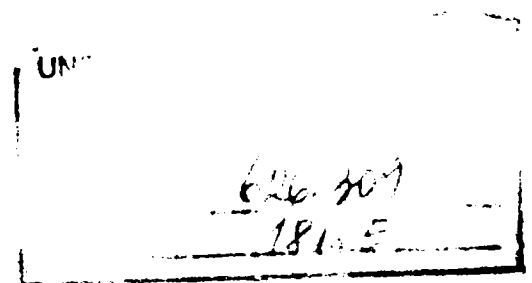


Cercetări asupra interacțiunii componentelor și echilibrelor  
de faze în sistemul  $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ , în domeniul  
de compoziții caracteristice porțelanului cordieritic

Teza de doctorat

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

Conducător științific  
Prof.dr.ing.Iuliu Menessy



Doctorand  
Ing.Aurica Goleanu

Timișoara , 1999

# CUPRINS

<b>1.</b>	<b>INTERACȚIUNI ÎNTRE COMPONENTII SISTEMULUI <math>K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2</math></b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Principalele categorii de interacțiuni în sisteme oxidice</b>	<b>5</b>
<i>1.1.1.</i>	<i>Formarea de topituri eutectice</i>	<i>5</i>
<i>1.1.2.</i>	<i>Reacții de substituție izomorfă</i>	<i>6</i>
<i>1.1.2.1.</i>	<i>Substituția simplă</i>	<i>6</i>
<i>1.1.2.2.</i>	<i>Substituția cuplată</i>	<i>7</i>
<i>1.1.2.3.</i>	<i>Substituția aditivă .....</i>	<i>7</i>
<i>1.1.2.4.</i>	<i>Substituția substractivă</i>	<i>8</i>
<i>1.1.2.5.</i>	<i>Substituția de divizare</i>	<i>8</i>
<i>1.1.3.</i>	<i>Reacții de tip acido-bazic cu formare de compuși de tip salin.....</i>	<i>9</i>
<i>1.1.4.</i>	<i>Reacții cu formare de oxizi micști</i>	<i>9</i>
<b>1.2.</b>	<b>Echilibre de faze în sistemele unare și polinare ale componentilor oxidici <math>K_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2</math>...</b>	<b>10</b>
<i>1.2.1.</i>	<i>Echilibre de faze în sisteme oxidice cu un singur component</i>	<i>13</i>
<i>1.2.1.1.</i>	<i>Sistemul <math>MgO</math> .....</i>	<i>13</i>
<i>1.2.1.2.</i>	<i>Sistemul <math>Al_2O_3</math></i>	<i>14</i>
<i>1.2.1.3.</i>	<i>Sistemul <math>SiO_2</math> .....</i>	<i>18</i>
<i>1.2.2.</i>	<i>Echilibre de faze în sistemele binare</i>	<i>26</i>
<i>1.2.2.1.</i>	<i>Sistemul <math>K_2O - Al_2O_3</math>.....</i>	<i>26</i>
<i>1.2.2.2.</i>	<i>Sistemul <math>K_2O - SiO_2</math>.....</i>	<i>26</i>
<i>1.2.2.3.</i>	<i>Sistemul <math>MgO - Al_2O_3</math>...</i>	<i>28</i>

1.2.2.4.	<i>Sistemul MgO - SiO<sub>2</sub></i>	30
1.2.2.5.	<i>Sistemul Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub></i>	32
1.2.3.	<i>Echilibre de faze în sisteme ternare</i>	36
1.2.3.1.	<i>Sistemul K<sub>2</sub>O – MgO - SiO<sub>2</sub></i>	36
1.2.3.2.	<i>Sistemul K<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> ...</i>	38
1.2.3.3.	<i>Sistemul MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub></i>	42
1.2.4.	<i>Echilibre de faze în sistemul cuaternar K<sub>2</sub>O – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>.....</i>	45
<b>2.</b>	<b>CORELAȚIA COMPOZIȚIE – STRUCTURĂ – PROPRIETĂȚI</b>	<b>52</b>
2.1.	<b>Microstructură-textură</b>	<b>53</b>
2.1.1.	<i>Tipuri de microstructură – textură a corpului ceramic</i>	54
2.1.2.	<i>Mărimi caracteristice ale microstructurii (texturii)</i>	56
2.1.2.1.	<i>Factori caracteristici ai microstructurilor multifazice</i>	58
2.2.	<b>Principalele proprietăți tehnice ale produselor ceramice</b>	<b>61</b>
<b>3.</b>	<b>STUDIUL EXPERIMENTAL PRIVIND FORMAREA CORDIERITULUI ÎN MASE CERAMICE DIN SISTEMUL MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	<b>64</b>
3.1.	<b>Considerații teoretice privind cordieritul și sinteza acestuia</b>	<b>64</b>
3.2.	<b>Materii prime, mod și metode de lucru</b>	<b>66</b>
3.2.1.	<i>Materii prime .....</i>	66
3.2.2.	<i>Mod de lucru la elaborarea maselor experimentale</i>	79
3.2.3.	<i>Metode de lucru pentru investigarea maselor experimentale arse .....</i>	108

3.3.	Rezultate și discuții privind investigațiile efectuate asupra maselor experimentale arse	110
4.	<b>CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND ELABORAREA UNOR MASE CERAMICE ÎN SISTEMUL <math>MgO-Al_2O_3-SiO_2</math>. CORELAȚII COMPOZIȚIE-STRUCTURĂ-PROPRIETĂȚI</b>	141
4.1.	Materiale ceramice cu dilatare termică termică redusă	141
4.2.	Partea experimentală	144
4.3.	Rezultate și discuții	146
4.4.	Aplicații ale maselor ceramice cordieritice experimentate	148
5.	<b>STUDIUL EXPERIMENTAL PRIVIND FENOMENUL DE AUTOGLAZURARE PENTRU MASE DE PORȚELAN DIN SISTEMUL <math>K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2</math></b>	151
5.1	Obținerea unor mase de porțelan termorezisten- t autoglazurat	151
5.2	Cercetări experimentale privind fenomenul de autoglazurare. Rezultate și concluzii.	156
6.	<b>CONCLUZII.....</b>	173
	<b>BIBLIOGRAFIE.....</b>	182

# 1. INTERACȚIUNI ÎNTRE COMPONENTII SISTEMULUI $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

Un corp sau un ansamblu de corpuri aflate în interacțiune, care se izolează imaginar de mediul înconjurător, se numește *sistem*. Sistemele macroscopice, cu care se ocupă termodinamica, sunt alcătuite dintr-un număr de particule ( atomi, ioni sau molecule) și ele pot fi *omogene* sau *eterogene*. Porțiunile omogene ale sistemului, delimitate de celelalte părți prin suprafețe în dreptul cărora are loc o variație bruscă, esențială a proprietăților fizice, se numesc *faze*. Caracteristica de definiție a fazei este deci, omogenitatea [1,3]. Fiecare din substanțele chimic omogene ce intră în alcătuirea sistemelor, care poate fi izolată din sistem și poate exista în stare izolată timp îndelungat, se numește *component* al sistemului. După numărul componentelor, atât sistemele omogene, cât și cele eterogene pot fi *mono* sau *policomponente*.

Toți factorii macroscopici care caracterizează un sistem și raporturile acestuia față de mediul înconjurător se numesc *parametri* ai sistemului (volum, temperatură, concentrație, presiune, etc) și ei pot fi *interni* sau *externi*. Dintr-un alt punct de vedere, există parametri *intensivi* și *extensivi* [3].

Totalitatea parametrilor independenți determină *starea sistemului*, iar acei parametri care nu depind de istoria anterioară a sistemului și sunt în întregime determinați de starea sistemului la momentul dat se numesc *funcții de stare*. Starea sistemului se numește statică dacă parametrii lui nu variază cu timpul. Dacă, în afara constanței parametrilor, în sistem nu există nici un fel de flux staționar datorat vreunei surse exterioare, atunci sistemul se află în stare de *echilibru termodinamic*, iar parametrii care caracterizează sistemul aflat la echilibru se numesc *parametri termodinamici*. Starea de echilibru termodinamic este starea de maximă stabilitate a sistemului și ea arată că în sistem dispare orice tendință internă de schimbare a proprietăților macroscopice. Totuși, echilibrul termodinamic presupune doar un repaus

macroscopic și nu unul microscopic, pentru că particulele constituente pot fi într-o continuă mișcare.

Schimbarea stării sistemului se numește *proces*. În termodinamică se face distincție între două feluri de procese : *reversibile* și *ireversibile* . Primele sunt acele procese care admit revenirea de la sine a sistemului în starea inițială, fără ca în mediul înconjurător să rămână vreo schimbare macroscopică. În caz contrar, procesul este ireversibil. Procesul termodinamic în care sistemul trece printr-o serie continuă de stări de echilibru se numește *proces de echilibru*.

Sistemul termodinamic este în echilibru dacă proprietățile sale nu se modifică în timp. *Echilibrul termodinamic* implică trei condiții simultane :

- *echilibrul termic* : temperatura trebuie să fie aceeași în toate punctele sistemului;
- *echilibrul mecanic* : presiunea trebuie să aibă aceeași valoare în tot sistemul;
- *echilibrul chimic* : compoziția sistemului nu se modifică în timp.

Starea de echilibru termodinamic a unui sistem se mai caracterizează și prin aceea că modificarea, oricât de mică, a unui parametru termodinamic al sistemului în echilibru, trebuie să antreneze o *deplasare a echilibrului*, o trecere spre o nouă stare de echilibru. O altă particularitate a echilibrului termodinamic se referă la faptul că acesta nu este un echilibru static, când în sistem nu mai au loc nici un fel de procese. Starea de echilibru termodinamic corespunde unui *echilibru dinamic*, când absența unei transformări globale este determinată de viteza egală de desfășurare a proceselor antagoniste și nu de absența oricărui proces [4,5].

Toate transformările sau fenomenele care au loc în natură sunt rezultatul a doua tendințe antagoniste, una de împrăștiere și îndepărtare dezordonată, alta de apropiere și ordonare. Aceste două tendințe se manifestă la toate nivelurile, atât la materia din spațiul cosmic, cât și în lumea particulelor minuscule din care sunt compuse substanțele [5]. Pentru sistemele minerale eterogene cele mai importante procese sunt acelea care privesc schimbarea numerică sau calitativă a fazelor, procese care pot fi

denumite comprehensiv „*transformări de fază*”, indiferent de faptul că este o simplă transformare de fază (topire, vaporizare, etc.) sau o reacție chimică [3].

Noțiunea de echilibru termodinamic dă posibilitatea să se prevadă numărul fazelor, dacă se cunoaște numărul componentilor din sistem, precum și sensul transformării de faze, dacă se cunoaște sensul de variație a factorului perturbant. Predicția fazelor sub aspectul numeric se bazează pe așa-numita „*regulă a fazelor*”, iar deducția calității acestora are ca punct de plecare proprietățile termodinamice ale fazelor, în special *energiile lor libere*. Corelația dintre numărul fazelor și numărul componentilor, „*regula fazelor*”, este o consecință logică a condiției de echilibru în sistemele eterogene. Pentru a caracteriza starea sistemului aflat la echilibru sunt necesare date care se referă la condițiile fizice externe (temperatură, presiune, influența unui câmp electric sau gravitațional, etc) și cele care se referă la concentrațiile componentilor în faze. Dacă un sistem este alcătuit din  $C$  componente, prezenți în  $F$  faze, atunci se pot întocmi  $C(F-1)$  ecuații ce caracterizează starea de echilibru, prin egalitatea potențialelor chimice [1,3,4,6]. Se notează cu  $R$  numărul variabilelor exterioare necesare pentru precizarea stării sistemului polifazic. Numărul variabilelor de care depinde conștanța compoziției fiecărei faze va fi  $(C-1)$ , iar pentru cele  $F$  faze ale sistemului, conștanța compoziției depinde de  $F(C-1)$  variabile. După W.Gibbs, se numesc „*grade de libertate*” ale unui sistem factorii independenți care, pentru un echilibru dat, pot fi modificați fără ca, prin această modificare, în sistem să apară faze noi sau să dispară din cele existente. Numărul gradelor de libertate,  $V$ , va fi egal cu numărul variabilelor interne,  $F(C-1)$ , plus numărul variabilelor exterioare,  $R$ , minus numărul ecuațiilor necesare pentru a caracteriza echilibrul sistemului:

$$V = F(C-1) + R - C(F-1)$$

sau:

$$V = C - F + R$$

Dacă unele dintre variabilele exterioare nu se modifică, numărul acestora poate fi considerat constant și egal cu doi: temperatura și presiunea. Se obține astfel relația:

$$F + V = C + 2,$$

ce este expresia matematică a regulii fazelor sau legii fazelor.

Dacă sistemul se examinează în condiții *izobare (sau izoterme)*, numărul variabilelor exterioare,  $R$ , devine egal cu unu și, în acest caz, expresia matematică a regulii fazelor este:

$$F + V = C + 1$$

Enunțarea legii fazelor de către W.Gibbs a constituit primul pas în fundamentarea teoriei echilibrelor eterogene, aprofundată ulterior prin contribuția unor savanți ca Roozeboom, Van't Hoff, Tamman, etc. Prin eficiența ei practică, teoria echilibrelor eterogene este aplicată nu numai în domeniul științei (chimie, mineralogie, petrografie), dar și în tehnică (industria metalurgică, a silicaților tehnici) [1,4,6,7].

Legea fazelor determină numărul de faze care coexistă în stare de echilibru; nu dă, însă nici o indicație asupra evoluției sistemelor eterogene și nu permite să se prevadă care faze se transformă sau care faze sunt stabile în anumite condiții. *Evoluția sistemelor și posibilitatea de transformare a fazelor* este dată de „**principiul constrângerii minime**”, sau a „**echilibrului mobil**”, enunțat de Le Châtelier și Braun [3,4]. Conform acestui principiu, spre exemplu, dacă evoluția sistemului este determinată de creșterea temperaturii, apar fazele care rezultă în urma unui proces endoterm și dispar cele formate printr-o transformare exotermă. Pentru a avea o imagine clară asupra evoluției sistemelor eterogene este necesar să se aplice atât legea fazelor cât și principiul Le Châtelier – Braun .

Trebuie remarcat faptul că în natură au loc numai procese termodinamice ireversibile, transformările având loc cu viteză finită și fiind însoțite de pierderi de energie ireversibile.

***Echilibrele de faze*** au o însemnătate deosebită în chimia fizică a solidelor. Cunoașterea aprofundată a echilibrelor între fazele solide și lichide din cadrul unor sisteme unare și polinare permite înțelegerea specificului transformărilor fizico-chimice care se desfășoară la un moment dat.



## 1.1. Principalele categorii de interacțiuni în sistemele oxidice

Sistemele formate din doi sau mai mulți oxizi, în condiții termodinamice favorabile, pot prezenta, în funcție de natura componentilor, toată varietatea de interacțiuni caracteristice compușilor anorganici, de la reacția chimică propriu-zisă, până la formarea, sub acțiunea activării termice, a unei topituri eutectice simple.

*Principalele interacțiuni* în sistemele oxidice (excluzându-se cele cu caracter particular, ca de exemplu, cele de tip redox, de schimb de poziție sau reacțiile de adădire a unuia din componenți la o soluție solidă) pot fi grupate în categoriile prezentate în continuare [2].

### 1.1.1. Formarea de topituri eutectice

Cazul cel mai simplu de interacțiune între două substanțe solide sub influența unei activări termice suficiente este formarea topiturilor eutectice. Acest fenomen are la bază scăderea entalpiei libere a amestecului în raport cu componenții puri, cauza fiind tendința generală a sistemelor termodinamice de a evolua spre o stare de entropie maximă.

Formarea topiturilor eutectice se întâlnește în toate sistemele oxidice dacă diferența razelor ionice ale cationilor exclude relația de izomorfie, iar componenții prezintă o afinitate chimică reciprocă redusă.

Pentru anumite sisteme oxidice, cum sunt în general sistemele binare alcătuite din oxizi alcalini și alcalino-pământoși, formarea topiturilor eutectice este singura interacțiune sesizabilă [2,8].

### 1.1.2. Reacții de substituție izomorfă

Două sau mai multe substanțe cristaline sunt izomorfe atunci când particulele lor constitutive îndeplinesc, alături de condițiile necesare relației de homeomorfism și condiția ca dimensiunile absolute ale particulelor să fie identice sau foarte apropiate (cu o diferență de maximum 15%) [1].

Substituția izomorfă a unei particule a rețelei cu o altă particulă este condiționată de dimensiunile lor și de proprietățile lor de polarizare. Dacă particulele sunt identice sau foarte apropiate din punct de vedere al acestor proprietăți, substituția nu modifică tipul structural.

Având un singur anion, relațiile de izomorfie în sistemele oxidice sunt condiționate exclusiv de mărimea relativă a cationilor. Din acest motiv, sistemelor oxidice le sunt caracteristice toate posibilitățile de substituție oferite de seriile izovalente, iar substituția cuplată este caracteristică, în primul rând, acestora [2].

**1.1.2.1. Substituția simplă** reprezintă înlocuirea unei particule printr-o altă particulă de aceeași valență și dimensiuni apropiate. Grupele de particule care prezintă proprietatea de a se substitui reciproc alcătuiesc serii izovalente, iar structurile corespunzătoare formează serii izomorfe izovalente [1].

Seriile izovalente mai importante sunt :

- a)  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  ;
- b)  $Cu^+$ ,  $Ag^+$  ;
- c)  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ;
- d)  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ;
- e)  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$
- f) As, Sb, Bi (la aceeași cifră de oxidare) ;
- g) Cr, Mo, W (la aceeași cifră de oxidare) .

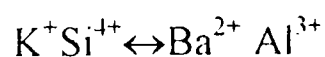
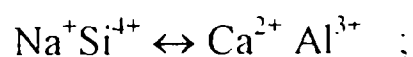
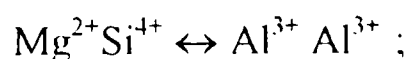
Seriile izomorfe izovalente mai importante sunt :

- *seria spinelilor* -  $AB_2O_4$ , unde: A reprezintă  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , care se pot substitui reciproc în mod nelimitat, iar B reprezintă  $Al^{3+}$ , care se poate substitui parțial cu ioni trivalenți de  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$  ;
- *seria olivinei* -  $Me_2SiO_4$ , unde Me reprezintă  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  și  $Mn^{2+}$ .

**1.1.2.2 Substituția cuplată** este o substituție heterovalentă în care are loc o diadochie (substituție izomorfă între două specii de particule cu formarea de cristale mixte) între specii de ioni cu sarcini diferite, astfel încât, pentru atingerea neutralității electrice, devine necesară o nouă înlocuire [1].

Pentru ca o substituție cuplată să ducă la o serie izomorfă este necesar ca perechile să fie astfel alcătuite, încât ionul cu sarcina mai mică dintr-o grupă să se poată substitui izomorf cu ionul cu sarcina mai mare din grupa cealaltă (asemenea ioni se găsesc pe diagonalele Sistemului Periodic) sau ca volumul perechilor să fie același.

Grupele mai importante care formează serii izomorfe prin substituție cuplată sunt:



O serie izomorfă naturală deosebit de importantă, formată prin substituție cuplată, este aceea a feldspaților plagioclazi. Această serie are ca termeni extremi: albitul - $Na[AlSi_3O_8]$  și anortitul - $Ca[Al_2Si_2O_8]$ , termenii intermediari formându-se prin substituția cuplată a grupelor  $Na^+Si^{4+}$  cu  $Ca^{2+}Al^{3+}$ .

**1.1.2.3 Substituția aditivă** reprezintă o substituție simplă cuplată, cu introducerea unor particule suplimentare în golurile rețelei.

Un exemplu concludent îl reprezintă sistemul  $\gamma-Al_2O_3-MgAl_2O_4$ . Dacă se pornește de la  $\gamma$ -alumină, la care numai o parte din pozițiile cationice ale structurii

spinelice sunt ocupate, în urma substituției se ocupă și golurile tetraedrice cu ioni de legatură.

**1.1.2.4 Substituția substractivă.** Expresia „substractiv” - adică prin scădere – poate fi ușor ilustrată dacă se urmărește formarea cristalelor mixte între  $\gamma$ -alumină și spinel, pornind de la acesta. Prin substituție, numărul pozițiilor cationice ocupate scade, ceea ce, formal, corespunde evacuării unor cationi din structură.

