octaedru regulat.

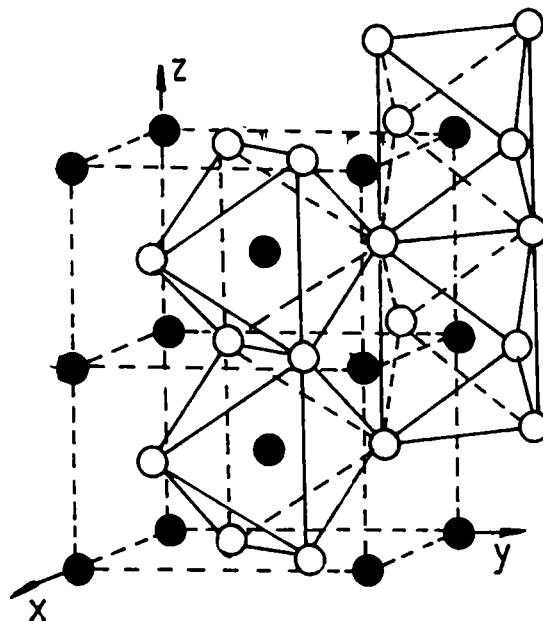


Figura 3.4.

Folosind relația (3.3), se scrie sistemul de ecuații pentru calculul mai exact al parametrilor a_1 și a_3 :

$$\begin{aligned} Q_1 &= (h^2_1 + k^2_1) / a^2_1 + l^2_1 / a^2_3 \\ Q_2 &= (h^2_2 + k^2_2) / a^2_1 + l^2_2 / a^2_3 \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$Q_{13} = (h^2_{13} + k^2_{13}) / a^2_1 + l^2_{13} / a^2_3$$

Tabelul 3.4.

Rutil TiO ₂												
Nr. liniei	2θ	sin θ	sin ² θ	$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta$	$Q_{hkl} = 1/d_{hkl}^2$	Q_i/Q_j i=1 j=1-13	S _{hkl0}	a ₁ [°A]	a ₃ [°A]	(hkl)		
1	27,65	0,238957	0,057100	3,226060	0,096085	1	2	4,562340	2,967502	110		
2	36,25	0,311091	0,096776	2,478020	0,162851			4,562340	2,967502	101		
3	39,40	0,337092	0,113631	2,286883	0,191211	(2/4)	4	4,573723	2,948232	200		
4	41,45	0,353883	0,122331	2,178376	0,210734			4,573724	2,947216	111		
5	44,25	0,376628	0,141849	2,046821	0,238694	(2/5)	5	4,576824	2,945560	210		
6	54,60	0,458648	0,210358	1,680788	0,353979			4,576824	2,945580	211		
7	56,40	0,472551	0,223304	1,623134	0,375760	(2/8)	8	4,591719	2,926022	220		
8	63,00	0,522498	0,273005	1,475392	0,459394			4,571718	2,950163	002		
9	64,30	0,532138	0,283170	1,448666	0,476500	(2/10)	10	4,581086	2,939924	310		
10	69,15	0,567485	0,322036	1,358432	0,541905			4,581087	2,974098	301		
11	70,15	0,574648	0,330221	1,341499	0,555673			4,592658	2,946111	112		
12	76,66	0,620189	0,384534	1,243000	0,647228	(2/13)		4,481703	2,973977	202		
13	79,94	0,642386	0,412660	1,200000	0,694444			4,481700	2,996409	212		

Tabelul 3.5.

Nr. liniei	Q _i	Rutil TiO ₂											
		$Q_i - 1/a_1^2$ $1/a_1^2 =$ 0,047709	$Q_i - 2/a_1^2$ $2/a_1^2 =$ 0,095418	$Q_i - 4/a_1^2$ $4/a_1^2 =$ 0,190836	$Q_i - 5/a_1^2$ $5/a_1^2 =$ 0,238545	$Q_i - 8/a_1^2$ $8/a_1^2 =$ 0,381672	$Q_i - 9/a_1^2$ $9/a_1^2 =$ 0,429381	$Q_i - 10/a_1^2$ $10/a_1^2 =$ 0,477090	$S_{HKO}/a_1^2 +$ $1^2/a_3$				
1	0,096085	0,048376	~0										
2	0,162851	0,115114	0,067433										$1/a_1^2 + 1/a_3^2$
3	0,191211		~0										
4	0,210734	0,163025	0,115316	0,019898									$2/a_1^2 + 1/a_3^2$
5	0,238694				~0								
6	0,353979	0,306270	0,258561	0,163114	0,115435								$5/a_1^2 + 1/a_3^2$
7	0,375760					~0							
8	0,459354	0,411645	0,363936	0,268518	0,220809	0,077682				~0			$0/a_1^2 + 2/a_3^2$
9	0,476500												
10	0,541905	0,494196	0,446487	0,351069	0,303360	0,160233	0,112524	0,064815					$9/a_1^2 + 1/a_3^2$
11	0,555673	0,507964	0,460255	0,364837	0,317128	0,174001	0,126292	0,078583					$2/a_1^2 + 4/a_3^2$
12	0,647229	0,599520	0,551811	0,456393	0,408684	0,265557	0,217848	0,170139					$4/a_1^2 + 4/a_3^2$
13	0,694444	0,646735	0,599626	0,503608	0,455899	0,312772	0,265063	0,217354					$5/a_1^2 + 4/a_3^2$

După rezolvarea sistemului, se obțin valorile parametrilor :

$$a_1 = 4,572364 [\text{Å}] \quad \text{și} \quad a_3 = 2,953312 [\text{Å}] .$$

Volumul celulelor elementare este :

$$V_c = a_1^2 * a_3 = 61,743454 [\text{Å}^3].$$

3.3.2.2. Parametrii de structură a TiO₂ anatas - singonia hexagonală

Rețeaua Bravais din singonia hexagonală se obține prin dispunerea atomilor în vârful prisme hexagonale drepte și în centrul bazelor hexagonale. Celula elementară generatoare a rețelei hexagonale este un paralelipiped, având baza un romb, cu unghiul dintre două laturi $2\pi / 3$ radiani.

În spectrele cristalelor cu simetrie hexagonală se folosește relația (2.14) care se poate scrie:

$$Q_{hkl} = 1 / d_{hkl}^2 = 4 / 3 * \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a_1^2} + \frac{l^2}{a_3^2} = \frac{4}{3} * \frac{S_{hkl}}{a_1^2} + \frac{l^2}{a_3^2} \quad (3.8)$$

Relația (2.14) poate fi exprimată în cazul liniilor de difracție la care $l = 0$ și sub forma :

$$d_{hk0}^2 = 3 / 4 * a_1^2 (h^2 + hk + k^2)^{-1} \quad (3.9)$$

Metoda folosită în cazul sistemului hexagonal este asemănătoare cu cea utilizată pentru simetrie tetragonală. Deosebirea constă în faptul că rapoartele între valorile succesive Q_i / Q_j pentru linii (hk0) - atunci când toate aceste linii apar în spectru - sunt egale cu : 1; 3; 4; 7; 9; 12; 13; 16; 21. Deci apariția raportului 3 între câteva linii indică prezența unei rețele hexagonale.

În tabelul 3.6 sunt înscrise rapoartele Q_i / Q_j , constatându-se că între liniile Q_i și Q_j se obțin rapoartele 1 ; 4 și 7 specifice structurii hexagonale ; $Q_5 / Q_1 = 4$ iar $Q_{10} / Q_1 = 7$.

Cunoscând sumele $S_1 = 1$; $S_5 = 4$ și $S_{10} = 7$ și scriind expresia (3.9) sub forma :

$$d_{hk0}^2 \cdot 1,33 \cdot S_i = a_1^2 \quad \text{deoarece} \quad h^2 + k^2 + hk = S_i \quad (3.10)$$

pentru liniile 1 ; 5 ; 10 se obține valoarea medie a parametrului a_1

$$a_1 = 4,355668 [\text{Å}], \quad \text{iar} \quad 1 / a_1^2 = 0,052709 [\text{Å}]^{-2}$$

A doua fază de indexare a liniilor de difracție începe odată cu determinarea parametrului a_3 și a grupului de indici pentru planele (hkl).

Parametrul a_3 se calculează în funcție de parametrul a_1 , folosindu-se relația :

$$a_3^2 = a_1^2 \cdot l^2 / (Q_l \cdot a_1^2 - 4/3 S_{hk0}) = 89,705694 \quad \text{de unde rezultă :}$$

$$1 / a_3^2 = 0,011147 \quad a_3 = 9,471309 [\text{Å}].$$

În baza ipotezei că prima linie nu are indicii (hk0) și că poate fi o linie de (001);(101) și (111), cunoscând valorile a_1 și a_3 , se face calculul indicilor (hkl) pentru celelalte plane din tabelul 3.6, folosindu-se relația (3.8). Pentru prima linie este satisfăcută egalitatea, în cazul când i se atribuie indicii (101).

Cunoscând valorile parametrului a_1 , se întocmește tabelul 3.7, în care sunt înscrise diferențele succesive între valorile Q_i și $4/3 \cdot 1/a_1^2$; $4/3 \cdot 3/a_1^2$; $4/3 \cdot 4/a_1^2$; etc. Din tabelul 3.7, se constată că prima linie este formată din :

$$1/a_1^2 = Q_{100} = 0,052709 \quad \text{și} \quad 1/a_3^2 = Q_{001} = 0,011147.$$

Pentru a ușura stabilirea indicilor (hkl) pentru celelalte linii, în funcție de parametrii a_1 și a_3 precum și valorile diferențelor din tabelul 3.7, se face calculul valorilor Q_i pentru :

Indicii din grupa Q_{00l} , se stabilesc în funcție de valoarea lui Q_{001} :

$$Q_{003} = 3^2 * Q_{001} = 0,100323$$

$$Q_{002} = 2^2 * Q_{001} = 0,044588$$

$$Q_{005} = 5^2 * Q_{001} = 0,278675$$

$$Q_{004} = 4^2 * Q_{001} = 0,178352$$

$$Q_{007} = 7^2 * Q_{001} = 0,546203$$

$$Q_{006} = 6^2 * Q_{001} = 0,401292$$

$$Q_{009} = 9^2 * Q_{001} = 0,902907$$

$$Q_{008} = 8^2 * Q_{001} = 0,713408$$

Indicii din grupa Q_{h00} , se stabilesc în funcție de valoarea :

$$Q_{100} = 1 / a_1^2 * 4 / 3 = 0,070279$$

$$Q_{200} = 2^2 * Q_{100} = 0,281116$$

$$Q_{300} = 3^2 * Q_{100} = 0,632511$$

$$Q_{400} = 4^2 * Q_{100} = 1,124464$$

Indicii din grupa Q_{oko} , se stabilesc în funcție de indicele $Q_{010} = 0,069676$ care, în tabelul 3.7, se repetă de patru ori cu o abatere de $\pm 0,0014$.

Față de această valoare :

$$Q_{020} = 2^2 * Q_{010} = 0,278705$$

$$Q_{030} = 3^2 * Q_{010} = 0,627084 \quad \text{și}$$

$$Q_{040} = 4^2 * Q_{010} = 1,114816.$$

Valorile prezentate ușurează mult calculul indicilor (hkl) pentru restul liniilor neindexate.

$$Q_2 = Q_{103} = Q_{100} + Q_{003} = 0,070279 + 0,100323 = 0,170602$$

$$Q_3 = Q_{004} = 4^2 * 0,011147 = 0,178361$$

$$Q_4 = Q_{112} = Q_{100} + Q_{010} + Q_{002} = Q_{100} + Q_{010} + 2^2 * Q_{001} = 0,184543$$

$$Q_5 = Q_{200} = 2^2 * Q_{100} = 0,281116$$

$$Q_6 = Q_{105} = Q_{100} + Q_{005} = Q_{100} + 5^2 * Q_{001} = 0,348954$$

$$Q_7 = Q_{211} = Q_{200} + Q_{010} + Q_{001} = 2^2 * Q_{100} + Q_{010} + Q_{001} = 0,361939$$

$$Q_8 = Q_{204} = Q_{200} + Q_{004} = 2^2 * Q_{100} + 4^2 * Q_{001} = 0,459468$$

$$Q_9 = Q_{116} = Q_{100} + Q_{010} + Q_{006} = Q_{100} + Q_{010} + 6^2 * Q_{001} = 0,541247$$

$$Q_{10} = Q_{220} = Q_{200} + Q_{020} = 2^2 * Q_{100} + 2^2 * Q_{010} = 0,559821$$

$$Q_{11} = Q_{215} = Q_{200} + Q_{010} + Q_{005} = 2^2 * Q_{100} + Q_{010} + 5^2 * Q_{001} = 0,629467$$

$$Q_{12} = Q_{301} = Q_{300} + Q_{001} = 3^2 * Q_{100} + Q_{001} = 0,643658$$

$$Q_{13} = Q_{131} = Q_{100} + Q_{030} + Q_{001} = Q_{100} + 3^2 * Q_{010} + Q_{001} = 0,708513$$

$$Q_{14} = Q_{118} = Q_{100} + Q_{010} + Q_{008} = Q_{100} + Q_{010} + 8^2 * Q_{001} = 0,853363$$

$$Q_{15} = Q_{321} = Q_{300} + Q_{020} + Q_{001} = 3^2 * Q_{100} + 2^2 * Q_{010} + Q_{001} = 0,922363$$

$$Q_{16} = Q_{109} = Q_{100} + Q_{009} = Q_{100} + 9^2 * Q_{001} = 0,973186$$

$$Q_{17} = Q_{316} = Q_{300} + Q_{010} + Q_{006} = 3^2 * Q_{100} + Q_{010} + 6^2 * Q_{001} = 1,103479$$

$$Q_{18} = Q_{402} = Q_{400} + Q_{002} = 4^2 * Q_{100} + 2^2 * Q_{001} = 1,169052$$

$$Q_{19} = Q_{411} = Q_{400} + Q_{010} + Q_{001} = 4^2 * Q_{100} + Q_{010} + Q_{001} = 1,205287$$

$$Q_{20} = Q_{219} = Q_{200} + Q_{010} + Q_{009} = 2^2 * Q_{100} + Q_{010} + 9^2 * Q_{001} = 1,253699$$

$$Q_{21} = Q_{228} = Q_{200} + Q_{020} + Q_{008} = 2^2 * Q_{100} + 2^2 * Q_{010} + 8^2 * Q_{001} = 1,273394$$

$$Q_{22} = Q_{422} = Q_{400} + Q_{020} + Q_{002} = 4^2 * Q_{100} + 2^2 * Q_{010} + 2^2 * Q_{001} = 1,447751$$

$$Q_{23} = Q_{415} = Q_{400} + Q_{010} + Q_{005} = 4^2 * Q_{100} + Q_{010} + 5^2 * Q_{001} = 1,472815$$

$$Q_{24} = Q_{309} = Q_{300} + Q_{009} = 3^2 * Q_{100} + 9^2 * Q_{001} = 1,535418$$

$$Q_{25} = Q_{244} = Q_{200} + Q_{040} + Q_{004} = 2^2 * Q_{100} + 4^2 * Q_{010} + 4^2 * Q_{001} = 1,574284$$

Folosirea metodei tabelare a diferențelor $Q_i - 4/3 * 1/a_1^2$ pentru indexarea singoniei hexagonale este limitată deoarece suma $S_{hko} = h^2 + k^2 + hk$ se regăsește mai greu într-un tabel cu mai multe linii. Tabelul este însă util pentru indexarea primelor linii; cu ajutorul acestora însă se pot indexa restul liniilor neindexate. Acestea ușurează atribuirea indicilor pentru grupele Q_{hoo} , Q_{oho} , Q_{ool} .

Folosind relația (3.8) se scrie sistemul de ecuații pentru calculul mai exact al parametrilor a_1 și a_3 :

$$\begin{aligned} Q_1 &= 4/3 (h^2_1 + k^2_1 + h_1k_1) * a^{-2}_1 + l^2_1 * a^{-2}_3 \\ Q_2 &= 4/3 (h^2_2 + k^2_2 + h_2k_2) * a^{-2}_1 + l^2_2 * a^{-2}_3 \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$Q_{25} = 4/3 (h^2_{25} + k^2_{25} + h_{25}k_{25}) * a^{-2}_1 + l^2_{25} * a^{-2}_3$$

După rezolvarea sistemului se obțin valorile parametrilor $a_1 = 5,02445$ [°A] și $a_3 = 9,24220$ [°A] care față de valorile stabilite în prima fază de indexare sunt mult mai exacte.

Volumul celulelor elementare este :

$$V_c = a_1^2 \frac{\sqrt{3}}{2} a_3 = 202,06125 \text{ [°A}^3\text{]}.$$

3.3.2.3. Parametrii de structură a corindonului $\alpha - Al_2O_3$ – singonie hexagonală.

Cu ajutorul datelor înscrise în tabelul 3.8 se face calculul rapoartelor Q_i/Q_j , pentru liniile 1, 3, 12 și 17 obținându-se valorile : 1, 3, 12 și 16 deci, apariția raportului 3 între câteva linii confirmă prezența unei rețele hexagonale. Pentru rapoartele obținute, conform relației (3.10), se scriu egalitățile :

$$\begin{aligned}
d_{100}^2 * 1,33 * 1 &= 33,516532 & \text{deoarece} & & 1^2 + 1 * 0 + 0^2 &= 1 \\
d_{110}^2 * 1,33 * 3 &= 32,865231 & \text{deoarece} & & 1^2 + 1 * 1 + 1^2 &= 3 \\
d_{220}^2 * 1,33 * 12 &= 35,521599 & \text{deoarece} & & 2^2 + 2 * 2 + 2^2 &= 12 \\
d_{400}^2 * 1,33 * 16 &= 33,868715 & \text{deoarece} & & 4^2 + 4 * 0 + 0^2 &= 16
\end{aligned}$$

$$\sum_1^4 a_1^2 = 135,772080 ; \quad a_1^2 = 33,943019 ; \quad 1 / a_1^2 = 0,029461;$$

$$a_1 = 5,826064 [^\circ\text{A}]$$

Cunoscând valorile a_1 , se întocmește tabelul 3.9 cu diferențele: $Q_i - 1/a_1^2 * 4/3$; $Q_i - 3/a_1^2 * 4/3$; etc. Din acest tabel, pentru unele linii, rezultă expresiile: $(h^2 + k^2 + hk) * a_1^{-2} + l^2 * a_3^{-2}$ prin intermediul cărora se stabilesc indicii Miller. Aceste expresii, în mod obligatoriu, trebuie verificate determinând parametrii a_1 și a_3 , prin rezolvarea sistemului de ecuație (3.11). Indicii Miller sunt bine stabiliți numai la acele linii în care valorile parametrilor a_1 și a_3 sunt constante și se încadrează în intervalul de încredere calculat.

Cunoscând indicii din liniile (hko) - tabelul 3.8 - se trece la indexarea liniilor pentru indicii (hkl) cu ajutorul raportului $1 / a_3^2$. Din tabelul 3.9 se constată că valoarea 0,017911 se repetă în coloanele 1 și 2 cu o eroare de $\pm 0,0016$. Deci, se poate emite ipoteza că indicele "l" pentru valorile din liniile 2 și 4, îi putem atribui valoarea 1.

Pentru linia 4, din tabel, rezultă $3/a_1^2 + 1/a_3^2 = Q_{111} = 0,134176$, adică în coloana a doua :

$$Q_i - 4 / a_1^2 = 0,016333 \text{ reprezintă } 1 / a_3^2.$$

La linia 1, în prima coloană, diferența $Q_i - 4/3 * 1/a_1^2 \cong 0$ deci $l = 0$ și ca urmare: $1 / a_1^2 + 0/a_3^2 = 0,039682$, iar indicii Miller sunt (100).

Tabelul 3.6.

TiO ₂ - anatas										
Nr. linie	2θ	sin θ	sin ² θ	$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta$	d_{hkl}^2	$1/d_{hkl}^2 = Q_i$	Q _i /Q _j	a ₁	a ₃	(hkl)
1	25,37	0,219590	0,048220	3,510587	12,324227	0,081140	1	4,3663	9,1410	101
2	37,20	0,318959	0,101735	2,416891	5,841369	0,171193		4,3376	9,4713	103
3	38,00	0,325568	0,105994	2,367831	5,606623	0,178361		5,3348	9,4647	004
4	38,75	0,331749	0,110057	2,323710	5,399628	0,185198		4,3557	9,4774	112
5	48,25	0,408728	0,167059	1,886070	3,557260	0,281116	4	4,3556	9,4774	200
6	54,15	0,455156	0,207167	1,693681	2,868556	0,348607		5,1562	9,1523	105
7	55,35	0,464455	0,215719	1,659770	2,754836	0,362997		5,1860	9,5361	211
8	62,95	0,522126	0,272616	1,476443	2,179884	0,458740		4,3614	9,4713	204
9	69,00	0,566406	0,320816	1,361019	1,852374	0,539884		5,3460	9,4861	116
10	70,45	0,576788	0,332685	1,336520	1,786286	0,559820	7	6,6294	9,1518	220
11	75,35	0,611181	0,373540	1,261310	1,590904	0,628573		5,2688	9,2478	215
12	76,25	0,617379	0,381157	1,248649	1,559124	0,641385		4,3650	9,3867	301
13	80,55	0,646456	0,417906	1,192484	1,422019	0,703226		5,1253	9,6015	131
14	90,34	0,709202	0,502967	1,086982	1,181530	0,8464360		4,3556	9,8935	118
15	95,74	0,741624	0,540007	1,039462	1,080481	0,925513		5,0030	9,5270	321
16	98,53	0,757780	0,574231	1,017300	1,034899	0,966278		4,9926	9,4201	109
17	107,97	0,808863	0,654260	0,953054	0,908312	1,100944		4,3698	9,5055	316
18	109,13	0,814773	0,663856	0,946140	0,895182	1,117091		4,3698	8,7862	402
19	115,60	0,846201	0,716057	0,911000	0,829921	1,204934		5,4952	8,2644	411
20	118,75	0,860342	0,740188	0,896027	0,802865	1,245539		5,2311	9,4629	219
21	120,55	0,868412	0,754140	0,887700	0,788011	1,269017		5,2948	8,1338	228
22	136,11	0,927543	0,860336	0,831100	0,690727	1,447749		4,8774	9,8690	422
23	137,86	0,933142	0,870754	0,826123	0,682479	1,465246		4,9417	8,8560	415
24	144,04	0,951164	0,904713	0,810470	0,656862	1,522390		5,2566	8,6209	309
25	149,51	0,964818	0,930874	0,799000	0,638401	1,566414		5,1816	9,4713	224

Tabelul 3.7.

TiO ₂ – anatas												
Q _i	Q _i ⁻	Q _i ⁻	Q _i ⁻	Q _i ⁻	Q _i ⁻	Q _i ⁻	Q _i ⁻	Q _i ⁻	Q _i ⁻	Q _i ⁻	S _{hkl} 0/a ₁ ² + l ² /a ₃	(hkl)
0,081140	1/a ² _{1,4/3}	3/a ² _{1,4/3}	4/a ² _{1,4/3}	7/a ² _{1,4/3}	9/a ² _{1,4/3}	12/a ² _{1,4/3}	13/a ² _{1,4/3}	16/a ² _{1,4/3}	21/a ² _{1,4/3}	1/a ² ₁ +1/a ² ₃	101	
0,171193	1/a ² _{1,4/3}	3/a ² _{1,4/3}	4/a ² _{1,4/3}	7/a ² _{1,4/3}	9/a ² _{1,4/3}	12/a ² _{1,4/3}	13/a ² _{1,4/3}	16/a ² _{1,4/3}	21/a ² _{1,4/3}	1/a ² ₁ +9/a ² ₃	103	
0,178361	0,070278	0,210834	0,281112	0,491946	0,632502	0,843333	0,91361	1,12445	1,47584	0/a ² ₁ +16/a ² ₃	004	
0,185198	0,114919	0									112	
0,281116	0,210838	0,070282	0	0						4/a ² ₁ +0/a ² ₃	200	
0,348607	0,278329	0,137773	0,067495							1/a ² ₁ +25/a ² ₃	105	
0,362997	0,292718	0,152164	0,081885								211	
0,458740	0,388462	0,247906	0,177628	0						4/a ² ₁ +16/a ² ₃	204	
0,539884	0,469605	0,329050	0,258772	0,047938						3/a ² ₁ +36/a ² ₃	116	
0,559820	0,489541	0,348987	0,278709	0,067875						4/a ² ₁ +4/a ² ₃	220	
0,628573	0,558295	0,417739	0,347461	0,136627						4/a ² ₁ +25/a ² ₃	215	
0,641385	0,571106	0,430552	0,360274	0,149440	0					9/a ² ₁ +1/a ² ₃	301	
0,703226	0,632947	0,492391	0,422113	0,211279	0,070723						131	
0,846360	0,776082	0,635526	0,565248	0,354414	0,213858	0					118	
0,925513	0,855235	0,714679	0,644401	0,433567	0,293011	0,082153	0				321	
0,966278	0,896000	0,755444	0,685166	0,474332	0,333776	0,122942	0,052664			1/a ² ₁ +81/a ² ₃	109	
1,100944	1,030666	0,890110	0,819832	0,608998	0,468442	0,257608	0,187330				316	
1,117091	1,046813	0,906257	0,835979	0,625145	0,484589	0,273755	0,203477	0			402	
1,204934	1,134656	0,994100	0,923822	0,712988	0,572432	0,361598	0,291320	0,080486			411	
1,245539	1,175861	1,034705	0,964427	0,753593	0,613037	0,402203	0,331925	0,121091			219	
1,269017	1,198739	1,058183	0,987905	0,777071	0,636515	0,425681	0,355403	0,144569			228	
1,447749	1,377472	1,236915	1,166637	0,955810	0,815247	0,604413	0,534135	0,323301			422	
1,465246	1,394969	1,254412	1,184134	0,973300	0,832744	0,621910	0,551632	0,340798			415	
1,522390	1,452112	1,311556	1,241278	1,030444	0,889888	0,679054	0,608776	0,397942	0,046552	9/a ² ₁ +81/a ² ₃	309	
1,566414	1,496136	1,355580	1,285302	1,074468	0,933912	0,723078	0,652800	0,441966	0,090576		244	

La linia 2, în prima coloană, diferențele care se repetă sunt și în linia 4, adică $Q_i - 4 / 3 * 1/a_1^2 = 0,019489$ și deci acestei linii i se atribuie $1/a_1^2 + 1/a_3^2 = (101)$.

Cunoscând indicii pentru liniile 1, 2 și 4, se face calculul indicilor pentru :

$$Q_{010} = Q_{111} - Q_{101} = 0,134176 - 0,058770 = 0,075406$$

și $Q_{001} = Q_{101} - Q_{100} = 0,058770 - 0,039682 = 0,019088.$

Având valorile pentru Q_{100} , Q_{010} și Q_{001} , se face calculul indicilor de ordin superior :

$$Q_{200} = 2^2 * Q_{100} = 2^2 * 0,039682 = 0,158728$$

$$Q_{300} = 3^2 * Q_{100} = 3^2 * 0,039682 = 0,357138$$

$$Q_{400} = 4^2 * Q_{100} = 4^2 * 0,039682 = 0,634912$$

$$Q_{020} = 2^2 * Q_{010} = 2^2 * 0,075406 = 0,301624$$

$$Q_{002} = 2^2 * Q_{001} = 2^2 * 0,019088 = 0,076352$$

$$Q_{003} = 3^2 * Q_{001} = 3^2 * 0,019088 = 0,171792$$

$$Q_{004} = 4^2 * Q_{001} = 4^2 * 0,019088 = 0,305408$$

$$Q_{005} = 5^2 * Q_{001} = 5^2 * 0,019088 = 0,477200$$

$$Q_{006} = 6^2 * Q_{001} = 6^2 * 0,019088 = 0,687168$$

Aceste valori atestă ipotezele adoptate și permit, în continuare, calculul indicilor pentru restul liniilor neindexate.

$$Q_3 = 3/a_1^2 + 0/a_3^2 = 0,121405 \quad \text{se indexează cu (110)}$$

$$Q_5 = Q_{012} = Q_{010} + 2^2 * Q_{001} = 0,151758$$

$$Q_6 = Q_{003} = 3^2 * Q_{001} = 0,171792$$

$$Q_7 = Q_{112} = Q_{100} + Q_{010} + Q_{002} = Q_{100} + Q_{010} + 2^2 * Q_{001} = 0,191440$$

$$Q_8 = Q_{211} = Q_{200} + Q_{010} + Q_{001} = 2^2 * Q_{100} + Q_{010} + Q_{001} = 0,253220$$

$$Q_9 = Q_{004} = 4^2 * Q_{001} = 0,305408$$

$$Q_{10} = Q_{114} = Q_{100} + Q_{010} + Q_{004} = Q_{100} + Q_{010} + 4^2 * Q_{001} = 0,420496$$

$$Q_{11} = Q_{310} = Q_{300} + Q_{010} = 3^2 * Q_{100} + Q_{010} = 0,432544$$

$$Q_{12} = 12/a_1^2 + 0/a_3^2 = 0,450430 \quad \text{se indexează cu (220)}$$

$$Q_{13} = Q_{023} = Q_{020} + Q_{003} = 2^2 * Q_{010} + 3^2 * Q_{001} = 0,473416$$

$$Q_{14} = Q_{123} = Q_{100} + Q_{020} + Q_{003} = Q_{100} + 2^2 * Q_{010} + 3^2 * Q_{001} = 0,513098$$

$$Q_{15} = Q_{105} = Q_{100} + Q_{005} = Q_{100} + 5^2 * Q_{001} = 0,516882$$

$$Q_{16} = Q_{024} = Q_{020} + Q_{004} = 2^2 * Q_{010} + 4^2 * Q_{001} = 0,607032$$

$$Q_{17} = 16/a_1^2 + 0/a_3^2 = 0,629882 \quad \text{se indexează cu (400)}$$

$$Q_{18} = Q_{016} = Q_{010} + Q_{006} = Q_{010} + 6^2 * Q_{001} = 0,762574.$$

Indicii Miller se pot considera ca fiind bine stabiliți numai la acele linii la care parametrii a_1 și a_3 prezintă valori apropiate și se încadrează în intervalul de încredere. În cazul în care pentru parametrii a_1 și a_3 se obțin, la unele linii, valori diferite față de valoarea medie, atunci indicii trebuie recalculați pentru a găsi o altă variantă, care să se încadreze în sistemul de ecuații.

După indexarea liniilor de pe difractogramă pentru α - Al_2O_3 , folosind relația (3.8), se scrie sistemul de ecuații pentru calculul parametrilor a_1 și a_3 .

$$Q_1 = 4/3 (h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1) * a_1^{-2} + l_1^2 * a_3^{-2}$$

$$Q_2 = 4/3 (h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2) * a_1^{-2} + l_2^2 * a_3^{-2} \quad (3.12)$$

$$Q_{18} = 4/3 (h_{18}^2 + k_{18}^2 + h_{18}k_{18}) * a_1^{-2} + l_{18}^2 * a_3^{-2}$$

După rezolvarea sistemului se obțin valorile parametrilor $a_1 = 5,8864$ [°Å] și $a_3 = 7,2064$ [°Å], care, față de valorile stabilite în prima fază de indexare sunt mult mai precise.