**1.1.2.5 Substituția de divizare.** Prin divizare se înțelege un fenomen de defect structural caracterizat prin faptul că un număr de particule condiționate stoechiometric sunt repartizate pe un număr mult mai mare de poziții reticulare. Prin substituție de divizare se formează, de exemplu, cele două structuri spinelice (normal și invers), dacă substituția se realizează între două rețele aparținând la tipuri diferite, cum ar fi substituirea  $\text{Al}^{3+}$  cu  $\text{Fe}^{3+}$  în cadrul seriei izomorfe  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (spinel normal) -  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (spinel invers).

Substituția unei particule de către o altă particulă în rețeaua unui cristal mixt se poate realiza în două moduri: dezordonat și ordonat. În cazul *substituției dezordonate*, particulele diferite din punct de vedere chimic sunt repartizate cu totul neregulat în rețeaua mixtă, ele ocupând astfel poziții echivalente. Acest mod de substituție este cel mai frecvent și, la temperatură mai ridicată, poate fi întâlnit la toate sistemele oxidice. *Substituția ordonată* este condiționată de diferențe ceva mai mari decât limitele substituției izomorfe, între dimensiunile particulelor și de anumite raporturi stoechiometrice între cele două particule. În urma acestei substituții, cele două specii de particule ocupă poziții proprii, formând astfel fiecare o rețea parțială. Existența unor raporturi stoechiometrice face ca rețelele mixte ordonate să nu se deosebească structural de rețelele compușilor propriu-ziși.

### ***1.1.3. Reacții de tip acido-bazic cu formare de compuși de tip salin***

Formarea sărurilor prin interacțiunea unui oxid acid cu un oxid bazic este unul din capitolele importante ale chimiei în general și numai printr-o extindere forțată a domeniului ea ar putea prezenta un interes particular pentru chimia silicaților și compușilor oxidici.

Această interacțiune corespunde, din punct de vedere structural, formării rețelelor anizodesmice și mezodesmice [1]. Pentru exemplificarea diversității compușilor formați în acest mod, enumerăm doar varietatea mare a silicaților și boraților (mezodesmici), sulfataților, carbonaților, azotaților, cromataților, etc. (anizodesmici).

### ***1.1.4. Reacții cu formare de oxizi micști***

Prin reacția dintre doi (sau mai mulți) oxizi, deseori se pot forma combinații în care structura este alcătuită, în esență, din două (sau mai multe) specii cationice și ioni de oxigen.

Aceste combinații, denumite generic oxizi micști, se pot clasifica după numărul speciilor prezente în oxizi binari, ternari, cuaternari, etc. Categoriei oxizilor binari îi este rezervată în literatura de specialitate denumirea de oxizi dubli [2].

În comparație cu sărurile, oxizii micști se diferențiază prin aceea că în structura lor nu apare un anion complex, care printr-o interacțiune oarecare poate să fie trecut într-un alt compus. Astfel, terminologia, împrumutată din chimia sărurilor, de : titanați, aluminați, ferite, etc., trebuie considerată ca denumire convențională, fără o semnificație structurală.

Formarea oxizilor micști este caracteristică sistemelor oxidice binare sau polinare în care diferența razelor cationice este suficient de mare pentru a exclude o

substituție izomorfă, iar diferența de electronegativitate suficient de scăzută pentru a elimina formarea sărurilor tipice.

Literatura de specialitate pune în evidență frecvența mare a unor tipuri structurale favorizate prin împachetarea compactă a particulelor constitutive ale rețelei oxidice mixte. Tipurile structurale ale oxizilor dubli se denumesc de obicei după mineralul (faza) reprezentativ pentru mulțimea fazelor cu aceeași structură, respectiv pentru care structurile reprezintă un grad de înrudire cristalochimică pronunțată, adică provin una din alta printr-o deformare minimă a rețelei [2].

Importanța deosebită pe care au dobândit-o oxizii micși în ultimele decenii, pentru cele mai variate domenii ale tehnicii, a determinat dezvoltarea unei chimii pentru fiecare din aceste categorii. Un exemplu semnificativ în acest sens îl constituie chimia spinelilor, compusul reprezentativ pentru tipul structural spinel fiind spinelul [1,2].

## **1.2. Echilibre de fază în sistemele unare și polinare ale componentilor oxidici $K_2O$ , $MgO$ , $Al_2O_3$ , $SiO_2$**

Toate sistemele termodinamice (de exemplu, în industria materialelor ceramice, materii prime) evoluează, direct sau prin stări intermediare, în sensul realizării *echilibrului termic*, caracterizat prin minimul energiei libere a sistemului. De aceea, studiul reacțiilor dintre compușii oxidici se bazează pe studiul echilibrelor termice. În cele mai multe cazuri, aceste reacții nu dau naștere unui singur compus, ci mai multor compuși, care stau împreună în echilibru. Acest echilibru este determinat de concentrația oxizilor inițiali și de factori exteriori (temperatură, presiune, etc.). De obicei, se atinge compoziția fazală de echilibru a unui sistem (pentru o temperatură și presiune dată) prin succesiunea unor faze de neechilibru, care apar datorită vitezelor diferite de formare a constituentilor, starea de echilibru fiind cea finală, stabilă în evoluția ei. De un real ajutor pentru studiul echilibrelor termice ale unui sistem concret este *diagrama de stare*, care permite, pentru orice compoziție posibilă, aprecierea

*evoluției sistemelor* sub influența unui tratament termic adecvat și, totodată, stabilirea *raporturilor cantitative* ale fazelor la echilibru.

Pentru chimia și tehnologia produselor ceramice, sistemul  $R^I_2O - R^{II}O - Al_2O_3 - SiO_2$  prezintă un interes deosebit, întrucât masele din care se obțin pot fi încadrate în acest sistem. Precizarea locului celor mai uzuale tipuri de porțelan, precum și sistematica acestora în cadrul unor sisteme oxidice, au fost realizate de Solacolu și Dinescu [6,9,11], pornind de la premiza unui conținut de 50 - 75 % fază lichidă, la temperatura de tratament termic de 1350-1450 °C ; prin valorificarea regulei pârghiei s-au încadrat *porțelanurile alcaline* în sisteme de tipul  $R^I_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  și *porțelanurile alcalino-pământoase* în sisteme de tipul  $R^{II}O - Al_2O_3 - SiO_2$ .

Un caz particular îl prezintă *sistemului cuaternar  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$*  ; prezența în compoziția porțelanurilor alumino-silicaticice a oxizilor alcalino-pământoși (în acest caz, oxidul de magneziu) determină, în funcție de compoziție, obținerea unor tipuri de porțelanuri care se disting prin proprietăți deosebite mecanice, termice, electrice. Un interes aparte, din acest punct de vedere, îl prezintă porțelanurile corindonice, spinelice, spinel-forsteritice, enstatitice, cordieritice, celsianice, ele făcând parte din categoria porțelanurilor tehnice.

Locul porțelanurilor alcaline tradiționale (pentru care  $R^I = K$ ) din sistemul oxidic  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ , precum și locul porțelanurilor alcalino-pământoase din sistemul oxidic  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  sunt prezentate în figura 1.1 și, respectiv figura 1.2.

Este de precizat faptul că, așa cum se întâmplă și în cazul unor porțelanuri alcaline, la multe din compozițiile porțelanurilor alcalino-pământoase vitrifierea este realizată și în condițiile unui conținut în fază lichidă, la temperatura de ardere, sub 50% sau chiar sub 25% (de exemplu, porțelanul spinelic, pentru care vitrifierea corespunde unui conținut de fază lichidă, la temperatura de 1400-1450 °C, de ordinul a 25%) Prezența simultană a mai multor oxizi alcalino-pământoși contribuie la vitrifierea în condiții de temperatură mai scăzută: aproximativ 1200 °C – pentru porțelanuri de tip mullitic și de aproximativ 1550 °C – pentru porțelanuri superaluminoase (85-90%  $Al_2O_3$ ) [9].

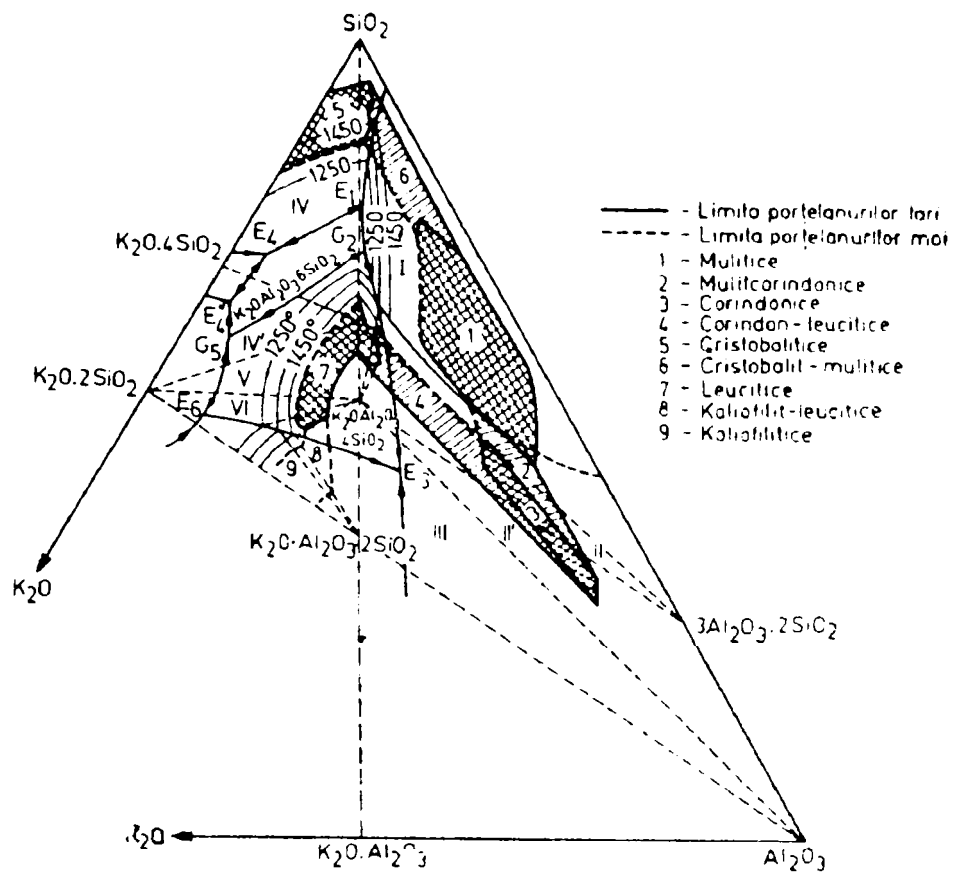


Fig 1.1. Locul porțelanurilor alcaline în sistemul  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  [9]

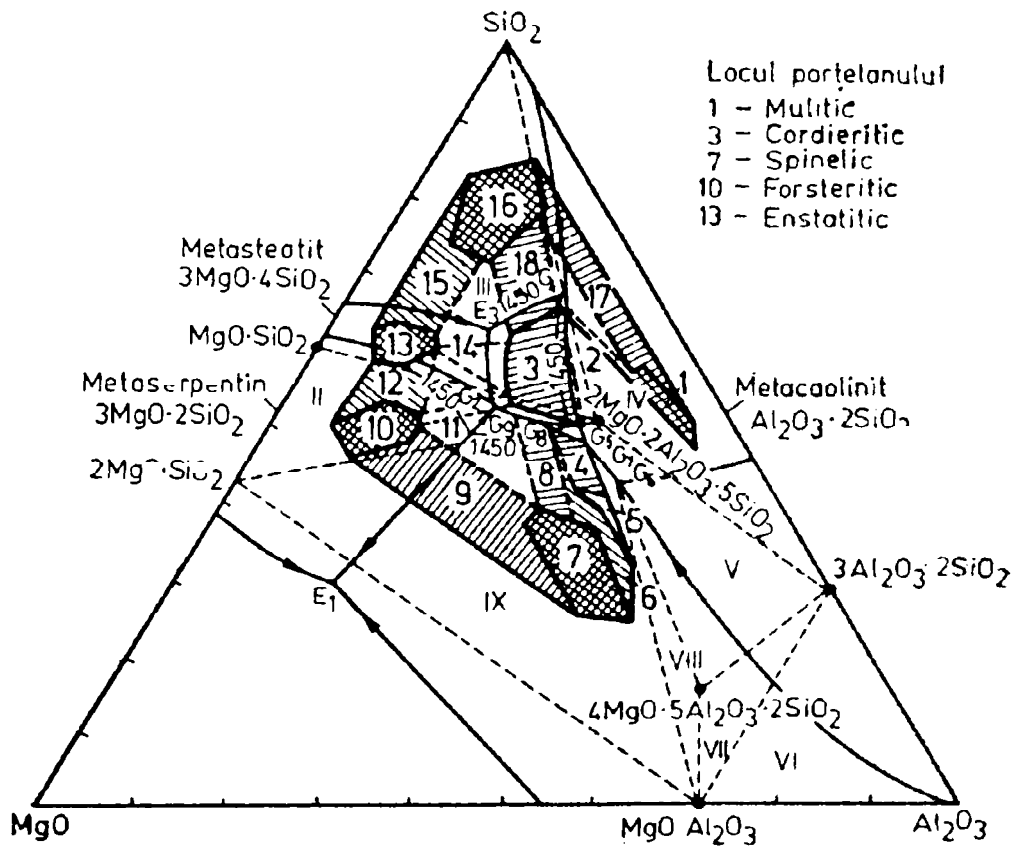


Fig. 1.2. Locul porțelanurilor alcalino-pământoase în sistemul  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  [9]



În tratarea analitică a sistemului cuaternar  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  sub aspectul echilibrelor termice posibile, caracterizării compușilor care apar, s-a apelat, în cadrul acestei lucrări, la o abordare detaliată a sistemelor unare și polinare (binare, ternare și cuaternar) posibile cu cei patru componenți oxidici, aceasta permițând o accesibilitate crescută la informație, accentuarea elementelor mai puțin frecvente în literatura de specialitate.

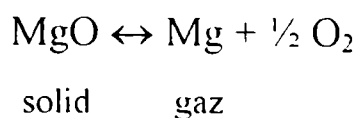
### ***1.2.1. Echilibre de faze în sisteme oxidice cu un singur component***

Interacțiunile între componenții unui sistem oxidic cu un *oxid puternic bazic*, cum este oxidul de potasiu sunt, în general, complexe (depinzând de ceilalți componenți) și sunt determinate, în primul rând, de oxidul bazic. Ca urmare a acestui fapt, sunt posibilități minime ca oxidul de potasiu să se regăsească ca fază cristalină a microstructurii unor materiale ceramice arse. Este considerentul pentru care, fără a neglija rolul important al interacțiunilor oxidului de potasiu cu ceilalți componenți ai sistemului cuaternar  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , sistemul unar  $K_2O$  nu va fi tratat în continuare.

#### ***1.2.1.1. Sistemul MgO***

Oxidul de magneziu există numai sub forma unei singure modificări – periclazul, care cristalizează în sistem cubic. Densitatea este  $3,58 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , iar duritatea, 9 (scara Mohs). Este un oxid superrefractor, având temperatura de topire ( $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mai mare decât a oxidului de aluminiu. Coeficientul de dilatare termică este ridicat ( $\alpha_{20-1700^\circ\text{C}}=15,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  - pentru probe policristaline) [10]. Valoarea ridicată a dilatării termice împreună cu rezistențele mecanice relativ mici sunt cauza stabilității termice scăzute a produselor din oxid de magneziu sinterizate.

La temperaturi ridicate, oxidul de magneziu manifestă o tendință accentuată spre vaporizare, temperatura sa de fierbere fiind foarte apropiată de cea de topire. În mediu oxidant, evaporarea oxidului de magneziu se produce fără disociere. În mediu reducător, procesul decurge cu disocierea oxidului [10,12]:



Oxidul de magneziu este puternic bazic și, ca urmare, reacționează cu toți oxizii acizi. La depozitare, oxidul de magneziu reacționează cu bioxidul de carbon și, în special, cu vaporii de apă din atmosferă, pierderea la calcinare atingând frecvent valori de 10-15%. În aceste condiții, la utilizarea oxidului de magneziu pentru obținerea produselor ceramice tehnice, se impune calcinarea prealabilă a acestuia, indiferent de proveniența lui (cu excepția celui topit), în vederea micșorării contracției ulterioare a produselor.

Proprietățile oxidului de magneziu sintetic depind într-o măsură însemnată de procedeul de preparare. Oxidul de magneziu cel mai activ, cu capacitatea de sintetizare cea mai ridicată, se obține prin descompunerea hidroxidului sau carbonatului bazic, la temperaturi peste 800 °C [10].

### 1.2.1.2. Sistemul $\text{Al}_2\text{O}_3$

Oxidul de aluminiu cristalin prezintă mai multe modificări polimorfe, unele (în primul rând,  $\alpha$  - alumina) cu o stabilitate remarcabilă, iar altele, dimpotrivă, metastabile. Cele mai importante dintre acestea sunt prezentate în tabelul 1.1

Singura modificare termodinamic stabilă a oxidului de aluminiu este forma  $\alpha$  (corindon). Toate celelalte reprezintă faze intermediare ale transformării la încălzire a sărurilor de aluminiu, respectiv a formelor hidratate ale oxidului de aluminiu [2,7,10,13,14].

**Tabelul 1.1.** Unele caracteristici ale modificaliilor polimorfe ale oxidului de aluminiu

Compusul	Temperaturi caracteristice [ <sup>0</sup> C]	Densitate [g/m <sup>3</sup> ]	Sistem cristalin	Grup spațial	Habitus	Indici de refracție		Linii RX principale
						N <sub>g</sub>	N <sub>p</sub>	d [Å]
α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050 (topire)	3,95- 4,02	rombo- edric	R $\bar{3} ('$	plăci și rombo- edre	1,767	1,759	2,09 2,55 1,60
γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	peste 1000 → α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,29- 3,62	cubic	F $\bar{3} m$	granule și octa- edre	1,635 +	1,695	1,98 1,40 2,39
χ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	peste 970 → x - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,76	hexa- gonal					1,39 2,40 2,11
δ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	peste 1000 → θ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	tetra- gonal					1,40 1,99 2,46
θ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	peste 1100 → α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	mono- clinic	C2/m				1,386 2,445 2,710
x - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1050 - 1200 → α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	cubic					

*α*-alumina (corindonul) este cea mai stabilă formă a oxidului de aluminiu, aceasta rămânând netransformată până la punctul său de topire, precum și la răcire. Este și singura formă care se găsește în natură. Ea apare, cu excepția cazului anterior menționat, ori de câte ori oxidul de aluminiu cristalizează în prezența fazei lichide. În condiții hidrotermale, α - alumina se transformă într-o nouă modifi cație, notată în literatură prin α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-KI, stabilă între 400-500 <sup>0</sup>C și 100-200 atm [2].

Coeficientul de dilatare termică ( $\alpha_{20-1750\text{ }^{\circ}\text{C}} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) este relativ ridicat, ceea ce scade stabilitatea termică a produselor confecționate din oxid de aluminiu. Refractaritatea ridicată, duritatea foarte mare (9, după scara Mohs), conductivitatea termică bună, rezistența mare la atac chimic sunt proprietăți ale  $\alpha$ -aluminei care determină larga ei utilizare în cele mai diverse ramuri tehnice.

$\gamma$ -alumina este o modificare polimorfă de temperatură joasă: cristalele corespund simetriei cubice și au habitusul unor granule. Structura relativ afânată a rețelei cristaline explică solubilitatea ei chimică, precum și capacitatea ei de absorbție.

$\gamma$ -alumina nu se găsește în natură. Prin  $\gamma$ -alumina se înțeleg, de obicei, substanțele cristaline care se formează prin descompunerea termică a sărurilor, respectiv, oxizilor hidratați de aluminiu, a căror densitate și indici de refracție se găsesc între anumite limite valorice (conform tabelului 1.1). Cercetarea mai detaliată a acestei faze a dus la admiterea a patru varietăți [2].  $\gamma$ -alumina se formează, de asemenea, printr-o cristalizare primară din topiturile sistemului  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Cristalizarea aluminei din topituri în forma  $\alpha$  sau  $\gamma$  depinde de starea de agregare structurală a topiturii; oxidul de litiu este pentru  $\gamma$ -alumina un mineralizator.

La încălzire,  $\gamma$ -alumina se transformă în  $\alpha$ -alumina. Transformarea nu se face la o temperatură fixă, ci treptat, în limitele unui interval pentru care diferiți autori indică valori variind în jurul celor de 750 și 1100  $^{\circ}\text{C}$ . Transformarea este ireversibilă (monotropă). Mecanismul transformării constă în distrugerea rețelei  $\gamma$ -aluminei, din materia amorfă astfel rezultată recrystalizează rețeaua  $\alpha$ -aluminei, ceea ce explică variația mare de volum care însoțește transformarea (literatura de specialitate indică valori diferite, de 13, respectiv 17%) [7,10,13,14,15]. Saalfeld și Mehrotra au arătat că transformarea  $\gamma$ -aluminei în  $\alpha$ -alumina este topotactică, adică se produce prin regruparea unităților structurale care sunt preluate din faza inițială și menținute în cea finală [10,16].

Fazele metastabile ale oxidului de aluminiu se pot grupa în două categorii:

-  $\chi$  și  $\gamma$ , care se formează la temperaturi joase (250-500 °C) și conțin o cantitate oarecare de apă sau alt compus cu rol stabilizator;

-  $\delta$ ,  $\theta$  și  $\alpha$ , care se formează la temperaturi cuprinse între 800- 1000 °C și nu conțin, respectiv înglobează o cantitate foarte mică de stabilizator.

Deși există divergențe în ceea ce privește unele etape intermediare [2,10,13,17-22], pentru deshidratarea formelor hidratate ale oxidului de aluminiu se pot admite următoarele etape (figura 1.3. și figura 1.4)

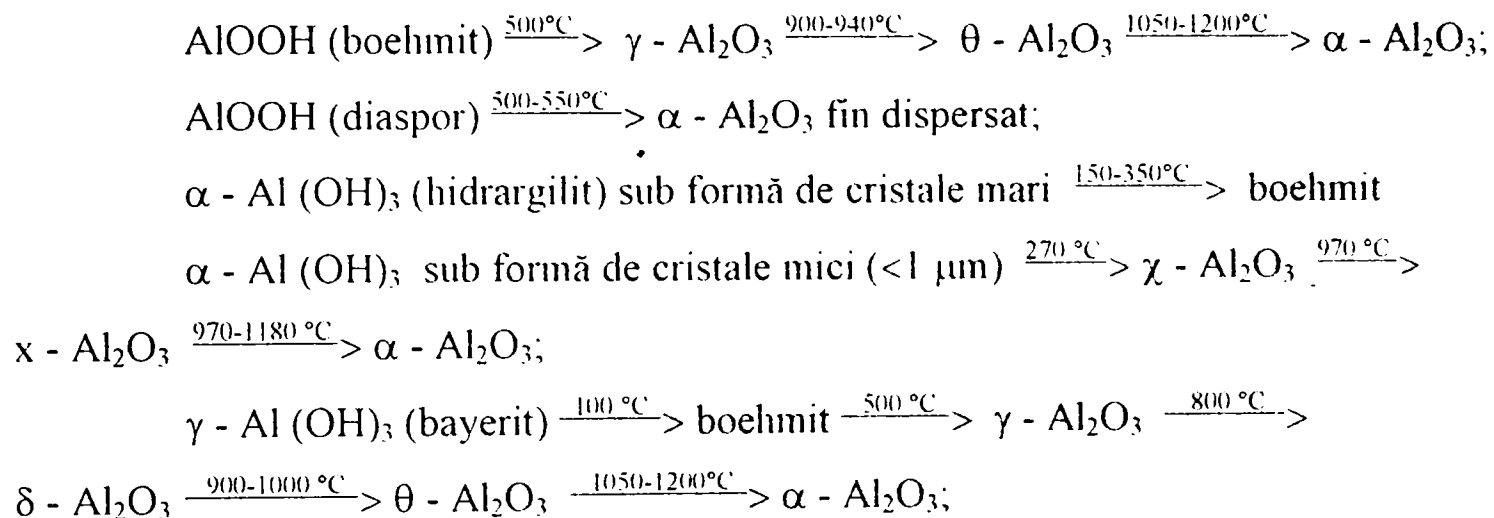


Fig. 1.3..Etapile deshidratării formelor hidratate ale oxidului de aluminiu [2]

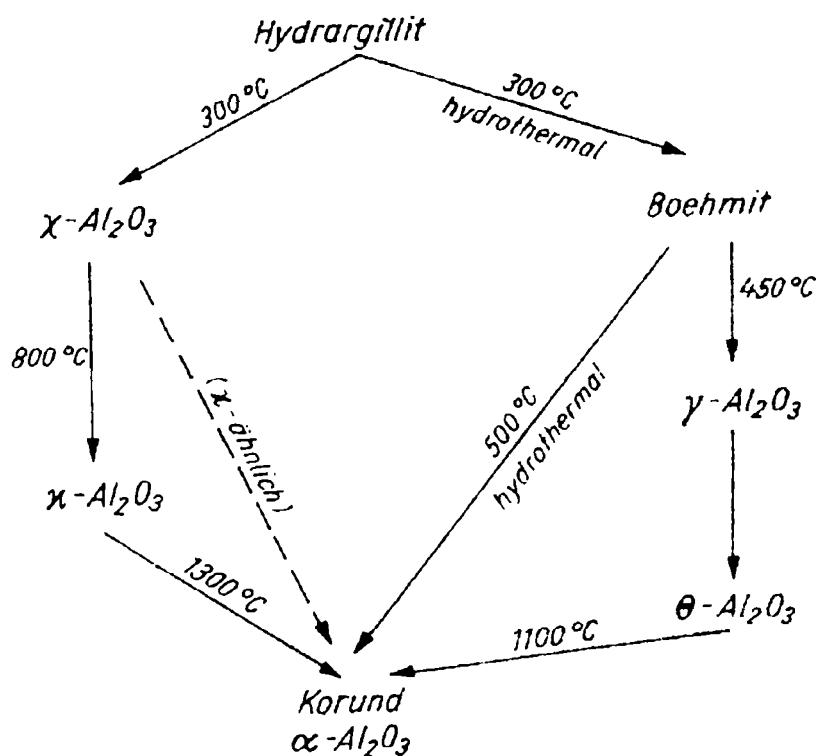


Fig. 1.4. Schema transformării hidrargilitului în corindon [13.22]

626.309/1814

Printre oxizii de aluminiu se consideră frecvent și  $\beta$ -alumina care, de fapt, reprezintă un grup de oxizi dubli cu formula limită  $\text{Me}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  (Me: Na, K), respectiv  $\text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (Me: Mg, Ca, Sr, Ba), care se formează prin răcirea lentă a topiturilor de oxid de aluminiu care conțin oxizi alcalini sau alcalino-pământoși. Compușii alcalini ( $\text{Me}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se transformă în  $\alpha$ -alumină începând de la temperatura de 1300 °C. La această transformare, oxizii alcalini conținuți se volatilizează. Reacția progresează treptat până la temperatura de 1600 °C, odată cu ridicarea temperaturii înregistrându-se o creștere continuă a conținutului în  $\alpha$ -alumină, în paralel cu densificarea materialului. Existența unei reacții de transformare lente și treptate, în raport cu temperatura, contravine unei transformări polimorfe, care ar fi trebuit să aibe loc la o temperatură fixă, motiv pentru care  $\beta$ -alumina nu este acceptată ca o forma polimorfă propriu-zisă a oxidului de aluminiu. Compușii alcalino-pământoși ( $\text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nu elimină la temperaturi ridicate oxidul respectiv, din care cauză temperatura de topire a „modificației” este mai joasă decât cea a oxidului de aluminiu [2,10,13,14,23,24].

### 1.2.1.3. Sistemul $\text{SiO}_2$

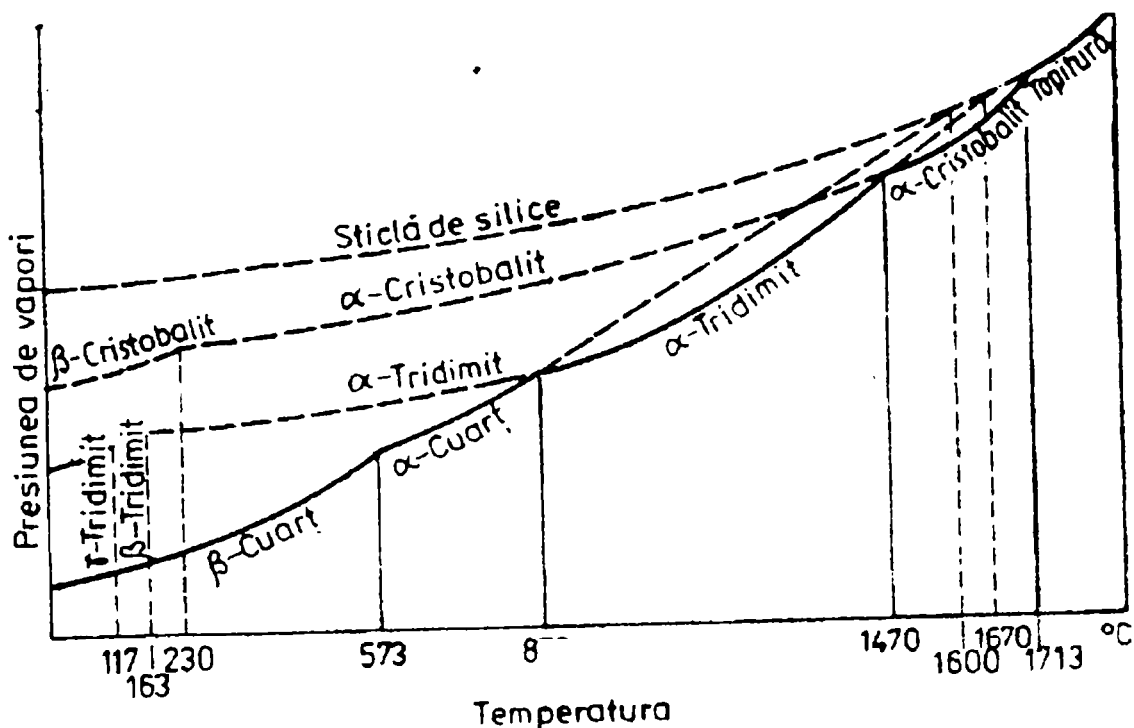
Interesul practic pentru acest sistem, atenția continuă pentru studiul structurii, proprietăților și echilibrelor de faze ale numeroaselor modifiții ale bioxidului de siliciu derivă din importanța deosebită a acestuia pentru industria silicaților tehnici.

Bioxidul de siliciu este foarte răspândit în natură, atât în stare pură, cât și în compoziția multor roci. Liber, apare sub forma a trei modifiții cristaline: cuarț, tridimit și cristobalit, alături de varietăți amorfe cum ar fi sticla de cuarț (lechatelierit).

*Polimorfismul complex al bioxidului de siliciu este una din proprietățile lui cele mai importante, de care trebuie să se țină cont la fabricarea unei serii întregi de produse tehnice.*

Cercetările efectuate în legătură cu polimorfimul silicei au dus la concluzia că diferitele modificări cristaline, existente în condiții normale de presiune, pot fi împărțite în două grupe mari:

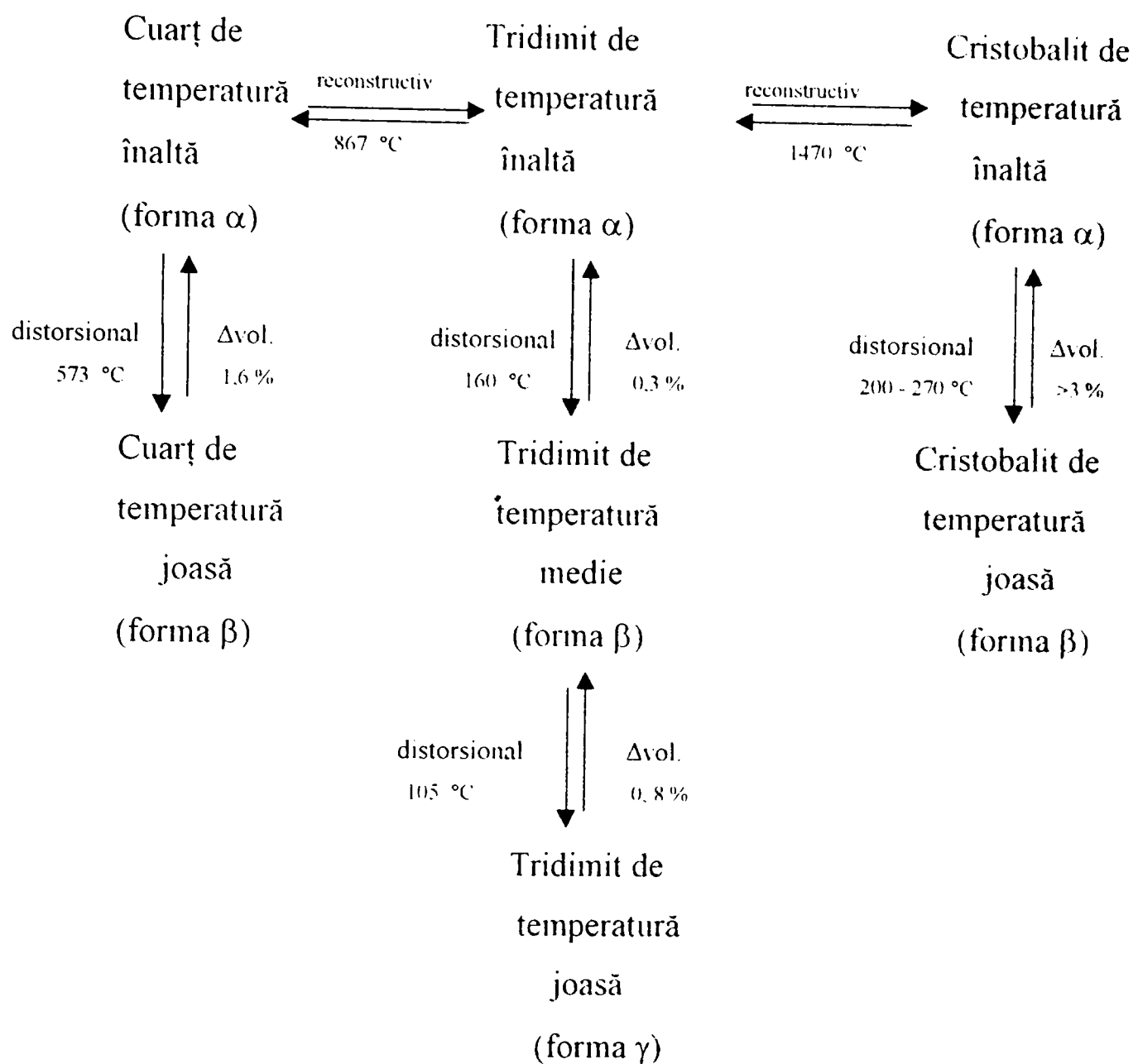
- modificării polimorfe de ordinul I – cuarț, tridimit și cristobalit;
- modificării polimorfe de ordinul II – care reprezintă formele  $\alpha, \beta$  și, respectiv  $\gamma$  ale modificărilor de ordinul I. Echilibrele de faze între aceste modificări, la presiune normală, sunt redată în diagrama lui C.N. Fenner (figura 1.5) [2,5,6,7,13,14].



**Fig. 1.5.** Echilibrele termice ale sistemului  $SiO_2$  (Diagrama lui C.N.Fenner)[2]

Transformările polimorfe evidențiate în această diagramă, ilustrate și în figura 1.6, decurg după această schemă numai dacă:

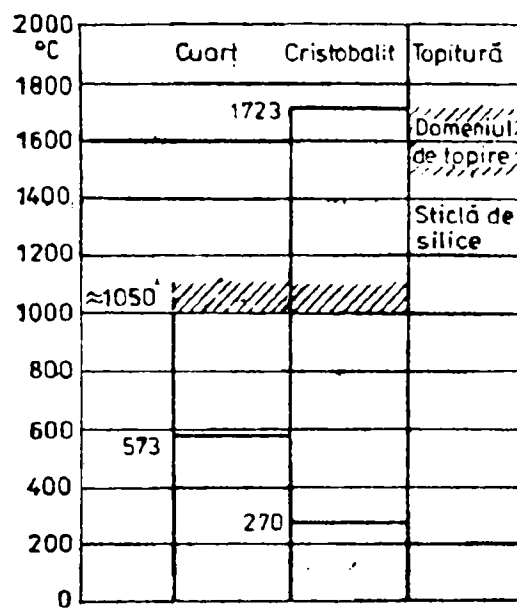
- încălzirea se face extrem de încet;
- cuarțul este foarte fin dispersat;
- sunt prezenți mineralizatori foarte energici (de exemplu – wolfram de sodiu) [10].



**Fig.1.6.** Transformările și variațiile de volum ale formelor polimorfe ale bioxidului de siliciu [9,27,28]

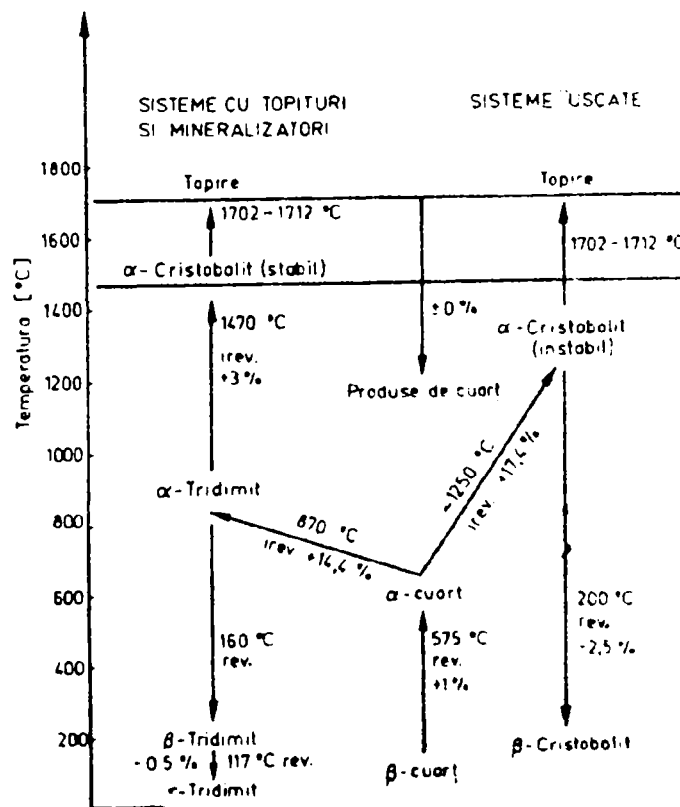
Referitor la mecanismele transformărilor polimorfe ale bioxidului de siliciu, la caracterul complex al acestora, la influența diferiților factori asupra acestor transformări, la consecințele lor mai importante (de exemplu, variațiile de volum care le însoțesc) există un volum mare de informații în literatura de specialitate [2,7,9,10,13, 25-35]. Dintre cele trei forme cristaline existente la presiune atmosferică, cele mai controversate sunt datele referitoare la tridimit. După O.Flörke, tridimitul se formează numai în prezența mineralizatorilor. Diagrama de faze pentru bioxidul de siliciu pur este prezentată în figura 1.7 [2,7,10,13,14,30,36].





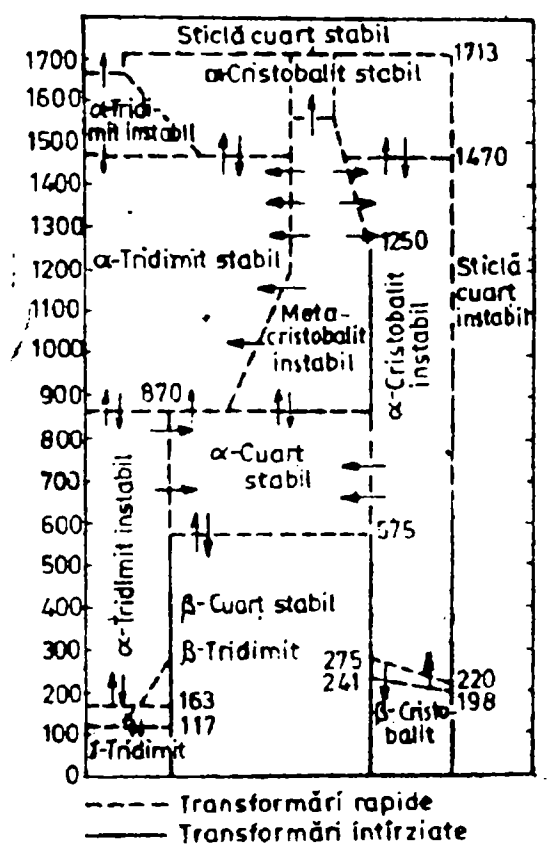
**Fig.1.7.** Domeniile de stabilitate ale modificărilor polimorfe pentru bioxidul de siliciu pur (O.W.Flörke)

Diagrama din figura 1.8 redă comparativ transformările de faze ale silicei în sisteme cu topituri și mineralizatori și în sisteme „uscate” [27].