Volumul celulei elementare este :

$$V_c = a_1^2 \frac{\sqrt{3}}{2} a_3 = 216,24623 \text{ [}^\circ\text{Å}^3\text{]}.$$

Tabelul 3.8.

Nr. Linie	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$									
	2θ	$\sin \theta$	$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta$	$1/d_{hkl}^2 = Q_i$	Q_i/Q_j	S_{hkl}	a_1	a_3	(hkl)	
1	17,667	0,153564	5,020	0,039682	1	1	5,8011	7,2263	100	
2	21,534	0,186820	4,125	0,058770		2	5,8011	7,2263	101	
3	31,162	0,268600	2,870	0,121405	3	3	5,7467	7,0720	110	
4	32,802	0,282358	2,730	0,134176		4	5,8884	7,2899	111	
5	34,770	0,298790	2,580	0,150231		5	5,7965	7,9918	012	
6	36,992	0,317239	2,430	0,169351		9	5,8466	7,2899	003	
7	39,523	0,338110	2,280	0,192367		7	5,8738	7,2343	112	
8	45,583	0,387378	1,990	0,252519		8	6,8374	7,0484	211	
9	50,715	0,428265	1,800	0,308642		16	5,9492	7,1999	004	
10	60,076	0,500574	1,540	0,421656		19	5,7828	7,2782	114	
11	61,397	0,510520	1,510	0,438577		13	5,9600	7,0132	310	
12	62,313	0,517376	1,490	0,450430	12	12	5,9600	7,2166	220	
13	64,234	0,531648	1,450	0,475624		13	6,2719	7,2890	023	
14	66,821	0,550633	1,400	0,510204		16	5,1895	7,3083	123	
15	67,366	0,554597	1,390	0,517571		26	5,8196	7,2304	105	
16	73,395	0,597589	1,290	0,600925		20	5,9582	6,8660	024	
17	75,442	0,611817	1,260	0,629882	16	16	5,8196	7,0221	400	
18	85,098	0,676219	1,140	0,769468		17	5,8011	7,0232	016	

Tabelul 3.9.

$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$										
Nr. li- nie	Q_i	$Q_i-4/3.1/a_1^2$ $4/3.1/a_1^2 =$	$Q_i-4/3.3/a_1^2$ $4/3.3/a_1^2 =$	$Q_i-4/3.4/a_1^2$ $4/3.4/a_1^2 =$	$Q_i-4/3.7/a_1^2$ $4/3.7/a_1^2 =$	$Q_i-4/3.12/a_1^2$ $4/3.12/a_1^2 =$	$Q_i-4/3.13/a_1^2$ $4/3.13/a_1^2 =$	$Q_i-4/3.16/a_1^2$ $4/3.16/a_1^2 =$	(h^2+k^2+hk) $/a_1^2+1^2/a_3$	(hkl)
1	0,03698	0	0,117843	0,157124	0,274967	0,471372	0,510653	0,628496	$1/a_1^2+0/a_3^2$	100
2	0,05877	0,019489							$1/a_1^2+1/a_3^2$	101
3	0,12140	0,082124	0						$3/a_1^2+0/a_3^2$	110
4	0,13417	0,094895	0,016333						$3/a_1^2+1/a_3^2$	111
5	0,15023	0,110950	0,032388							012
6	0,16935	0,130070	0,051508	0,012227						003
7	0,19236	0,153086	0,074524	0,035243					$3/a_1^2+4/a_3^2$	112
8	0,25251	0,213238	0,134676	0,095395						211
9	0,30864	0,269361	0,190779	0,151518	0,033675					004
10	0,42165	0,382375	0,303813	0,264532	0,146689					114
11	0,43857	0,399296	0,320734	0,281453	0,163610				$13/a_1^2+0/a_3^2$	310
12	0,45043	0,411145	0,332587	0,293306	0,175463				$12/a_1^2+0/a_3^2$	220
13	0,47562	0,436343	0,357781	0,318500	0,200657	0				023
14	0,51020	0,470923	0,392361	0,353080	0,235237	0,038832	0			123
15	0,51757	0,478290	0,399728	0,460447	0,242604	0,046199	0,006918			105
16	0,60092	0,561644	0,483082	0,443801	0,325958	0,129553	0,090272			024
17	0,62988	0,590601	0,512039	0,472758	0,354915	0,158510	0,119229	0	$16/a_1^2+0/a_3^2$	400
18	0,76946	0,730187	0,651625	0,612344	0,494501	0,298096	0,258815	0,440972		016

3.3.2.4. Parametrii de structură a cristobalitului β - SiO₂- singonie cubică

În cazul fazelor cu o structură cubică, celula elementară este definită de un singur parametru, mărimea laturii celulei elementare. Distanța d_{hkl} dintre două plane vecine echivalente este dată de relația (2.11), care se poate scrie sub forma :

$$d_{hkl} = \frac{a_1}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3.13.)$$

Dacă în relația (3.13), valoarea lui d_{hkl} se înlocuiește cu expresia Bragg (3.1), se obține :

$$\begin{aligned} \sin \theta &= \lambda/2a_1(h^2+k^2+l^2)^{1/2} \\ \sin^2 \theta &= \lambda^2/4a_1^2(h^2+k^2+l^2) \end{aligned}$$

Valorile lui λ și a_1 fiind cunoscute, pentru două linii oarecare i și j din spectrul de difracție, se obține raportul :

$$\sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_j = (h_i^2+k_i^2+l_i^2) / (h_j^2+k_j^2+l_j^2)$$

Acest raport trebuie să fie egal cu raportul a două cifre întregi. Dacă se alege una din liniile de difracție ca linie de referință (i) și se calculează rapoartele $\sin^2 \theta_j / \sin^2 \theta_i$ pentru toate unghiurile θ_j măsurate, se pot folosi cu ușurință numerele întregi corespunzătoare acestor rapoarte. Aceste numere întregi S se descompun apoi în suma a trei pătrate, aflându-se astfel grupurile de indici h,k,l , pentru fiecare linie de difracție ($S = h^2+k^2+l^2$).

Identificarea rețelei cubice tip I, centrată intern, se face în funcție de valoarea raportului $S = 2,4,6,8,10,12...$ determinate de $\sin \theta_j / \sin \theta_i$, care este consacrat acestui tip de rețea cristalină.

Identificarea tipului I pornește de la apariția valorii S în jurul cifrei 7 interzise, ceea ce determină ca toate rezultatele S obținute să fie rotunjite și apoi amplificate cu 2.

Rețeaua cubică tip P se caracterizează prin aceea că raportul dintre $\sin^2\theta_j/\sin^2\theta_i$ între diferite linii de difracție este : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 14, 16, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 29.

Pentru sistemul cubic, calculul indicilor Miller se face cu ajutorul relației (2.11), care se poate scrie sub forma :

$$S * d_{hkl}^2 = (h^2+k^2+l^2) * d_{hkl}^2 = a^2 \quad (3.14)$$

Prin faptul că indicii (hkl) sunt numere întregi, distanțele interplanare (obținute prin calcul) din difractograme, ridicate la pătrat, se pot înmulți cu numere întregi. Dacă toate produsele înmulțirii au aceeași valoare, atunci planelor reticulare li se pot atribui indici corespunzători.

Rețeaua cubică se caracterizează printr-o singură valoare a parametrilor liniari și un număr maxim de unghiuri drepte. Păstrând simetria celulei cubice primitive P, prin centrarea volumului și a fețelor, mai rezultă încă două rețele simple din singonia cubică, tip I și F.

Rețeaua cubică tip F se caracterizează prin aceea că rapoartele dintre $\sin^2\theta_j/\sin^2\theta_i$ între diferite linii de difracție, sunt : 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, ...

În tabelul 3.10 sunt înscrise valorile 2θ , citite din difractograme parametrii : $\sin\theta$, $\sin^2\theta$, d_{hkl} , d_{hkl}^2 , $1/d_{hkl}^2$, precum și raportul $\sin^2\theta_j/\sin^2\theta_i$ ce caracterizează suma $S = h^2+k^2+l^2$

Analizând datele înscrise în tabel, se constată că valoarea raportului, respectiv a sumei S, pentru cele 13 linii de difracție se caracterizează prin cifrele : 3, 8, 12, 19, 24, 27, 32, 35, 40, 51, 56, 59 și 72, ceea ce atestă, după cum s-a arătat mai sus, că eșantionul supus analizei aparține rețelei cubice tip F.

În figura 3.5 este reprezentată structura cubică a β -cristobalitului. Fiecare atom de siliciu este înconjurat de patru atomi de oxigen, dispuși în colțurile unui tetraedru regulat. Atomii de oxigen sunt în legătură coordinativă, iar dispunerea lor este aproximativ diametral opusă.

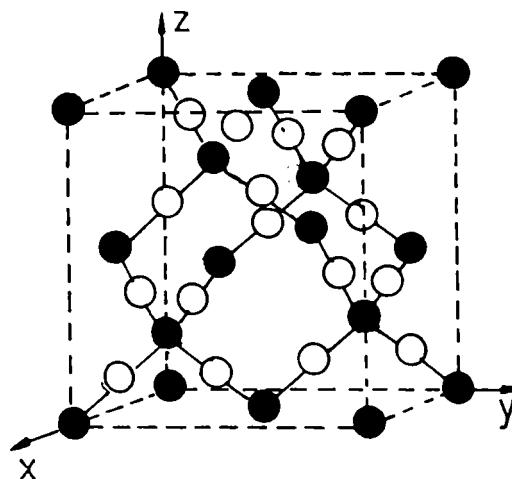


Figura 3.5.

Valoarea medie a parametrului $a_1 = 7,14486$ [$^{\circ}\text{A}$]

Volumul celulei elementare este :

$$V_c = a_1^3 = 364,73813$$
 [$^{\circ}\text{A}^3$]

În tabelul 3.11, sunt centralizate valorile parametrilor de structură și volumul celulei elementare determinate pe cale experimentală în paralel cu unele valori preluate din literatura de specialitate .

În tabelul 3.12, sunt înscrise valorile distanțelor interplanare d_{hkl} și indicilor Miller (hkl), pentru substanțele : TiO_2 (R), TiO_2 (A), $\beta\text{-SiO}_2$ și $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. De asemenea, se prezintă și indicativele fișelor ASTM în care sunt înscrise unele din aceste valori folosite ca termen de comparație cu valorile determinate pe cale experimentală.

Concluzii

- S-a constatat că substanțele care intră în compoziția oxidică a bazaltului au caracteristicile și puritatea substanțelor chimice;
- S-au găsit și unele linii noi, care nu sunt înscrise în fișele ASTM.

3.3.3. Studiul parametrilor de structură a rocilor de bazalt

Cunoașterea caracteristicilor de structură a rocilor de bazalt, la nivel de rețea, rezidă din corelațiile ce există între solicitările mecanice, termice și fizico-mecanice, aranjamentul structural al atomilor, a legăturilor interatomice, precum și a tipului și numărului imperfecțiunilor prezente la nivel de rețea .

Identificările de substanțe, prin metode difractometrice de raze X la nivel de rocă bazaltică, au avut drept scop evidențierea structurii acestor materiale, posibilitatea de a calcula parametrii de structură, precum și posibilitatea de a optimiza tehnologia de elaborare a pieselor din bazalt .

În cadrul investigațiilor difractometrice de raze X s-a utilizat difractometrul DRON – 3 cu tub generator de tip 1,5 BSV 23 – Cu, având parametrii de lucru : $U=40$ kV ; $I = 20$ mA ; $F_1 = 1$ mm ; $\omega_d = 1^\circ / \text{min.}$; domeniul unghiului de investigație $\theta = 10^\circ - 35^\circ$; anod de Cu ; lungimea de undă a radiației X, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ [113 , 122] .

Pentru determinarea cât mai exactă a componenței structurale și a parametrilor de structură a rocilor din bazalt, s-au prelevat patru variante de roci bazaltice din patru centre semnificative ca resursă . Difractogramele înregistrate au evidențiat prezența următoarelor substanțe : anortit ($\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$); magnetit (Fe_3O_4) ; olivină ($(\text{MgFe})_2 \text{SiO}_4$) ; ilmenit (FeTiO_3) și dolomit ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$) .

Principalele caracteristici ale mineralelor întâlnite în rocile de bazalt sunt redate în tabelul 3.13 [13] .

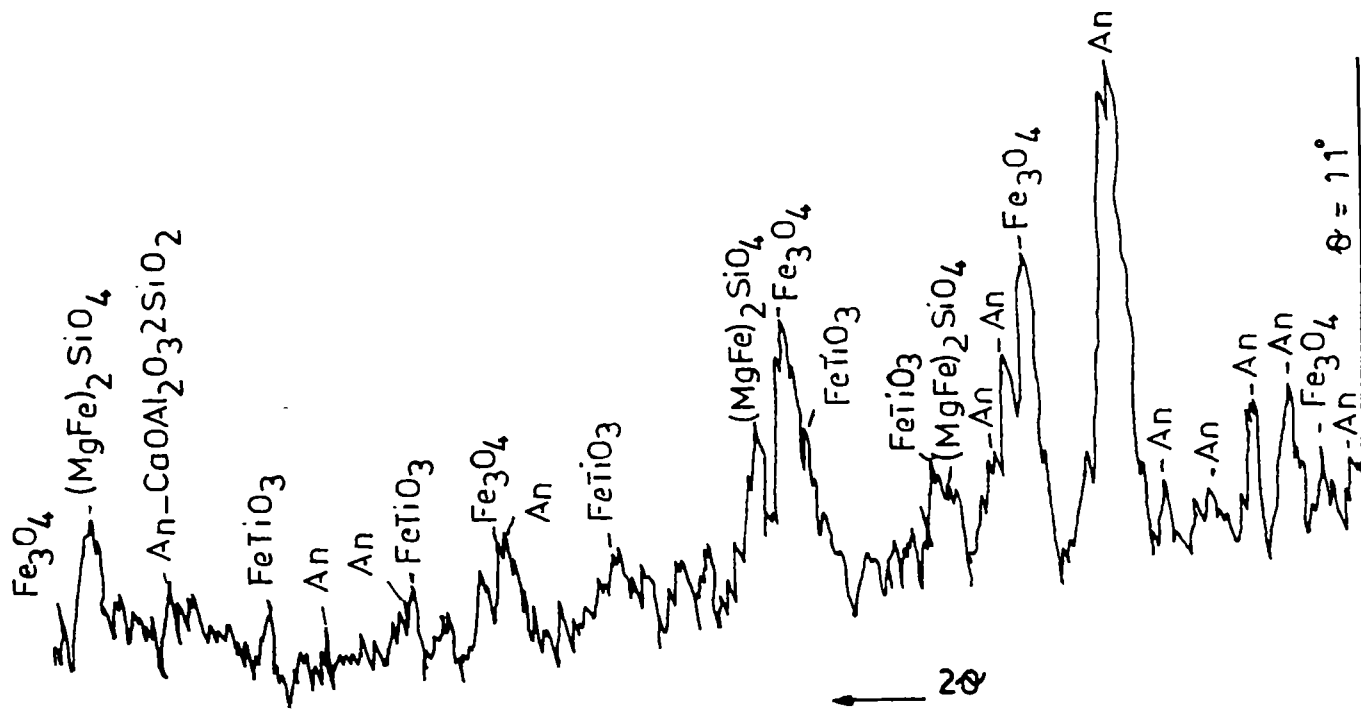


Figura 3.6. Difractograma pentru rocile colectate din Racoș (M-ții Perșani)

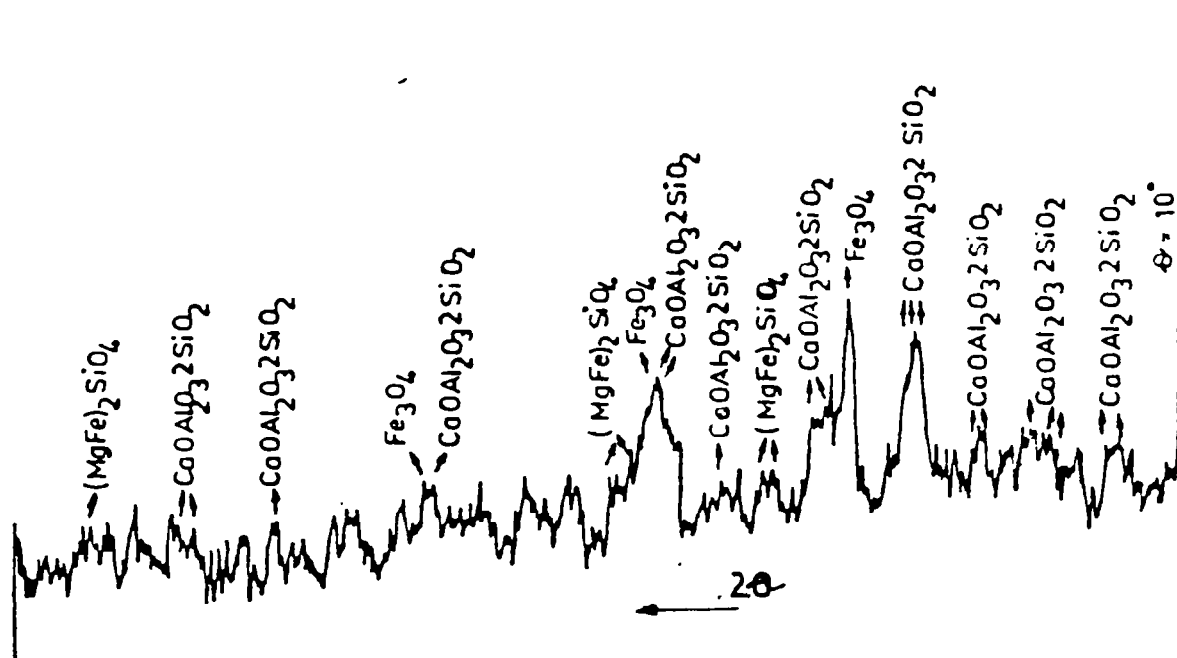


Figura 3.7. Difractograma pentru rocile colectate din Măgura Sirbi (M-ții Apuseni)



Tabelul 3.10

β-SiO ₂												
Nr. li- nie	2θ	sin θ	Sin ² θ	$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta$	d_{hkl}^2	$1/d_{hkl}^2 = Q_i$	$\sin^2 \theta_j / \sin^2 \theta_i = S_j$	a_i	(hkl)			
1	21,54	0,186866	0,034919	4,125342	17,018447	0,058759	3	7,145303	111			
2	35,46	0,304531	0,092740	2,531394	6,407956	0,156056	8	7,159863	220			
3	43,60	0,371767	0,137914	2,073584	4,299750	0,232572	12	7,190826	222			
4	56,02	0,469625	0,220548	1,641499	2,694519	0,371123	19	7,155128	331			
5	63,82	0,528586	0,279403	1,458399	2,126927	0,470161	24	7,144666	422			
6	68,14	0,560205	0,313829	1,376084	1,893609	0,528092	27	7,150346	333			
7	75,16	0,609868	0,371939	1,264026	1,597763	0,625874	32	7,150414	440			
8	79,48	0,639304	0,408710	1,205825	1,454015	0,687750	35	7,140088	531			
9	86,12	0,682763	0,466166	1,129072	1,274805	0,784433	40	7,118271	620			
10	101,32	0,773397	0,598144	0,996757	0,993525	1,006516	51	7,128837	551			
11	108,04	0,809222	0,654840	0,952631	0,907505	1,101921	56	7,125667	642			
12	112,40	0,830984	0,690535	0,927682	0,860595	1,161986	59	7,133759	553			
13	132,76	0,916222	0,839464	0,841378	0,707917	1,412594	70	7,139331	660			

Tabelul 3.11.

Substanțele din probe	Sistemul de cristalizare	Parametrii celulei elementare									Unghiul	Volumul $V [^{\circ}A^3]$
		determinați			din literatură							
		a_1 [$^{\circ}A$]	a_2 [$^{\circ}A$]	a_3 [$^{\circ}A$]	a_1 [$^{\circ}A$]	a_2 [$^{\circ}A$]	a_3 [$^{\circ}A$]	α_1 [$^{\circ}$]	α_2 [$^{\circ}$]	α_3 [$^{\circ}$]		
TiO ₂ (R)	tetragonal	4,572364	-	2,953312	4,594	-	2,958				$\alpha_{12}=\alpha_{13}=\alpha_{23}=90^{\circ}$	61,74345
TiO ₂ (A)	hexagonal	5,024450	-	9,242200	3,740	-	9,390				$\alpha_{13}=\alpha_{23}=90^{\circ}$ $\alpha_{12}=120^{\circ}$	202,06125
β -SiO ₂	cubic tip F	7,144860	-	-	7,130	-	-				-	364,73813
α -Al ₂ O ₃	hexagonal	5,886400	-	7,206400	4,740	-	12,970				-	216,24623

Tabelul 3.12.

Distanțele interplanare d_{hkl} și indicii Miller (hkl) pentru substanțele :											
TiO ₂ (R)		TiO ₂ (A)			ASTM-4-0477			β - SiO ₂		α - Al ₂ O ₃	
d_{hkl}	(hkl)	ASTM-4-0551	d_{hkl}	(hkl)	ASTM-4-0477	d_{hkl}	(hkl)	d_{hkl}	(hkl)	d_{hkl}	(hkl)
0	1		2	3		4	5	6	7		
3,245	110		3,510	101		4,125	111	5,020	100		
2,489	101		2,435	103		2,920	211	4,125	101		
2,287	200		2,370	004		2,531	220	2,870	110		
2,188	111		2,336	112		2,170	311	2,730	111		
2,054	210		1,891	200		2,075	222	2,580	012		
1,657	211		1,699	105		1,690	411	2,430	003		
1,624	220		1,665	211		1,641	331	2,280	112		
1,480	002		1,480	204		1,458	422	1,990	211		
1,453	310		1,367	116		1,376	333	1,800	004		
1,360	301		1,357	220		1,280	511	1,540	114		
1,347	112		1,264	215		1,264	440	1,510	310		
1,243	202		1,248	301		1,205	531	1,490	220		
1,200	212		1,192	131		1,129	620	1,450	023		
1,042	411		1,087	118		1,090	533	1,400	123		
0,880	213		1,043	321		0,997	551	1,390	105		
0,877	431		1,017	109		0,953	642	1,290	024		
0,873	332		0,951	316		0,928	553	1,260	400		
0,843	422		0,938	402		0,841	660	1,140	016		
0,829	303		0,911	411							
0,819	521		0,856	219							
			0,847	288							
			0,831	422							
			0,826	415							
			0,816	309							
			0,799	244							

Caracteristicile principalelor minerale întâlnite în rocile de bazalt

Tabelul 3.13.

Mineral Formulă Singonie	Aspect microscopic Contur	Clivaj: grad, unghi	Culoare în secțiune, incluziuni
Anortit $\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$ triclinică	ideomorf, grăunțe microlite, macle deseori polisimetrice	perfect (001) distinct (010) bun (110)	incolor, alb, gri, verzui
Olivină $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ rombică	contur hexagonal neregulat, granular.	distinct (010) și (001)	incolor
Dolomit $\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$ trigonală	habitus trigonal, cu fețe curbate, grăunțe.	perfect (101)	incolor
Hematit Fe_2O_3 trigonală	variat	nu clivează	opac sau colorat roșu, prin reflecție strălucire metalică
Ilmenit FeTiO_3 trigonală	crystal alungite și comasate, contur triunghiular sau pseudohexagonal	unii termeni nu clivează, alții după (022) și (012)	opac, prin reflecție negru - violet
Magnetit Fe_3O_4 cubică	contur pătratic sau triunghiular, uneori grăunțe.	nu clivează, rar la (111)	opac - negru, prin reflecție cenușiu ca oțelul.
Pirită FeS_2 cubică	contur rectangular sau neregulat, macle	slab (100)	opac, luciu metalic galben în reflecție.

Substanțele identificate pe bază de analize chimice, au evidențiat o serie de oxizi binari cu o variată structură procentuală, nu același lucru putem afirma în cazul identificării substanțelor prin difractometrie de radiații X, când se constată prezența în rocile bazaltice, a unor combinații de **oxizi ternari** – ortosilicați din grupele olivinei și feldspați plagioclazici- și **oxizi micști** – metatitanați din grupele ilmenitului și ale spinelului.

În tabelul 3.14 sunt înscrise valorile unghiurilor de difracție și distanțele d_{hkl} pentru cele patru variante de roci.

Din analiza difractogramelor se observă faptul că, în cea mai mare parte, rocile bazaltice colectate din cele patru puncte menționate au o structură omogenă. O oarecare diferențiere se constată la rocile colectate din Sanovița la care apare în plus un carbonat normal anhidru din grupa dolomitei.

Se poate deci afirma că omogenitatea structurală a rocilor de bazalt nu poate genera proprietăți fizico-mecanice puternic diferențiate. În acest caz, rolul hotărâtor în obținerea unor piese bazaltice cu proprietăți fizico-mecanice superioare o are tehnologia de elaborare și tratamentele termice aplicate.

Optimizarea tehnologiilor de elaborare a pieselor din bazalt presupune și cunoașterea parametrilor de structură a substanțelor componente a rocilor bazaltice. Determinarea acestor parametri depinde, în mare măsură de metodele uzitate pentru indexare, ce sunt la rândul lor influențate de cunoașterea sau nu a sistemului cristalografic.

3.3.3.1. Parametrii de structură a magnetitei Fe_3O_4 – singonia cubică

În cazul singoniei cubice, celula elementară este definită de un singur parametru, reprezentând mărimea laturii celulei elementare a_i . Distanța d_{hkl} dintre două plane vecine echivalente stabilindu-se cu ajutorul relației (3.13).

Valorile unghiurilor 2θ citite pe difractogramele rocilor bazaltice, pentru un număr de șapte linii de difracție sunt trecute în tabelul 3.15. Tot în acest tabel s-au trecut parametri calculați : $\sin \theta$; $\sin^2 \theta$; d_{hkl} ; d_{hkl}^2 ; $1 / d_{hkl}^2$ precum și raportul : $S_i = \sin^2 \theta_j / \sin^2 \theta_i$.

Analizând datele înscrise în tabel, se constată că valorile raportului S_i pentru cele șapte linii de difracție se caracterizează prin cifrele 2 , 4 , 6 , 8 , 10 , 12 , și 14 , ceea ce atestă că, magnetita din compoziția rocilor bazaltice supusă analizei aparține rețelei cubice de tip I.

Calculul parametrilor de structură și ai indicilor Miller se face cu ajutorul relației (3.14) și a datelor prezentate în tabelul 3.15

În urma efectuării calculelor, valoarea medie a parametrului a_i este :

$$a_i = 5,623021 [\text{Å}]$$

iar volumul celulei elementare :

$$V_c = a_i^3 = 177,9075 [\text{Å}^3] .$$

3.3.3.2. Parametrii de structură a olivinei $(MgFe)_2SiO_4$ – singonia rombică

Pentru indexarea și determinarea parametrilor de structură a singoniei rombigice se utilizează relația (2.13) ce poate fi scrisă și sub forma :

$$1 / d_{hkl}^2 = Q_{hkl} = h^2 / a_1^2 + k^2 / a_2^2 + l^2 / a_3^2 \quad (3.15)$$

În expresia (3.15) dacă se ține seama de relația lui Bragg, se obține forma pătratică :

$$\sin^2 \theta_{hkl} = h^2 * \lambda^2 / 4 a_1^2 + k^2 * \lambda^2 / 4 a_2^2 + l^2 * \lambda^2 / 4 a_3^2 \quad (3.16)$$

Tabelul 3.14.

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$						
$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta$ pentru rocile din :					substanțe găsite	
θ	Șanovița	Sarmaș	Racoș	Măgura S.	formula	denumirea
10,50	-	4,2301	-		$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
11,15	3,9864	3,9864	-	3,9864	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
11,65	-	-	3,8175	-	Fe_3O_4	magnetit
11,85	-	-	-	3,7540	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
12,00	-	3,7077	-	3,7077	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
12,40	3,5899	3,5899	-	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
13,10	-	3,4012	-	3,4012	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
13,50	3,3022	3,3022	3,3022	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
14,00	3,1865	3,1865	-	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
14,10	-	-	3,1643	3,1643	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
15,10	-	2,9592	2,9592	2,9592	Fe_3O_4	magnetit
15,35	-	2,9121	2,9121	2,9121	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
15,60	-	2,8661	-	2,8661	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
15,65	2,8612	-	-	-	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	dolomit
15,80	2,8312	-	-	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
16,0	2,7957	-	-	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
16,15	-	2,7714	2,7714	2,7714	$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	olivină
16,25	2,7548	-	2,7548	-	FeTiO_3	ilmenit
17,80	-	-	2,5217	-	FeTiO_3	ilmenit
18,40	2,4422	2,4422	2,4422	2,4422	$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	olivină
18,65	-	-	-	2,4106	$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	olivină
19,75	-	2,2813	-	-	FeTiO_3	ilmenit
20,00	-	2,2539	2,2539	-	FeTiO_3	ilmenit
20,15	2,2378	-	-	-	Fe_3O_4	magnetit
21,40	-	2,1127	2,1127	2,1127	Fe_3O_4	magnetit
21,50	-	-	-	2,1033	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
22,50	2,0144	2,0144	2,0144	-	$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	olivină
22,75	1,9934	-	-	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
23,60	-	1,9255	1,9255	1,9255	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
24,15	-	-	1,8842	-	FeTiO_3	ilmenit
24,30	-	1,8733	-	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
24,60	-	1,8518	-	1,8518	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
25,20	1,8105	-	-	1,8105	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
25,35	1,8005	-	1,8005	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
26,30	1,7398	1,7398	1,7398	1,7398	$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	olivină
26,60	-	-	1,7216	-	Fe_3O_4	magnetit
26,75	1,7127	-	-	-	$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	olivină
28,20	-	1,6313	-	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
28,45	1,6181	1,6181	-	-	Fe_3O_4	magnetit
31,40	1,4796	-	-	-	Fe_3O_4	magnetit

Tabelul 3.15

Fe ₃ O ₄										
Nr. li-nie	2θ	sin θ	Sin ² θ	$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta$	d_{hkl}^2	$1/d_{hkl}^2 = Q_i$	$\sin^2 \theta_j / \sin^2 \theta_i = S_i$	a ₁	(hkl)	
1	23,30	0,201932	0,040776	3,817572	14,573858	0,068616	2	5,398863	110	
2	30,20	0,260504	0,067862	2,959219	8,756979	0,114194	4	5,918845	200	
3	40,30	0,344479	0,118665	2,237842	5,007940	0,199683	6	5,481571	211	
4	42,80	0,364876	0,133135	2,112740	4,463673	0,224030	8	5,975743	220	
5	53,20	0,447759	0,200488	1,721662	2,964122	0,337368	10	5,444375	310	
6	56,90	0,476391	0,226949	1,618185	2,618523	0,381894	12	5,605562	222	
7	62,80	0,521001	0,271451	1,479608	2,189239	0,456779	14	5,536189	312	

și ca atare rezultă următoarele egalități :

$$\sin^2\theta_{h00} = h^2 * \lambda^2 / 4 a_1^2$$

$$\sin^2\theta_{0k0} = k^2 * \lambda^2 / 4 a_2^2$$

$$\sin^2\theta_{00l} = l^2 * \lambda^2 / 4 a_3^2$$

și

(3.17)

$$\sin^2\theta_{h00} + \sin^2\theta_{0k0} = \lambda^2 / 4 * (h^2 / a_1^2 + k^2 / a_2^2)$$

$$\sin^2\theta_{0k0} + \sin^2\theta_{00l} = \lambda^2 / 4 * (k^2 / a_2^2 + l^2 / a_3^2)$$

$$\sin^2\theta_{h00} + \sin^2\theta_{00l} = \lambda^2 / 4 * (h^2 / a_1^2 + l^2 / a_3^2)$$

Metoda de calcul se bazează pe folosirea tuturor combinațiilor valorilor $\sin^2\theta$ date de relația (3.17) ; valorile cele mai frecvente fiind reflexiile pe planele (h00) ; (0k0) și (00l) .