**Fig.1.8.** Transformările de faze ale silicei în sisteme cu topituri și mineralizatori și în sisteme „uscate”

Diagrama care reflectă relațiile fazale între modificările polimorfe ale bioxidului de siliciu evidențiind și apariția fazei amorse (metastabile) de metacristobalit este prezentată în figura 1.9 [2,7,10,37].



**Fig.1.9.** Transformările de faze prin tratament termic în sistemul  $SiO_2$   
 (J.S.Mc.Dowell [2,37])

Tabloul transformărilor polimorfe ale bioxidului de siliciu este extrem de complex, modul în care ele decurg în practică prezentînd abateri considerabile față de cel arătat în diagrama de stare a lui Fenner. Schematic, aceste transformări pot fi prezentate în modul ilustrat de figura 1.10 [10].

Alte forme polimorfe ale bioxidului de siliciu sunt, în exclusivitate, modificări obținute în condiții speciale, acestea fiind studiate de diferiți autori [2,7, 10,13, 38-45]. Domeniile de stabilitate ale modificărilor polimorfe din sistemul  $SiO_2$ , în diagrama presiune-temperatură, sunt prezentate în figura 1.11.

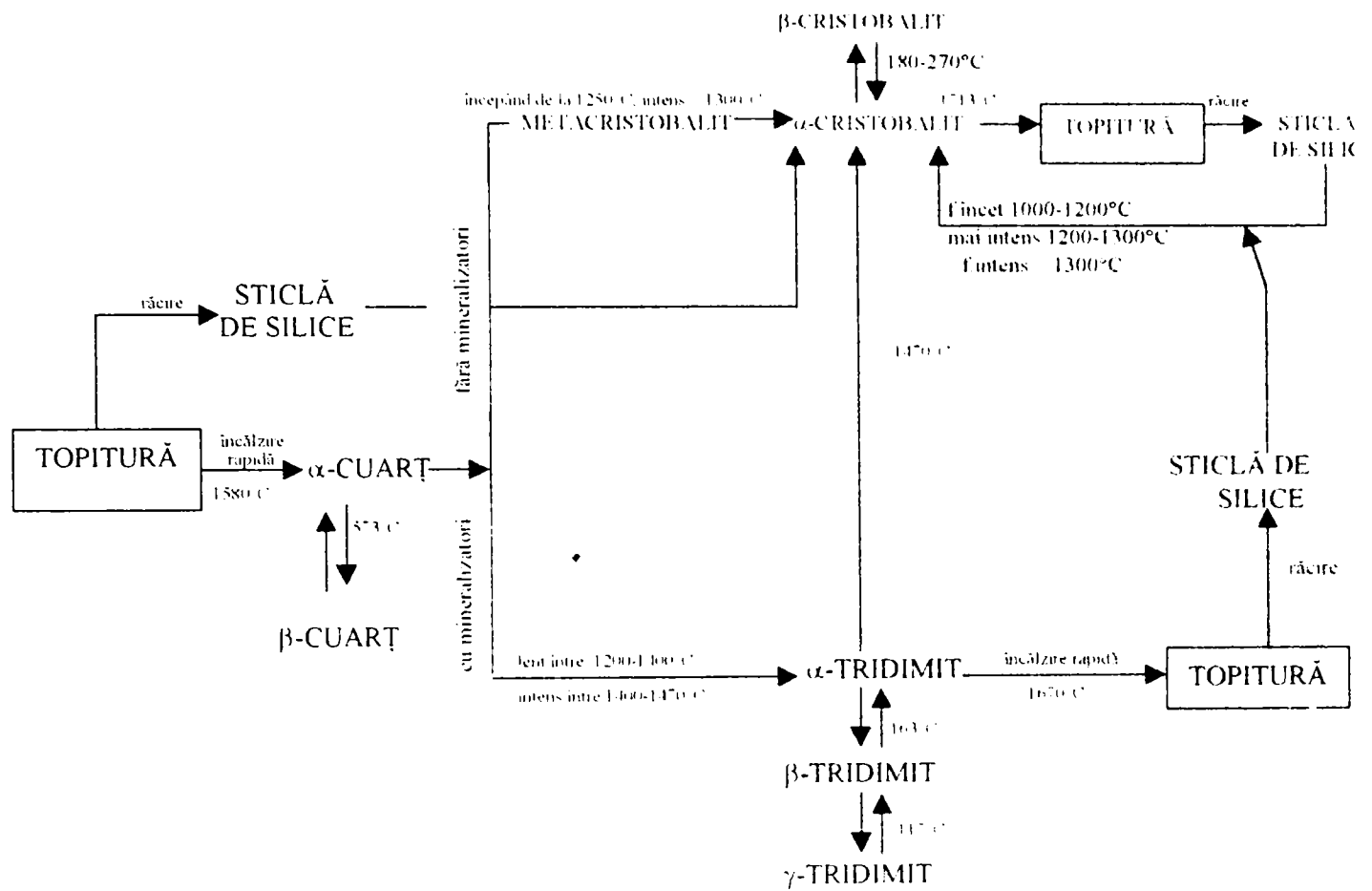


Fig.1.10. Schema reală a transformărilor poliforme ale bioxidului de siliciu

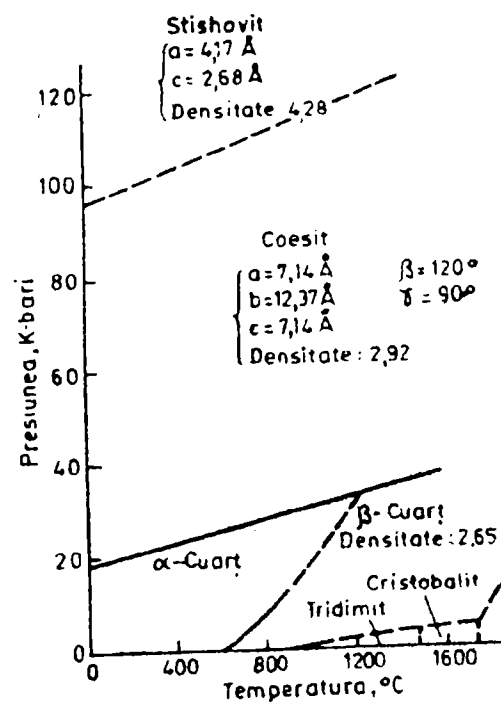


Fig.1.11. Domeniile de stabilitate ale modificărilor polimorfe din sistemul  $\text{SiO}_2$ , în diagrama presiune-temperatură (C. Rooymans [2,38])

Sistematizând multiplele modifi ații ale bioxidului de siliciu, Sosman indică existența a 22 de forme, după cum rezultă din tabelul 1.2 [2,10,46].

**Tabelul 1.2.** Modifi ațiile polimorfe ale bioxidului de siliciu

Presiune atmosferică		Presiune ridicată		
Faza	Domeniul de temperaturi de stabilitate, respectiv de formare [�C]	Faza	Domeniul de stabilitate, respectiv de formare	
			Presiune [Kg/cm <sup>2</sup> ]	Temperatură [�C]
<i>Faze cristaline</i>				
Cuarț de temperatură joasă	<573	Keatit	800-1300	400-450
Cuarț de temperatură ridicată	573-867	Coesit	>15 000	300
Tridimit S-1	<64		<40 000	1700
Tridimit S-2	64-117			
Tridimit S-3	117-163	Stishovit	160 000	1200-1400
Tridimit S-4	163-210			
Tridimit S-5	210-475			
Tridimit S-6	475-1470			
Tridimit M-1	<117			
Tridimit M-2	117-163			
Tridimit M-3	>163			
Cristobalit de temperatură joasă	<272			
Cristobalit de temperatură ridicată	272-1723			
Silica „W”				
<i>Faze amorf�e</i>				
SiO <sub>2</sub> – lichid	>1723	SiO <sub>2</sub> – vitros dens		
SiO <sub>2</sub> - vitros	<1723	SiO <sub>2</sub> – vitros suprapiezo		
SiO <sub>2</sub> – M (sau O)				

Tabelul 1.3 sintetizează unele date caracteristice ale principalelor modifi ații polimorfe ale bioxidului de siliciu.

**Tabelul 1.3.** Unele proprietăți ale principalelor modificări polimorfe ale bioxidului de siliciu

Nr	Compusul	Temperaturi caracteristice [°C]	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Sistem cristalin	Grup spațial	Habitus	Indici de refracție		Linii RX principale
							N <sub>g</sub>	N <sub>p</sub>	d [Å]
1.	α - cuarț	870 → α -tridimit	2,60	hexagonal	P3 <sub>1</sub> 21	prisme	1,540	1,530	4,25 3,35 2,45
2.	β - cuarț	573 → α - cuarț	2,65	trigonal	P6 <sub>2</sub> 22	bipiramide	1,553	1,544	4,34 3,40 1,84
3.	α -tridimit	1470 → α-cristobalit	2,30	hexagonal		plăcuțe hexagonale	1,480	1,478	4,10 4,31 3,81
4.	β -tridimit	163 → α -tridimit	2,30	trigonal	P6 <sub>3</sub> /mnc	plăcuțe			
5.	γ -tridimit	117 → β -tridimit	2,27	rombic		macle vârf de lance dendrite	1,474	1,470	4,80 4,39 4,12 3,73
6.	α-cristobalit	1713 → topitură	2,21	cubic	Fd3m	octaedric	1,470		4,04 2,85 2,49
7.	β-cristobalit	230 (180-270) →α-cristobalit	2,33	tetragonal	P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	dendrite	1,487	1,484	4,15 2,53 1,64
8.	coesit		3,01	monoclinic	B2/b	plăcuțe hexagonale	1,599	1,594	6,20 3,43 3,09 1,71
9.	keatit		2,50	tetragonal	P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	plăcuțe pătratice	1,522	1,512	7,46 4,50 3,72 3,42
10	stishovit		4,35	tetragonal	P4 <sub>2</sub> /mnm	ace. granule	1,826	1,799	
11	silica „W” (fibroasă)	1420 → topitură	1,96- 1,98	rombic	lham	fibros			
12	sticlă de cuarț		2,20	amorf			1,458		

## 1.2.2. Echilibre de faze în sisteme binare

### 1.2.2.1. Sistemul $K_2O - Al_2O_3$

Metalele alcaline formează cu oxidul de aluminiu o serie de compuși, denumiți generic „*alumiinați*”.

În sistemul  $K_2O - Al_2O_3$  este semnalată existența aluminatului 1:1-  $K_2O \cdot Al_2O_3$ , care prezintă o structură homeotipă cu cristobalitul [2]. În acest sistem se formează și o fază cristalină cunoscută ca  $\beta$  - alumină, cu formula limită  $K_2O \cdot 11Al_2O_3$  (prezentarea acestei faze a fost făcută anterior –capitolul 1.2.1.2).

### 1.2.2.2. Sistemul $K_2O - SiO_2$

În sistemul  $K_2O - SiO_2$  au fost puși în evidență cinci compuși:  $2K_2O \cdot SiO_2$ ,  $K_2O \cdot SiO_2$ ,  $K_2O \cdot 2SiO_2$ ,  $K_2O \cdot 3SiO_2$  și  $K_2O \cdot 4SiO_2$ . Dintre aceștia, în domeniul compozițiilor mai puțin higroscopice, diagrama de faze, prezentată în figura 1.12, nu pune în evidență trisilicatul care, după E.Eipeltaus, se topește incongruent la temperatura de aproximativ  $830^\circ C$  [2,6,7,13,14,47,48].

Cei trei compuși mai importanți, cuprinși în tabelul 1.4, prezintă transformări polimorfe care nu sunt redată în diagrama de faze a sistemului, literatura de specialitate oferind însă date privind temperaturile de transformare, caracterul acestor transformări [2,7,13,49]. Tetrasilicatul de potasiu a fost studiat și în condiții de presiune ridicată [50].

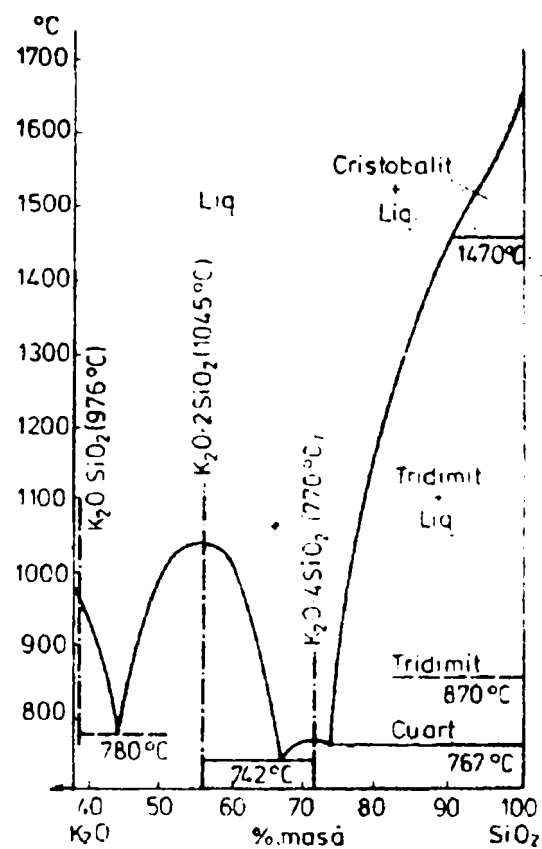


Fig.1.12. Diagrama de faze a sistemului  $K_2O - SiO_2$  (F.C.Kracek, H.L.Bowen, G.W.Morey [48])

Tabelul 1.4. Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul  $K_2O - SiO_2$

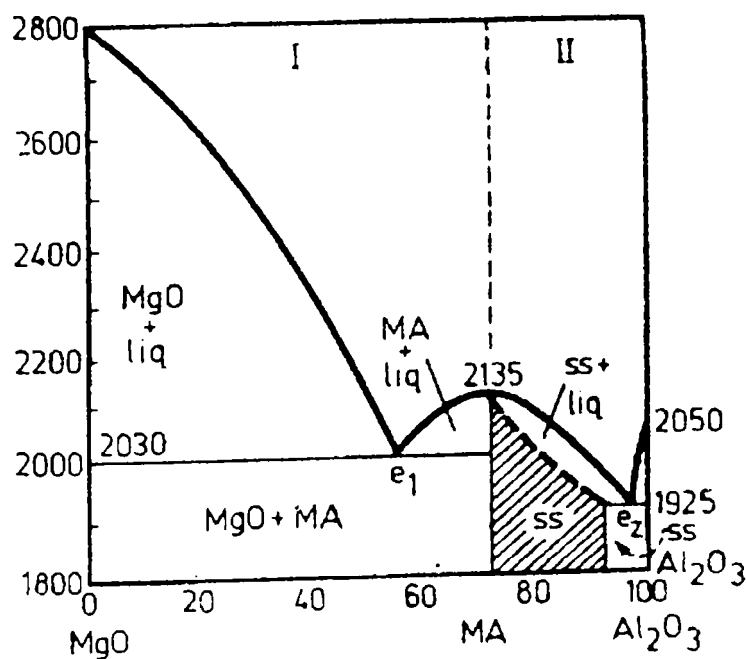
Compusul	Temperaturi caracteristice [°C]	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Sistem cristalin	Habitus	Indici de refracție		
					$N_g$	$N_m$	$N_p$
$K_2O \cdot SiO_2$	976 → topitură		rombic	granule	1,528		1,520
$K_2O \cdot 2SiO_2$	1045 → topitură	2,538	rombic	plăcuțe	1,513		1,503
$K_2O \cdot 4SiO_2$	770 → topitură	2,335	monoclinic	plăcuțe duble	1,482		1,477

### 1.2.2.3. Sistemul $MgO - Al_2O_3$

Acest sistem aparține unei clase numeroase de sisteme binare formate din oxizi bivalenți și sesquioxizi, caracterizate prin aceea că faza cristalină principală care se poate forma este cea spinelică. Compușii oxidici ce cristalizează izomorf cu mineralul  $MgAl_2O_4$ , numit spinel, sunt cunoscuți sub denumirea de spineli sau spinelide [2,10,53-58]. Formula generală a acestora poate fi scrisă sub forma:  $A_{c_1}B_{c_2}C_{c_3}...Z_{c_n}O_4$ , unde A,B,C, ...Z reprezintă cationi cu diferite stări de oxidare, iar  $c_1, c_2, c_3, ...c_n$ , coeficienții lor stoichiometrici, care respectă relația:

$$\sum_{i=1}^n c_i = 3$$

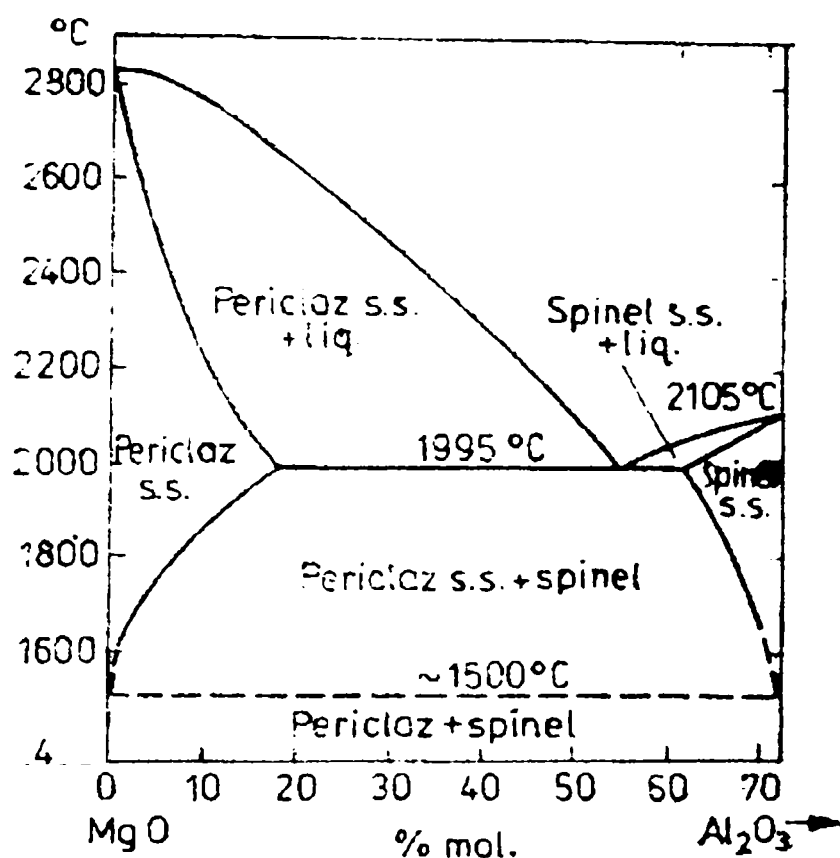
În sistemul  $MgO - Al_2O_3$ , a cărui diagramă de faze este redată în figura 1.13, singurul compus binar este spinelul de magneziu,  $MgO \cdot Al_2O_3$  (magnopicotitul). Acest compus se topește congruent la temperatura de  $2135^\circ C$  și prezintă o izomorfie parțială cu  $\alpha$ - alumina; astfel, alături de spinelul stoichiometric se formează o soluție solidă spinelică, a cărei stabilitate scade cu micșorarea temperaturii [2,6,7,10,13,25,52,59-64].



**Fig.1.13.** Diagrama de faze a sistemului  $MgO-Al_2O_3$  [52,60]



După A.M. Alper și colaboratorii, subsistemul  $\text{MgO-MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , prezentat în figura 1.14, este un sistem binar cu eutectic, cu izomorfie parțială, fazele  $\text{MgO}$  și  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  coexistând în stare pură numai sub  $1500^\circ\text{C}$ .



**Fig.1.14.** Diagrama de faze a sistemului  $\text{MgO} - \text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  [2,59]

Referitor la interacțiunile din sistemul  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  au fost elaborate o serie de lucrări care conțin informații privind unele aspecte termodinamice și cinetice ale reacției de formare a spinelului și factorii care influențează formarea acestuia [2,10,53, 57,65-68]. Formarea aluminatului magnezian este puternic influențată de natura materiilor prime utilizate, de prezența mineralizatorilor, de atmosfera incintei în care are loc siteza sa, etc.

Tabelul 1.5 redă unele proprietăți fizice ale spinelului.