Unghiurile 2θ citite pe difractogramele rocilor de bazalt, împreună cu parametrii calculați : $\sin\theta$; d_{hkl} și $Q_i = 1 / d_{hkl}^2$ sunt redată în tabelul 3.16.

În tabelul 3.17 sunt evidențiate toate diferențele posibile $\Delta\sin^2\theta$ precum și valorile care, cu o anumită aproximație se repetă în diferite coloane ale tabelului .

Valoarea minimă ce se repetă $0,023579 \pm 0,0013$ și care nu se regăsește în coloana $\sin^2\theta$, i se atribuie unul din următoarele grupuri de indici : (100) ; (010) și (001) . Se constată că cea mai mică valoare a coloanei $\sin^2\theta$ corespunzătoare liniei 1 este : $0,077370 \approx 3 * 0,023579$.

Alegând diferite combinații ale grupurilor de indici, se poate scrie relația :

$$\sin^2\theta_{111} \approx 3 * \sin^2\theta_{010} = 3 * 0,023579 \approx 0,077370$$

a cărei valoare coincide cu valoarea liniei 1 și ca atare i se atribuie indicii (111).

În continuare, se calculează reflexiile de ordin superior, printre acestea se evidențiază și valoarea : $0,906677 \pm 0,0028$ ca fiind aproximativ un multiplu de $\sin^2\theta_{010}$, anume :

$$\sin^2\theta_{020} = 2^2 * \sin^2\theta_{010} = 0,094316$$

valoare ce se regăsește în dreptul liniei 2, deci aceste linii îi atribuim indicii (020).

Diferența $\Delta \sin^2\theta = 0,099635$, ce se repetă de două ori în tabel și căreia i s-a atribuit indicii (020), poate fi utilizată pentru scrierea relației

$$\sin^2\theta_{131} = \sin^2\theta_{111} + \sin^2\theta_{020} = 0,177005$$

valoarea care în coloana $\sin^2\theta$ corespunde aproximativ liniei 5 și deci, o putem indexa cu indicii (131).

Valoarea 0,102263, ce se repetă de două ori în tabel, corespunde liniei 3 și îi atribuim indicii (002), deoarece indicii (020) s-au atribuit liniei 2, iar indicii (200) nu verifică relațiile (3.17).

Pentru linia 4 se poate scrie :

$$\sin^2\theta_{012} = \sin^2\theta_{002} + 2 * \sin^2\theta_{010} = 1,149421 \text{ atribuindu-i-se indicii (012) .}$$

Linia 6 prezintă indicii (022) deoarece :

$$\sin^2\theta_{022} = \sin^2\theta_{020} + \sin^2\theta_{002} = 0,201898 .$$

După indexarea liniilor experimentale se calculează parametri liniari :

$a_1 ; a_2 ; a_3$, prin rezolvarea sistemului :

$$Q_1 = h_1^2 / a_1^2 + k_1^2 / a_2^2 + l_1^2 / a_3^2$$

$$Q_2 = h_2^2 / a_1^2 + k_2^2 / a_2^2 + l_2^2 / a_3^2$$

$$Q_6 = h_6^2 / a_1^2 + k_6^2 / a_2^2 + l_6^2 / a_3^2$$

Datele medii obținute în urma rezolvării sistemului de ecuații sunt :

$$a_1 = 4,2760 [\text{Å}] \quad a_2 = 6,7657 [\text{Å}] \quad a_3 = 4,8212 [\text{Å}]$$

Volumul celulei elementare va fi :

$$V_c = a_1 * a_2 * a_3 = 139,4779 [\text{Å}^3].$$

Tabelul 3.16

(MgFe) ₂ SiO ₄							
Nr. linie	2θ	sin θ	Sin ² θ	$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta$	$1/d_{hkl}^2 = Q_i$	$S_i = h^2 + k^2 + l^2$	(hkl)
1	32,30	0,278153	0,077370	2,771460	0,130191	3	111
2	36,80	0,315650	0,099635	2,442230	0,167659	4	020
3	37,30	0,319786	0,102263	2,410641	0,178082	4	002
4	45,00	0,382683	0,146446	2,014432	0,246430	5	012
5	52,60	0,443071	0,196312	1,739879	0,330341	11	131
6	53,50	0,450098	0,202588	1,712714	0,340902	8	022

Tabelul 3.17

$\Delta \sin^2 \theta$ pentru (MgFe) ₂ SiO ₄							
Nr. linie	sin ² θ	1	2	3	4	5	(hkl)
1	0,077370	0					111
2	0,099635	0,022265	0				020
3	0,102263	0,024893	0,002628	0			002
4	0,146446	0,069076	0,046811	0,044183	0		012
5	0,196312	0,118942	0,096677	0,094049	0,049866	0	131
6	0,202588	0,125218	0,102953	0,100325	0,056142	0,006276	022

3.3.3.3. Parametrii de structură a anortitului $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_4$ – singonia triclinică

Pentru caracterizarea univocă a unei substanțe aparținătoare unei singonii inferioare (triclinică) se impune determinarea a șase parametri .

O metodă eficace pentru indexarea structurilor cu simetrie medie și joasă este cea propusă de **T.Ito** (1948), cunoscută și sub denumirea de **metoda rețelei inverse** [13 , 52] .

Metoda, folosește proprietatea rețelei inverse, potrivit căreia, lungimea unui vector b_{hkl} din spațiul reciproc este egal cu $1 / d_{hkl}$ și faptul că, fiecărei linii de difracție îi este asociată un vector din spațiul invers .

Un vector al rețelei inverse poate fi exprimat sub formă scalară, funcție de parametrii rețelei reciproce : a_1^* ; a_2^* ; a_3^* ; α_{12}^* ; α_{23}^* ; α_{13}^* , astfel :

$$b_{hkl}^2 = 1 / d_{hkl}^2 = h^2 a_1^{*2} + k^2 a_2^{*2} + l^2 a_3^{*2} + 2 (hk a_1^* a_2^* \cos \alpha_{12}^* + kl a_2^* a_3^* \cos \alpha_{23}^* + hl a_1^* a_3^* \cos \alpha_{13}^*) \quad (3.18)$$

Relația de bază în exprimarea vectorului b_{hkl}^2 , folosită în calcule, funcție de relația lui Bragg , se prezintă sub forma :

$$b_{hkl}^2 = 1 / d_{hkl}^2 = (4 / \lambda^2) \sin^2 \theta_{hkl} = Q_{hkl} \quad (3.19)$$

Pentru determinarea parametrilor liniari ai rețelei reciproce se iau trei linii de difracție arbitrare, care corespund la trei vectori necoplanari din spațiul reciproc . Se recomandă ca liniile alese să corespundă la $\sin^2 \theta_{hkl}$ cât mai mici, cei trei vectori să satisfacă condiția de necoplanaritate și să facă parte dintr-o celulă primitivă .

Pentru determinarea unghiurilor dintre vectorii de bază a_i , $i = 1,2,3$, se apelează la relațiile scalare :

$$\begin{aligned} \cos\alpha_{12}^* &= \frac{Q_{hk0} - Q_{hk0}}{4hka_1^*a_2^*} \\ \cos\alpha_{23}^* &= \frac{Q_{0kl} - Q_{0kl}}{4hka_2^*a_3^*} \\ \cos\alpha_{13}^* &= \frac{Q_{h0l} - Q_{h0l}}{4hka_1^*a_3^*} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Introducând următoarele expresii :

$$a_1^* = \frac{a_2a_3 \sin \alpha_{23}}{V} ; \quad a_2^* = \frac{a_1a_3 \sin \alpha_{13}}{V} ; \quad a_3^* = \frac{a_1a_2 \sin \alpha_{12}}{V}$$

$$V = a_1a_2a_3 (1 - \cos^2\alpha_{12} - \cos^2\alpha_{23} - \cos^2\alpha_{13} + 2 \cos \alpha_{12} \cos \alpha_{23} \cos \alpha_{13})^{1/2}$$

$$\cos\alpha_{12}^* = \frac{\cos\alpha_{23} \cos\alpha_{13} - \cos\alpha_{12}}{\sin\alpha_{23} \sin\alpha_{13}}$$

$$\cos\alpha_{23}^* = \frac{\cos\alpha_{12} \cos\alpha_{13} - \cos\alpha_{23}}{\sin\alpha_{12} \sin\alpha_{13}} \quad (3.21)$$

$$\cos\alpha_{13}^* = \frac{\cos\alpha_{12} \cos\alpha_{23} - \cos\alpha_{13}}{\sin\alpha_{12} \sin\alpha_{23}}$$

și rezolvând sistemul de ecuații, se obțin valorile parametrilor de structură a singoniei analizate .

Valorile unghiurilor 2θ citite pe difractogramele rocilor de bazalt, împreună cu parametrii calculați : $\sin \theta$, d_{hkl} și $Q_i = 1 / d_{hkl}^2$ sunt evidențiate în tabelul 3.18.

In tabelele 3.18 și 3.19, valorile calculate Q_c s-au determinat cu ajutorul relațiilor :

$$Q_{h00} = h^2 * Q_{100} ; \quad Q_{0k0} = k^2 * Q_{010} ; \quad Q_{00l} = l^2 * Q_{001}$$

Pentru determinarea parametrilor liniari ai rețelei inverse a_1^* ; a_2^* și a_3^* se folosesc datele din tabelul 3.19, astfel :

Tabelul 3.19

Q_{hkl}	Valori Q_c	Valori Q_l	Eroarea ΔQ_{ci} față de Q_{100} , Q_{010} și Q_{001}
Q_{100}	-	0,055883	
Q_{200}	0,223532	0,226030	$\Delta Q_{ci} = 1 / 4 (Q_c - Q_i) = -6,24 * 10^{-4}$
Q_{300}	0,502947	-	
Q_{010}	-	0,062926	
Q_{020}	0,251704	0,251645	$\Delta Q_{ci} = 1 / 4 (Q_c - Q_i) = 1,47 * 10^{-5}$
Q_{030}	0,566334	-	
Q_{001}	-	0,070958	
Q_{002}	0,283832	0,284961	$\Delta Q_{ci} = 1 / 4 (Q_c - Q_i) = -2,82 * 10^{-4}$
Q_{003}	0,638622	-	

$$Q_{100} = Q_1 - \Delta Q_{ci} = 0,055260 = a_1^{*2} \quad a_1^* = 0,235072$$

$$Q_{010} = Q_2 - \Delta Q_{ci} = 0,062941 = a_2^{*2} \quad a_2^* = 0,250879$$

$$Q_{001} = Q_3 - \Delta Q_{ci} = 0,070676 = a_3^{*2} \quad a_3^* = 0,265849$$

Pentru a determina unghiul α_{12}^* , se va calcula valoarea Q_{hk0} pentru $h=1$ și $k=1$.

$$Q_{110} = Q_{100} + Q_{010} = 0,118809$$

Comparând această valoare cu cele din tabelul 3.18 se constată că liniile Q_4 și Q_5 formează o pereche așezată simetric , adică :

$$Q_5 - Q_{110} = 0,121692 - 0,118809 = 0,002883$$

$$Q_{110} - Q_4 = 0,118809 - 0,117915 = 0,000894$$

Diferența poate fi micșorată prin corectarea valorii a_1^{*2} și implicit a valorii Q_{100} cu $\Delta = 0,003777$. În această situație avem :

$$a_1^* = 0,235072 - 0,003777 = 0,238849$$

$$a_1^{*2} = 0,057048 = Q_{100}$$

$$Q_{110} = Q_{100} + Q_{010} = 0,119974$$

În urma operației de corectare, simetria valorilor Q_{18} și Q_{19} va fi :

$$Q_5 - Q_{100} = 0,121692 - 0,119974 = 0,001717$$

$$Q_{110} - Q_4 = 0,119974 - 0,117915 = 0,002059$$

Unghiul α_{12}^* conform relației (3.20) va avea valoarea :

$$\alpha_{12}^* = \arccos \frac{Q_{19} - Q_{18}}{4hka_1^*a_2^*} = 89^\circ 4' 57''$$

În mod analog se procedează și cu alte valori Q_{hko} pentru $h = 1,2,3$ și $k = 1,2,3$, valori ce sunt evidențiate în tabelul 3.20 .

Tabelul 3.20

Q_{hko}	Valori Q_c	Valori Q_i	Diferențe
Q_{120}	0,307887	0,308461	+ 0,000574
Q_{210}	0,286458	0,291600	+ 0,005142

Pentru a determina unghiul α_{23}^* , se va calcula valoarea Q_{0kl} pentru $k = 1$ și $l = 1$.

$$Q_{011} = Q_{010} + Q_{001} = 0,133884$$

Deoarece în tabelul 3.18 nu se găsește nici o pereche de valori așezate simetric față de această valoare, rezultă că din spectrul de difracție va lipsi linia Q_{011} . Ca urmare s-a ales o altă valoare Q_{0kl} de ordin superior :

$$Q_{021} = Q_{020} + Q_{001} = 2^2 * Q_{010} + Q_{001} = 0,322662$$

Din tabelul 3.18 se observă că liniile 10 și 15 formează o pereche așezată simetric față de această valoare, adică :

$$Q_{15} - Q_{021} = 0,375761 - 0,322662 = 0,053099$$

$$Q_{021} - Q_{10} = 0,322662 - 0,269707 = 0,052955$$

Abaterea redusă de la simetrie poate fi pusă pe seama erorilor experimentale.

Valoarea a_2^{*2} și în mod implicit Q_{010} poate fi corectată cu diferența $\Delta = 1,44 * 10^{-4}$. În această situație vom avea :

$$a_2^* = 0,250879 - 0,000144 = 0,250735$$

$$a_2^{*2} = 0,062868 = Q_{010}$$

Unghiul α_{23}^* conform relației (3.20) va avea valoarea :

$$\alpha_{23}^* = \arccos \frac{Q_{34} - Q_{28}}{4kla_2^*a_3^*} = 78'32'7''$$

Pentru a determina unghiul α_{13}^* , se va calcula valoarea Q_{hol} pentru $h = 1$ și $l = 1$.

$$Q_{101} = Q_{100} + Q_{001} = 0,126841$$

Comparând valorile cu cele din tabelul 3.18, se constată că liniile Q_6 și Q_7 formează o pereche așezată simetric și anume :

$$Q_7 - Q_{101} = 0,127847 - 0,126841 = 0,001006$$

$$Q_{101} - Q_6 = 0,126841 - 0,124752 = 0,002089$$

Diferența poate fi micșorată prin corectarea valorii a_3^{*2} și în mod implicit a valorii Q_{101} cu $\Delta = 0,003095$. În această situație avem :

$$a_3^* = 0,265849 - 0,003095 = 0,262754$$

$$a_3^{*2} = 0,069039 = Q_{001}$$

$$Q_{101} = Q_{100} + Q_{001} = 0,126087$$

În urma operației de corectare, simetria valorilor Q_6 și Q_7 va fi :

$$Q_7 - Q_{101} = 0,127847 - 0,126087 = 0,001759$$

$$Q_{101} - Q_6 = 0,126087 - 0,124752 = 0,001335$$

Unghiul α_{13}^* conform relației (3.20) va avea valoarea :

$$\alpha_{13}^* = \arccos \frac{Q_{21} - Q_{20}}{4hla_1^* a_3^*} = 89^\circ 17' 26''$$

Pentru verificare, s-au calculat perechi de valori Q_{h0l} (tabelul 3.21) prin acordarea altor valori indicilor h și l .

Tabelul 3.21

Q_{h0l}	Valori Q_c	Valori Q_l	Diferențe
Q_{102}	0,340880	-	-
Q_{201}	0,294490	0,305059	+ 0,0105070

Valorile indicilor Miller pentru toate liniile spectrelor de difracție ai anortitului sunt înscrise în tabelul 3.18.

Cunoscând parametri liniari și unghiulari ai rețelei reciproce, prin intermediul relațiilor (3.21), se pot determina parametri de structură ai anortitului.

Substanțele preponderente din rocile de bazalt împreună cu parametri liniari și unghiulari ai celulei elementare sunt evidențiate în tabelul 3.22.

Tabelul 3.18.

CaOAl ₂ O ₃ 2SiO ₄										
Nr. linie	2θ	θ	sin θ	$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta$	$1/d^2_{hkl} = Q_i$	Q _c	(hkl)			
1	21,00	10,50	0,182235	4,230185	0,055883	0,057048	100			
2	22,30	11,15	0,193378	3,986436	0,062926	0,062868	010			
3	23,70	11,85	0,205350	3,754026	0,070958	0,069039	001			
4	30,70	15,35	0,264714	2,912154	0,117915	0,117915	110 *			
5	31,20	15,60	0,268919	2,866616	0,121692	0,121692	110			
6	31,60	15,80	0,272280	2,831237	0,124752	0,124752	101 *			
7	32,00	16,00	0,275637	2,796754	0,127847	0,127947	101			
8	43,00	21,50	0,366501	2,103376	0,226030	0,223532	200			
9	45,50	22,75	0,386711	1,993452	0,251645	0,251704	020			
10	47,20	23,60	0,400349	1,925545	0,269707	0,269707	021 *			
11	48,60	24,30	0,411514	1,873300	0,284961	0,283832	002			
12	49,20	24,60	0,416280	1,851851	0,291600	0,286458	210			
13	50,40	25,20	0,425779	1,810539	0,305059	0,294490	201			
14	50,70	25,35	0,428146	1,800528	0,308461	0,307887	120			
15	56,40	28,20	0,472550	1,631338	0,375761	0,375761	021			

Tabelul 3.22

Substanțele din probe	Sistemul de cristalizare	Parametrii celulei elementare									Unghiul	Volumul $V [^{\circ}A^3]$
		determinați			din literatură							
		$a_1 [^{\circ}A]$	$a_2 [^{\circ}A]$	$a_3 [^{\circ}A]$	$a_1 [^{\circ}A]$	$a_2 [^{\circ}A]$	$a_3 [^{\circ}A]$	$a_1 [^{\circ}A]$	$a_2 [^{\circ}A]$	$a_3 [^{\circ}A]$		
Fe_3O_4 (spinel)	Cubică	5,6230	-	-	8,37	-	-	-	-	-	$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 90^{\circ}$	177,9075
$(MgFe)_2SiO_4$ (nezosilicat)	Rombică	4,2760	6,7657	4,8212	4,76-4,82	10,20-10,48	5,98-6,11					139,4779
$CaAl_2Si_2O_8$ (tectosilicat)	Triclinică	8,9200	11,8400	13,9400	8,21	12,95	14,16				$\alpha_{12} = 93^{\circ}21'$ $\alpha_{13} = 92^{\circ}02'$ $\alpha_{23} = 114^{\circ}36'$	1333,4100

Concluzii

Pe baza analizelor structurale, ale materialelor bazaltice prin metode difractometrice, se poate concluziona:

- prezența în rocile bazaltice a unor combinații de oxizi ternari: ortosilicați din grupele olivinei și feldspați plagioclazici (anortit), precum și a unor oxizi micști din grupele metatitanaților (ilmenit) și spinelului;

- existența în rocile bazaltice, colectate din cele patru bazine reprezentative ca resursă, în mare parte, a unei compoziții structurale asemănătoare, ceea ce conferă rocilor bazaltice o oarecare omogenitate;

- existența unor diferențieri între parametrii rețelelor cristaline determinate pe cale analitică cu cele din literatura de specialitate;

- omogenitatea structurală a rocilor de bazalt nu poate genera proprietăți fizico-mecanice puternic diferențiate, rolul hotărâtor în obținerea unor proprietăți fizico-mecanice superioare o au tehnologiile de elaborare și tratamentele termice aplicate.

Capitolul 4

TEHNOLOGII DE REALIZARE A PIESELOR DIN BAZALT SINTERIZAT

4.1. Considerații de ordin general

Obținerea unor produse finite din bazalt, ridică o serie de probleme deosebite, atât în ceea ce privește tehnologia de elaborare cât mai ales în stabilirea tehnologiilor de prelucrare .

Produsele din bazalt se pot obține prin turnare, urmate de un tratament termic de recristalizare sau prin metoda sinterizării pulberilor cunoscută și sub denumirea de **metalurgia pulberilor**.

Materia primă de bază pentru obținerea pieselor este roca de bazalt naturală, de origine vulcanică, compactă, cristalină, formată dintr-un amestec de silicați, reprezentată structural prin [65]:

a.- Tectosilicați - feldspați plagioclazi (albit, anortit), constituiți în rețele tridimensionale, structuri ce permit clivajul și maclarea, cristalizează în sistemul triclinic. Într-un procent sub 20 % au un efect favorabil asupra procesului de cristalizare.

b.- Nezosilicați - olivine, compuși izomorfi, constituiți din forsterit și fayalit cu structură insulară, ce permit clivajul și cristalizează în sistemul rombic. Prezența, în produsele finite, în cantitate mare este nedorită.

c.- Inosilicați - piroxeni (metasilicați de Mg, Fe, Mn, Ca, Al), cu structură în lanț simplu, au aspect fibros și clivează ușor, cristalizează în sistemul

monoclinic și rombic. Piroxenii constituie faza principală a bazaltului și se găsesc în cantități cuprinse între 34 % și 80 %.

Componentele mineralogice cu un conținut sub 60 % piroxeni conferă produselor finite bune proprietăți chimice și mecanice, iar un conținut sub 10 % magnetită și olivină favorizează procesul de cristalizare [65].

Bazaltul topit, poate fi turnat în diferite forme metalice sau amestecuri de formare, obținându-se piese cu multiple utilizări în diverse domenii industriale, dintre care și în construcția de mașini. Formele metalice sunt mai puțin utilizate acestui scop, întrucât răcirea este rapidă, iar la suprafața pieselor turnate apare un strat amorf. Cristalizarea acestui strat prin tratamente ulterioare, necesită temperaturi înalte, în urma cărora piesa turnată își modifică caracteristicile.

În timpul procesului de turnare și de răcire, materialul topit nu cristalizează complet, rămânând circa 15 - 25 % situații amorfe. Cristalizarea acestor faze amorfe este posibilă prin răcire în cuptoare tip tunel.

Produsele din bazalt obținute prin metoda turnării sunt în general cu dimensiuni mari, de forme geometrice mai simple și cu abateri dimensionale mari.

Pentru obținerea de piese mici și mijlocii de configurație complexă cu abateri dimensionale de ordinul $\pm 0,1$ mm și rugozitate între 3,2 - 3,7 μm , se recomandă utilizarea metodei sinterizării pulberilor [32, 124].

Esența procesului de obținere a produselor prin agregarea pulberilor, o constituie operațiile de formare și de sinterizare, care determină apariția legăturilor coezitive interatomice între particule.

Prin **formare**, se urmărește prelucrarea pulberilor în stări intermediare care să ușureze operația de sinterizare și să asigure obținerea proprietăților prescrise. Procedul de formare cel mai uzitat este cel de presare în matriță, la presiuni de compactizare ce variază între $2 - 10 * 10^3$ daN/cm² [81].

Sinterizarea, este o operație de încălzire a semifabricatelor presate, la o temperatură cel puțin egală sau superioară temperaturii de recristalizare, practic

temperatura de sinterizare: $T_s = (2/3 - 4/5) T_f$, unde T_f reprezintă temperatura de topire a componentului principal [81,119].

Structura poroasă a produselor sinterizate variază între 1...30% în funcție de porozitatea obținută la operația de formare, precum și de temperatura și durata sinterizării [81].

În timpul sinterizării are loc o creștere a compactității (mai pronunțată în direcția presării), fenomen ce influențează, în mod hotărâtor, proprietățile mecanice ale produselor finite.

4.2. Metode experimentale privind tehnologia de elaborare a pieselor din bazalt sinterizat

Elaborarea tehnologiei de fabricație a pieselor din bazalt sinterizat implică cunoașterea texturii și structurii materialelor din care este formată roca bazaltică.

Rezultatele obținute în urma analizelor pe cale chimică și prin tehnici de difracție a constituenților structurali a rocilor de bazalt, precum și cunoașterea valorilor parametrilor de structură și a indicilor Miller, permit stabilirea procedeeleor și metodelor de elaborare a tehnologiilor de execuție a pieselor din bazalt.

Bazaltul, ca materie primă, pentru a deveni produs sau piesă finită, prin procedeul de sinterizare, suferă o serie de operații de : alegere a materiei prime, prelucrare până ce ajunge sub formă de pulbere, formare, calcinare și sinterizare.

Pentru elaborarea tehnologiei de fabricație a pieselor din bazalt sinterizat s-au efectuat încercări tehnologice pe epruvete de diferite forme și dimensiuni [114].

Ca materie primă s-a ales bazaltul colectat din bazinul Șanovița, a cărui compoziție oxidică, în valori medii, comparativ cu compoziția optimă [65] este prezentată în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1

Compoziția oxidică	U.M.	Valorile medii în structura bazaltului :		
		Șanovița	România	Optimă
SiO ₂	%	47,65	44 - 52	43,5 - 47
Al ₂ O ₃	%	15,84	14 - 16	11 - 13
Fe ₂ O ₃ + FeO	%	10,06	9 - 14	5 - 8
CaO	%	8,92	9 - 12	10 - 12
MgO	%	8,80	7 - 10	8 - 11
Na ₂ O + K ₂ O	%	5,50	3 - 8	3 - 5
TiO ₂	%	2,30	2 - 3	2 - 3,5
P ₂ O ₅	%	0,11	-	0,3 - 1,0
MnO	%	0,10	-	0,2 - 0,3
P.C.	%	0,72	-	-

Amestecul bazalt-liant se dozează gravimetric în funcție de volumul fiecărui tip de epruvetă, prezentate în figura 4.1. Pentru a obține semifabricatul din bazalt sub formă crudă, amestecul bazalt-liant se presează în matrițe. Forța de presare a materialului în matrițe influențează: compactitatea, structura, dimensiunile epruvetelor, coeziunea amestecului bazalt-liant, precum și comportarea în procesul de sinterizare.

Pe baza caracteristicilor tehnice ale preseii hidraulice utilizate, s-a calculat presiunea de lucru P_l corespunzătoare forței de presare pentru fiecare tip de epruvetă, conform relației :

$$P_l = \frac{P_{ls}}{F_n} \cdot F_p \cdot S \quad [\text{daN/cm}^2] \quad (4.1)$$

în care:

P_{ls} - presiunea de lucru specifică preseii [daN/cm^2]

F_n - forța nominală de presare [daN]

S - secțiunea epruvetei [cm^2]

F_p - forța de presare a epruvetei [daN]

Valorile presiunii de lucru pentru fiecare tip de epruvetă sunt prezentate în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2

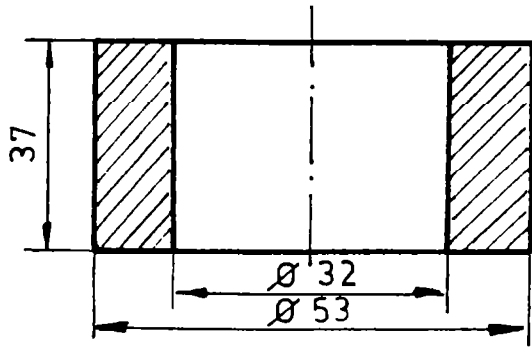
Tipul epruvetei	Presiunea de lucru P_l [daN/cm ²] pentru :			
	$F_p=0,5$ tf	$F_p=1,0$ tf	$F_p=1,5$ tf	$F_p=2,0$ tf
Bucșă I	43	86	129	172
Bucșă II	89	179	268,5	358
Bucșă III	9	18	27	36
Bucșă IV	12	24	36	48
Bară I	15	30	45	60
Bară II	30	60	91	122
Bară III	6	12	18	24
Prismă	22	44	65	87

În urma încercărilor, efectuate la forța de presare de 0,5 tf, 1 tf, 1,5 tf și 2 tf, probele au fost supuse operațiilor de măsurare dimensională și gravimetrică. Măsurătorile s-au efectuate în zonele și planurile prezentate în figura 4.2, iar rezultatele măsurătorilor sunt indicate în tabelul 4.3.