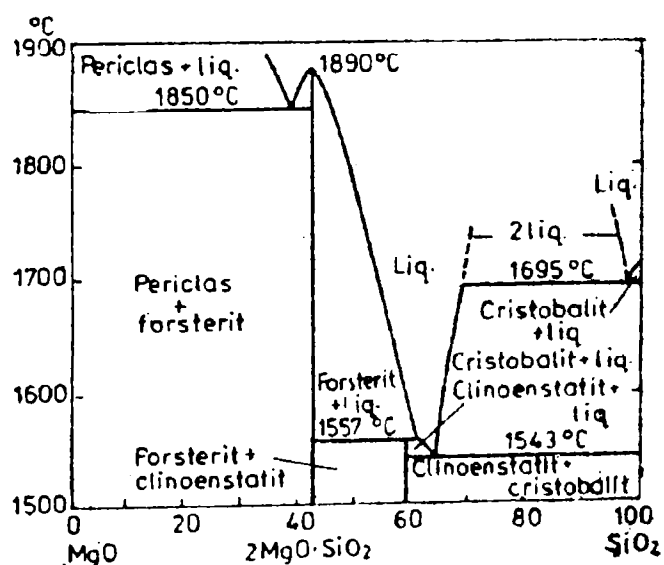
**Tabelul 1.5.** Unele proprietăți ale spinelului ( $MgO \cdot Al_2O_3$ )

Temperatura caracteristică [°C]	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Sistem cristalin	Habitus	Indici de refracție			Linii RX principale
				$N_g$	$N_m$	$N_p$	d [Å]
2135 → topitură (topire congruentă)	3,55	cubic	octaedric		1,719		2,44 2,02 1,43

#### 1.2.2.4. Sistemul $MgO - SiO_2$

Sistemul  $MgO - SiO_2$  se caracterizează prin prezența a doi compuși cristalini,  $2MgO \cdot SiO_2$  – ortosilicat (forsterit) și  $MgO \cdot SiO_2$  – metasilicat (enstatit) și a transformărilor polimorfe ale metasilicatului.

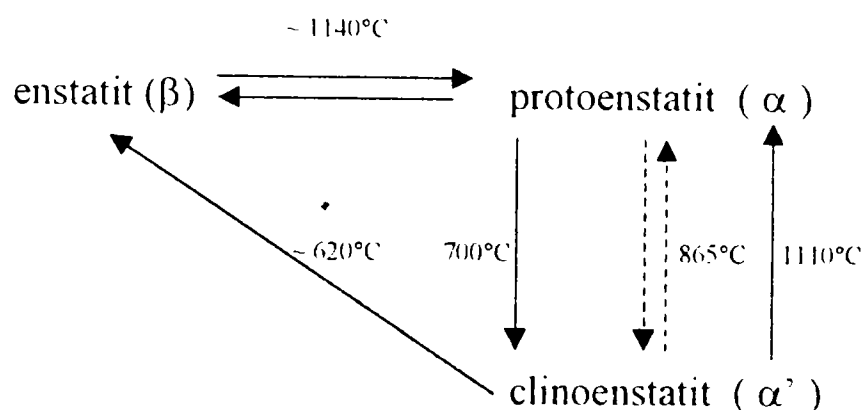
Diagrama de faze, prezentată în figura 1.15, relevă o refractaritate ridicată a tuturor compozițiilor din acest sistem și, mai ales, a celor din subsistemul  $MgO-2MgO \cdot SiO_2$ , motiv pentru care ele prezintă interes pentru industria materialelor ceramice, în special, a celor refractare [2,7,10,13-14,69-73].



**Fig.1.15.** Diagrama de faze a sistemului  $MgO - SiO_2$  [69-72]

O caracteristică a sistemului este existența unui larg domeniu de nemiscibilitate în fază lichidă pentru compozițiile bogate în bioxid de siliciu.

Metasilicatul de magneziu prezintă trei modificări polimorfe: *enstatit* ( $\beta$ ), *protoenstatit* ( $\alpha$ ) și *clinoenstatit* ( $\alpha'$ ). Transformarea reciprocă a acestora se realizează conform schemei din figura 1.16.



**Fig.1.16.** Schema transformărilor polimorfe ale metasilicatului de magneziu [2]

Referitor la această schemă (stabilită, în mare, de W.F.Forster) trebuie remarcat faptul că temperaturile de transformare nu sunt acceptate unanim, datele diferite oferite de literatura de specialitate datorându-se, probabil, luării în considerare a unor temperaturi de transformare enantiotrope, chiar dacă sistemul se află într-o stare metastabilă (cum este transformarea  $\alpha \leftrightarrow \alpha'$  la temperatura de  $860^\circ\text{C}$ ), respectiv a unor transformări ce decurg monotrop, chiar dacă nu total, cum este transformarea  $\alpha \xrightarrow{700^\circ\text{C}} \alpha'$  (care are loc la răcirea maselor steatitice arse) [2,7,13,14,74-76].

Sistemul  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$  a fost studiat și în condiții de presiune ridicată, compoziția fazală a sistemului, precum și transformările reciproce între fazele existente în aceste condiții crescând în complexitate [2,77].

Proprietățile principale ale fazelor cristaline din acest sistem sunt redată în tabelul 1.6.

**Tabelul 1.6.** Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul MgO - SiO<sub>2</sub>

Compusul	Temperaturi caracteristice [°C]	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Sistem cristalin	Habitus	Indici de refracție			Linii RX principale
					N <sub>g</sub>	N <sub>m</sub>	N <sub>p</sub>	d [Å]
2MgO·SiO <sub>2</sub> forsterit	1890 → topitură	3.216	rombic	prisme granule	1,669	1,651	1,636	2,46 1,75 3,89
α - MgO·SiO <sub>2</sub> protoenstatit	1557 → M <sub>2</sub> S+topitură	3.100	monoclinic	granule prismatice	1,611	1,604	1,602	3,16 1,96 1,49
α' - MgO·SiO <sub>2</sub> clinoenstatit	1100 → α-MS	3.190	monoclinic	granule	1,660	1,654	1,651	2,87 2,97 1,60
β - MgO·SiO <sub>2</sub> enstatit	1140 → α-MS	3.175	rombic	fibros	1,658	1,653	1,650	3,17 2,87 2,49

### 1.2.2.5. Sistemul Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

Varietatea tehnologiilor ceramice care se bazează pe utilizarea unor materii prime argiloase conferă cunoașterii sistemului Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> o importanță teoretică și practică excepțională în fundamentarea și conducerea proceselor de fabricație.

În cadrul sistemului se cunosc mai mulți compuși denumiți uneori generic silicați de aluminiu anhidri. Această denumire nu reflectă de fapt decât compoziția oxidică globală și nu are nici o fundamentare structurală (cu excepția distenului). Cei patru compuși cristalini din sistem, existenți și în natură, sunt prezentați în tabelul 1.7.

**Tabelul 1.7.** Unele proprietăți ale fazelor cristaline din sistemul  $Al_2O_3 - SiO_2$

Compusul	Temperaturi caracteristice [°C]	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Sistem cristalin	Habitus	Indici de refracție			Linii RX principale
					$N_g$	$N_m$	$N_p$	d [Å]
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ mullit	1850 → topitură	3,00	rombic	acicular	1,654	1,644	1,642	3,42 3,39 2,21 5,41
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ silimanit	1500 → mullit	3,23 - 3,25	rombic	cristale prismatice alungite	1,677	1,658	1,657	3,38 2,54 2,18
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ andaluzit	1350 → mullit	3,10 - 3,20	rombic	cristale prismatice alungite	1,639	1,632	1,629	4,53 2,17 1,46
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ disten	1200 → mullit	~ 3,60	triclinc	plăcuțe	1,728	1,722	1,713	1,95 1,38 3,33

Structura silicaților de aluminiu dezvăluie o varietate remarcabilă a coordinației  $Al^{3+}$  în rețelele cristaline, așa cum este redată în tabelul 1.8.

**Tabelul 1.8.** Coordinarea  $Al^{3+}$  în structura silicaților de aluminiu:  $Al_2O_3 - SiO_2$

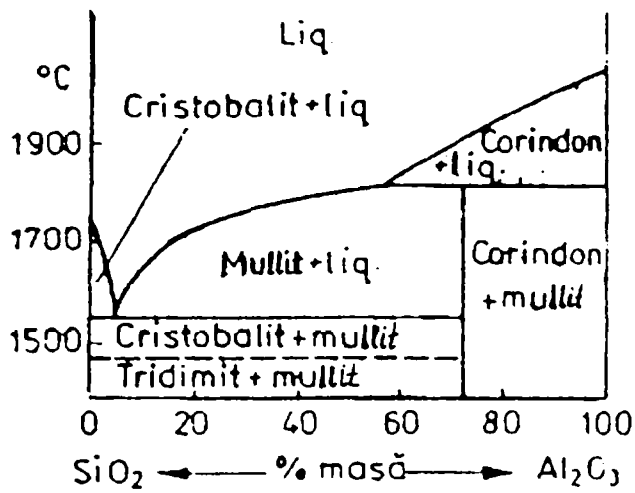
Compusul	Grupările structurale cu numărul de coordinație [%]:		
	4	5	6
Disten	-	-	100
Andaluzit	-	50	50
Silimanit	50	-	50

Structura compuşilor mai bogați în aluminiu ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - 2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) se caracterizează prin coexistența celor trei cifre de coordinare.

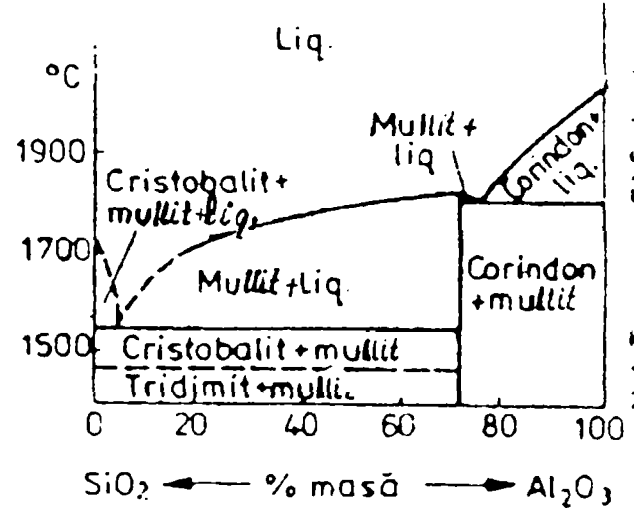
Diagrama de faze a sistemului, în multiplele sale variante, prezentată în figura 1.17, arată că, în condiții normale de presiune, în sistem nu se formează decât mullit. Diferențele principale între aceste variante se referă la topirea congruentă, respectiv incongruentă a mullitului, domeniul de omogenitate a fazei mullitice și poziția euctectului dintre corindon și faza mullitică [2,6,7,13,14,78-91]. Diferențele de date,

asupra temperaturilor caracteristice ale sistemului, precum și asupra însăși a existenței unor soluții solide mullitice, se datoresc, în mare măsură, tratamentelor termice diferite (viteze de încălzire) utilizate de diferiți cercetători. Pe baza unor date mai recente [2], se poate considera stabilit că mullitul se topește congruent (temperaturile de topire date fiind cuprinse între 1850 și 1934°C), poziția eutectului amintit corespunde la 78-79 % masice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , temperatura eutectică indicată variind între 1840 - 1912°C. În ceea ce privește domeniul de omogenitate a fazei mullitice se poate considera acceptat faptul că formarea de soluții solide nu are loc decât în domeniul mai bogat în oxid de aluminiu decât cel corespunzător raportului molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=3/2$ , limita maximă de adiție pentru oxidul de aluminiu corespunzând unui raport molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=2/1$ . Compoziția variabilă a mullitului depinde de condițiile de formare, cel obținut prin sinterizare corespunzând formulei  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (71,8 % masice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), în timp ce mullitul separat prin cristalizare din topitura sa are compoziția  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (78 % masice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), între aceste două limite extinzându-se domeniul care cuprinde o serie continuă de cristale mixte. Existența celor două forme limită ale mullitului se explică, după Müller-Hesse, prin aceea că, odată cu creșterea temperaturii, mullitul primește în rețeaua sa cantități crescânde de oxid de aluminiu care nu se separă la răcire datorită legăturilor puternice din rețea [13,90].

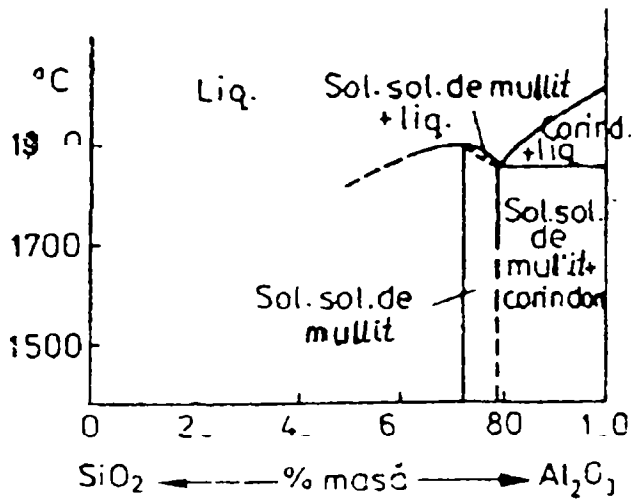
Coexistența fazelor cristaline, cuprinse în tabelul 1.7, nu se poate realiza decât în condiții de presiune ridicată. Diagramele elaborate pe baza unor determinări experimentale parțiale, respectiv pe baza unor calcule termodinamice trebuie considerate doar orientative, ele relevând însă faptul stabilit cu siguranță că, așa cum în sisteme la presiune joasă singura fază stabilă este mullitul, la presiuni ridicate singurul silicat de aluminiu stabil este distenul [2,92,93].



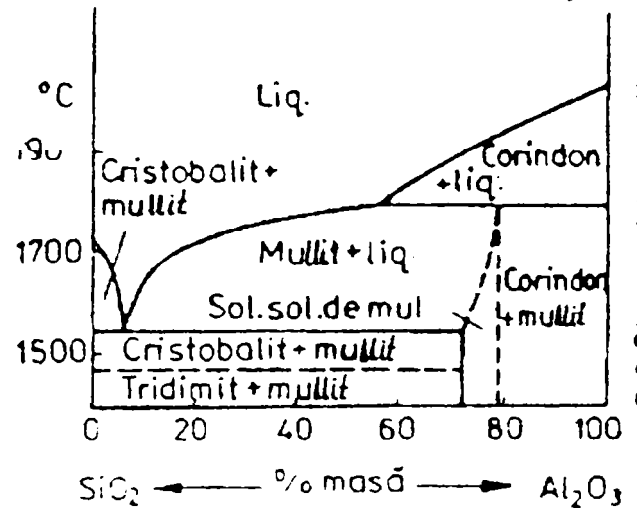
N.L. Bowen, J.W. Greig



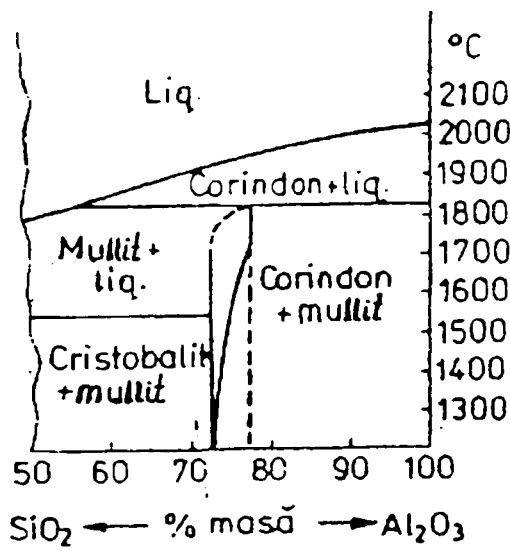
N.A. Toropov, F.I. Galachov



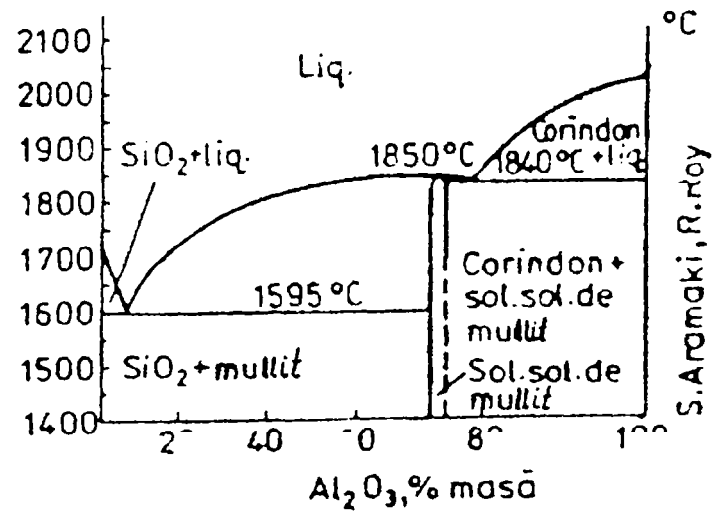
N.A. Toropov, F.I. Galachov



E.C. Shears, W.A. Archibald



G. Gelsdorf, H. Müller-Ilesse, H.E. Schwiete



S. Aramaki, R. Roy

Fig. 1.17. Diagrama de faze a sistemului  $Al_2O_3-SiO_2$  [78-86]

### 1.2.3. Echilibre de faze în sisteme ternare

Ca și în sistemele binare, echilibrele în sisteme mai complexe (ternare, cuaternare, etc) corespund tipurilor de interacțiuni fundamentale în sistemele oxidice, prezentate anterior (capitolul 1.1). Dintre particularitățile sistemelor polinare heterogene subliniem existența a cel puțin unui punct invariant cu o temperatură mai scăzută decât a tuturor celor din sistemele binare componente. Fazele ternare (sau polinare) care se pot forma în asemenea sisteme rezultă ca urmare a uneia din următoarele interacțiuni [2] :

- formarea de compus ternar (polinar);
- formarea de soluție solidă ternară (polinară) între: a) componentii sistemului, b) compușii subsistemelor, c) un compus intermediar (binar, spre exemplu) și un component al sistemului.

#### 1.2.3.1. Sistemul $K_2O - MgO - SiO_2$

În sistemul  $K_2O - MgO - SiO_2$  au fost puși în evidență patru compuși ternari:  $K_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$ ;  $K_2O \cdot 5MgO \cdot 12SiO_2$ ;  $K_2O \cdot MgO \cdot 3SiO_2$  și  $K_2O \cdot MgO \cdot 5SiO_2$ .

Diagrama de faze a sistemului este redată în figura 1.18.



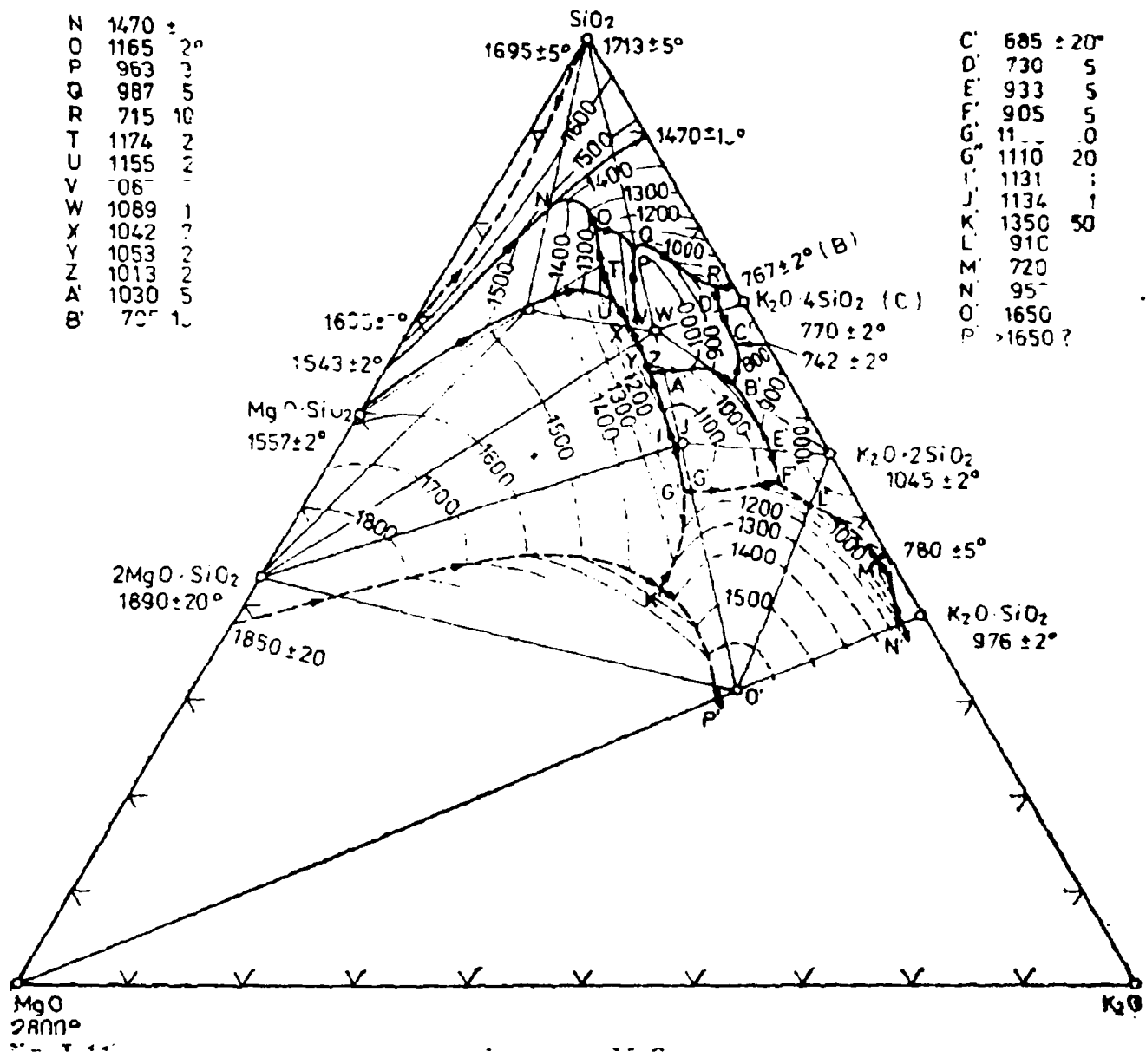
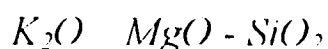


Fig.1.18. Diagrama de faze a sistemului  $K_2O - MgO - SiO_2$  (E.W.Roedder)[94]

În tabelul 1.9 sunt prezentate unele proprietăți ale fazelor cristaline ternare din acest sistem.

Sistemul  $K_2O - MgO - SiO_2$ , studiat în special în domeniul compozițiilor acide (bogate în bioxid de siliciu), prezintă interes pentru chimia și tehnologia sticlelor și deci, ca un caz particular al acestora, a glazurilor ceramice [2].

**Tabelul 1.9. Unele proprietăți ale fazelor cristaline ternare din sistemul**



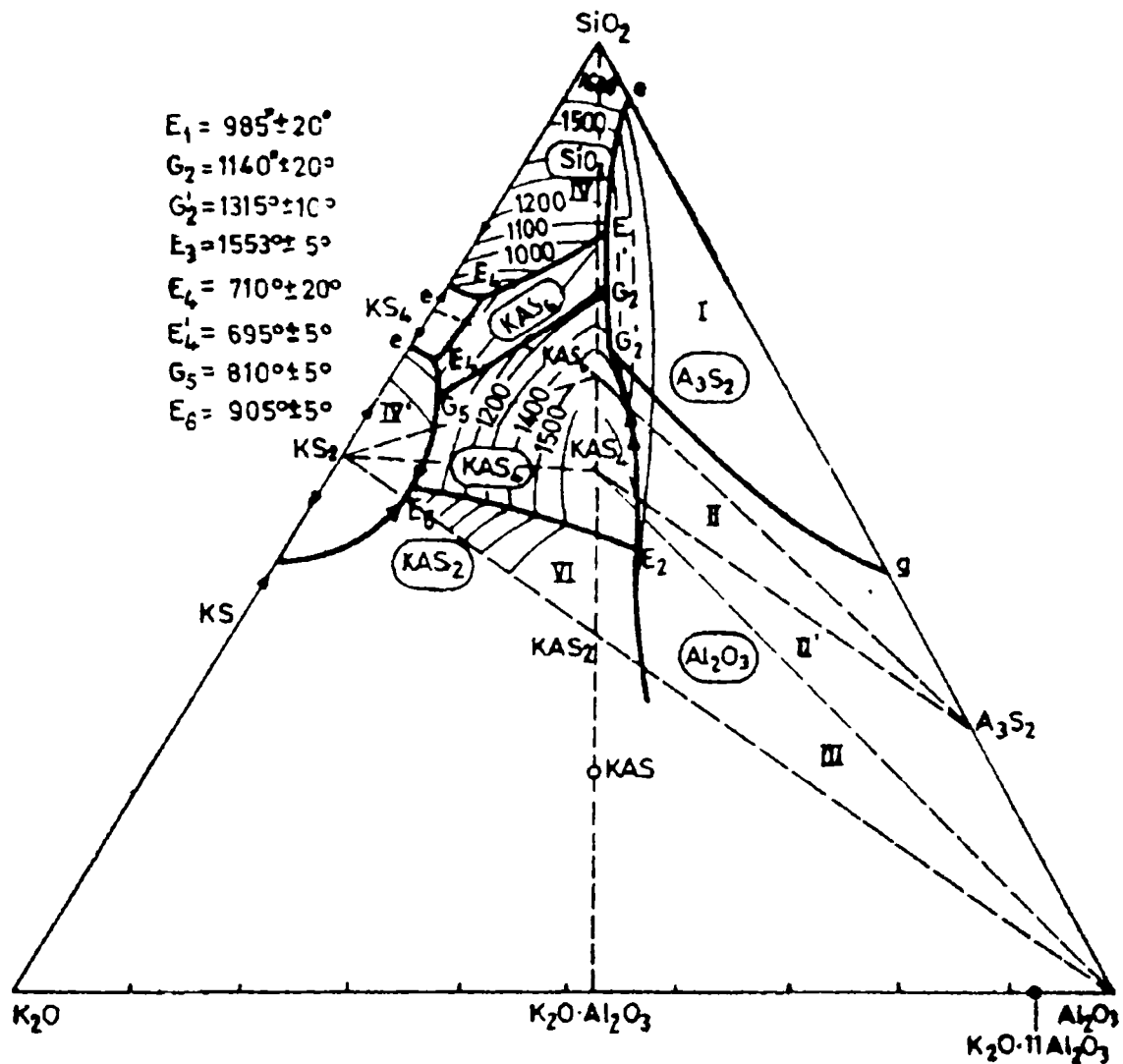
Compusul	Temperaturi caracteristice [°C]	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Sistem cristalin	Indici de refracție			Linii RX principale
				N <sub>g</sub>	N <sub>m</sub>	N <sub>p</sub>	d [Å]
$\alpha$ -K <sub>2</sub> O·MgO·5SiO <sub>2</sub>	1080 → topitură		cubic		1,501		3,35 5,49 2,65
$\beta$ -K <sub>2</sub> O·MgO·5SiO <sub>2</sub>		2,395	(fibros)		1,505		3,25 3,38 5,34
K <sub>2</sub> O·5MgO·12SiO <sub>2</sub>	1174 → topitură	2,58	hexagonal	1,550		1,543	3,25 2,90 2,76
$\beta$ -K <sub>2</sub> O·MgO·3SiO <sub>2</sub>	1134 → topitură	2,56	hexagonal	1,530		1,524	3,10 3,21 2,67
K <sub>2</sub> O·MgO·SiO <sub>2</sub>			cubic		1,540		2,73 1,58 4,48

### 1.2.3.2. Sistemul K<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

Sistemul K<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> se caracterizează prin existența a patru compuși ternari: K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>; K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>; K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> și K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>.

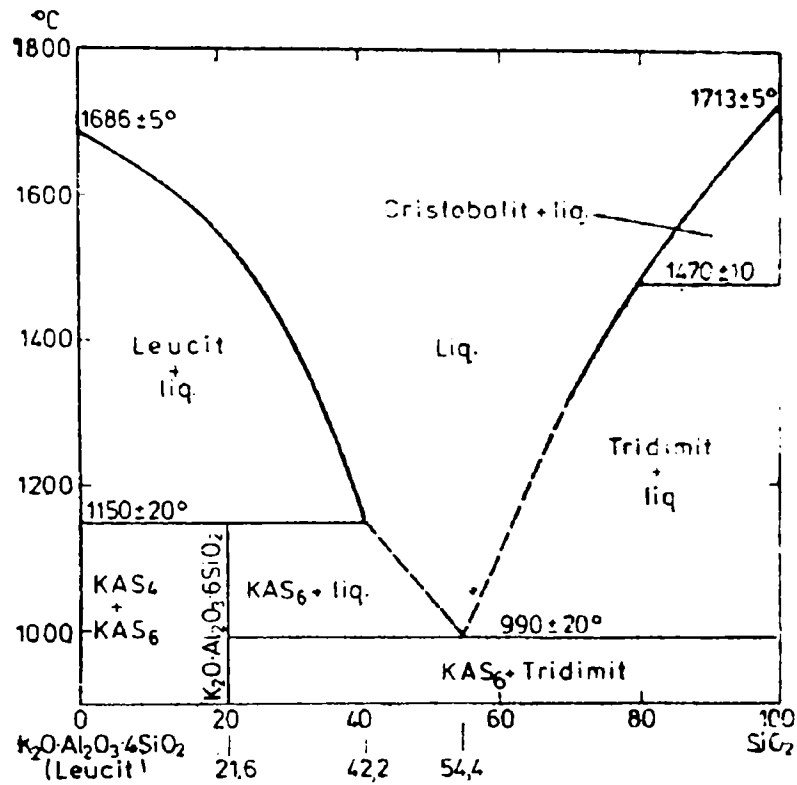
Sistemul este parțial studiat, cercetarea acestuia fiind îngreunată de fuzibilitatea dificilă într-un domeniu larg de compoziții, de vâscozitatea mare și, implicit, tendința redusă de cristalizare a topiturilor, precum și de volatilitatea oxidului de potasiu.

Diagrama de faze a sistemului este redată în figura 1.19.

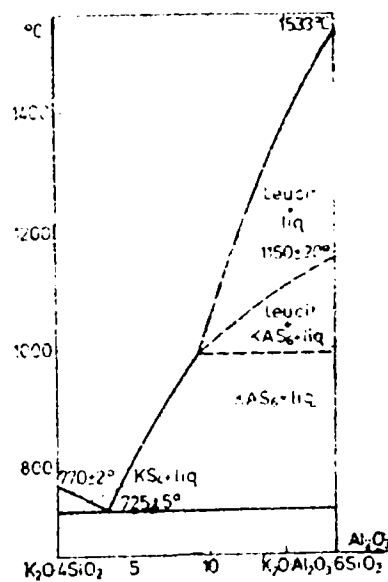


**Fig.1.19.** Diagrama de faze a sistemului  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  [95-100]

După cum rezultă din diagramă, compușii ternari menționați prezintă cu compușii binari, respectiv cu oxizii componenți numai interacțiuni fizice simple, sistemul fiind lipsit de soluții solide. Pentru a ilustra acest caracter al interacțiunilor din sistem, sunt prezentate diagramele a două subsisteme (sisteme pseudo-binare):  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 - SiO_2$  (figura 1.20) și  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 - K_2O \cdot 4SiO_2$  (figura 1.21).



**Fig.1.20.** Diagrama de faze a sistemului  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 - SiO_2$  (J.F.Schairer, N.L.Bowen[96])



**Fig.1.21.** Diagrama de faze a sistemului  $K_2O \cdot 4SiO_2 - K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  (J.F.Schairer, N.L.Bowen[97])

În tabelul 1.10 sunt prezentate unele proprietăți ale aluminosilicaților de potasiu [2].

**Tabelul 1.10.** Unele proprietăți ale aluminosilicaților de potasiu.

Compusul	Temperaturi caracteristice [°C]	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Sistem cristalin	Indici de refracție			Linii RX principale
				N <sub>g</sub>	N <sub>m</sub>	N <sub>p</sub>	d [Å]
K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> sanidin		2.57- 2.58	monoclinic	1.523	1.522	1.517	3,25 3,21 3,75
K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ortoză	1170 → KAS <sub>1</sub> + topitură	2.56	monoclinic	1.5236	1.523	1.5188	3,18 4,02 3,86
K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> microclin		2.54	triclinic	1.525	1.522	1.518	3,22 1,80 2,16
K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> adular		2.55	monoclinic	1.525	1.523	1.519	3,313 3,227 1,792
α-K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4SiO <sub>2</sub> α-leucit	1686 → topitură	2.47	cubic		1.485		
β-K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4SiO <sub>2</sub> β-leucit	620 → α-KAS <sub>1</sub>	2.48	tetragonal	1.509		1.508	5,33 3,42 3,24
K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> kaliofilul de temperatură ridicată	1800 → topitură	2.61	hexagonal	1.532		1.527	3,09 2,59 3,40
K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> kaliofilul		2.59	hexagonal	1.508		1.532	3,979 3,11 2,59
K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>			cubic		1.54		

Cu excepția compusului K<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>, toți ceilalți se prezintă sub forma mai multor varietăți, respectiv modificății cristaline [2,6,7,13,14,71,78,100-108]. Compușii ternari au fost studiați și în condiții de presiune ridicată de către diferiți autori [109,110].

### 1.2.3.3. Sistemul $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

În sistemul  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  au fost identificați trei compuși ternari:

$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  -- cordierit;  $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  -- safirin și  $3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  -- pirop (granatul de magneziu).

În diagrama de faze, prezentată în figura 1.22, care reflectă echilibrele la presiune normală, importante pentru ceramica cordieritică și mullito-cordieritică- nu apare decât cordieritul și safirinul. Piropul, care se găsește metastabil în natură, este stabil doar la presiuni de peste 20 000 atm.

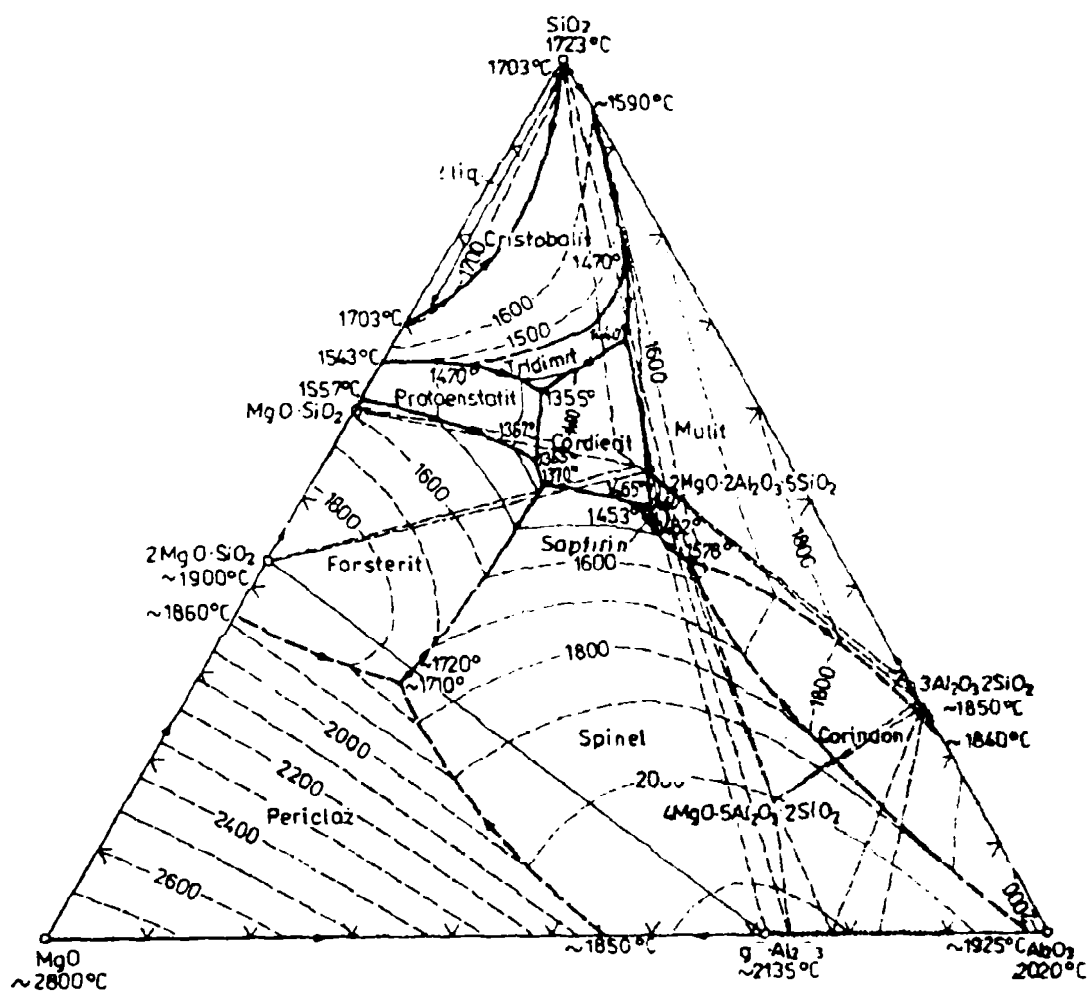


Fig.1.22. Diagrama de faze a sistemului  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

[2,6,7,13,14,64,70,78,91,111-115]

Tabelul 1.11 prezintă aluminosilicații de magneziu și caracteristicile lor.

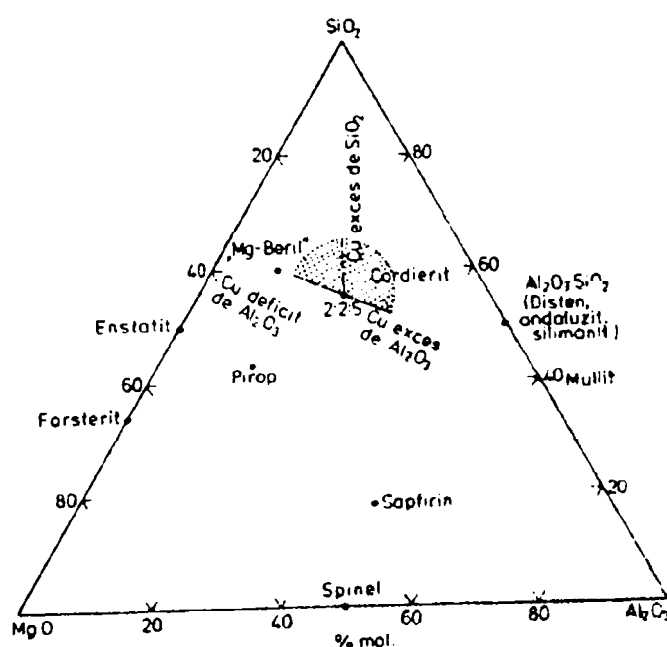
**Tabel 1.11.** Unele proprietăți ale aluminosilicaților de magneziu.

Compusul	Temperaturi caracteristice [°C]	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Sistem cristalin	Indici de refracție			Linii RX principale
				N <sub>g</sub>	N <sub>m</sub>	N <sub>p</sub>	d [Å]
2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub> α-indialit	1460 → A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + topitură	2,50	hexagonal	1,528		1,524	8,5 4,1 3,04
2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub> β-indialit	>1400 →α-indialit	2,50	hexagonal	1,541		1,537	2,5 3,03 3,14
2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub> α-cordierit	încălzire → indialit	2,49	rombic	1,545		1,535	3,13 8,54 8,45
2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub> β-cordierit	830 → α-cordierit	2,49	rombic	1,541		1,537	8,54 4,09 3,37
μ-2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub>	925 → α- M <sub>2</sub> A <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2,59	hexagonal		1,546		3,45 1,86 4,51
Osumilit (~ MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4SiO <sub>2</sub> )			hexagonal	1,550		1,546	
4MgO·5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	1475 → MA+topitură	3,49	monoclinic	1,711	1,709	1,735	2,01 1,44 2,97
3MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3SiO <sub>2</sub>		3,51	cubic		1,705		1,542 0,7835 2,583

Compusul  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  prezintă un polimorfism complex [2,6,7,13,14,38,69,78,103,111,116-123]. În prezent [2], modificările hexagonale (α, β) se numesc *indialit*, iar denumirea de *cordierit* este atribuită doar celor rombice (α, β). Din topitură cristalizează α-indialitul care, prin răcire lentă, trece la temperaturi de peste 830°C în α-cordierit, iar sub 830°C, în forma β-cordierit. Prin încălzire, cordieritul se transformă în indialit, sub 1400°C în forma β, iar peste această temperatură, în forma α. Transformarea cordieritului în indialit prezintă particularitatea că are loc în mod continuu, fapt caracteristic transformărilor ordine ↔ dezordine.