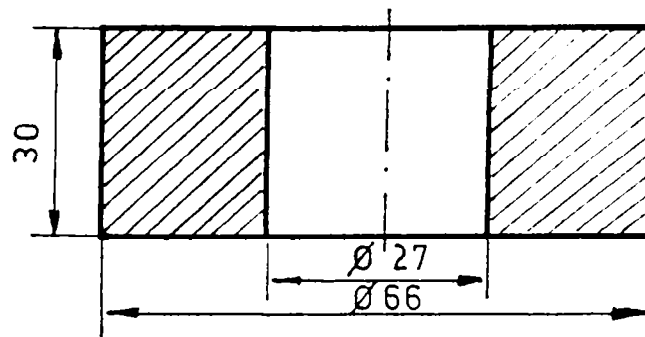
Tabelul 4.3

Tipul epruvetei	Dimensiuni medii [mm]:							
	Exterioare				Interioare			
	0,5 tf	1,0 tf	1,5 tf	2,0 tf	0,5 tf	1,0 tf	1,5 tf	2,0 tf
Bucșă I	φ 53,31	φ 53,34	φ 53,40	φ 53,49	φ 32,35	φ 32,40	φ 32,46	φ 32,48
Bucșă II	φ 66,38	φ 66,41	φ 66,46	φ 66,55	φ 26,45	φ 26,49	φ 26,52	φ 26,57
Bucșă IV	φ 26,67	φ 26,71	φ 26,74	φ 26,76	φ 14,66	φ 14,68	φ 14,71	φ 14,75
Bară II	φ 35,06	φ 35,08	φ 35,05	φ 35,13	-	-	-	-
Bară III	φ 14,57	φ 14,94	φ 14,96	φ 14,99	-	-	-	-
Prismă	h =11,80	h = 11,87	h = 11,83	h = 11,41	l = 63,83	l =63,85	l =63,71	l =63,65

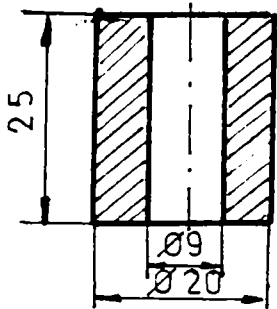
Bucșă-I-



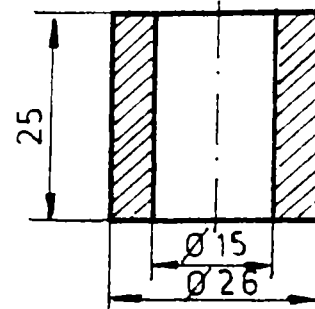
Bucșă-II-



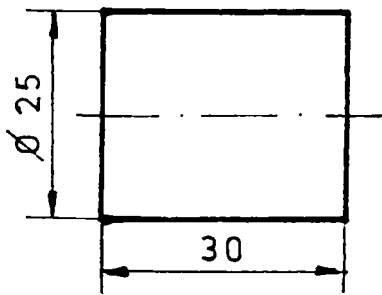
Bucșă-III-



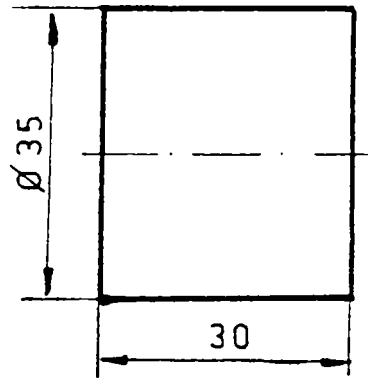
Bucșă-IV-



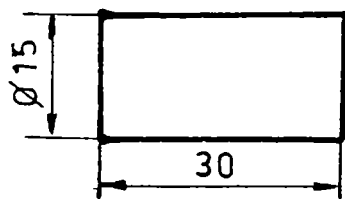
Bară-I-



Bară-II-



Bară-III-



Prismă

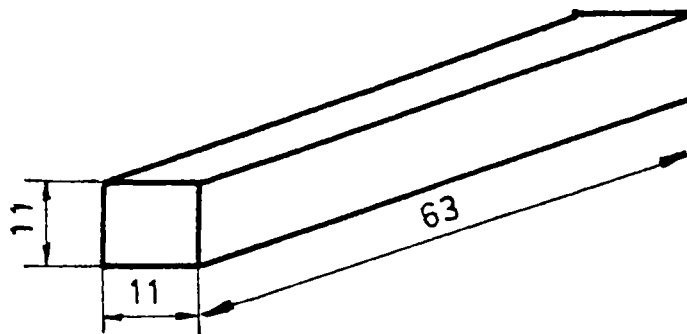
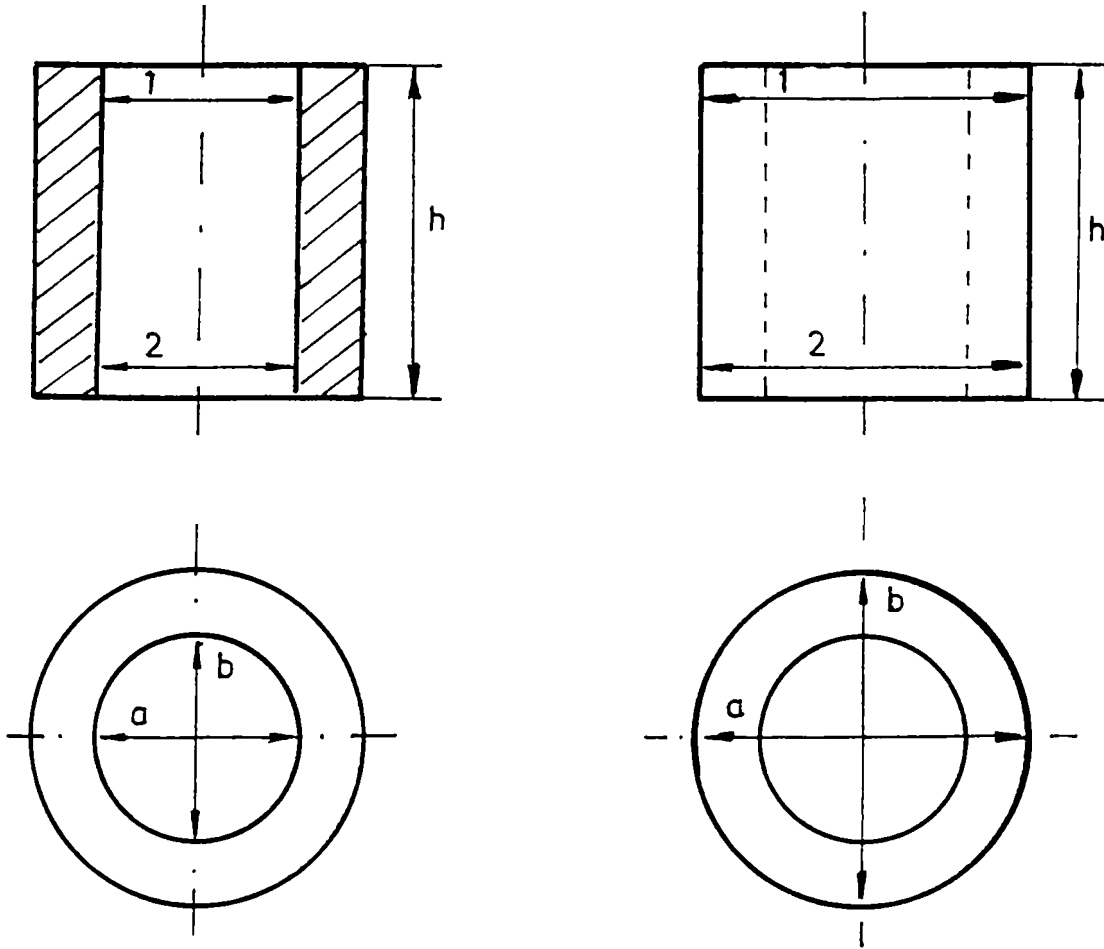


Figura 4.1.

Bucșă



Bară

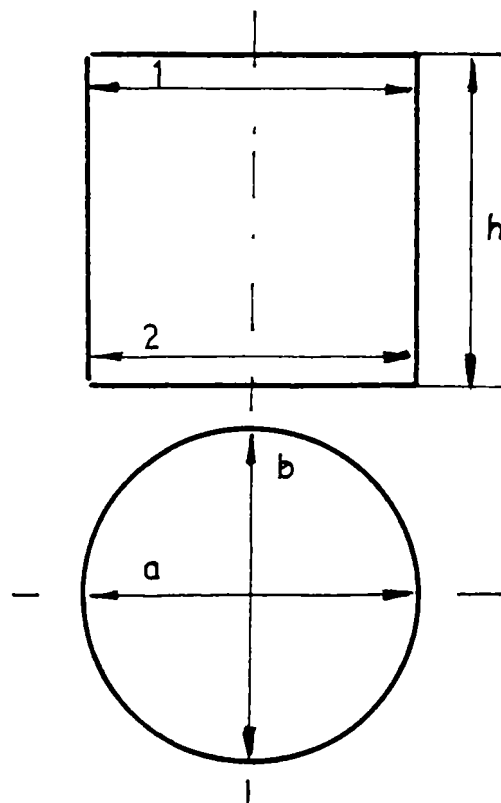


Figura 4.2.

Pe baza măsurătorilor efectuate s-a constatat existența unor diferențe și dispersii dimensionale între epruvetele formate la presiuni mici, față de epruvetele formate la presiuni mai mari (1,5 tf și 2,0 tf).

Tratamentele termice de sinterizare a epruvetelor din bazalt se fac în cuptoare tip tunel cu respectarea regimurilor de sinterizare.

Pentru stabilirea regimului de sinterizare a epruvetelor din bazalt s-au calculat parametrii de sinterizare pentru vitezele de lucru de: 85°C /h; 125°C /h și 140 °C /h. Aceste viteze s-au ales avându-se în vedere regimurile termice de sinterizare a unor piese ce se execută de unele întreprinderi din țară și străinătate.

Timpul de încălzire t_i este dat de raportul dintre temperatura de încălzire a cuptorului T (1120°C) și viteza de încălzire a epruvetelor v_{ii} , adică:

$$t_i = T / v_{ii} \quad [\text{ore}] \quad (4.2)$$

Timpul necesar unui impuls t_{imp} se stabilește în funcție de timpul de încălzire t_i și numărul de impulsuri N_i , adică :

$$t_{imp} = t_i / N_i \quad [\text{sec}] \quad (4.3)$$

Numărul de impulsuri N_i este dat de raportul dintre S_i - spațiul parcurs de piesă de la intrare în cuptor până la palierul cu temperatura de 1120°C și spațiul d parcurs în timpul producerii unui impuls :

$$N_i = S_i / d \quad [\text{impulsuri}] \quad (4.4)$$

Timpul de menținere a epruvetelor t_m reprezintă produsul dintre spațiul S_m parcurs de epruvete în cuptor la temperatura de 1120°C și timpul t_{imp} , raportat la distanța d , adică:

$$t_m = S_m * t_{imp} / d \quad [\text{ore}] \quad (4.5)$$

Timpul de răcire t_r – se definește ca produsul dintre spațiul de răcire a epruvetelor în cuptor S_r și timpul t_{imp} , raportat la distanța d :

$$t_r = S_r * t_{imp} / d \quad [\text{ore}] \quad (4.6)$$

Valorile parametrilor calculați sunt prezentate în tabelul 4.4

Tabelul 4.4

Parametrii	Vitezele de lucru		
	85 °C / h	125°C / h	140°C / h
Timpul de încălzire t_i - ore	13,2	8,9	8,0
Timpul necesar unui impuls t_{imp} - sec	43	29	26
Număr de impulsuri N_i - impuls	1093	1093	1093
Timpul de menținere t_m - ore	1,7	1,2	1,0
Timpul de răcire t_r - ore	9,1	6,1	5,5

Pe baza datelor prezentate în tabelele 4.3 și 4.5, se constată că probele executate din bazalt prin sinterizare sunt influențate, în procesul de sinterizare, de presiunea la care au fost formate și de viteza optimă de sinterizare a probelor.

Încercările tehnologice experimentate [114], pe epruvete de diferite forme și dimensiuni, au demonstrat faptul că în realizarea pieselor din bazalt trebuie să se țină seama de următoarele considerații:

- compactitatea, structura, coeziunea amestecului bazalt-liant, precum și compactarea în procesul de sinterizare sunt influențate de forța de presare a materialul în matrițe;

- diferențele dimensionale și dispersiile între epruvetele formate la presiuni mici (0,5 tf și 1,0 tf), față de epruvetele realizate la presiuni mari (1,5 tf și 2,0 tf) sunt evidente;

- calitatea epruvetelor executate din bazalt prin sinterizare este influențată de presiunea la care au fost formate și de viteza optimă de sinterizare. Probele realizate la presiuni corespunzătoare forțelor de presare de 1,5 tf și 2,0 tf sunt mai compacte, abaterile dimensionale sunt mai mici, iar pe măsură ce crește presiunea de formare în matrițe, coeficientul de contracție scade, îmbunătățind calitatea epruvetelor (probelor).

Tehnologiile de realizare a pieselor prin sinterizare [114] sunt condiționate de : regimul de formare, regimul de calcinare și regimul de sinterizare.

Regimul de formare depinde de proporția componentelor amestecului și presiunea de formare a pieselor

Regimul de calcinare și sinterizare depinde de viteza de încălzire și de temperatura de calcinare respectiv de sinterizare.

La elaborarea tehnologiei de execuție a unui reper din bazalt, parametrii regimului de formare, calcinare și sinterizare se stabilesc pe baza datelor determinate experimental, ținându-se seama de forma, dimensiunile și de masa piesei.

Fluxul tehnologic de execuție a pieselor din bazalt sinterizat este prezentat în schema din figura 4.3.

Tehnologia de elaborare a pieselor din bazalt sinterizat cuprinde următoarele operații:

Spălarea bazaltului, se face cu instalații de spălare cu jet de apă pentru îndepărtarea reziduurilor aderente de pe suprafața sa, urmată de operația de uscare în instalații de uscare cu aer condiționat și depozitare în containere.

Sortarea, se execută pe mese de sortare și constă în îndepărtarea rocilor care prezintă în masa lor particule sau corpuri străine (calcar, zgură, etc.), ce nu au putut fi îndepărtate prin spălare și depozitarea criblurii de bazalt sortată în containere închise pentru a se evita impurificarea ei.

Sfărâmarea criblurii, se realizează cu ajutorul unui dispozitiv tip concasor. După sfărâmare, bazaltul rezultat este **cernut** pe sită având mărimea ochiurilor de 5 mm și apoi introdus în containere închise.

Măcinarea bazaltului, presupune o dezintegrare grosolană și fină a bazaltului într-o moară cu bile tip MB-600 în vederea obținerii unor particule echiaxiale, cu suprafață neregulată și rugoasă având mărimea de ordinul $10-10^3 \mu\text{m}$

Controlul și eliminarea corpurilor metalice. Pentru controlul suprafeței specifice (finețea de măcinare) se folosește microscopul cu lumină polarizată. Probele pentru control și analiză se recoltează din zone diferite ale containerului. Eliminarea corpurilor metalice se face în instalații tip tunel electromagnetic, urmată de operația de păstrare a pulberii de bazalt în containere.

Cernerea pulberii de bazalt, se realizează pe site cu mărimea ochiurilor de 1,0 mm, particulele netrecute prin ochiurile sitei sunt reciclate pentru a fi remăcinate.

Prepararea amestecului pulbere bazalt - liant. Pentru a asigura compactitatea necesară formării pieselor, pulberea de bazalt se amestecă omogen cu un liant dozat gravimetric format din aracet, oleină și apă. Omogenizarea amestecului liant - pulbere bazalt se realizează într-un malaxor, urmată de operația de cernere a amestecului bazalt – liant și de păstrare a acestuia, maximum 24 ore de la obținere, în vase închise etanș.

Formarea și presarea pieselor din bazalt. Se folosește procedeul de presare în matrițe în care se introduce amestecul, dozat gravimetric. Presarea pulberii de bazalt – liant se face la o presiune de $2000 \text{ daN} / \text{cm}^2$. Locașurile matrițelor au dimensiunile majorate cu aproximativ 15% funcție de procentul de contracție al amestecului.

Uscarea și calcinarea pieselor, se face prin presărarea unui strat subțire de nisip cuarțos fin pe fundul casetelor, așezarea pieselor crude în casete și calcinarea pieselor în cuptor tip tunel la un regim de temperatură maximă de 965°C .

Sinterizarea, constă în așezarea pieselor calcinate pe banda de avans automat a cuptorului tip tunel și aplicarea unui regim de sinterizare optim specific fiecărui tip de reper, ce este dependent de viteza de încălzire și de temperatură care, trebuie să fie cel puțin egală sau superioară temperaturii de recristalizare.

Verificarea temperaturii se face atât cu aparatura din dotarea cuptorului cât și cu ajutorul conurilor Zegel introduse în casete.

Piese din bazalt crud obținute după operația de formare se prezintă ca semifabricate, având dimensiunile majorate cu procentul contracției bazaltului.

Piese ajung la dimensiunile nominale pe durata proceselor termice de uscare, calcinare și sinterizare.

De aceea, trebuie acordată o atenție deosebită dimensionării matrițelor precum și în stabilirea și menținerea precisă a regimului termic, specific fiecărui tip de reper, pentru încadrarea pieselor în dimensiunile și câmpul de toleranță stabilit de documentația tehnică .

Controlul final, constă în: controlul defectoscopic, controlul dimensional și controlul calității suprafețelor.

Din cele constatate a rezultat că piesele care s-au încadrat în regimul termic stabilit nu au prezentat fisuri, deformări sau abateri dimensionale.

Concluzii :

- Tehnologiile de execuție a pieselor din bazalt prin procesul de sinterizare depind de regimul de formare, calcinare și sinterizare al pieselor;
- Piese din bazalt crud, obținute în urma operației de formare, trebuie să aibă dimensiunile majorate cu procentul contracției bazaltului;

- Calitatea pieselor din bazalt crud depinde în mare măsură de presiunea de formare în matrițe; cu cât presiunea este mai mare cu atât compactitatea este mai bună, abaterile dimensionale sunt mai mici, iar coeficientul de contracție este mai mic;

- Dimensiunile matrițelor, precum și regimul termic specific fiecărui tip de piesă, trebuie calculate în concordanță cu dimensiunile și câmpul de toleranțe stabilite în documentația tehnică;

- Piesele care s-au încadrat în regimul termic stabilit nu au prezentat fisuri, deformări sau alte abateri dimensionale.

FLUXUL TEHNOLOGIC DE EXECUȚIE A PIESELOR DIN BAZALT SINTERIZAT

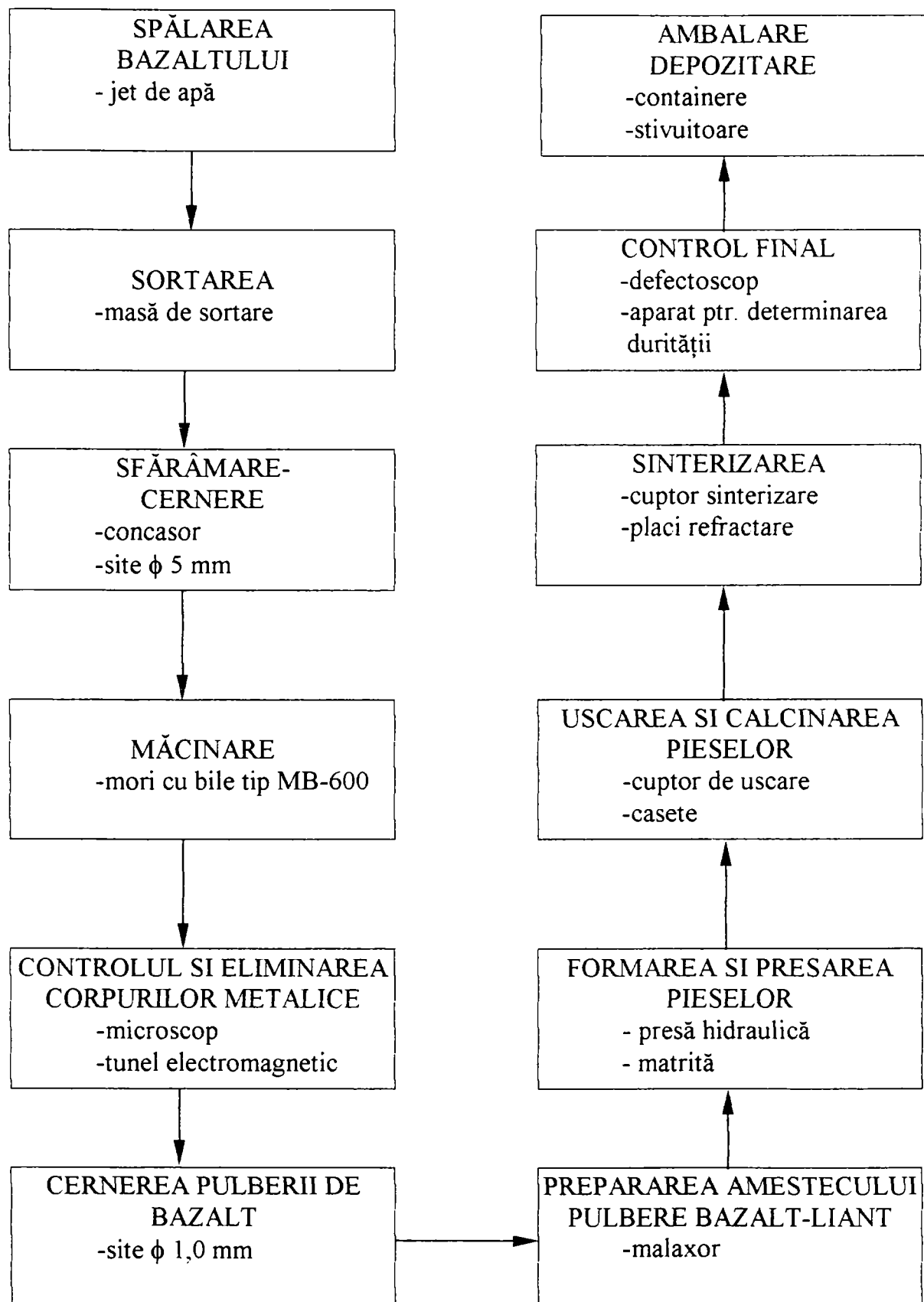


Figura 4.3.

Tabelul 4.5

Influența presiunii de formare și a vitezei de sinterizare asupra probelor din bazalt

Sarcina de presare (tf)	Viteza de sinterizare (°C/h)	Diametrul mediu exterior (mm)	Contrația medie (mm)	Contrația la exterior (mm)	Diametrul mediu interior (mm)	Contrația medie (mm)	Contrația la interior (mm)
0,5	85	53,342	6,258	0,117	47,084	4,165	0,128
	125	53,308	6,108	0,115	47,200	4,126	0,127
	140	53,284	6,067	0,113	47,267	4,075	0,126
1,0	85	53,442	6,150	0,115	47,292	4,025	0,124
	125	53,333	6,033	0,113	47,300	3,925	0,121
	140	53,308	5,875	1,110	47,433	3,767	0,116
1,5	85	53,450	6,075	0,114	47,375	3,642	0,112
	125	53,459	6,007	0,112	47,452	3,633	0,111
	140	53,442	5,775	0,108	47,667	3,600	0,110
2,0	85	53,475	5,967	0,111	47,508	3,400	0,104
	125	53,525	5,866	0,109	47,659	3,317	0,102
	140	53,483	5,734	0,107	47,749	3,269	0,100
0,5	85	66,375	7,875	0,118	58,500	3,642	0,138
	125	66,350	7,775	0,117	58,575	3,342	0,126
	140	66,417	7,700	0,116	58,717	3,239	0,122
1,0	85	66,434	7,875	0,118	58,555	3,483	0,131
	125	66,408	7,758	0,117	58,650	2,900	0,109
	140	66,408	7,641	0,115	58,767	2,092	0,079
1,5	85	66,467	7,858	0,118	58,609	3,183	0,120
	125	66,467	7,700	0,116	58,767	2,825	0,106
	140	66,467	7,617	0,114	58,850	2,600	0,098
2,0	85	66,517	7,426	0,112	59,091	2,692	0,101
	125	66,550	7,300	0,111	59,250	2,367	0,089
	140	66,553	7,234	0,109	59,324	2,150	0,081

0,5	85	26,684	2,392	0,089	24,292	1,425	0,097
	125	26,650	2,342	0,088	24,308	1,408	0,095
	140	26,708	2,333	0,087	24,307	1,367	0,093
1,0	85	26,708	2,433	0,091	24,275	1,533	0,104
	125	26,717	2,408	0,090	24,309	1,508	0,102
	140	26,725	2,341	0,088	24,384	1,500	0,101
1,5	85	26,617	2,417	0,090	24,300	1,364	0,093
	125	26,742	2,358	0,088	24,384	1,350	0,092
	140	26,767	2,284	0,085	24,483	1,341	0,091
2,0	85	26,725	2,284	0,085	24,441	1,329	0,090
	125	26,750	2,233	0,083	24,517	1,308	0,089
	140	26,792	2,217	0,082	24,575	1,283	0,087
0,5	85	35,075	3,725	0,106			
	125	35,075	3,700	0,105			
	140	35,033	3,633	0,103			
1,0	85	35,108	3,700	0,105			
	125	35,083	3,683	0,104			
	140	35,058	3,617	0,103			
1,5	85	35,075	3,683	0,105			
	125	35,000	3,608	0,103			
	140	35,091	3,567	0,101			
2,0	85	35,108	3,625	0,103			
	125	35,041	3,550	0,103			
	140	35,258	3,500	0,099			

Capitolul 5

IDENTIFICAREA SUBSTANȚELOR ȘI PARAMETRILOR DE STRUCTURĂ A PIESELOR REALZATE DIN BAZALT SINTERIZAT

5.1. Considerații generale

Utilizarea materialelor bazaltice în obținerea unor piese finite, are drept scop creșterea calității pieselor și îmbunătățirea indicilor de fiabilitate.

Creșterea calității pieselor și implicit asigurarea unei fiabilități ridicate în exploatare depinde, în mare măsură, de caracteristicile fizico-mecanice ale materialelor folosite și a tehnologiilor de elaborare.

Optimizarea tehnologiilor de elaborare și de prelucrare a materialelor bazaltice, în ideea asigurării unor caracteristici fizice și mecanice superioare, este posibilă prin folosirea unor metode moderne de cercetare bazate pe fizica radiațiilor X.

Un loc important în această direcție îl ocupă metodele difractometrice care dau posibilitatea de intervenție interfazică, în procesul de fabricație.

Difracția de radiații X constituie una din cele mai moderne și sigure metode de determinare a caracteristicilor de structură, la nivel de rețea (celulă elementară), a materialelor bazaltice.

Analiza difractometrică cu radiației X se poate realiza, fie utilizând radiații X cu spectru continuu, numite și radiații albe, fie utilizând radiații X care au un spectru caracteristic. Alegerea uneia din variante depinde în principal

de : aparatura difractometrică, obiectivele analizei difractometrice, precum și de natura și tipul probei care urmează să fie supusă analizei. [53].

Razele X utilizate, sunt radiații electromagnetice cu lungimi de undă cuprinse între $0,1...10^{\circ}\text{A}$, comparabile ca ordin de mărime cu valorile constantelor reticulare ale rețelei cristaline. [141].

Pentru studierea prin difracție de radiații X a structurii cristaline a materialelor policristaline aflate sub formă masivă sau sub formă pulverulentă se folosesc trei metode de analiză : metoda Deby-Scherrer, metoda cu focalizare și metoda cu film plan.

Metoda Deby-Scherrer, numită și metoda pulberilor cristaline, este cea mai utilizată metodă de analiză în studiul policristalelor prin difracție a razelor X, în sensul că: necesită o cantitate foarte mică de pulbere (sub 0,1 mg); permite înregistrarea tuturor liniilor de difracție ale probei; aparatura și tehnica de lucru este relativ simplă [53,70].

După modelul de așezare a radio-filmului, pe peretele interior al camerei se disting trei variante de montaj, prezentate în figura 5.1.

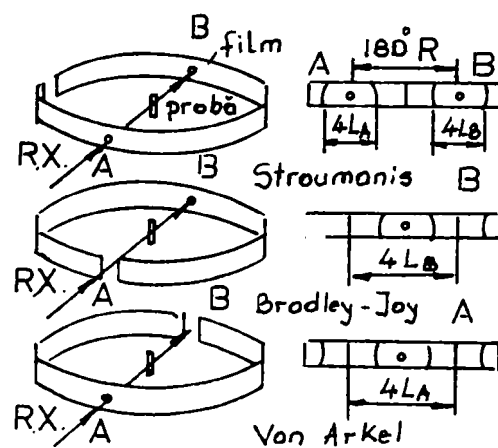


Figura 5.1

Montajul simetric Bradley-Jay este cel mai utilizat deoarece permite determinarea precisă a unghiului de difracție, atât pentru liniile apărute la unghiuri θ mici, cât și pentru cele apărute la unghiul θ mari [53 ,70].

Montajul asimetric Straumanis este folosit în special la indexare, iar **montajul invers van Arkel** la determinarea precisă a constantelor de rețea [53 ,70].

Camerele de difracție Deby-Scherrer sunt caracterizate prin mărimi spectrale și anume :

- **Lungimea B** a unei linii de difracție (franje) ce depinde, pe lângă caracteristicile de structură, atât de divergența fasciculului, cât și de diametrul probei, conform relației :

$$B = [b_1 + 2 r (1 + \cos 2 \theta)] / D_1 \quad (5.1)$$

în care :

b_1 – lărgimea fantei primare a colimatorului;

D_1 – distanța de la fantă la probă;

r - raza probei.

- **Puterea de rezoluție** a camerei Deby-Scherrer ce este definită prin raportul :

$$d_{hkl} / \Delta d_{hkl} = - \operatorname{tg} \theta * 2 R / \Delta L \quad (5.2)$$

unde: ΔL – distanța dintre liniile corespunzătoare ce apar separate pe film.

Asigurarea unei bune luminozități, impune folosirea camerelor de difracție cu rază mică și probe cu diametru mare, ceea ce conduce conform relației (5.1), la o lărgire a maximului de difracție și deci la rezoluții mici [2].

În tabelul 5.1 sunt redată valorile parametrilor R , r și b_1 pentru camerele de difracție cele mai frecvent folosite.

Tabelul5.1.

Specificație	Diametrul interior al camerei (mm)	Diametrul fantelor circulare ale colimatorului (mm)	Diametrul probei (mm)	Timpul de expunere (ore)
Operații rapide de rutină	57,3	0,8-1,0	0,6-0,8	1/4 - 1/2
Date generale	114,6	0,8 - 1,0	0,6 - 0,8	1 - 2
Operații de precizie	114,6	0,4 - 0,5	0,3	6 - 10

Valorile prezentate în tabel sunt valabile pentru tuburile generatoare de radiații X cu anodi de Mo; Ag; Cu; Fe; sau Co.

Timpii de expunere pentru diferite tipuri de pulberi (săruri sau minerale și compuși organici sau compuși anorganici complecși) sunt prezentați în tabelul 5.2

Tabelul 5.2.

Diametrul camerei (mm)	Diametrul fantei circulare (mm)	Filtru β	Pulberi metalice (min)	Săruri simple și minerale (min)	Compuși organici, anorganici, minerali (min)
57,3	1,0	nu	5	10	20
57,3	1,0	da	10	20	40
57,3	0,5	nu	15	30	60
114,6	1,0	nu	15	30	60
57,3	0,5	da	30	60	120
114,6	1,5	da	30	60	120
114,6	0,5	nu	60	120	240
114,6	0,5	da	120	240	480

Metoda focalizării are la bază teorema "arcului capabil", caracterizată printr-o putere de rezoluție mult mai mare decât camerele Deby-Scherrer cu același diametru și același timp de expunere, în schimb, prezintă dezavantajul

necesității asigurării unei granulații relativ mică a probei, sub $5 \mu\text{m}$ [70] .

Metoda cu film plan se caracterizează prin folosirea unui fascicol paralel și monocromatic de raze X pe o probă plană, înregistrarea maximelor de difracție făcându-se pe un film plan. Metoda este utilizată cu precădere pentru studiul orientării preferențiale, dimensiunilor grăunților și perfecționarea cristalelor. [70].

Imaginea spectrului de difracție a unui policristal, obținută prin metoda pulberilor este formată dintr-un ansamblu de linii a căror poziție și intensitate este determinată de constituția fazică și structura cristalină a probei.

Numărul liniilor de interferență ce apar pe o difractogramă a unui material policristalin depinde, atât de tipul singoniei căreia îi aparține celula elementară și dimensiunile ei, cât și de lungimea de undă λ , a radiației X utilizată în analiză.

În cazul materialelor bazaltice, fiind materiale policristaline polifazice, în vederea identificării substanțelor componente, ca metodă de analiză structurală s-a folosit **metoda pulberilor cristaline** [113, 122].

5.2. Analize difractometrice a pieselor realizate din bazalt sinterizat

Analizele difractometrice au avut drept scop evidențierea componentei structurale a pieselor din bazalt obținute în urma procesului de sinterizare precum și posibilitatea de a calcula parametrii de structură necesari îmbunătățirii tehnologiei de sinterizare. Pentru obținerea pieselor finite din bazalt sinterizat sub formă de : lagăr, rolă de ghidare și disc, s-a utilizat ca materie primă roca de bazalt colectată din bazinul Șanovița și s-au aplicat parametrii tehnologici de sinterizare determinați conform regimului termic specific fiecărui tip de piesă.

În cadrul investigațiilor difractometrice de radiații X s-a utilizat

diffractometrul DRON-3, cu anod de Cu și lungimea de undă a radiației X ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$).

În figura 5.2 și 5.3 este reprezentată difractograma pentru piesa în formă de lagăr și rolă.

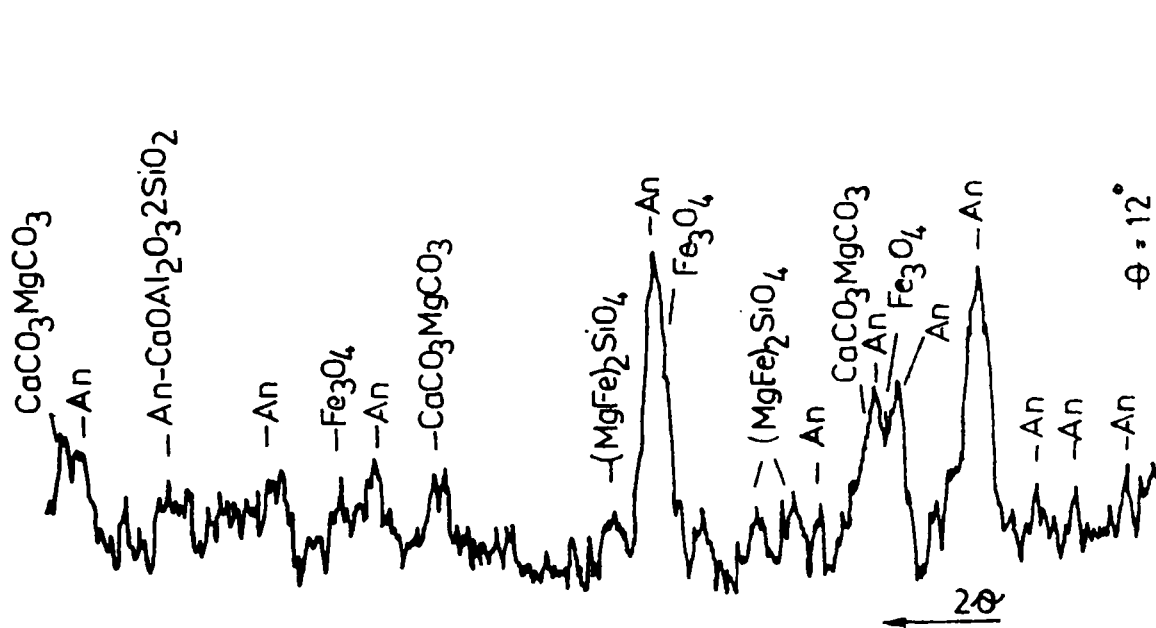


Figura 5.2

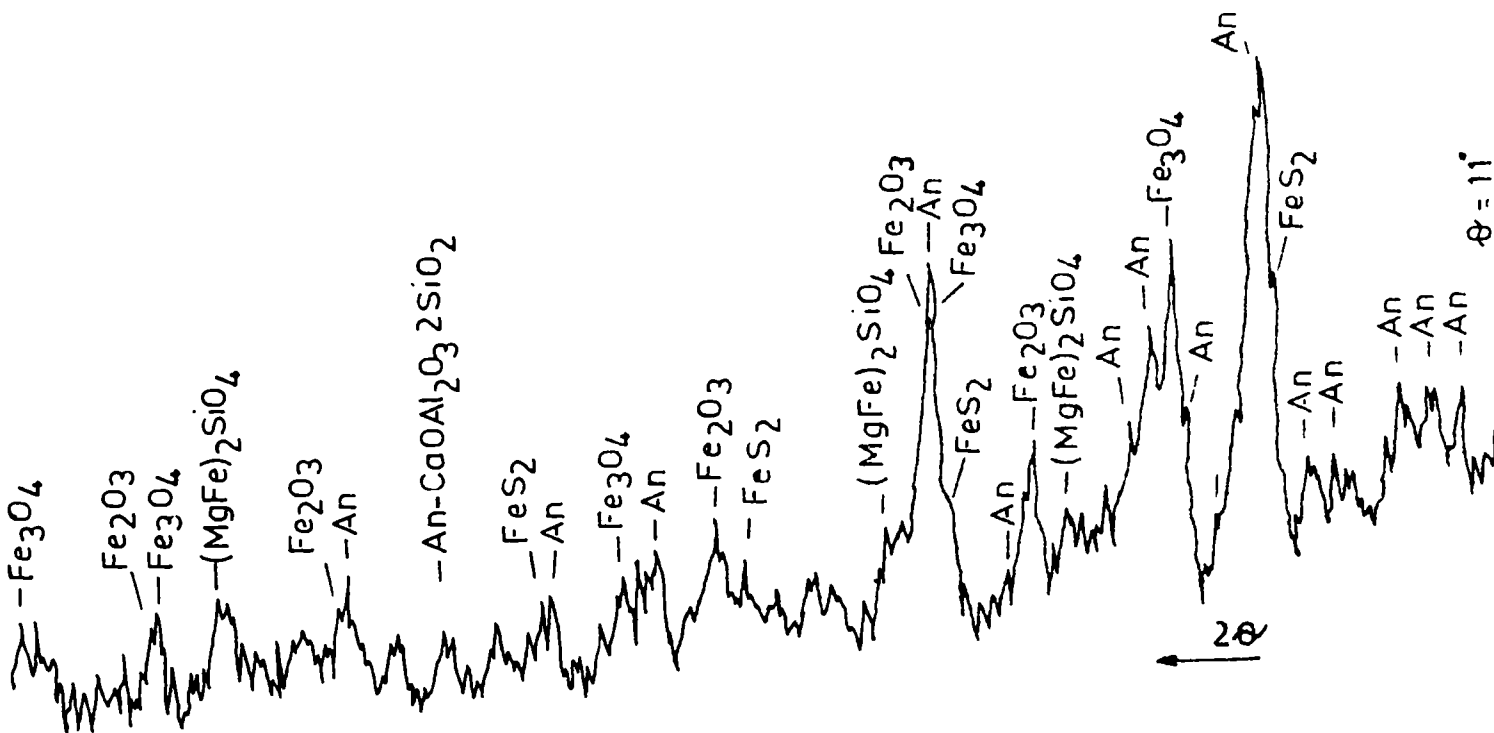


Figura 5.3

Din analiza difractogramelor ridicate, în urma iradierii cu raze X a pieselor sinterizate (lagăr, rolă de ghidare și disc), se constată că acestea sunt formate din aceleași substanțe ca și rocile din care au fost confecționate, cu o diferențiere în sensul apariției a două substanțe noi, hematitul (Fe_2O_3) și pirita (FeS_2), dar și acestea cu o frecvență redusă. [127, 129].

Substanțele identificate împreună cu unghiurile de difracție și distanțele d_{hkl} , pentru cele trei piese confecționate din bazalt, sunt înscrise în tabelul 5.3.

În urma analizării distanțelor interplanare d_{hkl} din tabelul 5.3 rezultă că piesele sinterizate din bazalt sunt formate din substanțe cu o frecvență mare de anortit, urmat de magnetit, olivină, hematit, dolomit și pirită.[117, 124].

Prezența hematitului Fe_2O_3 este pusă pe seama dispariției complete a ilmenitului FeTiO_3 din roca de bazalt în urma procesului de sinterizare. Acest lucru este posibil dacă se are în vedere faptul că procesul de sinterizare, desfășurat la o temperatură de (0,70 – 0,80) din temperatura de topire a componentului principal care este anortitul (1532°C), favorizează descompunerea ilmenitului în hematit și elemente de titan.

Deși titanul îmbunătățește proprietățile mecanice (rezistența la rupere, elasticitatea) [83] la o serie de materiale, în cazul bazaltului acest lucru nu este posibil tocmai datorită prezenței într-o cantitate foarte mare a anortitului ce conferă pieselor stări de subrăcire.

Starea de subrăcire (vitosă) poate fi pusă și pe seama olivinei și magnetitei ce se regăsesc într-o cantitate mult mai mare decât conținutul de 10% ce ar favoriza procesul de cristalizare și de aici apariția stării vitroase în masa pieselor

Din studiul comparativ a difractogramelor rocilor folosite la elaborarea pieselor și cele ale pieselor realizate din bazalt, se constată că în procesul de sinterizare, nu au apărut substanțe noi și nu s-au produs transformări structurale semnificative la nivel de celulă elementară, care să conducă la

modificarea proprietăților fizice și mecanice.

Frecvența mare în anortit din masa pieselor realizate din bazalt sinterizat, face ca acestea să aibă o stare vitroasă, rigidă și ca urmare, să fie lipsite de elasticitate. Pentru îmbunătățirea calității pieselor, această stare de subrăcire trebuie modificată prin tratamente termice de recristalizare, sau alte metode.

5.3. Analiza micrograțiilor pieselor realizate din bazalt sinterizat

Substanțele cristaline sunt formate din cristale de diferite mărimi care se pot vedea cu ochiul liber (cazul cristalelor de pirită) sau la microscop. Examinarea morfologică a texturilor, conturilor și formelor geometrice ale microparticulelor, s-a efectuat cu ajutorul microscopului electronic.

Pentru cercetarea reliefului suprafeței materialelor din bazalt, se fac mulaje folosind procedeul **mulajelor organice**. Ca material se utilizează lacuri, care prin urscare, se întăresc pe suprafața probelor de pe care apoi sunt desprinse. Grosimea acestor mulaje este de 100-300°A [117]

Probele supuse analizei la microscopul electronic, au fost pregătite după cum urmează:

- metalizare cu aluminiu prin evaporare în vid;
- lipirea probelor pe suport metalic, cu vopsea pe bază de argint, ce permite trecerea curentului electric;
- fotografierea prin imagine cu electroni secundari, cu tensiunea de accelerare de 40 kV. Energia electronilor incidenți fiind de 40 keV, iar curentul absorbit de probă de $5 \cdot 10^{-11}$ [°A.]

Probele cele mai reprezentative ale pieselor realizate din bazalt sinterizat au fost supuse analizei la microscopul electronic. Pentru fiecare probă în parte micrografiile obținute au fost mărite de 10000 x și respectiv de 3000 x.

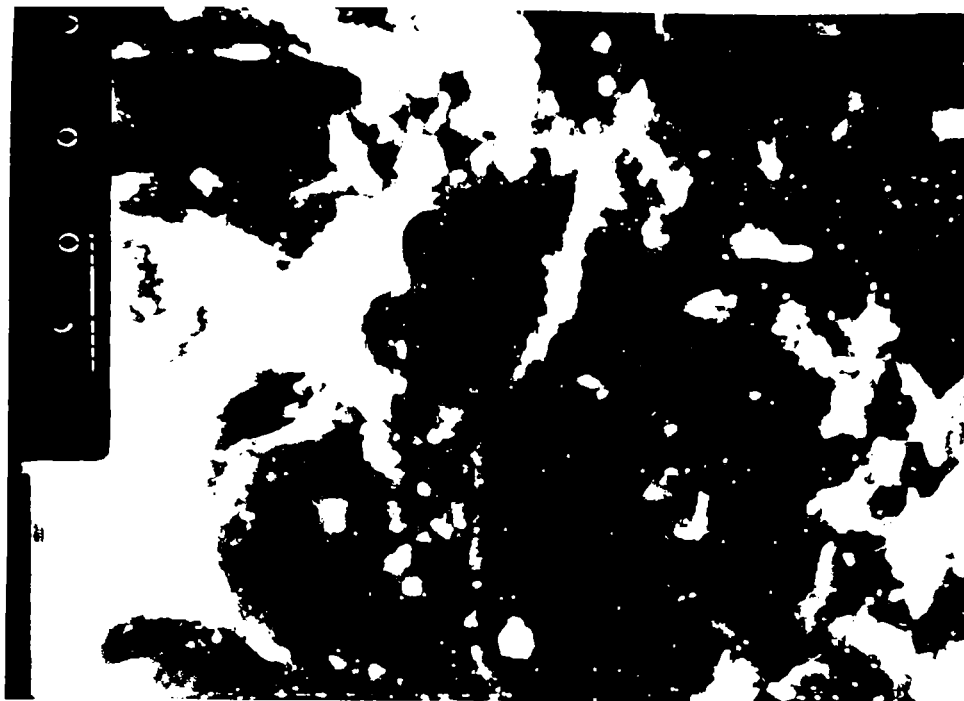


Figura 5.4.

În figura 5.4. este prezentată micrografia piesei disc, realizată din bazalt. Proba este compactă, cu cristalizări aciculare remarcându-se petele albe ce reprezintă zone de clivaj. Masele amorfe au forme rotunjite și sunt mai puțin pronunțate.

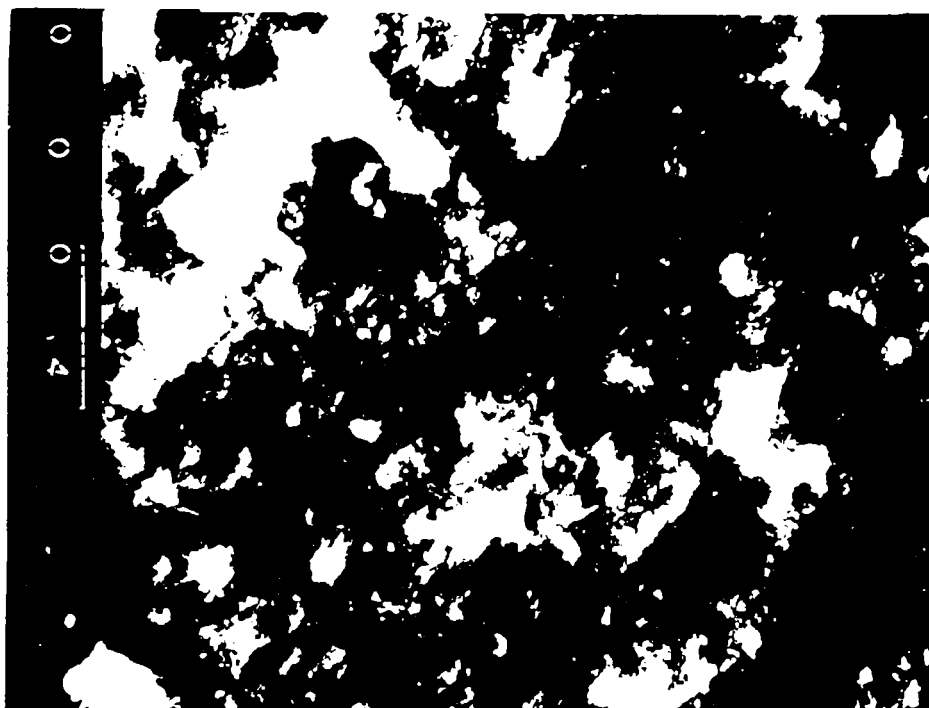


Figura 5.5.

În figura 5.5. este reprezentată micrografia unei piese realizate din bazalt,

sub formă de rolă de ghidare. Micrografia acestei piese se caracterizează prin cristale mai pronunțate, compacte, iar zonele marcate prin fenomene de clivaj sunt mult mai reduse.



Figura 5.6.

În figura 5.6. este reprezentată micrografia unor piese realizată sub formă de lagăr. Micrografia acestei piese indică faptul că aceasta are o compactitate foarte bună, fără porozități. Petele albe ce reprezintă zonele de clivaj sunt mai pronunțate și se caracterizează printr-o cantitate mai mare de masă amorfă.

Analizând micrografiile pieselor elaborate din bazalt sinterizat, se constată :

- existența, în fiecare caz în parte, a unei cantități de mase amorfe, ce se datorează prezenței într-o cantitate mare a anortitei (olivina și magnetita, favorizând prin conținutul procentual mult mai mare de 10% acest fenomen) și a unei viteze de răcire mărită, conduc la apariția acestei stări de subrăcire (vitroasă);

- prezența imperfecțiunilor în masa pieselor bazaltice (dislocații, microfisuri, clivaje), favorizate de condițiile de formare, precum și solicitările la care sunt supuse cristalele, influențează rezistența mecanică;

- compactitatea foarte bună, cu o porozitate redusă, demonstrează faptul că piesele au fost realizate printr-o "sinterizare înaintată". Eliminarea porilor ca proces inevitabil pentru o sinterizare, urmat de un proces de recristalizare secundar, nedorit, determină o micșorare a rezistenței mecanice prin apariția tensiunilor interne intergranulare.

Obținerea unei sinterizări complete, cu efecte dorite asupra materialelor granulare bazaltice (pulverulente) în fază solidă, fără formare de fază lichidă, se poate realiza [130]:

- cu ajutorul unor mici adausuri sau impurități, numite **mineralizatori**, cu rol de creștere a gradului de cristalinitate și dezvoltare a unor granule mai puțin tensionate cu consecințe deosebite asupra proprietăților fizico-mecanice;

- prin tratamente termice de recristalizare, la care trebuie stabilit regimul termic, astfel încât să modifice tipul de legături interatomice și aranjamentul structural al atomilor în edificiul cristalin, de care depinde rezistența la solicitările mecanice, termice și fizico-chimice.

Concluzii

În urma studiului asupra pieselor realizate din bazalt sinterizat, se poate concluziona :

- din analiza comparativă a substanțelor ce intră în compoziția rocilor de bazalt și a celor din care sunt formate piesele de bazalt, se constată că nu apar substanțe noi;

- frecvența mare de distribuție a anortitului - feldspat plagioclastic calcic - în masa rocilor de bazalt, conferă pieselor din bazalt sinterizat o stare vitroasă (stare de subrăcire), rigidă;

- prezența imperfecțiunilor (dislocații, microfisuri, clivaje) în masa pieselor bazaltice, favorizate de condițiile și solicitările la care sunt supuse piesele în timpul procesului de formare, calcinare și sinterizare, influențează rezistențele mecanice;

- tratamentele termice (sinterizarea) nu au reușit să transforme structura pieselor din bazalt și deci, să conducă la îmbunătățirea proprietăților mecanice ale acestora.

Tabelul 5.3

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$					
$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta$ pentru piesele sinterizate din bazalt:				substanțe găsite	
θ	disc	rolă	Lagăr	formula	denumirea
11,10	-	-	4,0041	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SO}_2$	anortit
11,25	-	-	3,9514	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SO}_2$	anortit
11,50	3,8666	-	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SO}_2$	anortit
11,85	3,7540	-	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
12,05	-	3,6926	3,6926	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
12,25	3,6332	-	3,6332	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
12,40	-	3,5899	3,5899	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
13,00	3,4269	-	3,4269	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
13,40	3,3264	3,3264	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
13,65	-	3,2666	3,2666	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
14,30	-	3,1210	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
14,95	2,9882	-	-	Fe_3O_4	magnetit
15,25	2,9307	2,9307	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
15,40	-	2,9029	-	Fe_3O_4	magnetit
15,55	2,8756	2,8756	2,8756	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
16,05	2,7882	-	-	$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	olivină
16,25	2,7548	2,7548	-	$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	olivină
16,65	2,6904	-	-	Fe_2O_3	hematit
16,80	2,6671	-	2,6671	Fe_2O_3	hematit
17,00	-	2,6366	-	$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	olivină
18,40	2,4422	-	2,4422	$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	olivină
18,85	-	2,3859	2,3859	$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	olivină
20,10	2,2431	-	-	FeS_2	pirită
20,45	2,2063	-	2,2063	Fe_2O_3	hematit
20,85	-	2,1658	-	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	dolomit
21,15	2,1365	-	2,1365	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
21,55	2,0987	-	-	Fe_3O_4	magnetit
21,60	-	2,0941	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
21,70	-	-	2,0849	Fe_3O_4	magnetit
22,40	2,0229	-	2,0229	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
22,55	2,0101	-	-	FeS_2	pirită
23,65	1,9217	-	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
25,25	-	1,8071	-	$\text{CaOAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$	anortit
25,50	-	1,7906	-	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	dolomit
26,30	1,7398	-	1,7398	$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	olivină
26,90	-	-	1,7038	Fe_3O_4	magnetit
27,20	-	-	1,6864	Fe_2O_3	hematit
28,70	1,6052	-	1,6052	Fe_3O_4	magnetit
31,40	-	-	1,4796	Fe_3O_4	magnetit
31,60	-	-	1,4712	Fe_2O_3	hematit
32,05	-	-	1,4527	Fe_3O_4	magnetit

Capitolul 6

PROPRIETĂȚILE FIZICO-MECANICE A PIESELOR REALIZATE DIN BAZALT SINTERIZAT

6.1. Noțiuni cu caracter general

Bazaltul, utilizat ca materie primă în elaborarea unor repere, poate fi analizat din punct de vedere mineralogic, chimic și fizico-mecanic [124].

Mineralogic

Bazaltul este o rocă vulcanică efuzivă, compactă, cu un fond cristalin fin, alcătuit dintr-un amestec de silicați, reprezentat structural prin: piroxeni (metasilicați de Mg, Fe, Mn, Ca, Al), olivine (ortosilicați de Mg și Fe) și feldspați plagioclazici calcici (anortit, albit).

Compoziția mineralogică a bazaltului este determinată și de stabilitatea chimică a fazelor constitutive [13].

Chimic

În general materialele bazaltice dețin proprietăți chimice deosebite, practic nu se dizolvă în apă și în acizi la rece. Solubilitatea materialelor bazaltice în acizi se determină în 24 ore pe o suprafață de 1 m². Întrucât solubilitatea este strict

dependentă de temperatură, trebuie avut în vedere comportarea materialelor bazaltice în medii reci, calde și în diverși agenți de reacție.

Solubilitatea materialelor bazaltice în acizi organici reci după Ginzburg este:

- în HCl concentrat	27,4 g/m ²
- în H ₂ SO ₄ concentrat	24,0g/m ²
- în HNO ₃ (KNO ₃) concentrat	12,0 g/m ²

Risse determină solubilitatea în % masice și reține următoarele date :

- în HCl diluat	0,165 %
- în HCl concentrat	0,013 %
- în H ₂ SO ₄ diluat	0,503 %
- în H ₂ SO ₄ concentrat	0,001 %
- în HNO ₃ diluat	0,074 %
- în HNO ₃ concentrat	0,001 %

Studiul chimic al substanțelor permite o diferențiere netă a acestora funcție de proprietățile lor.

Fizico-mecanic

Mărimea absolută a unei anumite proprietăți fizice este determinată de natura și caracteristicile particulelor nodale, de interacțiunile care se stabilesc între ele și de structura cristalină concretă.

Proprietățile fizice ale cristalelor sunt determinate în mod hotărâtor de legăturile chimice care se stabilesc între particulele nodale ale rețelei cristaline.

Principalele caracteristici structurale și proprietăți fizice aferente celor patru tipuri fundamentale de legături chimice sunt redată în tabelul 6.1

Tabelul 6.1

Proprietăți	Legătură ionică	Legătură covalentă	Legătură metalică	Legătură van der Waals
Structurale	Orientată. Struct. cu coordinație ridicată	Orientată. Struct. cu coordinație scăzută.	Neorientată. Struct. cu coordinație ridicată.	Neorientată. Struct. cu coordinație ridicată.
Densitate	Variabilă.	Scăzută.	Ridicată.	Scăzută.
Mecanice	Rez. mec. ridicată. Duritate ridicată.	Rez. mec. ridicată. Duritate ridicată.	Rez. mec. variabilă. Duritate variabilă.	Rez. mec. scăzută. Duritate scăzută.
Termice	Temperat. de topire destul de ridicată Coef. de dilatare redus.	Temperat. de topire ridicată. Coef. de dilatare redus.	Temp. de topire și coeficient de dilatare foarte variabil.	Temperat. de topire scăzută. Coef. de dilatare ridicat.
Electrice	Izolanți medii.	Izolanți în stare solidă și topitură.	Conductibilitate electronică în stare solidă și topitură.	Izolanți în stare solidă și topitură.

Cercetările experimentale au dovedit faptul că defectele rețelei cristaline sunt de o importanță deosebită pentru unele din proprietățile fizice ale cristalelor, cum ar fi rezistența mecanică, conductibilitatea electrică, etc. Aceste defecte care apar în rețelele cristaline, datorită condițiilor de formare sau a solicitărilor la care sunt supuse cristalele, sunt ireversibile [14].

Materialele bazaltice, prezintă o serie de proprietăți fizico-mecanice remarcabile, excelând în ceea ce privește duritatea și rezistența la uzură și prezentând deficiențe în ceea ce privește rezistența la compresiune și șocuri [122].

Caracteristicile fizico-mecanice ale materialelor bazaltice sunt prezentate în tabelul 6.2.

Tabelul 6.2.

Caracteristici	U.M.	Bazalt topit	Bazalt sinterizat
Culoarea	-	cenușie- neagră	maro- roșcat
Densitatea	kg/dm ³	2,90	2,75
Porozitatea totală	%	1-1,5	2-4
Porozitatea aparentă	%	0,5	0,02
Duritatea	Mohs	8-8,5	7,5-8,0
Rezistența la uzură	g/cm ²	max.0,5	0,2-0,3
Rezistența la compresiune	daN/cm ²	2000	1700
Rezistența la tracțiune	daN/cm ²	120	1000
Rezistența la încovoiere	daN/cm ²	150	1800
Reziliența	j/cm ²	4,4	-
Conductibilitatea termică	kcal/kg°C	12	12
Temp. de utilizare	°C	max.400	650

Determinarea proprietăților generale (mecanice, tehnologice, fizice, chimice) ale oricărui material, presupune efectuarea unor încercări.

În funcție de proprietățile care se studiază, încercările de materiale pot fi grupate [22], astfel:

- încercări mecanice: de rezistență, duritate, uzură, tehnologice;
- încercări fizice: termice, optice, magnetice, electrice;
- încercări metalografice: examinări de structură;
- încercări și analize chimice.

Pentru a face încercări mecanice sunt necesare:

- epruvete, de diferite forme și dimensiuni standardizate;
- mașini și aparate de încercat, pentru a realiza cazurile de solicitare analoge celor studiate pe cale teoretică;
- aparate de măsurare a forțelor și deformațiilor.

În cadrul încercărilor mecanice, se fac următoarele precizări [22, 143]:

- solicitarea se consideră că este statică dacă viteza de solicitare, deci de creștere a tensiunii în timp, este cel mult egală cu $100\text{N/mm}^2 \text{ sec}$. În caz contrar, solicitarea se consideră dinamică;

- solicitarea se consideră normală dacă se efectuează la aproximativ 20°C , la cald dacă se efectuează la temperatură ridicată și la rece dacă se efectuează la temperatură scăzută.

Încercările mecanice ale materialelor bazaltice presupun o cunoaștere a metodologiei încercărilor, a sistemelor de producere a forței, precum și forma și dimensiunile epruvetelor uzuale folosite la încercări [123].

6.2. Mașini și instalații folosite la încercări mecanice

Orice mașină destinată încercărilor mecanice are două componente importante :

- **pentru producerea forței** (cuplului), ce constituie de fapt scopul pentru care este construită mașina;

- **pentru măsurarea forței produse** (cuplului) cu posibilitatea de urmărire continuă a variației acesteia în timp.

Diversele tipuri de mașini existente, se deosebesc între ele prin modul în care se produce și se măsoară forța. Producerea forței se poate realiza mecanic, hidraulic sau pneumatic, iar măsurarea acesteia se poate face mecanic (cu sistem pendul cu tijă rigidă); hidraulic (cu manometru sau pendul); electric (sisteme electrotensometrice).

Orice mașină de încercat trebuie să îndeplinească următoarele condiții [25]:

- să asigure solicitarea axială a epruvetei (bacurile sunt fixate prin articulații sferice);

- dispozitivul de încărcare sau mecanismul de producere a forței trebuie să ofere posibilitatea măririi continue a forței de la zero până la valoarea maximă, iar viteza de creștere a forței să poată fi reglată între anumite limite;

- să permită indicarea fidelă a forței aplicată pe parcursul încercărilor.

Cele mai des întâlnite mașini pentru încercări mecanice sunt cele verticale, deoarece sunt mai compacte, mai ușor de manipulat, ocupă mai puțin spațiu. Se construiesc pentru forțe maxime de : 10; 50; 100; 200; 500; 1000 kN și au înălțimi cuprinse între: 2 ... 3,5 m.

Sistemele de producere a forței se pot realiza, în două moduri, fundamental distincte [123] :

- după un prim principiu, se poate comanda variația lungimii epruvetei, iar răspunsul corespunzător al materialului este măsurat prin înregistrarea forței necesară producerii acestei deformații (mașini de tip A);

- după al doilea principiu, se poate comanda variația forței, aplicate epruvetei, iar răspunsul materialului se măsoară prin înregistrarea modului în care se deformează epruveta (mașini de tip B).

Sistemele de măsurare a forței pot fi realizate: mecanic, hidraulic sau electric; cel mai frecvent sistem utilizat în construcția mașinilor de încercat este cel mecanic de tip pendul (cu sector circular sau cu braț).

Principiul de funcționare are la bază echilibrul dintre cuplul activ creat de forța de tracțiune și cuplul reactiv creat de un pendul al cărui moment depinde de masa pendulului, lungimea lui, precum și de unghiul de deviație, adică :

- **pentru pendulul cu secțiune circulară :**

$$F * r = Q * l * \sin \alpha \quad (6.1)$$

- **pentru pendulul cu braț :**

$$F * r = Q * l * \operatorname{tg} \alpha \quad (6.2)$$

în care :

F -forța de tracțiune care acționează asupra epruvetei (daN);

r - distanța de la punctul de aplicație al forței la centrul de oscilație (mm);

Q - greutatea pendulului (daN);

l - lungimea pendulului (mm)

α - unghiul de deviație.(°)

Din analiza acestor relații rezultă că măsurarea directă a înclinării pendulului este proporțională cu forța de tracțiune și implică o scară cu diviziuni inegale, dictate de variația funcțiilor trigonometrice **sin α** și **tg α** . Rezolvarea acestei dificultăți - în ideea obținerii unei scări uniforme cu diviziuni echidistante - se poate realiza cu ajutorul unui artificiu constructiv, în urma căruia ecuația de proporționalitate a scării cadranelui rezultă din relația :

$$F = \frac{Q * l}{r} * \sin \alpha = \frac{Q * l}{r} * \frac{b}{a} \Rightarrow b = k * F \quad (6.3)$$

în care:

a - distanța de antrenare a cremalierii față de centrul de oscilație al pendulului;

b - indicația pe cadran.

Forma și dimensiunile epruvetelor folosite, prezentate în tabelul 6.3, sunt determinate de specificul și natura încercărilor la care sunt supuse materialele bazaltice [25,159].

6.3. Particularitățile încercărilor la tracțiune a epruvetelor

realizate din bazalt

Încercarea la tracțiune se efectuează aplicând, epruvetei de dimensiuni standardizate, o forță monoaxială crescătoare, de obicei până la ruperea epruvetei, înregistrând variațiile corespunzătoare ale lungimii Δl .

Caracteristicile mecanice se determină prin calcul, sau rezultă din curba caracteristică obținută prin înregistrarea automată de precizie.

Mașina de încercat static la tracțiune -figura 6.1- este universală (pentru încercări de tracțiune, compresiune și încovoiere), cu trei domenii de încercare : 120 kN; 300 kN și 600 kN.