Alături de fazele cristaline menționate, în literatură mai sunt descrise unele faze „cordieritice”, „faza osumilitică”, care se obține prin cristalizarea unei sticle (cu conținut de bioxid de siliciu mai mare decât în cordierit) între temperaturile de 1050-1250°C și o „fază petalitică” metastabilă, care rezultă din cristalizarea sticlelor bogate în oxid de magneziu și bioxid de siliciu. Există, de asemenea, indicații [2,13,14,117,120,121,123] asupra unei faze metastabile cu compoziția variabilă între  $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5SiO_2$  și  $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ , denumită „ $\mu$ -cordierit”, izostructurală cu modificăția de temperatură ridicată a spodumenului, care se formează la devitrifierea unor sticle, sub temperatura de 925°C.

Diagrama din figura 1.22 pune în evidență participarea cordieritului la formarea unor soluții solide, având ca termen marginal opus un compus ipotetic „ $3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ” („berilul-magnezian”). Realizarea soluțiilor solide respective decurge prin substituție izomorfă cuplată, după una din schemele:  $Mg^{2+} + Si^{4+} \leftrightarrow 2Al^{3+}$ ,  $2Al^{3+} + Mg^{2+} \leftrightarrow 2Si^{4+}$ . Soluțiile solide care se formează sunt considerate uneori ca varietăți de cordierit. Locul geometric al acestor soluții solide este ilustrat în figura 1.23.



**Fig.1.23.** Locul geometric al soluțiilor solide ternare în sistemul  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (W.Schreyer [129,130])



*Sappîrimul*, formulat în general ca  $4\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ , are de fapt o compoziție variabilă de la  $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$  (pentru varietatea naturală) la  $7\text{MgO}\cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$  (pentru cel sintetic).

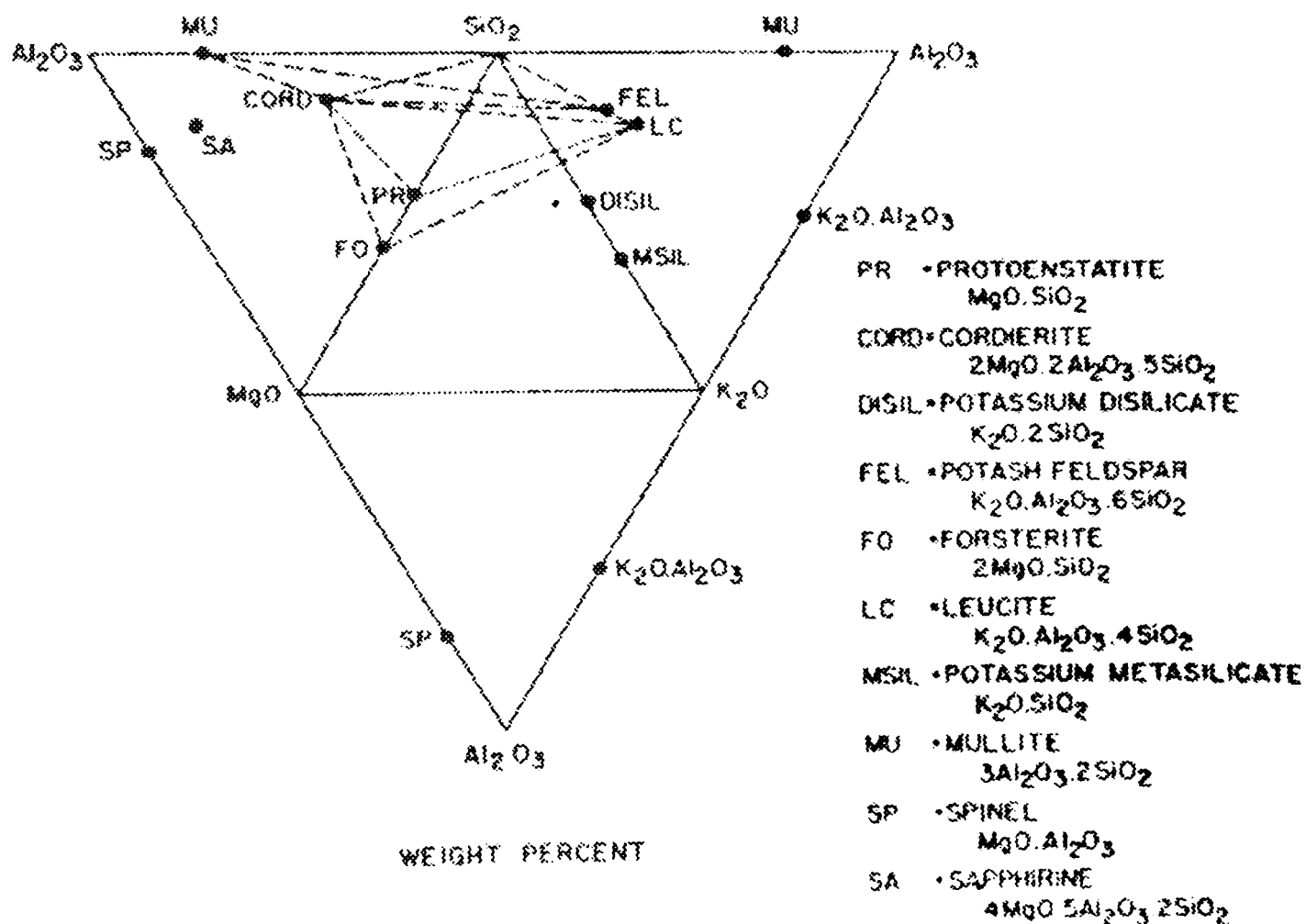
#### **1.2.4. Echilibre de faze în sistemul cuaternar $\text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$**

În sistemul cuaternar  $\text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  caracterul interacțiunilor este mult mai complex decât în sistemele binare și ternare aferente, în cadrul acestuia fiind posibile toate tipurile de interacțiuni prezentate anterior (capitolul 1.1). Prezența celor doi componenți puternic bazici (oxidul de potasiu și oxidul de magneziu) conferă prioritate interacțiunilor de tip acido-bazic. Desigur, scăderea acidității unui astfel de sistem complex, ca urmare a formării unor compuși, poate duce la interacțiuni de tip eutectic cu oxidul de potasiu, dar, de obicei, numai după o saturare prealabilă a oxidului acid. În acest mod se explică numărul mare al compușilor ce se formează într-un sistem binar format dintr-un oxid acid tipic și un oxid bazic (de exemplu, în sistemul  $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  sunt cunoscuți cinci silicați de potasiu - capitolul 1.2.2.2.).

Datorită complexității sale, sistemul cuaternar  $\text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  nu a fost studiat în totalitate. Literatura de specialitate consultată (accesibilă pentru noi) nu oferă date asupra domeniilor de compoziții în care se pot forma fazele posibile (componenți inițiali sau compuși de neoformație), asupra temperaturilor caracteristice sistemului cuaternar (puncte invariante, suprafețe și curbe eutectice și/sau peritectice), etc. Lipsa acestora poate fi parțial compensată prin studiul subsistemelor ternare, binare

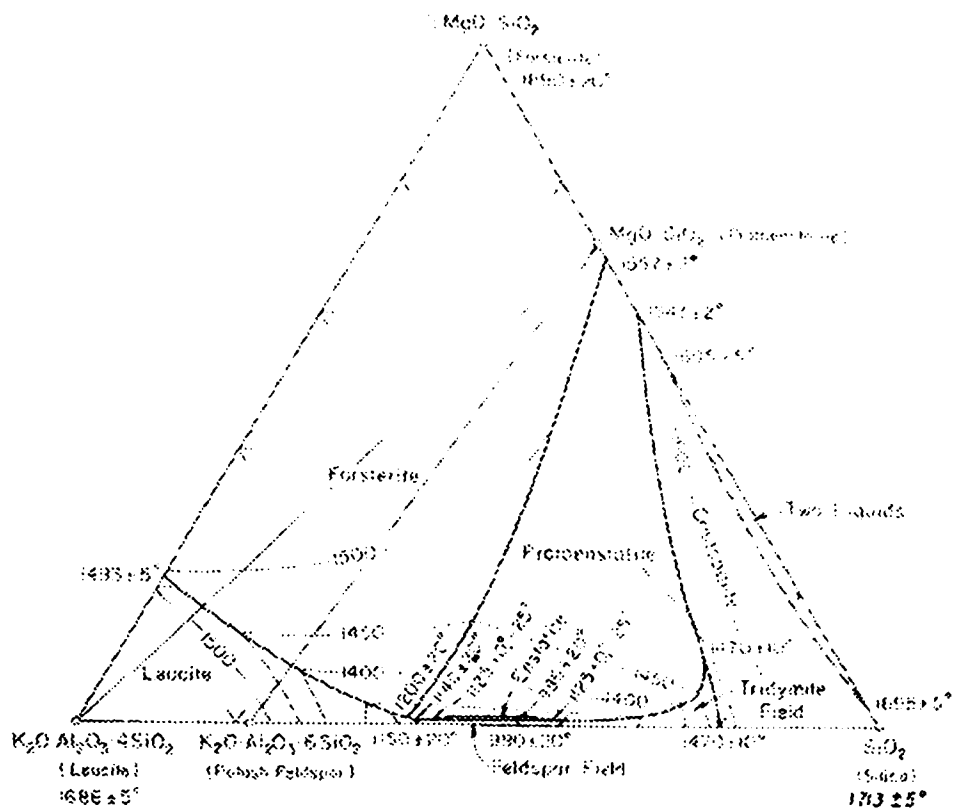
și unare ce alcătuiesc sistemul cuaternar (capitolele: 1.2.3, 1.2.2 și, respectiv 1.2.1), echilibrele termice de faze în aceste sisteme fiind elucidate [131].

În figura 1.24 este prezentat sistemul  $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ , studiat de J.F.Schairer [132].

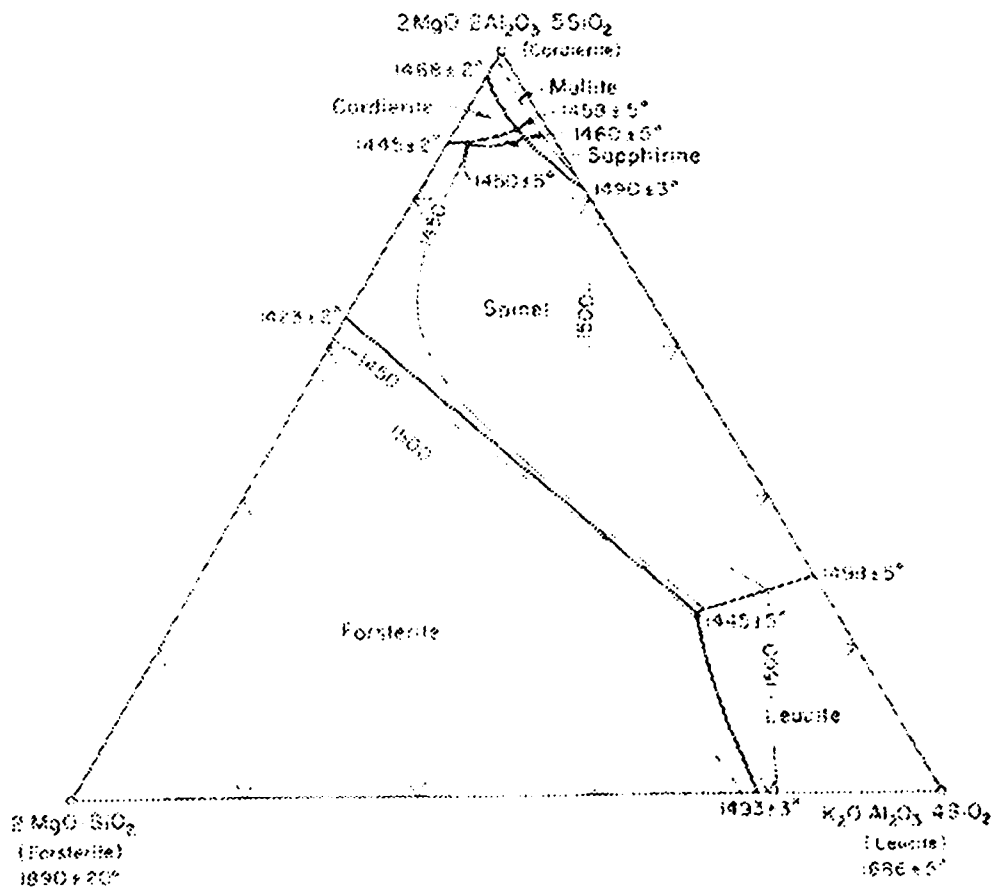


**Fig. 1.24.** Sistemul  $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

Diagramele de faze pentru cinci dintre subsistemele pseudo-ternare ale sistemului cuaternar  $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  sunt prezentate în figurile 1.25 - 1.29 .



**Fig. 1.25.** Diagrama de faze a sistemul  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 - 2MgO \cdot SiO_2 - SiO_2$   
(J.F.Schairer [132])



**Fig.1.26.** Diagrama de faze a sistemului  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 - 2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 - 2MgO \cdot SiO_2$  (J.F.Schairer [132])

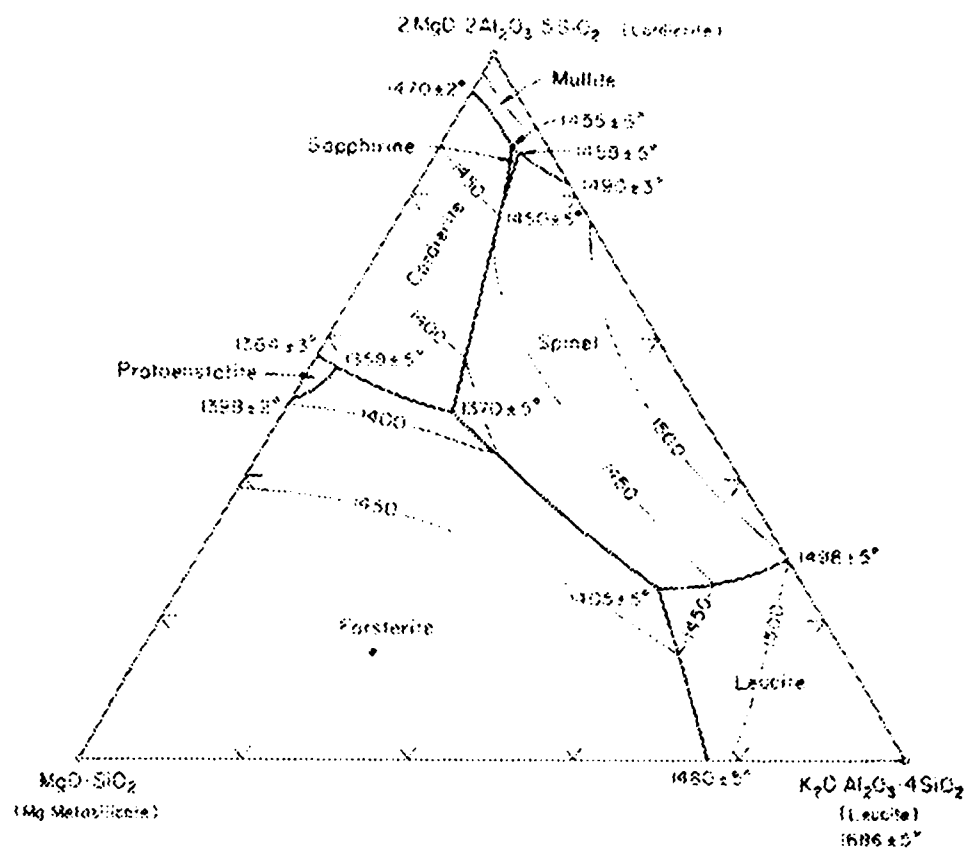


Fig.1.27. Diagrama de faze a sistemului  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 - 2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 - MgO \cdot SiO_2$  (J.F.Schairer [132])

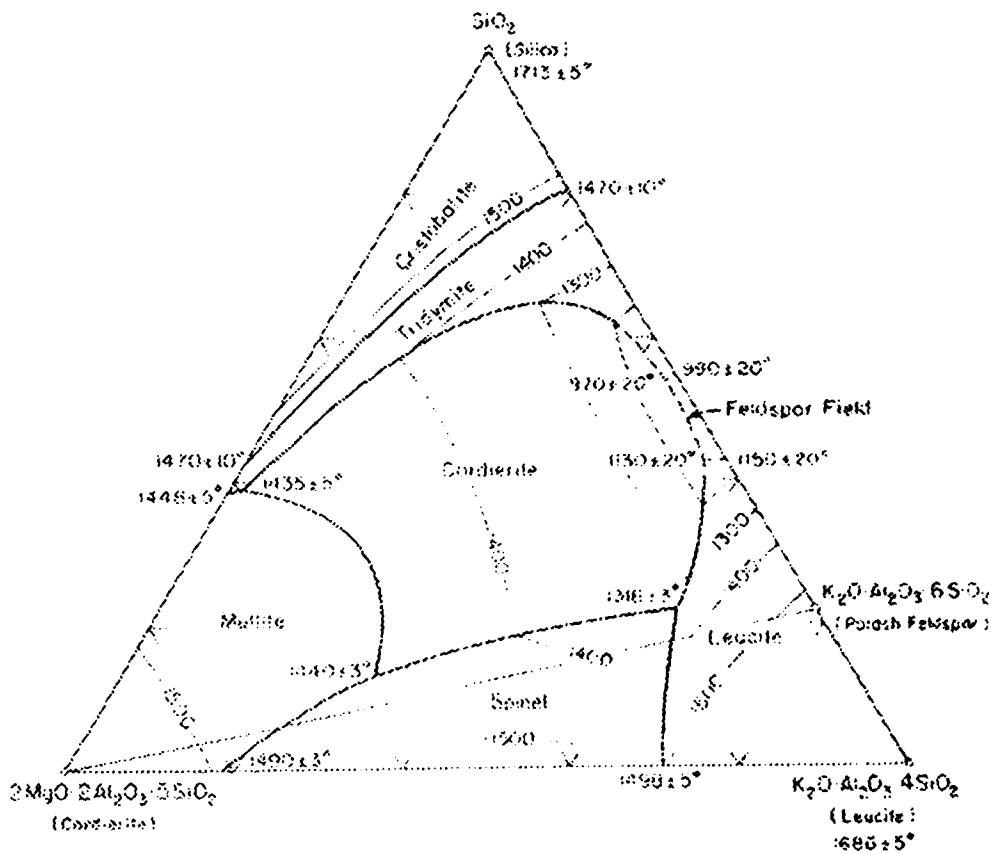
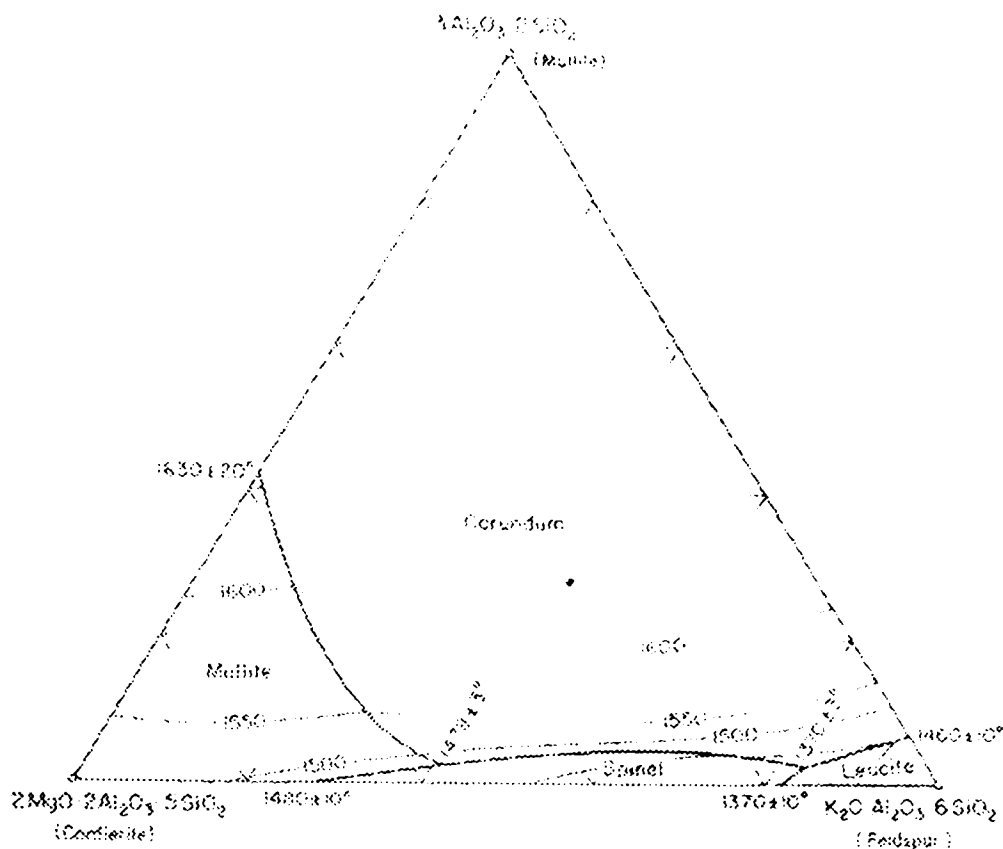
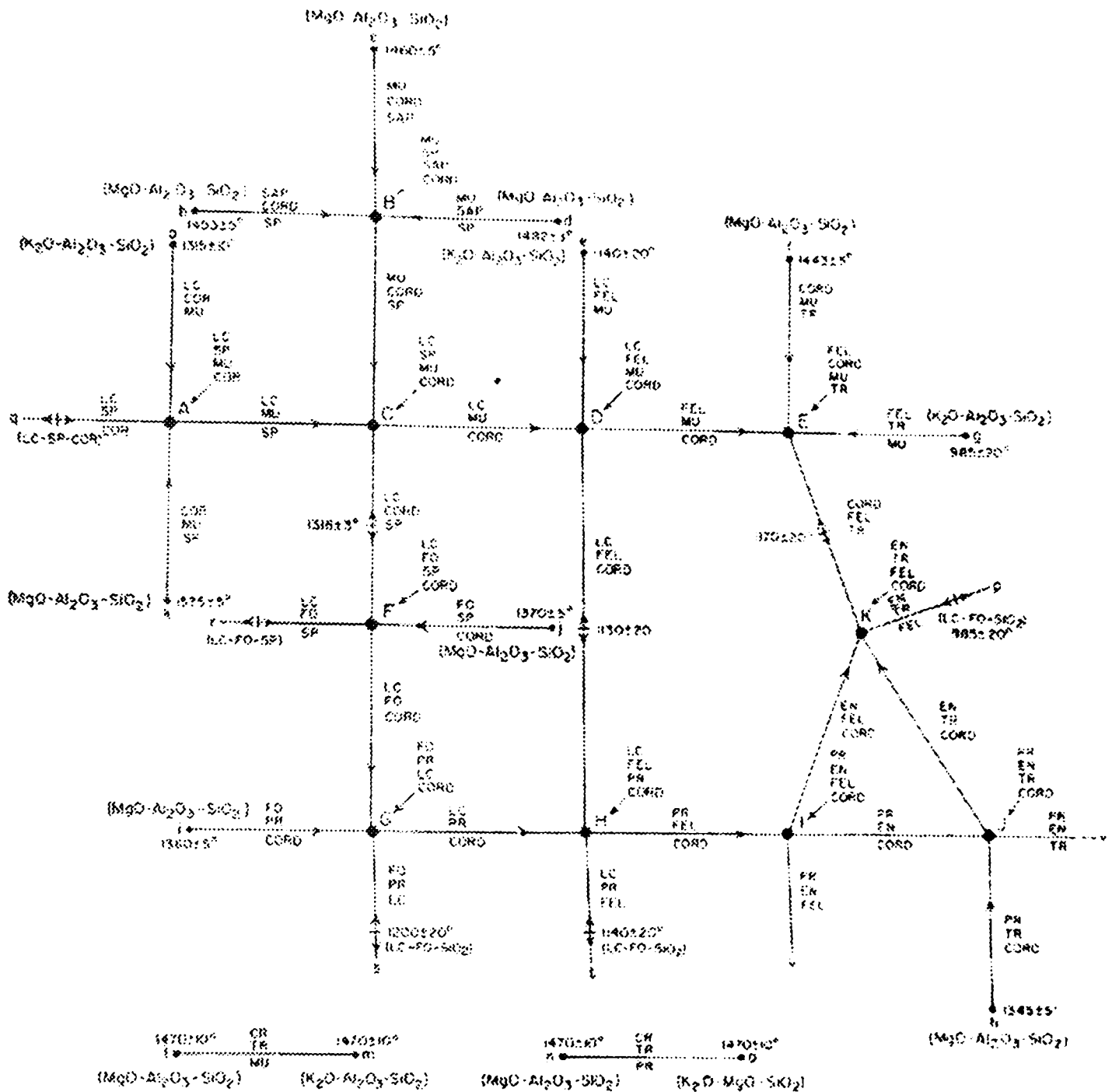