Modul de producere al sarcinii este hidraulic - figura 6.2 - iar dispozitivul de măsurare al forței este de tip pendul - figura 6.3 .

Epruvetele uzuale pentru încercarea la tracțiune au secțiune circulară (epruvete rotunde) sau dreptunghiulare (epruvete plate).

Pentru a se obține alungiri la rupere comparabile, la epruvetele proporționale (normale sau lungi), lungimea între repere se alege astfel încât să se respecte o valoare constantă pentru factorul dimensional n , adică :

$$L_0 = n * 1,13 \sqrt{S_0} \quad (6.4)$$

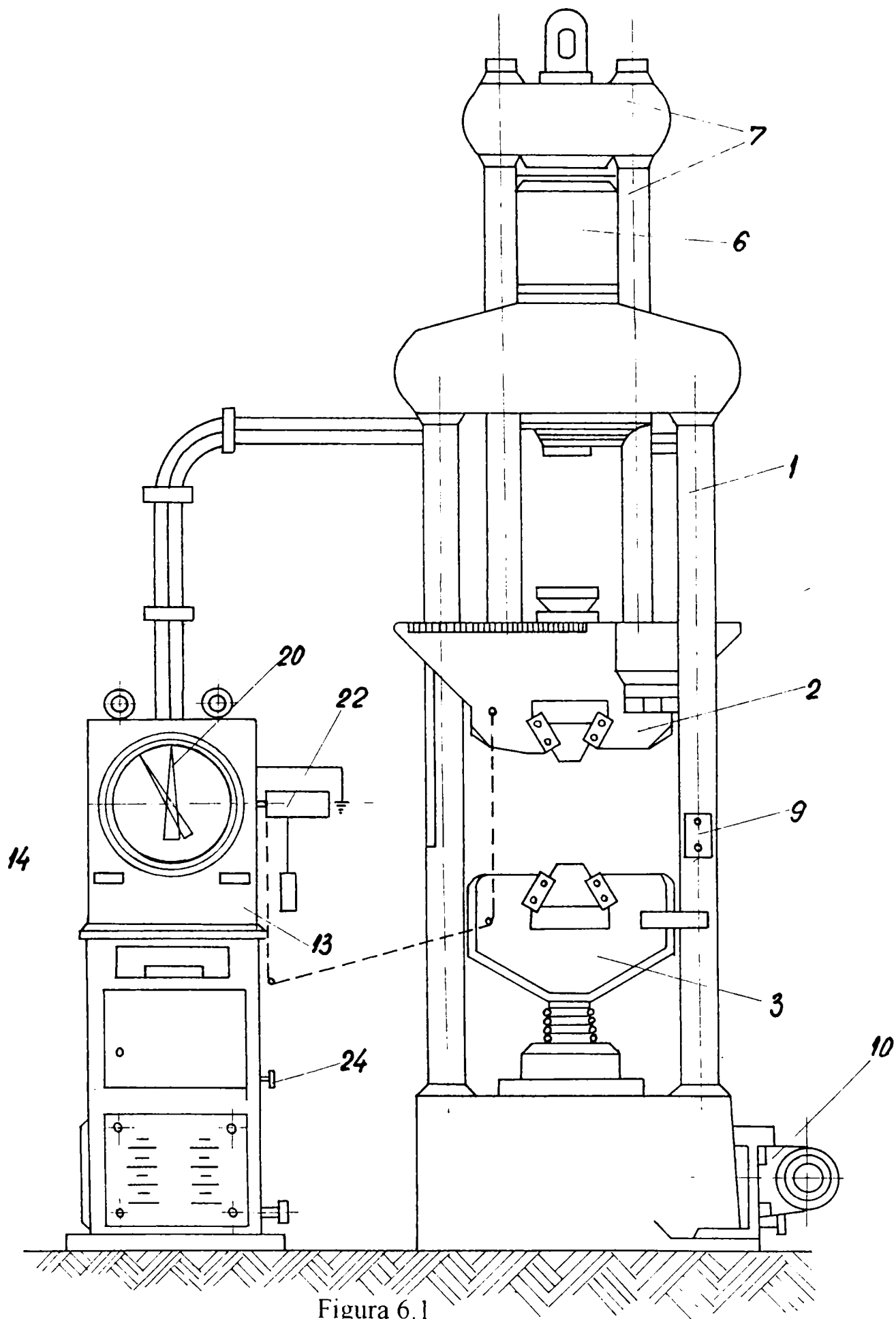


Figura 6.1

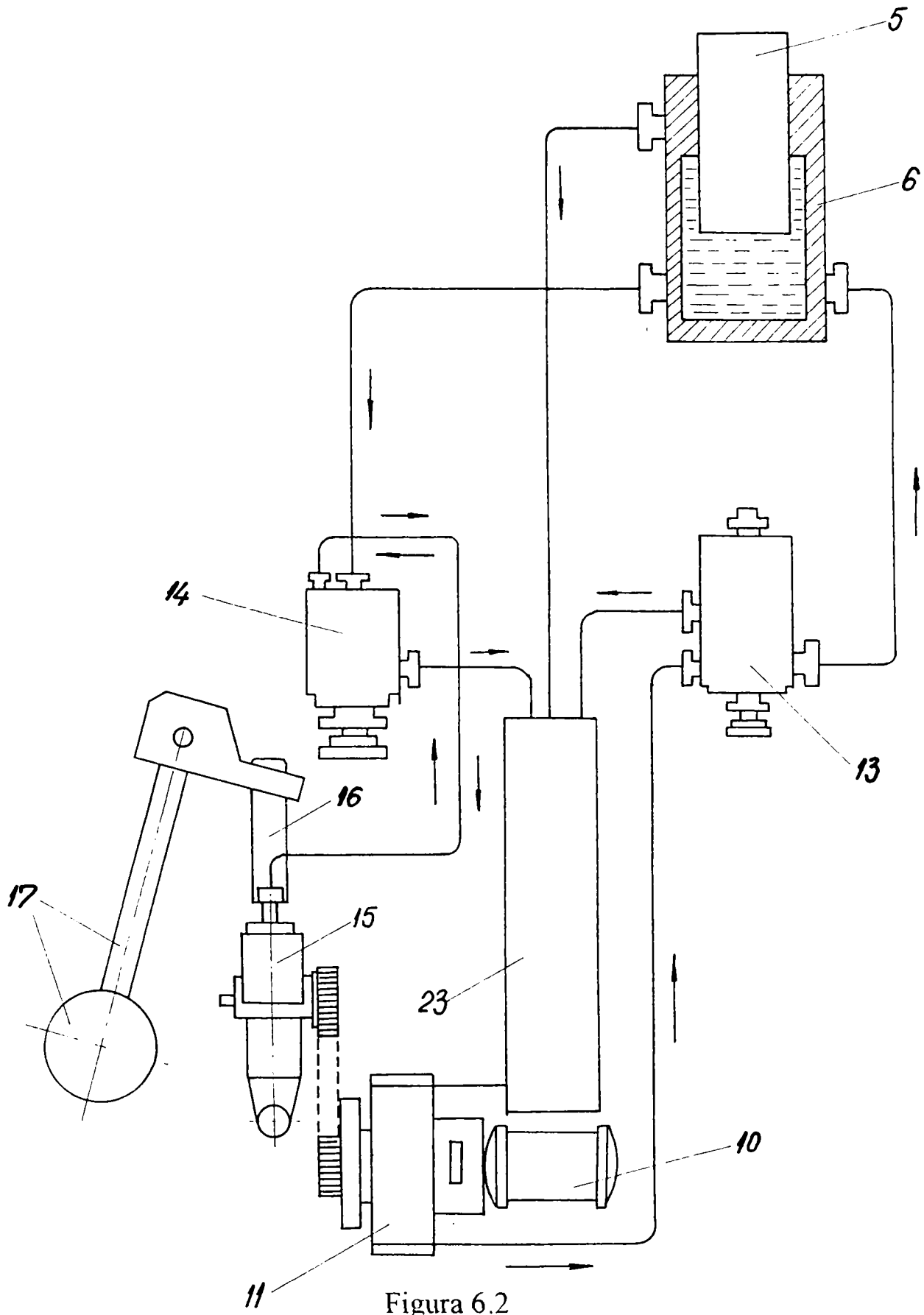


Figura 6.2

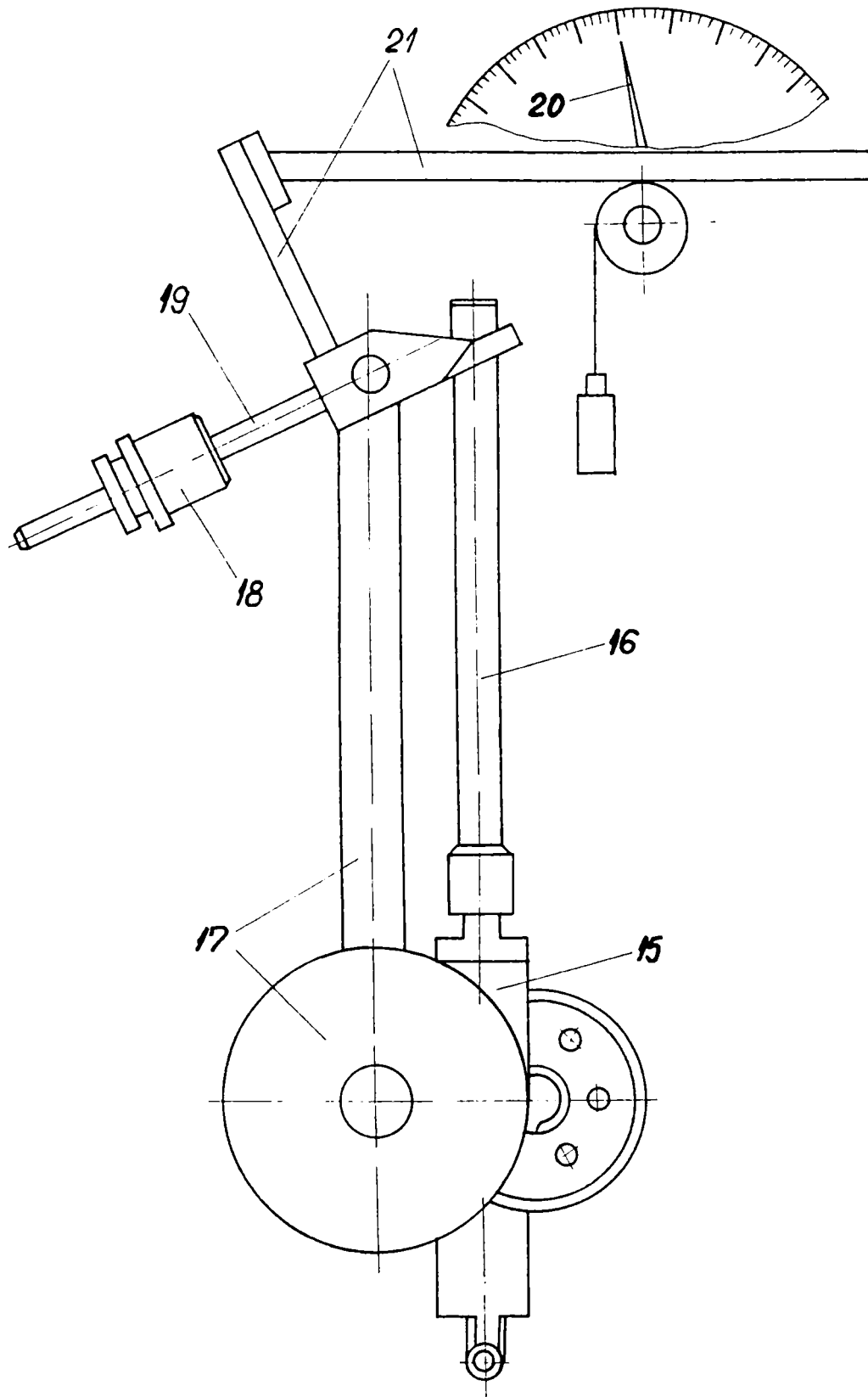


Figura 6.3

unde $1,13 \sqrt{S_0}$ - reprezintă diametrul echivalent d_0 pentru aria secțiunii transversale.

La epruvetele neproportionale, lungimea inițială între repere se ia independent de aria secțiunii inițiale.

Forma și aspectul epruvetei după rupere depinde de natura materialului încercat.

Pentru încercarea la tracțiune se execută cinci epruvete din bazalt având forma și dimensiunile din figura 6.4 [159].

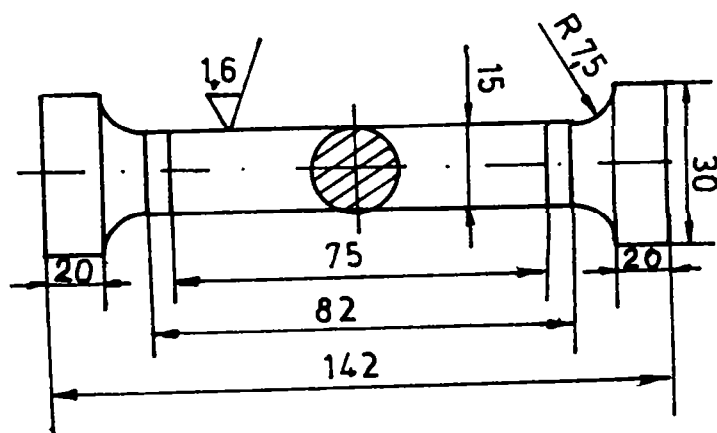


Figura 6.4

a) - cazul unei epruvete normale :

$n = 5$	$h = 20 \text{ mm}$	$D = 30 \text{ mm}$
$d_0 = 15 \text{ mm}$	$b = 25 \text{ mm}$	$L_c = 82 \text{ mm}$
$L_0 = 5 * d_0 = 75 \text{ mm}$	$R = 0,5 * d_0 = 7,5 \text{ mm}$	$L_t = L_c + 2 h + 20 = 142 \text{ mm}$

b) - cazul unei epruvete lungi

$n = 10$	$h = 20 \text{ mm}$	$D = 15 \text{ mm}$
$d_0 = 7,5 \text{ mm}$	$b = 25 \text{ mm}$	$L_c = 82 \text{ mm}$
$L_0 = 10 * d_0 = 75 \text{ mm}$	$R = 0,5 * d_0 = 3,75 \text{ mm}$	$L_t = L_c + 2 h + 20 = 142 \text{ mm}$

6.4. Particularitățile încercărilor la compresiune a epruvetelor realizate din bazalt

Încercarea la compresiune se aplică mai ales materialelor care au caracteristici mecanice diferite la compresiune și întindere.

În cazul materialelor bazaltice, această diferențiere există. Încercările la compresiune, sunt mult mai relevante decât cele la întindere, deoarece ruperea epruvetelor este rezultatul propagării lente a fisurilor dezvoltate în zona de strivire.

Dacă epruveta are formă cilindrică, starea de tensiune monoaxială este modificată datorită frecărilor dintre suprafețele de contact ale epruvetei și suprafețele de apăsare.

Din cauza aplicării excentrice a sarcinii și a neomogenității materialului, în epruvetă pot să apară și solicitări la încovoiere.

Epruvetele folosite la încercarea de compresiune au formă cilindrică, cu diametrul $d = 50$ mm și înălțimea $h = 50$ mm sau, paralelipipedică, având dimensiunile $40 * 40 * 160$ mm [159].

La încercarea de compresiune, se vor efectua încercări pe cel puțin 6 epruvete, luându-se în considerare media rezultatelor obținute.

Mașina folosită la încercări este o mașină de încercat universală – figura 6.1, cu acțiune hidraulică și măsurarea forței cu sistem tip pendul acționat hidraulic.

6.5. Particularitățile încercărilor la șoc a epruvetelor realizate din bazalt

Încercarea de rezistență la șoc, constituie încercarea cea mai uzuală pentru aprecierea comportării tenace sau fragile a unui material, fiind una dintre cele mai răspândite metode. Încercarea constă în ruperea unei epruvete, simplu rezemată, printr-o lovitură aplicată pe partea opusă creștăturii. Încercările se fac de obicei pe epruvete cu creștături în V și U, întrucât cele două tipuri de creștături se completează în urmărirea și aprecierea tenacității materialelor.

Pentru ruperea unei epruvete cu creștătură în U sau V, așezată liber pe două reazeme, se folosește un ciocan - pendul Charpy, ce cade de la o înălțime H dinainte stabilită, denumită și poziția de lansare a ciocanului (figura 6.5).

Pentru a evita vibrațiile ciocanului, după șoc, este necesar, ca punctul de aplicare a forței să coincidă cu centrul de percuție O al pendulului situat la distanța l față de axa de rotație. Centrul de greutate C al ciocanului - pendul, este situat deasupra punctului O de contact al vârfului lamei ciocanului cu epruveta ($l_1 < l$).

Distanța de la axa de suspensie la centrul de percuție l , egală cu lungimea pendulului matematic echivalent, este dată de relația :

$$l = \frac{J}{M * l_1} \quad (6.5)$$

în care :

J - momentul de inerție al pendulului față de axa de suspensie ;

M - masa pendulului;

l_1 - distanța de la centrul de greutate la axa de suspensie.

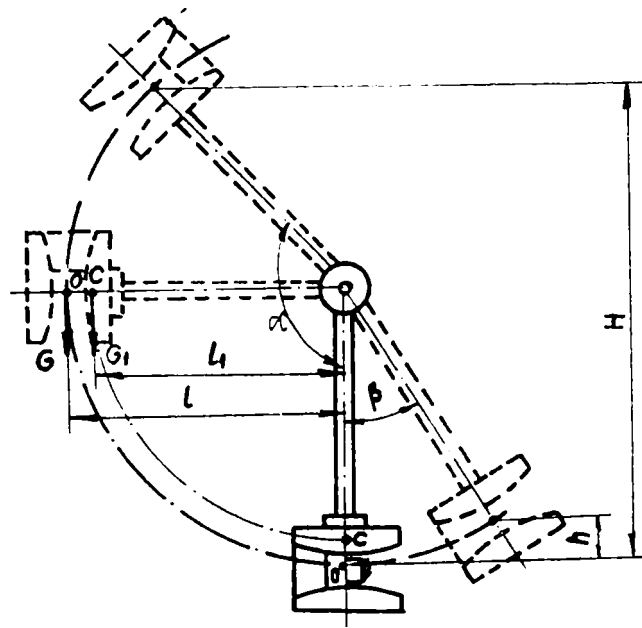


Figura 6.5.

Pentru poziția orizontală a ciocanului - pendul, trebuie să fie satisfăcută condiția :

$$G * l = G_1 * l_1$$

în care :

G_1 reprezintă greutatea ciocanului redusă în centrul de percuție.

Diferența între energiile potențiale ale ciocanului - pendul în poziția inițială și finală, constituie energia consumată W pentru ruperea epruvetei, determinată cu relația :

$$W = G * l (\cos \beta - \cos \alpha) \quad (6.6)$$

atunci când centrul de percuție O (figura 6.5) nu coincide cu centrul de greutate C al ciocanului Charpy, sau :

$$W = G_1 * l_1 (\cos \beta - \cos \alpha) \quad (6.7)$$

când greutatea ciocanului este redusă în centrul de percuție.

Viteza de lovire sau viteza la începutul șocului, pe baza energiei de poziție, este dată de relația :

$$v_1 = \sqrt{2gH} = \sqrt{\frac{2gW_0}{G}} \quad (6.8)$$

Cunoscând energia W consumată pentru ruperea epruvetei, se poate determina și viteza la sfârșitul șocului :

$$v_2 = \sqrt{\frac{2g}{G}} (W_0 - W) \quad (6.9)$$

Viteza medie, se poate calcula cu ajutorul relației :

$$v_m = \frac{v_1 + v_2}{2} = \sqrt{\frac{g}{2G}} (\sqrt{W_0} - \sqrt{W_0 - W}) \quad (6.10)$$

Durata șocului poate fi calculată cu aproximație folosind relația :

$$\tau = f / v_m \quad (6.11)$$

Pe baza energiei W consumată pentru ruperea epruvetei, se determină reziliența :

$$kCU_{w_0/h/b} = W / S_0 \quad (J / cm^2) \quad (6.12)$$

în care:

S_0 - reprezintă aria secțiunii inițiale a epruvetei în dreptul planului de simetrie al secțiunii crestăturii.

Forma și dimensiunile epruvetelor cu crestătură în U și V sunt indicate în figura 6.6.

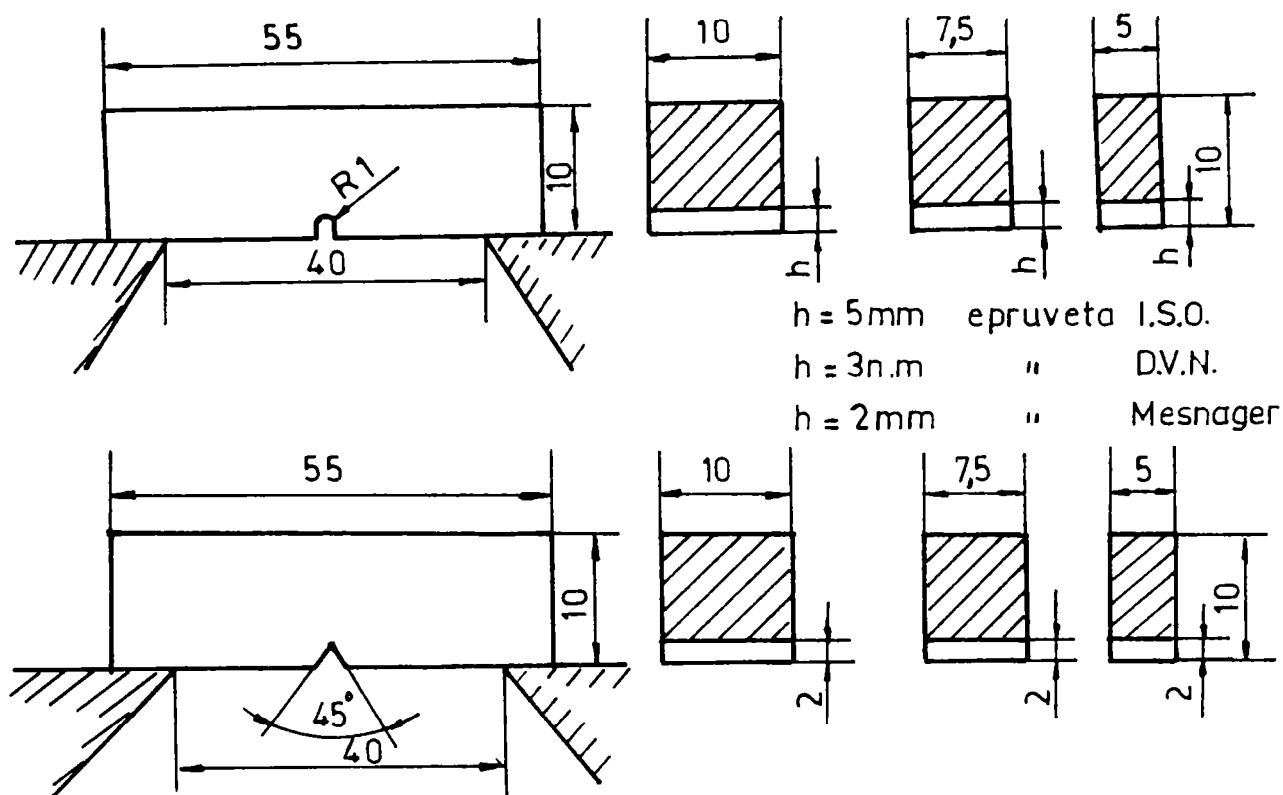


Figura 6.6.

Epruveta normală atât în creștătură U cât și în V se consideră epruveta cu lungimea de 55 mm, având secțiunea pătrată cu latura de 10 mm. [123].

6.6. Proprietățile fizico – mecanice a epruvetelor din bazalt sinterizat

În vederea determinării proprietăților fizico-mecanice a unor produse finite realizate din bazalt sinterizat, s-au efectuat o serie de încercări mecanice pe epruvete conform STAS 6200/3-81.

Ca materie primă, s-a utilizat roca de bazalt colectată din bazinul Șanovița, Racoș și Măgura Sîrbi a căror compoziții oxidice, în valori medii, sunt prezentate în tabelul 6.4.

Tabelul 6.4

Compoziția oxidică	UM	Valori medii ale bazaltului		
		Sanovița	Racoș	Măgura Sîrbi
SiO ₂	%	47,65	45,53	54,75
Al ₂ O ₃	%	15,85	17,56	12,25
Fe ₂ O ₃ + FeO	%	10,06	7,40	10,19
CaO	%	8,92	9,66	7,23
MgO	%	8,80	9,50	6,91
Na ₂ O + K ₂ O	%	5,50	6,03	5,61
TiO ₂	%	2,30	1,29	1,08
P ₂ O ₅	%	0,11	0,20	0,11
MnO	%	0,10	0,15	0,12
P.C.	%	0,72	2,68	1,75

Aplicând parametrii tehnologici ai procesului de sinterizare, determinați anteriori și efectuând încercările mecanice asupra epruvetelor din bazalt, în tabelul 6.5 s-au prezentat comparativ principalele caracteristici fizico-mecanice.

Tabelul 6.5

Caracteristica	UM	Valori medii ale bazaltului sinterizat		
		Sanovița	Racoș	Măgura Sîrbi
Densitatea	Kg/dm ³	2,97	3,02	2,75
Compactitatea	%	93,26	93,12	97,85
Porozitatea totală	%	6,74	6,88	2,15
Rezistența la uzură	gr/cm ²	0,10	0,11	0,10
Rezistența la compresiune	daN/cm ²	1800	1690	1600
Rezistența la întindere	daN/cm ²	-	240	-
Reziliența	j/cm ²	3,8	5,5	4,3
Modul de elasticitate static la compresiune	daN/cm ²	696 * 10 ³	758 * 10 ³	682 * 10 ³

Din datele prezentate în tabel, se constată următoarele:

- valorile medii a proprietăților fizico-mecanice a epruvetelor confecționate din materiale bazaltice colectate din cele trei zone sunt comparabile, ceea ce denotă omogenitatea compoziției oxidice a rocilor de bazalt din țara noastră;

- proprietăți deosebite în ceea ce privește rezistența la uzură, compresiune, densitate și modul de elasticitate longitudinal static, echivalente sau superioare valorilor date în literatura de specialitate [87,151], dar și proprietăți nesatisfăcătoare privind rezistența la șoc mecanic și chiar porozitatea totală în cazul epruvetelor de Șanovița respectiv Racoș.

Concluzii

Pe baza încercărilor mecanice efectuate asupra epruvetelor realizate din bazalt sinterizat, în condiții de laborator, se poate concluziona :

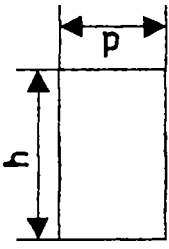
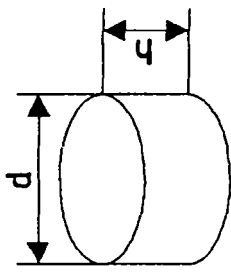
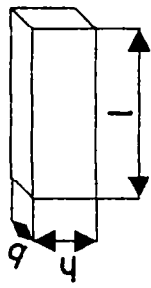
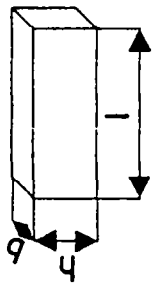
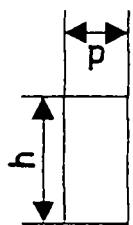
- epruvetele din bazalt sinterizat prezintă excelente proprietăți de rezistență la uzură, dar și proprietăți nesatisfăcătoare în cazul solicitărilor dinamice;

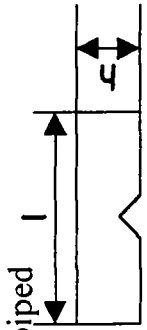
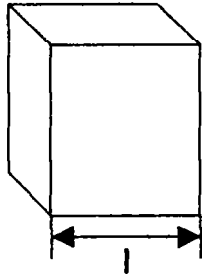
- epruvetele confecționate din rocile de bazalt colectate din cele trei zone disticte au proprietățile, din punct de vedere valoric, comparabile conferite de omogenitatea compoziției oxidice a rocilor;

- cunoașterea solicitărilor mecanice specifice materialelor bazaltice, a formelor și dimensiunilor epruvetelor determinate de specificul și natura încercărilor, constituie elemente esențiale în optimizarea tehnologiilor de elaborare a pieselor din materiale bazaltice și în final în îmbunătățirea calității pieselor.

Confecționarea epruvetelor din bazalt (STAS 6200/3-81)

Tabelul 6.3

Nr.crt	Denumirea	Forma epruvetei	Dimensiuni [mm]	Abateră limită [mm]	Nr. epruvete	Obs.
0	1	2	3	4	5	6
1	Rezistența la compresiune	- cilindru 	$h = d = 50$	$\pm 0,5$	5 - 7	STAS 6200/5-81 $h = d = 51,5 \text{ mm}$
2	Modul de elasticitate static la compresiune	- cilindru 	$h = 100$ $d = 42$	$\pm 0,2$	6	$d = 43,3 \text{ mm}$ $h = 103 \text{ mm}$
3	Rezistența la întindere prin încovoiere pe : - prisme - plăci cilindrice	- prismă 	$b = 40$ $h = 40$ $l = 120$	$\pm 0,4$ ptr. b și h ptr. l nu se admit	5	STAS 6200/6-81
4	Rezistența la forfecare după :	- paralelipiped 	$b = 15$ $h = 15$ $l = 50$	$\pm 0,2$ ptr. b și h ptr. l nu se admite	5	STAS 6200/7-81
	-un plan de rupere oarecare -un plan de rupere obligatoriu	- cilindru 	$h = d = 42$	$\pm 0,2$ ptr. d și h	9	

5	Rezistența la șoc mecanic	- paralelipiped		b = 10 h = 10 l = 55	±0,5,	20	Epruvete ISO
6	Rezistența la uzura prin frecare	- cub		l = 100	±0,7	min 3	STAS 6200/9-81

1. Uzura
 2. 31/10/11
 3. 20/10/11

Capitolul 7

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND ÎMBUNĂTĂTIREA PROPRIETĂȚILOR FIZICO – MECANICE A UNOR PIESE REALIZATE DIN BAZALT SINTERIZAT

7.1. Generalități

Mult timp s-a crezut în dictonul “corpora non agunt nisi fluida”, dogmă abandonată, când s-a constatat că evoluția unor reacții în stare solidă depinde în mare măsură de “istoria termică” a eșantioanelor, ce influențează atât parametrii cinematici, cât și cei termodinamici ai reacției [14]. Din această cauză, în cazul solidelor temperatura și concentrația nu pot fi considerate întotdeauna drept parametri termodinamici univoci ai sistemului .

Cercetările experimentale întreprinse asupra materialelor bazaltice, au reliefat prezența predominantă a structurilor cu singonii inferioare (triclinică, rombică) atât în roca bazaltică, cât și în produsele finite cu consecințe negative asupra proprietăților fizico-mecanice .

Proprietățile produselor bazaltice sunt rezultatul naturii legăturilor chimice, stării structurale (cristalină sau amorfă) și a componenței structurale a acestora .

În funcție de natura materiei prime și de metodele de elaborare utilizate s-au obținut structuri formate din faze cristaline și amorfe, proporționale cu cantitatea de feldspat existentă, ce conferă produselor finite starea de subrăcire (vitroasă),

rigidă .

Examinarea morfologică a texturilor, conturilor și formelor geometrice ale microparticulelor bazaltice au evidențiat, prezența în fiecare caz în parte, a imperfecțiunilor în masa pieselor bazaltice sinterizate (dislocații, microfisuri, clivaje) favorizate de condițiile de formare sau a solicitărilor la care sunt supuse în timpul procesului de sinterizare.

Rezistența mecanică a microparticulelor bazaltice este determinată în mod hotărâtor de prezența dislocațiilor, a căror eliminare prin blocarea migrării lor, sau a prezenței impurităților duce implicit la creșterea însemnată a acesteia. Prezența impurităților îngreunează migrarea dislocațiilor, datorită formării unui “nor Cottrell” în jurul dislocațiilor ce nu permit mișcarea acestora decât prin creșterea forței deformatoare.

Mărirea distanței internodale cu păstrarea concomitentă a tipului de structură și a valenței conduce la scăderea durtății și temperaturii de topire.

Corelația între structura reală și reactivitatea solidelor sunt date calitativ, întrucât nu s-a găsit o dependență univocă între anumite defecte de structură și influența lor asupra reactivității [14].

Natura legăturilor chimice între elementele componente ale materialelor bazaltice influențează în mare măsură proprietățile fizico – mecanice (durtatea, rigiditatea, tenacitatea).

Prezența legăturilor homeopolare în cazul silicaților și a legăturilor heteropolare în cazul metalelor alcaline (Na , K) și alcalino-pământoase (Mg , Ca) ce sunt puternice și homodesmice, conferă materialelor bazaltice durtate și rigiditate mare, temperaturi de fuziune ridicate și un comportament fragil.

Compactitatea foarte bună cu o porozitate redusă, demonstrează că piesele din bazalt au fost realizate printr-o “sinterizare înaintată”, eliminarea porilor realizându-se prin difuzie la limita grăunților și în volum. Difuzia și prin urmare și reacțiile în stare solidă, ce au la bază mecanismul lui Wagner, se realizează pe

seama migrării ionilor și electronilor condiționată de starea de dezechilibru a rețelei.

Intrucât ionii se deplasează cu viteze diferite, anionii prezintă în marea majoritate a cazurilor o mobilitate mai redusă decât cationii, rezultă că difuzia și deci și reacția în stare solidă se realizează preponderent pe seama migrării cationilor. Difuzia, în general, se realizează mai ușor la suprafața liberă a granulei de material cristalin, de-a lungul unor dislocații sau a altor defecte de rețea, fiind dependentă de domeniul temperaturilor, cu cât temperatura este mai ridicată cu atât difuzia este mai accentuată.

O importanță deosebită pentru sinterizarea unui material policristalin, deci și în cazul bazaltului, îl reprezintă procesul de recristalizare (recristalizarea propriu – zisă și creșterea granulelor) când prin activare termică, porii ajung la o dimensiune la care interfața granulară în deplasarea ei poate trece peste pori și astfel să dea naștere la o recristalizare secundară, ce determină o “porozitate reziduală” nedorită .

Procesul de creștere a granulelor poate avea loc doar în sisteme policristaline la care interfețele cristaline nu sunt egale din punct de vedere energetic. Prezența unor adaosuri cu rol de incluziuni, măresc energia necesară mișcării interfețelor și astfel inhibă creșterea granulelor determinând ca porii să rămână la limitele între granule, unde eliminarea lor poate continua până la realizarea unei porozități egale cu zero.

Recristalizarea secundară este de obicei nedorită, deoarece determină o micșorare a rezistențelor mecanice prin apariția tensiunilor interne între granule.

Transformările în stare solidă își măresc viteza, la o temperatură dată, în prezența unor mici adaosuri sau impurități numite **mineralizatoare** [14].

Prezența mineralizatoarelor, modifică structura reală a rețelei prin dezorganizarea rețelei (rețeaua este tensionată prin distorsionare și ionii dobândesc un plus de mobilitate), sau prin crearea de lacune (intensificarea procesului de difuzie), ce favorizează transferul de material dintr-o parte a structurii în cealaltă

cu influențe asupra caracteristicilor fizico – mecanice ale pieselor bazaltice sinterizate.

7.2. Influența mineralizatoarelor asupra proprietăților fizico-mecanice ale pieselor din bazalt sinterizat

În urma cercetărilor experimentale întreprinse, s-a constatat că piesele realizate din bazalt sinterizat au proprietăți deosebite în ceea ce privește duritatea, rezistența la coroziune, uzură, dar și deficiențe în ceea ce privește tenacitatea și rezistența la solicitări dinamice.

Tenacitatea redusă, se datorează în mare măsură naturii legăturilor chimice ce există între elementele constitutive (legături homeopolare și heteropolare), a preponderenței anortitului în compoziția structurală și nu în ultimul rând a imperfecțiunilor în rețea (dislocații, microfisuri, clivaje) favorizate de condițiile de formare a pieselor în procesul de sinterizare.

Obținerea unei sinterizări complete cu efecte dorite asupra materialelor pulverulente bazaltice, fără formare de fază lichidă, se poate realiza cu ajutorul unor mineralizatoare.

În literatura de specialitate sunt date numeroase criterii, cristalochimice sau de altă natură, pentru alegerea mineralizatoarelor într-un caz sau altul funcție de un anumit tip de sistem de oxizi utilizați.

Acțiunea mineralizatoarelor este foarte utilă pentru intensificarea reacțiilor în stare solidă ce decurg în condiții energetice dificile sau pentru scăderea temperaturii acestora. C.D.Nenițescu [83] recomandă, pentru îmbunătățirea elasticității și rezistenței la rupere, utilizarea unor adaosuri mici de titan (uneori de doar 0,1 %), după alți autori [14,119], pentru îmbunătățirea tenacității se recomandă utilizarea mineralizatoarelor pe bază de magneziu.

În vederea stabilirii influenței mineralizatoarelor asupra caracteristicilor fizico – mecanice ale pieselor elaborate din materiale bazaltice sinterizate, s-au

efectuat încercări experimentale la nivel de laborator pe probe martor executate din bazalt și probe din bazalt cu aport de mineralizatoare pe bază de oxizi de Ti și Mg în proporție de 2 % [109] .

Ca materie de bază s-a folosit bazaltul de Șanovița având compoziția oxidică în valori medii , prezentată în tabelul 6.4.

Pentru o cât mai bună edificare asupra materialului colectat din bazinul Șanovița, utilizat în realizarea unor probe (epruvete), s-a efectuat și studiul comportării termice la un microscop cu masă încălzitoare tip Letz .

Caracteristicile termice ale diferitelor sorturi de bazalt obținute din zona Șanovița sunt prezentate în tabelul 7.1.

Tabelul 7.1.

Caracteristica termică [°C]	Pulbere de bazalt din criblură	Pulbere de bazalt din rocă	Criblură de bazalt
Temp.de topire	1.240	1.240	1.200
Temp.de curgere	1.260	1.270	1.220
Temp de sinterizare	1.200	1.220	1.180

Se remarcă pentru toate sorturile de bazalt cercetate, un interval de temperatură relativ mic între temperatura de sinterizare și cea de topire, acest lucru se explică prin topirea piroxenilor care apar ca faze cristaline în roca bazaltică . Procesul de topire are loc într-un interval foarte îngust, influențat fiind de compoziția mineralogică (feldspați și piroxeni), ceea ce determină întregul comportament termic al bazaltului .

Probele a căror formă, număr și dimensiuni, funcție de solicitări, s-au stabilit conform STAS 6200/3-81, au fost realizate prin presare (2000 daN / cm²) și tratate termic la temperaturi cuprinse între 900 – 1.200 °C, temperaturi condiționate de compoziția oxidică și mineralogică a bazaltului utilizat [130] .

In cadrul încercărilor experimentale s-au evaluat doi parametri : rezistențele mecanice la compresiune și contractiile volumice.

In figura 7.1 sunt prezentate contractiile volumice ale probelor analizate.

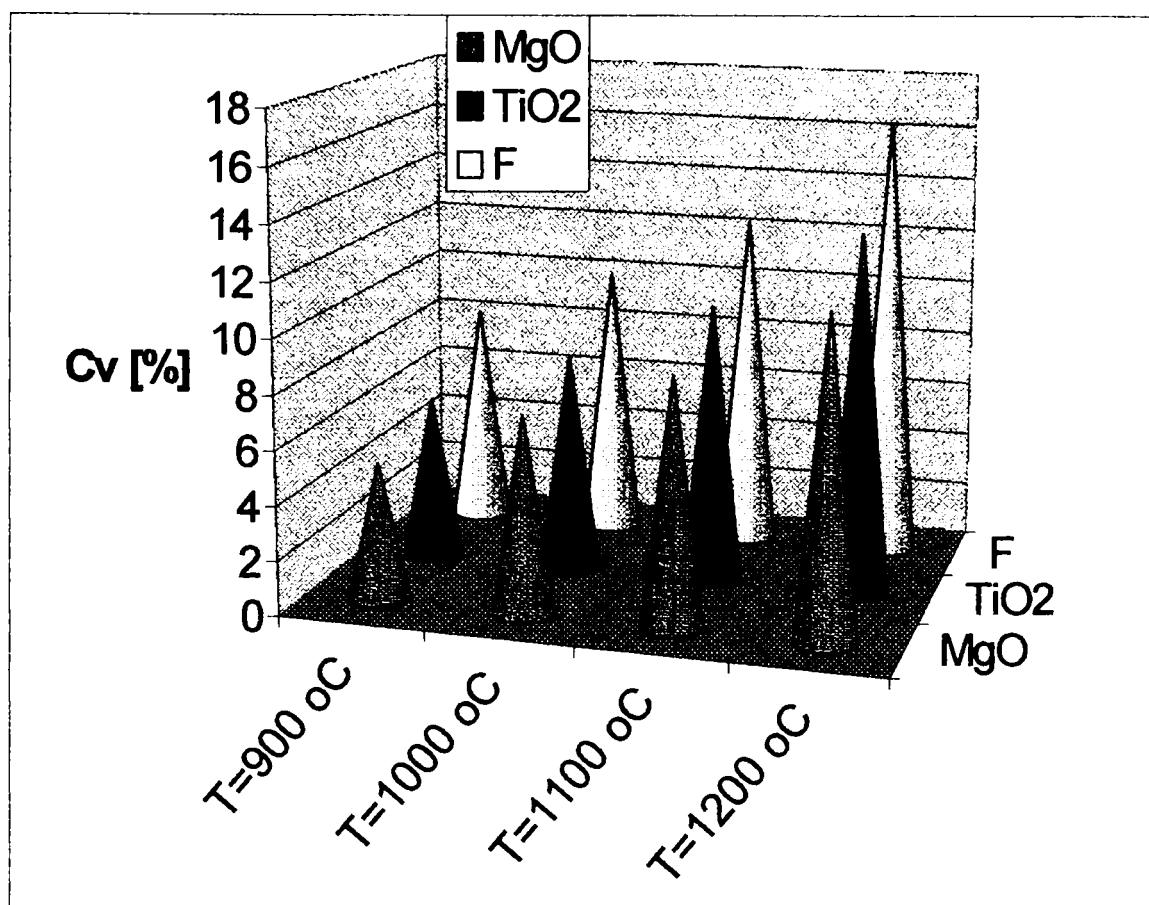


Figura 7.1

Din analiza datelor experimentale se constată o creștere a contractiei volumice, pentru fiecare probă în parte, odată cu creșterea temperaturii. Probele fără mineralizatori au valori superioare celor cu mineralizatori, fapt ce explică scăderea calității probelor prin micșorarea gradului de cristalinitate și creștere neuniformă a interfețelor cristaline a granulelor (specific sistemelor policristaline) datorate diferențelor energetice ale acestora. Acest lucru generează apariția unor granule distorsionate și deci dezvoltarea unor rețele cristaline tensionate cu repercusiuni asupra proprietăților fizico-mecanice ale pieselor realizate din bazalt .

Rezistențele mecanice la compresiune a probelor supuse analizei, sunt redată grafic în figura 7.2.

Analizând datele obținute se constată că probele din bazalt fără adaos prezintă o comportare mecanică la compresiune mult mai slabă comparativ cu cele realizate din bazalt cu adaos.

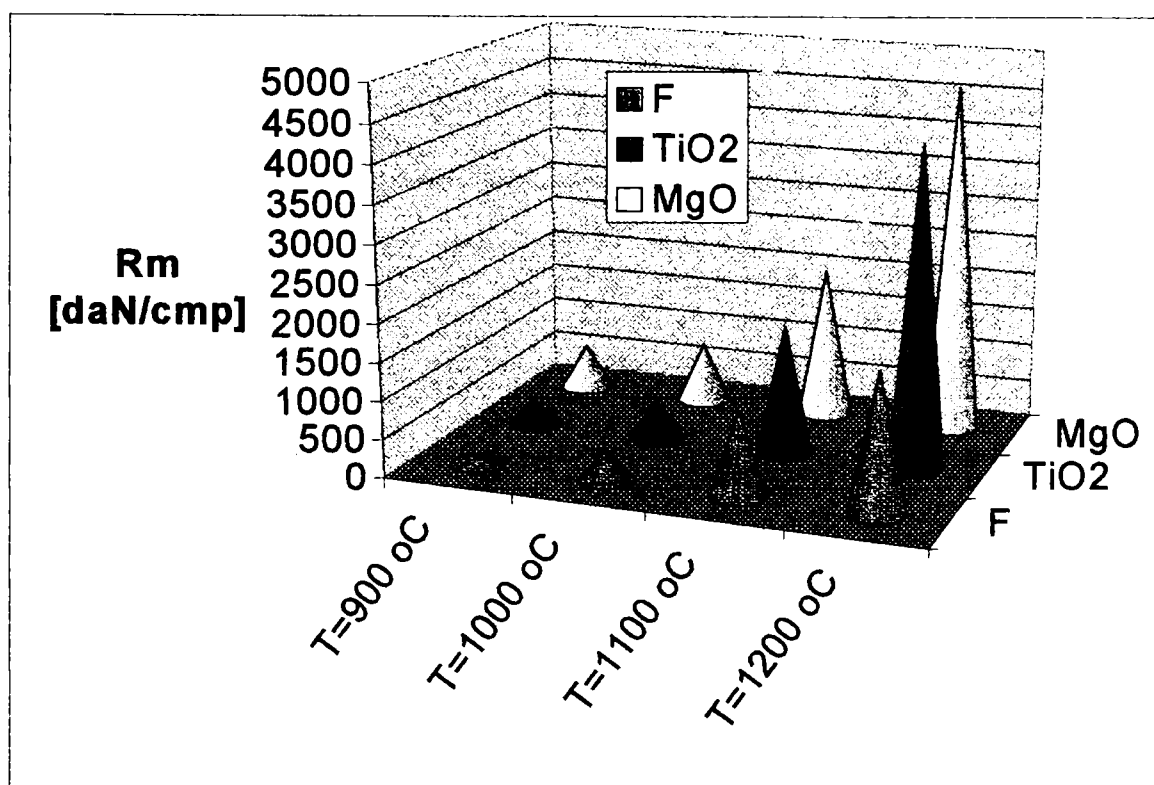


Figura 7.2.

La temperaturi inferioare, rezistențele mecanice au valori scăzute, creșteri semnificative constatându-se la temperaturi superioare 1.100-1.200°C, când are loc o intensificare a procesului de sinterizare.

Introducerea mineralizatoarelor în masa pulberilor bazaltice are ca efect modificarea structurii reale a rețelei și a conținutului în entalpie liberă a acesteia, ce favorizează crearea de lacune și implicit la intensificarea difuziei (transfer de materie). Difuzia este dependentă de temperatură, fiind cu atât mai accentuată cu cât temperatura este mai ridicată.

Utilizarea mineralizatoarelor pe bază de magneziu (MgO) conduc la formarea de lacune cationice, în timp ce mineralizatoarele pe bază de titan (TiO₂) provoacă apariția atât de lacune anionice cât și cationice [14].

Îmbunătățirea transferului de materie în masa bazaltică, se realizează cu preponderență pe seama migrării cationilor, fapt ce explică valorile superioare ale rezistenței la compresiune a probelor din bazalt cu adaos de MgO, la temperaturi superioare ale procesului de sinterizare, comparativ cu probele din bazalt cu adaos de TiO₂.

Desigur, creșterea rezistenței la compresiune prin utilizarea adaosurilor de TiO₂ și în special de MgO se datorează, în mare măsură, și particularităților acestor mineralizatoare de a împiedica propagarea fisurilor și deplasare a dislocațiilor apărute în timpul procesului de formare, dar și de blocare a creșterii granulelor ce generează apariția recristalizării secundare, în timpul procesului de sinterizare, cu efecte negative asupra acesteia.

Pe baza cercetărilor experimentale întreprinse asupra unor probe, putem evidenția următoarele :

- rezistențele mecanice la compresiune și contracțiile volumice cresc odată cu creșterea temperaturii de sinterizare ;

- utilizarea mineralizatoarelor pe bază de TiO₂ și în special cele de MgO, determină comportarea mecanică mai bună a pieselor din bazalt sinterizat prin creșterea procesului de difuzie, de blocare a defectelor de structură, de creștere a gradului de cristalinitate și de dezvoltare a unor granule mai puțin tensionate.

7.3. Utilizarea materialelor bazaltice sinterizate în construcția instalațiilor destinate tratamentelor fitosanitare

7.3.1. Considerații generale

Creșterea producțiilor agricole, prin realizarea unor culturi sănătoase, viguroase, presupune și aplicarea produselor fitofarmaceutice, sub formă de stropi, în vederea combaterii preventive și curative a bolilor.

Legat de acest fapt, calitatea unei lucrări de stropit, indiferent de faptul că este vorba de un tratament fitosanitar fie de îngrășare fazială, depinde de o serie de factori cum sunt : debitul, uniformitatea de distribuție și gradul de finețe a jetului de lichid pulverizat. In acest sens se poate justifica că pulverizatoarele din componența instalațiilor sau mașinilor de stropit constituie piesa principală.

Pulverizatoarele, denumite în mod curent **duze**, determină spectrul de mărime al picăturilor de lichid, prin dependența lor de presiunea de lucru, sistemul de pulverizare și de tipul de duze utilizate. Evoluția acestor duze, în timp, s-a axat în principal pe amănunte de ordin constructiv și a materialelor utilizate în confecționarea lor.

Constructiv, pentru lucrări de stropit funcție de tratamentul aplicat, oferta firmelor producătoare [153, 154, 155, 156, 157, 158] este extrem de diversificată :

- **duze cu jet evantai tip “flat fan”** cu unghi de pulverizare de 80°-130° (Teejet XR, Lurmark, Lechler LU, Desmarquest-Albuz APE și APS) ;
- **duze cu jet evantai tip “ low drift”**(Teejet DG, Lurmark SD, LechlerAD);
- **duze cu jet dublu evantai** (Lechler DF, Spraying Systems-Twin Jet);
- **duze de impact cu jet evantai** cu unghi de pulverizare între 80°-145° (Lechler FT, Spraying Systems –Turbo Flood Jet) ;
- **duze cu jet conic tangențial “hollow cone”** (Lechler TR și HC, Desmarquest-Albuz ATR, Spraying Systems- Cone Jet) ;
- **duze cu jet conic “full cone”** (Spraying Sys.-Full Jet).

Varietatea mare a codificărilor mărimii și a tipului de duză date de fiecare furnizor, având propriul său sistem național, a impus introducerea normei ISO 10265 ce reglementează pe plan internațional marcajul și codificarea duzelor în funcție de mărime.

In ceea ce privește materialele utilizate în construcția duzelor pot fi amintite în primul rând, materialele metalice oțelul inoxidabil (stainless steel), materialul clasic alama (utilizat în mai mică măsură în ultima vreme), masele plastice

(polimerii) de tipul : teflon, polyacetal, sytal, etc. și materialele ceramice .

Incercările de uzură efectuate în țările din Comunitatea Europeană [109] au evidențiat o uzură mai mică a duzelor confecționate din polyacetal (+ 8 %) față de cele confecționate din oțel inoxidabil (+ 15 %). Măsurătorile comparative efectuate de firma Desmarquest [153], conform normelor ISO 5682 / 2, au evidențiat modificarea debitului cu (+ 10 %) pentru duzele din material ceramic , față de cca.(+ 35 %) la cele din polyacetal, ceea ce confirmă utilizarea cu mult succes a materialelor ceramice în construcția duzelor de stropit .

Proprietățile de excepție ale bazaltului: rezistența la uzură, coroziune, stabilitate termică mare la baze tari și acizi și stabilitatea dimensională la temperaturi joase recomandă utilizarea materialelor bazaltice în construcția duzelor.

Tipul constructiv preconizat a fi utilizat în realizarea duzelor din bazalt sinterizat a fost stabilit în urma recomandărilor cercetărilor efectuate de către Oficiul de Protecția Plantelor din Karlsruhe, care a evidențiat că efectul maxim de combatere s-a obținut pe duze universale “flat fan” tip LU 110-03 .

7.3.2. Incercarea pulverizatoarelor din bazalt sinterizat

Încercările în condiții de exploatare s-au efectuat pe un lot de 240 duze din bazalt sinterizat de ϕ 1,2 mm; ϕ 1,6 mm și ϕ 2 mm și 100 duze din producția curentă cu respectarea parametrilor tehnologici de lucru, cum sunt : debitul, uniformitatea pulverizării și unghiul de pulverizare. Asigurarea acestor parametri s-a realizat prin executarea setizării duzelor.

Debitul, ca parametru tehnologic de bază, cu abateri maxime admisibile de 7,5 % , s-a determinat pe standuri special amenajate prin măsurare volumetrică. Pentru încadrarea unui număr cât mai mare de duze cu abaterea procentuală de 7,5 % a fost necesară determinarea debitelor minime și maxime admise, astfel :

debitul maxim admis :

$$Q_{Ma} = Q_{mo} + 7,5 * Q_{mo} / 100 \quad [\text{ml/min}] \quad (7.1)$$

debitul minim admis :

$$Q_{ma} = Q_{MO} - 7,5 * Q_{MO} / 100 \quad [\text{ml/min}] \quad (7.2)$$

în care :

Q_{mo} - debitul minim obținut prin măsurare volumetrică la presiune constantă.

Q_{MO} - debitul maxim obținut prin măsurare volumetrică la presiune constantă.

La încheierea experimentului au fost obținute informații referitoare la $N = 30$ duze din bazalt sinterizat, respectiv 14 duze din producția curentă atât pentru duzele $\phi 1,2$ mm; $\phi 1,6$ mm cât și pentru $\phi 2$ mm.

Pe baza volumului de date furnizate de eșantion, pentru simplificarea calculelor s-a construit șirul statistic al informațiilor cu respectarea unor reguli de calcul. [44, 131].

Mărimea intervalului șirului statistic A s-a determinat cu relația :

$$A = (t_{\max} - t_{\min}) / n \quad (7.3)$$

în care :

t_{\max} - valoarea maximă a datelor furnizate de eșantion;

t_{\min} - valoarea minimă a datelor furnizate de eșantion;

n - numărul intervalelor.

S-a calculat funcția de probabilitate experimentală (frecvențele relative) $P_{ei} = m_i / N$ și integrala probabilităților experimentale (frecvențele relative cumulate) $\sum P_{ei}$.

Datele obținute au fost înscrise în șirul statistic, prezentate sub forma tabelară sau reprezentare grafică - figura 7.3 [126].

Criteriile analitice de estimare a legii de repartiție teoretică căreia i se supun datele experimentale obținute, se bazează pe unele proprietăți caracteristice ale repartițiilor statistice. Aprecierea comodă a legii de repartiție se face prin calculul coeficientului de variație C_v .

Pentru determinarea valorii coeficientului de variație este necesar a se calcula valorile medii ale indicatorilor de fiabilitate, cât și a abaterii medii pătratice. În cazul existenței șirului statistic, pentru determinarea acestor valori, se recomandă **metoda sumelor**. [44].

Se calculează :

- **valoarea medie a indicatorului de fiabilitate :**

$$t_m = A_{ma} - A * M_1 / N \quad (7.4)$$

- **abaterea medie pătratică :**

$$\sigma = \sqrt{\frac{M_2 - \frac{M_1^2}{N}}{N}} \quad (7.5)$$

în care :

A_{ma} - valoarea medie a mărimii intervalului ;

$M_1; M_2$ - parametrii metodei sumelor ;

N - numărul total de informații.

Cunoscând valorile medii ale indicatorului de fiabilitate și ale abaterii tip, se poate calcula **coeficientul de variație** C_v :

$$C_v = \frac{\sigma}{t_m - t_0} \quad (7.6)$$

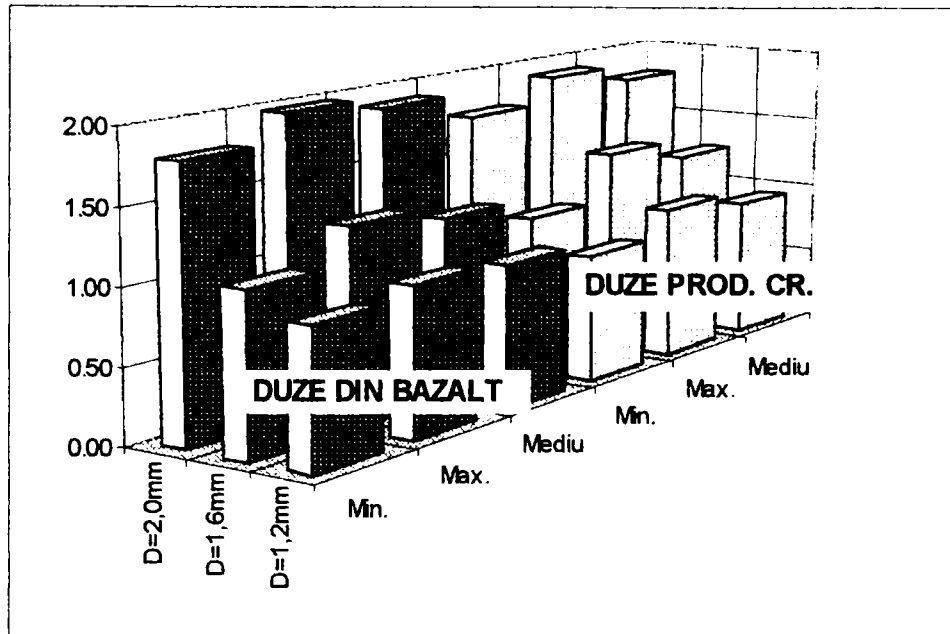


Figura 7.3.

în care:

t_0 - valoarea primei informații din șirul statistic.

În cazul în care datele statistice se supun legii de repartiție Weibull ($C_v > 0,330$), se determină **limitele de încredere inferioară și superioară** a indicatorului mediu de fiabilitate cu relațiile :

$$t_m^{inf} = (t_m - t_0) * r_3^{1/b} + t_0$$

și

(7.7)

$$t_m^{sup} = (t_m - t_0) * r_1^{1/b} + t_0$$

în care :

r_1 ; r_3 ; b - sunt parametrii legii Weibull.

Prin aplicarea acestei metode analitice de estimare a principalilor indicatori a duzelor de bazalt, se obțin o serie de date, care s-au supus legii de repartiție Weibull [126], și care au fost centralizate în tabelul 7.2.

Tabelul 7.2.

Dimen- -siunile duzelor	Parametru tehnologic	Volum de lucru (ore)	Duze din bazalt			Duze din producția curentă		
			min	max	mediu	min	max	mediu
φ 1,2 mm	Debitul (l/min)	0	0,905	0,975	0,943	0,765	0,945	0,854
		280	0,905	0,985	0,952	0,855	1,035	0,944
	Uniformitatea pulveriz(ml/min)	0			10			15
		280			10			40
	Unghiul de pulveriz.(°)	0	87	93	90	63	85	74
		280	88	93	90,5	63	88	75,5
φ 1,6 mm	Debitul(l/min)	0	0,995	1,075	1,041	1,005	1,085	1,041
		230	1,060	1,300	1,197	1,060	1,380	1,250
	Uniformitatea pulveriz(ml/min)	0			15			40
		230			15			40
	Unghiul de pulveriz.(°)	0	84	95	89,5	74	94	84
		230	86	96	91	76	96	86
φ 2,0 mm	Debitul (l/min)	0	1,790	1,970	1,878	1,670	1,850	1,755
		195	1,790	1,975	1,894	1,730	1,910	1,798
	Uniformitatea pulveriz(ml/min)	0			20			50
		195			20			50
	Unghiul de pulveriz.(°)	0	85	94	89,5	76	90	83
		195	86	95	90,5	76	91	83,5

În urma încercărilor duzelor din bazalt sinterizat în paralel cu duzele din producția curentă, se poate concluziona că duzele realizate din bazalt sinterizat sunt superioare celor din producția curentă, afirmație argumentată prin faptul că :

- în timpul exploatării, duzele din bazalt sinterizat, asigură parametrii tehnologici de lucru ca : debit, unghi și uniformitate de pulverizare mai stabile ;
- au o rezistență mai mare la uzură și coroziune ;
- prezintă o rezistență mare la agenții chimici.

7.3.3. Încercarea garniturilor de etanșare din bazalt sinterizat

Garniturile de etanșare, supuse cercetării, intră în componența pompelor hidraulice ce echipează mașinile de stropit de tip MST - 900 și MVL - 300.

Încercarea garniturilor de etanșare din bazalt sinterizat comparativ cu garniturile din grafit din producția curentă s-a efectuat în condiții de exploatare cu respectarea parametrilor tehnologici de lucru.

Înainte de a fi montate pe mașinile de stropit, pompele prevăzute cu garnituri din bazalt, au fost verificate pe standuri de probe în vederea determinării parametrilor funcționali (debit, presiune), cât și în ceea ce privește etanșarea lor.

Pe durata încercării garniturilor de etanșare, s-a verificat periodic funcționarea normală a pompelor precum și eventualele scurgeri a soluțiilor de stropit.

În cadrul expertizei tehnice finale s-a verificat starea tehnică a garniturilor de etanșare, constatându-se că garniturile din bazalt nu prezentau fisuri sau alte defecțiuni. De asemenea, s-au efectuat măsurători pentru stabilirea mărimii uzurilor și calculul vitezei de uzure.

La încheierea experimentului au fost reținute informațiile referitoare la $N = 20$ garnituri de etanșare din bazalt sinterizat și grafit, care au funcționat între 94 și 220 ore fiecare.

Pe baza volumului de date furnizate de eșantion, s-au determinat pe cale analitică principalii indicatori tehnici : timpul mediu de bună funcționare, uzura și viteza de uzure a garniturilor de etanșare.

Pentru simplificarea calculelor s-a construit șirul statistic al informațiilor [129] și s-a adoptat **metoda sumelor** [44].

În figura 7.4 sunt prezentați timpii de funcționare a garniturilor de etanșare din bazalt sinterizat și frecvența apariției evenimentelor.

Datele obținute, în urma metodelor de estimare, s-au supus legii de repartiție Weibull [129] și sunt centralizate în tabelul 7.3.

Tabelul 7.3

Indicatorii tehnici	Garnituri din bazalt			Garnituri din grafit		
	min	max	med	min	max	med
Timpul mediu de bună funcționare (ore)	105	210	155,75	102	157	131,00
Uzura (mm)	0,35	0,90	0,62	0,45	1,05	0,75
Viteza medie de uzare (μ m/ h)	3,94	4,12	4,02	4,19	4,55	4,36

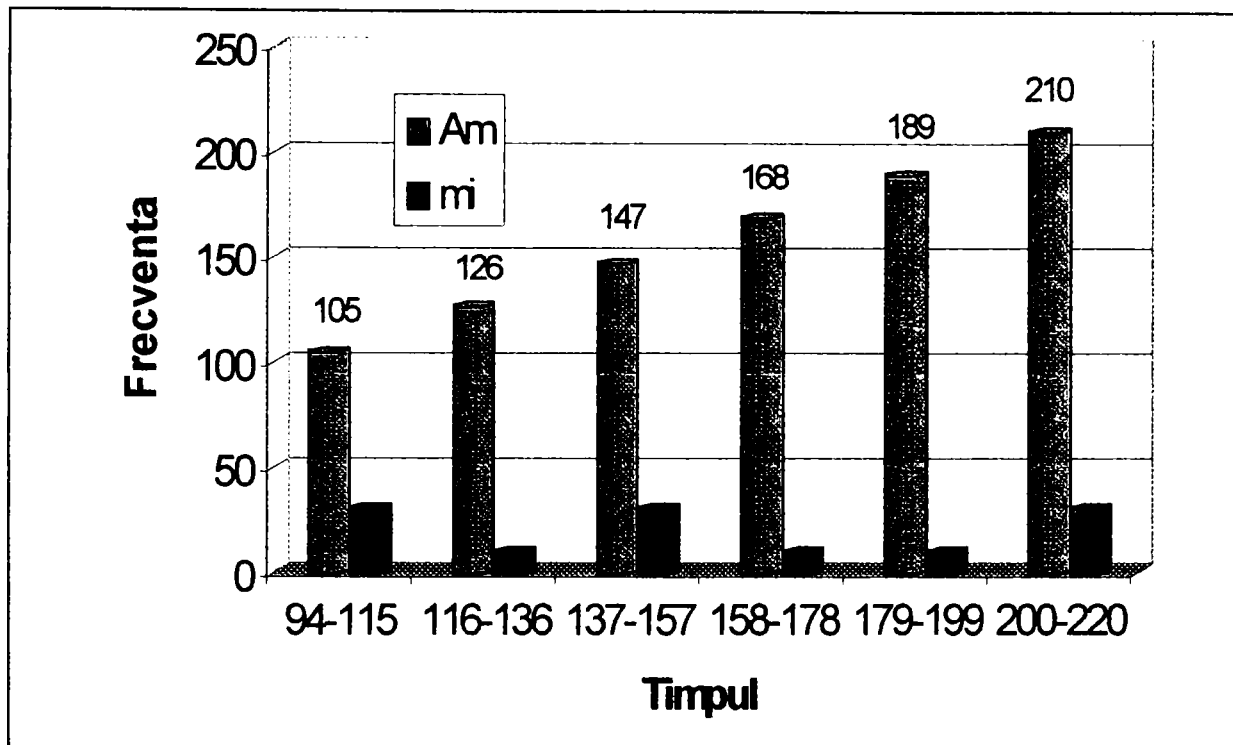


Figura 7.4

Se poate concluziona că garniturile de etanșare din bazalt sinterizat prezintă o rezistență la uzură mai bună, un timp mediu de bună funcționare superior și o viteză de uzare net inferioară garniturilor de etanșare din grafit, lucru perfect justificat dacă se are în vedere faptul că bazaltul sinterizat este foarte dur (duritatea pe scara Mohs fiind de 7,5 – 8).

Concluzii

În urma studiilor asupra comportării pieselor din bazalt sinterizat, în condiții de exploatare, se poate concluziona :

- piesele din bazalt sinterizat se încadrează în dimensiunile prescrise în documentația de execuție;
- piesele din bazalt prezintă o rezistență deosebită la uzură, coroziune și stabilitate chimică;
- piesele din bazalt sinterizat au un timp mediu de bună funcționare net superior ceea ce le conferă o fiabilitate ridicată.

Capitolul 8

CONCLUZII FINALE

Folosirea materialelor bazaltice în procesul de producție, în vederea elaborării unor produse finite, a generat o serie de neajunsuri în cazul reperelor supuse solicitărilor dinamice la șocuri. Acest lucru s-a datorat prezenței în masa pieselor a unor structuri formate din faze cristaline și amorfe, proporționale cu cantitatea de feldspat existentă, ce conferă produselor sinterizate o stare de subrăcire.

Proprietățile produselor bazaltice sinterizate sunt rezultatul naturii legăturilor chimice, stării structurale și a componenței structurale a acestora.

Desigur, pentru creșterea calității pieselor și în final, asigurarea unei fiabilități ridicate în exploatare, s-au întreprins o serie de cercetări fundamentale în vederea eliminării oricărei forme de tatonare empirică, care să permită găsirea unor soluții optime pentru îmbunătățirea structurii și a regimurilor de elaborare și tratare termică.

Tinând seama că în procesele tehnologice de elaborare, intervenția interfazică este posibilă printr-un studiu în “profundime” sau în straturile superficiale, s-au efectuat investigații prin metode de înaltă rezoluție, prin care s-au putut stabili pe cale analitică compoziția structurală, parametrii reticulari și unghiulari a celulelor rețelelor precum și indicii Miller.

Dezvoltări importante sunt legate și de elaborarea, pe cale experimentală, a tehnologiei de obținere a produselor finite din bazalt sinterizat. Accentul fiind pus pe seama procesului de formare și de sinterizare propriu-zisă, atât de important în tehnologia de elaborare prin sinterizare a produselor bazaltice.

S-au prezentat rețete de elaborare precum și parametrii caracteristici regimurilor de formare și sinterizare corespunzătoare compoziției structurale a bazaltului utilizat.

Deoarece, s-a constatat că produsele finite obținute în urma procesului de sinterizare nu și-au îmbunătățit proprietățile în cazul solicitărilor dinamice, s-a considerat necesară efectuarea unor cercetări experimentale la nivel de laborator. Pentru realizarea scopului propus s-a avut în vedere utilizarea unor mici adausuri sau impurități numite mineralizatoare, pe bază de magneziu și titan, ce au contribuit în mod substanțial la îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice deficitare ale pieselor din bazalt sinterizat.

Dintre rezultatele prezentate în teză, principalele concluzii și contribuții originale ale autorului legate de cercetările teoretice și experimentale având ca scop studiul influenței structurii și proprietăților fizico-mecanice ale unor piese realizate din bazalt sinterizat asupra fiabilității utilajelor agricole sunt:

- * sistematizarea și fundamentarea principalelor aspecte legate de procesul de identificare a compoziției structurale și de determinare a parametrilor de structură a rocilor de bazalt;

- * exemplificarea posibilităților de formare în urma unor reacții chimice complete, între suprafețele de contact ale granulelor substanțelor componente, a unor compuși având compoziția chimică stoichiometrică sau nestoichiometrică;

- * identificarea, prin difractometrie, în rocile bazaltice a unor combinații de oxizi ternari: ortosilicați din grupele olivinei și feldspați plagioclazici, precum și a unor oxizi micști din grupele metatitanaților și spinelului;

- *evidențierea asemănării între compozițiile structurale ale rocilor bazaltice, ce conferă omogenitate structurală și proprietăți fizico-mecanice nediferențiate, și

rolul hotărâtor în obținerea unor produse finite, cu caracteristici superioare, tehnologiei de elaborare și a tratamentelor termice aplicate;

- * fundamentarea și determinarea parametrilor de regim a procesului de sinterizare a pieselor elaborate din materiale bazaltice;

- * dependența strictă a procesului de sinterizare de regimul de formare, calcinare și sinterizare propriu-zisă a pieselor;

- * evidențierea dispersiilor și diferențelor dimensionale între epruvetele formate la presiuni mici față de epruvetele formate la presiuni mari;

- * stabilirea dependenței calității epruvetelor realizate din bazalt sinterizat, funcție de presiunea de formare și viteza de sinterizare;

- * evidențierea unor similitudini structurale între substanțele din componența rocilor de bazalt și a pieselor din bazalt sinterizat, ceea ce denotă că în procesul de sinterizare nu s-au produs transformări structurale semnificative la nivel de celule elementare care să conducă la modificarea proprietăților fizico-mecanice;

- * frecvența mare de distribuție a anortitului – feldspat plagioclazic calcic – în masa rocilor bazaltice, ce conferă pieselor din bazalt sinterizat o stare vitroasă;

- * examinarea morfologică a texturilor, conturilor și formelor geometrice ale microparticulelor bazaltice cu evidențierea imperfecțiunilor (dislocații, microfisuri, clivaje) în masa pieselor bazaltice sinterizate, favorizate de condițiile de formare sau solicitare la care sunt supuse în timpul procesului de sinterizare;

- * stabilirea solicitărilor mecanice specifice materialelor bazaltice, a formelor și dimensiunilor epruvetelor determinate de specificul și natura încercărilor;

- * analiza comparativă a principalelor caracteristici fizico-mecanice ale epruvetelor din bazalt sinterizat cu evidențierea aspectelor pozitive și negative;

- * fundamentarea modalităților de îmbunătățire a proprietăților fizico-mecanice a pieselor elaborate prin sinterizarea bazaltului;

- * stabilirea mineralizatoarelor și verificarea experimentală a influenței acestora asupra caracteristicilor mecanice;

* analiza termică comparativă a principalelor sortimente de bazalt în vederea stabilirii parametrilor termici de fuziune și de sinterizare;

* analiza și interpretarea efectelor mineralizatoarelor pe bază de titan și magneziu asupra proceselor specifice sinterizării (difuzia și recristalizarea) cu implicații asupra comportării mecanice a pieselor din bazalt sinterizat;

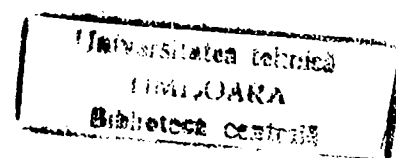
* precizarea principalelor caracteristici fizico-mecanice a unor piese din bazalt sinterizat utilizate în exploatare.

Studiul teoretic și experimental dezvoltat în teza de doctorat se înscrie pe linia realizării unei cercetări fundamentale privind utilizarea materialelor bazaltice în construcția de mașini agricole, a îmbunătățirii proprietăților fizico-mecanice a acestora, precum și a factorilor ce contribuie la optimizarea tehnologiilor de elaborare a produselor din bazalt.

Prin conținutul său, prin prezentarea rezultatelor și analizele efectuate, teza de doctorat oferă inginerilor și tehnicienilor din domeniu, informații necesare privind modalitățile de îmbunătățire a structurii și proprietăților fizico-mecanice a pieselor elaborate din bazalt sinterizat.

BIBLIOGRAFIE

- 1 Abramovici R. Materii prime ceramice, Lito IPTV Timișoara, vol I și vol II, 1974
- 2 Aczel O. Dislocațiile și frecarea internă la metale, Ed. "Facla" Timișoara, 1974
- 3 Bozan C. Adda Y ș.a. Eléments de métallurgie physique, Masson, Paris 1976
- 4 Apostolescu R. Cristalografie. Mineralogie E.D.P., București, 1982
- 5 Ascheland D.R. The science and engineering of materials, PSW-KENT, Publishing Company, Boston, 1984
- 6 Babota G. Chimie și materiale de construcții, At. multip. Netea Gh. "Universitatea" Cluj-Napoca, vol I 1990, vol II 1991
- 7 Bayer M. Expertizarea în laborator a articulațiilor sferice fabricate din bazalt și utilizate la melcul de alimentare al combinei de cereale păioase, Tribotehnica 90, vol.III, Cluj-Napoca, 1990
- 8 Bayer M. Expertizarea în condiții de producție a pieselor fabricate din bazalt sau compozite și utilizate la combinele de cereale. Simpoz."Probleme actuale de mec.agr." vol.II, Timișoara, 1991
- 9 Chiriac Gh. Ruse A. Bayer M. Incercarea în condiții de laborator a pieselor fabricate din bazalt sau compozite și utilizate la echipamentul de administrat insecticide. Simpoz."Probleme actuale de mec.agr." vol.II, Timișoara, 1991
- 10 David L. Chiriac Gh. Tehnologia sticlei, E.D.P. București, 1984
- 11 Baltă P. Introducere în chimia fizică a stării vitroase. Ed.Academiei RSR, București, 1971
- 12 Baltă E. Baron T. Calitate și fiabilitate. Vol. I. Ed. Tehnică, București, 1988
- 13 Becherescu D. Metode fizice în chimia silicaților. Ed. Șt. și Enciclopedică, București, 1982



- 14 Becherescu D. Chimia stării solide. Ed. Șt. și Enciclopedică, București, vol. I. 1983 și vol.II, 1987
- 15 Beilich E. Cuptoare și utilaje în industria silicaților. vol I, ș.a. E.D.P. București, 1973
- 16 Becker H. Organicum. Ed. Șt. și Enciclopedică, București, 1982
- 17 Birău O. Topografia în raze X . Sesiunea anuală a Institut. Central de Fizică, 1983
- 18 Boldyrev V. Festkörperchemie. VEB Deutscher, Verlag für Meyer K. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973
- 19 Bolgiu O. Cristalografie. Ed.Tehnică, București, 1975
- 20 Budău V. Studiul materialelor. Ed."Mirton" Timișoara, 1998
- Crăciunescu C.M.
- 21 Buerger M. J. X –Ray Crystallography. John Willey and Sons, New York, London, Sydney ,1966
- 22 Buzdugan Gh. Rezistența materialelor. Ed. Academiei RSR, București, 1986
- 23 Ceașescu D. Chimia modernă accesibilă tuturor. Ed.Tehnică, București, vol I și vol II, 1981
- 24 Ciocârdia C. Aliaje dure sinterizate din carburi metalice. Ed. ș.a. Tehnică, București, 1985
- 25 Ciorau P. Încercarea materialelor.Ed.Tehnică București1986
- 26 Chiriac Gh. Studii și cercetări privind realizarea și expertizarea Marin N. de piese din bazalt pentru utilizarea la combine de cereale . ICSITMUA București, 1989
- 27 Chiriac Gh. Realizarea și expertizarea de piese din bazalt Marin N. pentru utilizarea la prese de adunat și balotat paie și fân . ICSITMUA București, 1989
- 28 Colan H. ș.a. Studiul materialelor . E.D.P. București, 1983
- 29 Colan H. ș.a. Studiul metalelor. E.D.P. București, 1987
- 30 Constantinescu I.N. Mecanica mașinilor și a instalațiilor miniere și de ș.a. de preparare. Ed.Tehnică, București, 1978
- 31 Crăciunescu C.M. Materiale compozite. Ed."Sedona" Timișoara, 1998
- 32 Crudu I. Influența fazelor constituate ale bazaltului Gheorghieș C. sinterizat asupra unor parametri tribologici. Tribotehnica 90, vol.II , Cluj-Napoca, 1990
- 33 Crudu T. Unele rezultate privind proprietățile tribologice ale Bratcu O. bazaltului sinterizat. Tribotehnica 90, vol.II, Cluj-Napoca, 1990
- 34 Crudu I. Material compozit pe bază de bazalt cu proprietăți Știrbei I. de fricțiune . Tribotehnica 90, vol.II, Cluj-Napoca 1990

- 35 Cullity F.I. Elements of X Ray Diffraction. Addison - Wesley Publising Company, 1967.
- 36 Demazean G. Materials Research Buletin. vol. 16, Number 11, 1981.
- 37 Dorlot J.M.
Bailon J.P. Des matériaux . Ed. l'école Polytechnique de Montereal, 1986
- 38 Drăgulescu C. Chimie structurală modernă. Ed. Academiei R.S.R., București, 1977.
- 39 Dunken H.H.
ș.a. Chemie der Glasoberfläche. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981
- 40 Enache M. Curs de reacții în stare solidă. Lito IPTV Timișoara, 1975.
- 41 Enache M. Tehnologia ceramicii și refractarelor. Lito IPTV Timișoara, vol. II, 1984
- 42 Florea R.G.
Balteș L. Cristalografie și mineralogie. Lito "Universitatea" Brașov, 1988
- 43 Ekstrom Th. X ray powder diffraction tehniques in the studies of highs performance ceramics; Chem.Scr.26 A, 1986.
- 44 Gagiu C. Fiabilitatea în exploatare a tractoarelor și mașinilor agricole. Ed. Agris, București, 1995.
- 45 Gâdea S.
Petrescu M. Metalurgie fizică și studiul metalelor.E.D.P. București, 1979
- 46 Geguzin J.E. Physik des Sinterns. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973
- 47 Geguzin J.E. Grundzüge der Diffusion in Kristallen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1977
- 48 Geru N. Teoria structurală a proprietăților metalelor. E.D.P. , București, 1980.
- 49 Geru N. ș.a. Materiale metalice. Ed.Tehnică București , 1985
- 50 Geru N. ș.a. Analiza structurii materialelor metalice Ed. Tehnică București, 1991
- 51 Gheorghieș C. Metodă numerică pentru studiul lățimii liniei de difracție pe starea solidă cristalină . Fizică aplicată Galați, 1983
- 52 Gheorghieș C. Controlul structurii fine a metalelor cu radiații X. Ed. Tehnică, București, 1990.
- 53 Gheorghieș C. Spectrul de difracție și tehnici de investigație. Ed. Tehnică, București, 1990.

- 54 Ghirvu C. Chimie fizică. Elemente de structură și reactivitate moleculară. Lito I. Politehnic Iași, 1979
- 55 Goraș G. Metalurgie fizică elementară. Ed. Tehnică București, 1976
- 56 Hendrickson J.B. și colab. Chimie organică. Ed. Șt. și Enciclopedică, București, 1976.
- 57 Hensel A. Technologie der Metallformung Eisen und Nichteisenwerkstoff. DVG, Leipzig, 1990
- 58 Hinz W. Silikate. VEB –Verlag für Bauwesen, Berlin, 1971
- 59 Ianovici V. ș.a. Mineralogie. E.D.P. București, 1979
- 60 Ifrim S. Chimie generală. Ed. Tehnică, București, 1989
- Roșca I.
- 61 Ionescu S. Neomateriale ingineresti. I.P.București, 1990
- 62 Ispas Șt. Materiale compozite. Ed. Tehnică, București, 1987.
- 63 Kissling Al. Mineralogie. Centr. multiplicare “Inst. de Petrol și Gaze” Ploiești, 1979
- 64 Kittel G. Introducere în fizica corpului solid. Ed. Tehnică, București, 1972
- 65 Knapp O. Glaskeramiken und Schmelzstein. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, 1972
- 66 Lazău I. Chimie fizică a stării solide. Ed. U.T. Timișoara, ș.a. 1992
- 67 Lazău I. Probleme de chimie fizică a silicaților. Ed. U.T. Timișoara, 1993
- 68 Lemaitre J. Mécanique des matériaux solides. Bondras, Paris 1985
- Chaboche J.L.
- 69 Lindner E. Chemie für Ingenieure. Verlag M. Lindner, Karlsruhe, 1980
- 70 Luca F. Analiza structurală prin metode fizice. vol.II. Ed. Academiei R.S.R., București, 1985.
- Chiriac M.
- 71 Massin M. Métallurgie pratique pour mécaniciens. PYC Edition, Paris, 1988
- 72 Matusевичi L.N. Cristalizarea în industria chimică. Ed. Tehnică, București, 1971
- 73 Măstăcan G. ș.a. Mineralogie I și II. Ed. Tehnică, București, 1976
- 74 Meyer K. Physikalisch-chemische Kristallographie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1968
- 75 Menessy I. Lucrări practice de cristalografie. Lito IPTV, Timișoara, 1971
- 76 Menessy I. Curs de cristalografie. Lito IPTV, Timișoara, 1975

- 77 Mitelea T. Budău V. Studiu metalelor – Indrumător tehnic. Ed. “Facla”, Timișoara, 1987
- 78 Mitoserici O. Cristalografie. Lito “Universitatea” Galați, 1988
- 79 Mocanu D.R. ș.a. Incercarea materialelor. Ed.Tehnică, București, vol.I, II, 1982 și vol.III , 1986
- 80 Murgulescu I.G. Introducere în chimia fizică. Ed. Acad. RSR, București, vol I.1, 1976, vol I.2,1978, vol I.3,1982
- 81 Nanu A. Tehnologia materialelor. E.D.P., București, 1983.
- 82 Neculăiasa V. Cosma D. Comportarea la uzură în condiții de ungere a bazaltului aditivat cu MoS₂ în contact cu oțelul 38MoCrAl09 tratat termic. Tribotehnica 90, vol.II, Cluj-Napoca , 1990
- 83 Nenițescu C.D. Chimie generală. E.D.P., București, 1979.
- 84 Nica Al. Ceramică tehnică. Ed.Tehnică București , 1988
- 85 Nichici A. Tehnologia materialelor. Lito IPTV Timișoara , 1980
- 86 Nicoară I. Formarea defectelor de structură în cristaline în procesul de creștere. Lito “Universitatea” Timișoara, 1989
- 87 Păun C. Helerea E. Cercetări privind proprietățile elastice ale bazaltului. Materiale de construcții vol.XXIII, Nr.4 , București , 1993
- 89 Pârlea G. Chimie fizică. Lito IPTV, Timișoara, 1980
- 90 Pârlea G. ș.a. Chimie fizică. Ed. U.T. Timișoara, 1992
- 91 Pârveu G. Minerale și roci. Ed. Știin. și Enciclopedică, București , 1983
- 92 Poraicu M. ș.a. Chimie fizică. Ed. U.T. Timișoara, 1992
- 93 Protopopescu H. Metalografie și tratamente termice. E.D.P. București, 1983
- 94 Pumnea C. ș.a. Tehnici speciale de analiză fizico-chimică a materialelor metalice.Ed. Tehnică, București,1988
- 95 Pumnea C. ș.a. Tehnologie industrială. E.D.P. București, vol I și vol II, 1992
- 96 Ralls R.M. Cartney T.M. Introduction to materials science and engineering . John Wiley and son , New York , 1976
- 97 Rașeev M. ș.a. Aspecte privind comportarea tribologică a reperelor din bazalt sinterizat . Tribotehnica 90 , vol.II , Cluj-Napoca , 1990
- 98 Răduță A. Elemente de știința și ingineria materialelor vol.I. Ed.”Politehnica” Timișoara , 1998
- 99 Ricken D.E. Geometrische und elektronische struktur von Molekülen, 1991

- 100 Roman L. Teste analitice rapide. Ed. Tehnică, București, 1994
- 101 Sămărescu D.F. Defectoscopie electromagnetă. Ed. Tehnică, București, 1986
- 102 Săndulescu D. Chimie fizică. vol. I. Ed. Șt. și Enciclopedică, București, 1979
- 103 Solacolu S. Chimia fizică a solidelor silicatică și oxidice. Ed. Paul F. "Dacia" Cluj-Napoca, 1984
- 104 Solacolu S. Chimia fizică a silicaților tehnici. Ed. Tehnică, București, 1968
- 105 Schatt W. Einführung in die Werkstoffwissenschaft. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1972
- 106 Scholze H. Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften. Auflage Berlin – Heidelberg – New York, Springer Verlag, 1977
- 107 Schmalzried H. Festkörperreaktionen – Chemie des festen Zustandes. Akad. Verlag, Berlin, 1976
- 108 Schumann H. Metallographie. DVG, Leipzig, 1990
- 109 Stahli W. Studii de integrare în tehnologia culturilor legumicole de câmp și seră a unor mijloace și procedee noi de protecție fitosanitară și de fertilizare extraradicală a plantelor. Teză doc. Timișoara, 1998
- 110 Stanciu Șt. Determinări experimentale privind comportarea ș.a. tribologică a acoperirilor din bazalt. Tribotehnica 90, vol. II, Cluj-Napoca, 1990
- 111 Stoica L. Chimie pentru metalurgie. Ed. Tehnică, București 1987 ș.a.
- 112 Stoica L. Chimie generală și analize tehnice. E.D.P., ș.a. București, 1991
- 113 Șandru Af., Ștefănescu W. Analize de laborator prin difractometrie. Contr. Cercet. Nr. 44-45, ROMATEST, București, 1992.
- 114 Șandru Af., Ștefănescu W. Cercetări experimentale privind comportarea în condiții de exploatare a produselor efectuate din bazalt și recomandări pentru producție. Contr. Cercet. Nr. 5004, M.I. Buc. 1993
- 115 Șandru Af., Ștefănescu W. Utilizarea unor piese din bazalt pentru mașinile de stropit. Bul. științific, U.T. Timișoara, Tom. 40 (54), 1995.
- 116 Șandru L., Ștefănescu W. Difractometria de radiații X privind identificarea substanțelor componente ale materialelor realizate din bazalt. Simp. "Probleme actuale de mec. agr.", vol. I, Timișoara, 1991

- 117 Șandru L.
Ștefănescu W. Contribuții la studiul structurii fine a pieselor realizate din bazalt prin difractometrie de radiații X. Simp. "Probleme actuale de mec. agr.", vol.I, Timișoara, 1991
- 118 Șandru L.
Știrbei I.F. Spectre de difracție și tehnici de investigație a materialelor ceramice și bazaltice folosite în construcția de mașini. E.D.P. București, 1994
- 119 Șerban V.A. Elemente de știința și ingineria materialelor vol.II, Ed."Politehnica" Timișoara, 1998
- 120 Șerban V.A. Materiale și tehnologii primare. Lito UPT Timișoara, 1996
- 121 Șolea D.
Marton L. Incercări privind utilizarea bazaltului topit și recristalizat la fabricarea unor piese de mașini agricole. Tribotehnica 90, vol.I, Cluj-Napoca, 1990
- 122 Ștefănescu W.
Șandru Af. Cercetări fundamentale privind calculul parametrilor de structură și a indicilor Miller, la nivel de celulă elementară, privind îmbunătățirea calității pieselor realizate din bazalt. Contr. Cercet. Nr.81, MIS, București, 1991.
- 123 Ștefănescu W. Considerații privind încercarea materialelor neconvenționale. Simp. Naț. "Probleme actuale de mec. agr.", Timișoara, 1992.
- 124 Ștefănescu W. Realizări actuale, privind elaborarea pieselor din materiale bazaltice. Bul. Științ. U.T. Timișoara, Tom.38(52), 1993.
- 125 Ștefănescu W.
Șandru Af. Cercetări pentru determinarea legii de repartiție a uniformității de distribuție a duzelor realizate din bazalt sinterizat. Ses. Intern. Com. Șt., Timișoara, 1995.
- 126 Ștefănescu W.
Șandru Af. Stabilirea parametrilor legii de repartiție Weibull a uniformității de distribuție a duzelor realizate din bazalt sinterizat. Ses. Internațională de Comunic. Științifice, Timișoara, 1995
- 127 Ștefănescu W.
ș.a. Cercetări privind determinarea indicatorilor de fiabilitate a rotoarelor din bazalt ce echipează mașinile de stropit. Ses. Internațională de Com. Științifice, Timișoara, 1995
- 128 Ștefănescu W. Estimarea indicatorilor de fiabilitate a rotoarelor întinzător din bazalt ce echipează mașinile de semănat prășitoare. Conf. Intern. "CONAT 96", Brașov, 1996.

- 129 Ștefănescu W. Cercetări privind determinarea indicatorilor de fiabilitate a garniturilor de etanșare din bazalt, ce echipează mașinile de stropit. Conf. Internațion. " CONAT 96", Brașov, 1996.
- 130 Ștefănescu W. Șandru Af. The utility of basaltic materials usage with mineralizers input in machine building. Bul Șt. UP Timișoara, Tom. 44 (58) , 1999
- 131 Târcolea C. Tehnici actuale în teoria fiabilității. Ed. Șt. și Enciclopedică, București, 1989.
- 132 Teknea I. Matériaux composites – Toulouse, 1989
- 133 Teodoreanu I. ș.a. Tehnologia produselor ceramice. Ed. Tehnică, București, vol. I, 1985
- 134 Teodoreanu I. ș.a. Tehnologia produselor refractare și abrazive. Ed. Tehnică, București, 1985
- 135 Tiller R. Panou G. Méthodes de détermination des minéraux. Bruxelles, 1972
- 136 Todor N.D. Analiza termică a mineralelor. Ed. Tehnică, București, 1972
- 137 Tomescu D. ș.a. Studii și cercetări privind comportarea la uzură a pieselor din materiale ceramice preconizate a se folosi ca piese de schimb pentru tractoare și mașini agricole . ICSITMUA București, 1989
- 138 Tomescu D. ș.a. Realizarea lotului experimental din bazalt și experimentarea lor în condiții de laborator. ICSITMUA București, 1989
- 139 Tribunescu P. Chimie fizică .vol. I, Lito IPTV Timișoara,1980
- 140 Tribunescu P. Chimie fizică .vol.II, Lito IPTV Timișoara,1980
- 141 Trușculescu M. Studiul metalelor. E.D.P. București, 1977.
- 142 Trușculescu M. ș.a. Metale amorfe. Ed. Tehnică București, 1988
- 143 Trușculescu M. Cucuruz R.L. Studiul materialelor. Analize și încercări. Lito U "Politehnica" Timișoara, 1992
- 144 Trușculescu M. ș.a. Studiul materialelor, întrebări și răspunsuri. Ed. EUROBIT, Timișoara, 1995
- 145 Ursu D. Defectosopia prin curenți turbionari.Ed.Tehnică București, 1990
- 146 Van Vlack L.H. Elements of materials science and engineering. Adisson - Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1980
- 147 Velea V. Sticla plană. Ed. Tehnică, București, 1985
- 148 Wiedmann G. Structural materials. Butter-Worths, London, 1990
- ș.a.
- 149 Winter Fr. Chimia fizică a silicaților tehnici. Lito IPTV Timișoara, vol I, 1971

- 150 Winter Fr. Chimia fizică a silicaților tehnici. Lito IPTV Timișoara, vol III, 1972
- 151 * * * Buletin informativ. Într. Pt. Lianți, Brașov, 1984.
- 152 * * * Instrucțiuni tehnice pentru folosirea în construcții a produselor din bazalt topit și recristalizat. INCERC, București, 1978.
- 153 * * * Céramiques. Duses pour cultures basses. Saint-Gabain. Céramiques Industriels , Evreux , 1995
- 154 * * * Düsen Katalog, Hardie International, Taastrup, 1991
- 155 * * * Agrardüsen und Zubehör, Katalog L 93, Lechler GmbH Fellbach, 10 / 1993
- 156 * * * Spray Tips, Lurmark Handbook 4 Section 2, Lurmark 11 / 93
- 157 * * * Düsentchnik im Pflanzenschutz, Spraying Systems, Hamburg, 1990
- 158 * * * Tee Jet – Spraying Systems, Katalog D 44 M, Hamburg, 1994
- 159 * * * Colecția STAS-uri