Fig. 1.28. Diagrama de faze a sistemului  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 - 2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 - SiO_2$  (J.F.Schairer [132])



**Fig. 1.29.** Diagrama de faze a sistemului  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 - 2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 - 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (J.F.Schairer [132])

Diagrama sistemului cuaternar  $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  este prezentată schematizat în figura 1.30. Diagrama evidențiază liniile univariante și relațiile lor cu punctele invariante ternare (punctele mici și literele cu caracter mic) din sistemele limită și cu punctele invariante cuaternare (punctele mari și literele cu caracter mare). Aceste linii și puncte nu sunt situate într-un plan, diagrama arătând doar relațiile dintre ele (nu și relațiile lor unghiular-spațiale). Lungimea liniilor și poziția temperaturilor maxime sunt arbitrare și fără semnificații. Săgețile indică direcția de scădere a temperaturii. Temperaturile punctelor invariante cuaternare sunt: A-1300°C, B-1449±5°C, C-1290°C, D-1120±20°C, E-960±20°C (eutectic), F-aproximativ 1318±3°C, G-aproximativ 1200±20°C, H-aproximativ 1130±20°C, I-1112±13°C (punct de inversiune), J-1112±13°C (punct de inversiune), K- 960±20°C (eutectic).



LC= leucit, COR= corindon. MU= mullit. SP= spinel. CORD= cordierit. SAP= sapfirin. FEL= feldspat potasic. TR= tridimit.  
 CR= cristobalit. FO= forsterit. PR= protoenstatit. EN= enstatit

Fig. 1.30. Sistemului  $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  (J.F.Schairer [132])

Sistemul  $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  poate fi considerat ca un subsistem cuaternar alumino-silicatic din cadrul sistemului polinar al oxizilor alcalini și alcalino-pământoși cu oxidul de aluminiu și bioxidul de siliciu. Acesta prezintă o importanță deosebită prin aceea că el include atât unele materii prime importante, cât și faze cristaline caracteristice pentru o serie de produse ale industriei silicaților tehnici precum și ale altor ramuri industriale (porțelan, faianță, materiale refractare, zguri, etc).

## 2. CORELAȚIA

### COMPOZIȚIE - STRUCTURĂ - PROPRIETĂȚI

Materialele ceramice reprezintă o clasă de solide anorganice, nemetalice (deși, mai rar, pot avea și constituenți metalici), obținute la temperaturi înalte, la care are loc sinterizarea, vitrifierea sau topirea lor, urmate de răcire și consolidarea acestora [27].

Proprietățile materialelor ceramice, care definesc funcțiile lor de utilizare, depind în primul rând de microstructura lor – consecință directă a compoziției și condițiilor de tratament termic. Natura materialului ceramic (compoziția lui chimico-mineralogică) și arderea (procesul termic complex de transformări chimice și fizice în sisteme eterogene) sunt factorii principali care diferențiază materialele ceramice între ele [9,27,51].

Constituenții minerali ai materialelor ceramice se deosebesc prin aranjamentul și natura diferită a particulelor elementare constituente. Proprietățile fizice ale solidelor cristaline sunt determinate esențial de acest aranjament, precum și de comportarea fizică a particulelor constituente ale rețelelor, de natura legăturilor dintre ele [9].

Masele ceramice, prin ardere la temperatură corespunzătoare și răcire lentă, pot cristaliza total sub forma constituenților de echilibru aferenți sistemului din care fac parte. În funcție de modul în care se realizează tratamentul termic, în numeroase mase ceramice apar, pe lângă constituenții de echilibru și faze de neechilibru; acestea se grupează în două categorii: cristale și solide necristaline [9].

*Fazele cristaline de neechilibru*, prezente în masele ceramice, sunt în stare metastabilă. Ele pot să apară datorită: unor transformări polimorfe la încălzire și menținerea componentului în cauză, sub forma transformată și răcire, ca formă



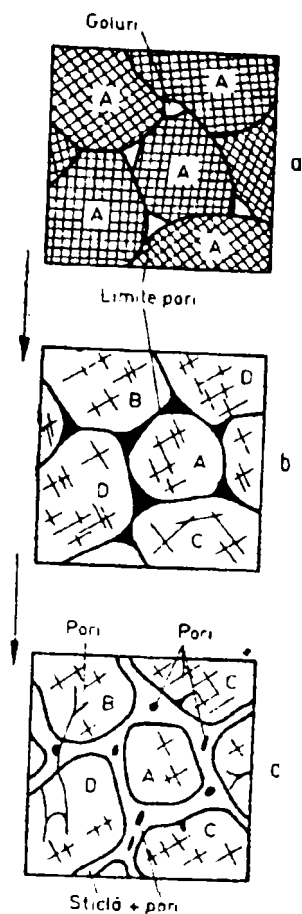
metastabilă, netransformării constituenților primari în constituenți ai echilibrului de faze din motive cinetice, răcirii la neechilibru termodinamic.

*Faza necristalină* frecvent prezentă în masele ceramice este sticla. Ea apare ca urmare a răcirii rapide, la neechilibru termodinamic.

Materialele ceramice sunt constituite din faze cristaline și necristaline, precum și din goluri - pori, capilare, în proporții și distribuții specifice fiecărui tip de material; pentru acest motiv, *proprietățile* lor *tehnice* sunt determinate, în primul rând de *compoziția mineralogică* și *structura* lor, iar în al doilea rând, de câmpurile mecanice (tensiuni interne), electrice, magnetice, din produsele ceramice respective.

## 2.1 Microstructură – textură

Microstructura – textura reprezintă caracteristici esențiale ale corpului solid, ale corpului ceramic, în particular. Termenul de *microstructură* este folosit pentru caracterizarea solidelor la nivel microscopic, prin considerarea naturii, formei și dimensiunilor fazelor – toate proprietăți scalare. Termenul de *textură* este folosit pentru caracterizarea solidelor la nivel macroscopic, prin considerarea orientării și distribuției fazelor, a compactității sau porozității acestora – toate caracteristici vectoriale. Tipurile limită de microstructură – *monocristalul*, pentru masa omogen cristalină și *sticla*, pentru masa cvasiomogen necristalină – sunt mai puțin proprii corpurilor ceramice. Acestea sunt, de obicei, corpuri policristaline – mono sau polifazice (multifazice), ale căror microstructuri sunt prezentate în figura 2.1 [9].



**Fig. 2.1** Serii de microstructuri ceramice: a) ceramică policristalină monofazică (faza A); b) ceramică policristalină polifazică (fazele solide A,B,C,D); c) – ceramică policristalină multifazică (faze solide cristaline : A,B,C,D și necristaline sticlă)

### 2.1.1. Tipuri de microstructură – textură a corpului ceramic

După Garcia Verduch [9,133], urmărind evoluția corpului ceramic de la preparare până la produsul în utilizare, se deosebesc trei tipuri de microstructuri (texturi) ale acestuia: *microstructura provizorie*, *microstructura definitivă* și *microstructura degradată*.

*Microstructura provizorie* este cea corespunzătoare pieselor fasonate crude. Ea este condiționată de o multitudine de factori cum sunt : natura materiilor prime și

textura lor (granulația), efectele anizodimensionale ale particulelor, raporturile cantitative proprii amestecurilor, prezența lichidului de amestecare, a aditivilor, gradul de dispersie a sistemelor supuse fasonării, condițiile mecanice de omogenizare a amestecurilor, condițiile de fasonare și uscare, uniformitatea și omogenitatea corpului fasonat, etc.

*Microstructura definitivă* este caracteristică produsului ars și răcit la temperatura ambiantă și este de esențială importanță pentru caracterizarea corpului ceramic, pentru proprietățile sale în utilizare. Microstructura definitivă a produselor se obține prin transformarea microstructurii provizorii, prin concursul fenomenelor de ordin chimic sau fizico-chimic, cum sunt:

- descompunerea compușilor cristalini (de exemplu, descompunerea caolinitului);

- reacțiile în fază solidă (de exemplu, formarea mullitului primar în masele de porțelan);

- formarea de faze lichide (de exemplu, topirea feldspaților în timpul arderii diverselor mase ceramice);

- dizolvarea în faze lichide (de exemplu, dizolvarea cuarțului în sticlele feldspatice din masele de porțelan);

- reacții cu intervenția fazelor gazoase;

- nucleția (de exemplu, formarea mullitului și a cristobalitului secundar);

- formarea de soluții solide, etc.

Toate aceste transformări sunt dirijate de legi termodinamice, care marchează sensul reacțiilor și de legi cinetice, care dau indicații asupra vitezei reacțiilor. Dacă se ține seama că, în anumite cazuri, ceramica se poate defini ca produs al reacțiilor incomplete, unde, spre deosebire de chimia preparativă, interesează mai mult aspectele morfologice decât randamentul reacțiilor dintre specii chimice determinate, va trebui să se accepte faptul că este esențială cunoașterea aspectelor cinetice care guvernează mersul acestor transformări complexe, pentru ca, în ultimă instanță să se decidă programul tratamentului termic care să conducă la compoziția și microstructura dorită a produsului ars [9,134].

Ansamblul reacțiilor și proceselor care au loc în timpul arderii produselor ceramice poate fi înglobat în denumirea de factori transformatori ai microstructurii provizorii în microstructură definitivă.

În timp ce factorii care condiționează esențial formarea microstructurii provizorii sunt cei geometrici și mecanici – lor adăugându-li-se factori de natură chimică (exemplu, schimbul cationic și anionic, natura fluidifiantilor și coagulanților, etc.), la formarea microstructurii (texturii) definitive factorii determinanți au un caracter eminent chimic (factorii fizici privesc, în particular, schimbul de căldură și transportul de substanță, cu care se află în corelație cinetica proceselor chimice).

*Microstructura degradată* reprezintă microstructura (textura) corpului ceramic care a suferit deteriorări în procesul de utilizare. Produsele ceramice sunt supuse, în funcție de întrebuințare, acțiunii unor factori nefavorabili: solicitări mecanice de durată, șocuri termice (îngheț – dezgheț), iradiații, medii agresive; acțiunea acestora are drept efect o degenerare a microstructurii definitive și, ca urmare, o degradare a proprietăților lor. De obicei, noțiunea de durabilitate se asociază cu timpul cât un produs poate fi utilizat fără ca să-și piardă caracteristicile de calitate prestabilite. Produselor ceramice trebuie să li se asigure deci, nu numai proprietăți din ce în ce mai bune, ci și durate de utilizare cât mai lungi, în condiții cât mai nefavorabile.

### **2.1.2. Mărimi caracteristice ale microstructurii ( texturii )**

Prin numărul mare al variabilelor care condiționează proprietățile și comportarea produselor ceramice, problemele ceramice sunt deosebit de complexe. În studiul lor pot fi deosebite trei grupuri de astfel de variabile: tehnologice, fizice și geometrice [9].

*Variabile tehnologice.* Ele intervin în cadrul fabricației: compoziția pastelor, timpul de măcinare, umiditatea produselor fasonate, procedeul de fasonare (turnare,

strunjire, presare), condițiile de uscare, glazura și glazurarea, timpul și temperatura de ardere, atmosfera cuptorului, etc.

*Variabile fizice.* Urmând un anumit proces de fabricație se obțin produse cu proprietăți fizice definite și măsurabile, cum sunt: modulul de elasticitate, dilatarea, constanta dielectrică, permeabilitatea, etc. Între variabilele tehnologice și cele fizice se pot stabili corespondențe de tipul cauză – efect, uneori de utilitate practică deosebită, alteori, datorită caracterului schimbător al variabilelor fizice corespunzătoare anumitor condiții tehnologice, acestea fiind inadecvate.

*Variabile geometrice.* Clarificând situația anterior menționată, Buessen [9] afirmă existența unei categorii de variabile intermediare între primele două și care sunt proprii corpului solid caracterizat prin natura fazelor sale, prin mărimea și forma granulelor, densitatea și porozitatea sa, toate mărimi măsurabile, definatorii pentru microstructura (textura) proprie fiecărui produs.

Difuzia în solidele polifazice este mai accentuată decât în cazul monocristalelor și policristalelor. Drept urmare, în solidele polifazice și multifazice, în jurul granulelor sunt prezente margini de reacție care modifică substanțial proprietățile produselor. Pe de altă parte, aceste margini de reacție sunt sediul tensiunilor, microfisurilor și impurităților, care ridică valoarea energiei libere locale și, ca atare, rezistențele chimice la coroziune și cele mecanice ale produselor respective scad.

În studiul microstructurilor trebuie să se ia în considerare diversele relații geometrice și energetice care stabilesc echilibrul geometric între granule, pori și faza vitroasă. Din punct de vedere microstructural (textural), porii trebuie să fie considerați ca o faza adițională, de compoziție zero.

### 2.1.2.1. Factori caracteristici ai microstructurilor multifazice

Microstructurile materialelor ceramice sunt cel mai bine analizate prin natura componentelor lor și geometria acestora. Astfel, caracteristica unui material poate fi exprimată prin următoarea funcție [9,136]:

$$C = f(n, m, f, o, d),$$

în care:  $C$  este caracteristica materialului;  $n$  – natura și proporția fazelor (faze solide cristaline, pori, faza vitroasă), %;  $m$  – mărimea fazelor solide și a porilor;  $f$  – forma fazelor solide și a porilor;  $o$  – orientarea cristalelor și a porilor;  $d$  – densitatea-compactitatea-porozitatea.

*Natura și proporția fazelor.* Cantitățile relative ale fazelor prezente sunt dirijate de legile echilibrelor termice de faze; cantitățile fazelor se pot calcula cu ajutorul diagramelor de faze corespunzătoare, cu excepția porozității. Așa cum cantitățile fazelor sunt guvernate de echilibre chimice, factorii geometrici care definesc interdistribuțiile în spațiul diferitelor faze corespund la ceea ce s-ar putea numi *echilibre geometrice* [9]. Acestea sunt guvernate de energiile interfaciale, care reglează creșterea cristalelor și modificarea formei lor. Echilibrul chimic se atinge cu mai mare ușurință decât echilibrul geometric. În general, fenomenul de creștere a cristalelor este mai lent și mai complicat în sistemele polifazice și multifazice decât în cele monofazice. Explicația constă în considerații de ordin energetic. Toate aceste aspecte evidențiază diversitatea microstructurilor pe care, în mod necesar, le ia solidul ceramic în timpul arderii. Într-o primă perioadă variază proporția relativă a fazelor sale, până ce se atinge echilibrul chimic și apoi, în ultima perioadă, microstructura se definitivează, apropiindu-se de echilibrul geometric.

Sistemele termodinamice reale (de exemplu, materialele ceramice) se abat mai mult sau mai puțin de la starea de echilibru, indicată de diagramele de faze respective. Pentru a cunoaște, pe cât posibil, gradul de abatere de la echilibru și, în același timp, pentru a putea aplica datele furnizate de diagramele de faze, Tamás [9,137] a elaborat o

metodă care ține seama de faza în exces. Prezența acesteia este dovada existenței unui pseudo echilibru. Cu cât proporția fazei în exces va fi mai mare, cu atât mai mare va fi și abaterea de la echilibrul ideal. *Indicele de echilibru,  $\varepsilon$* , se definește prin relația:

$$\varepsilon = 1 - a/A,$$

în care:  $a$  este proporția fazei în exces, la o anumită temperatură;  $A$  - proporția aceleiași faze introdusă în amestecul inițial.

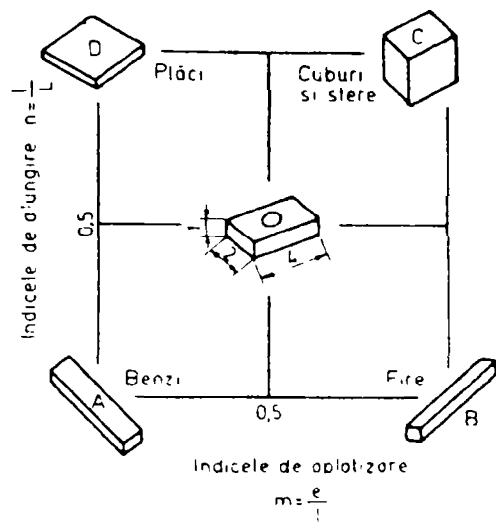
*Mărimea sau dimensiunea fazelor constituente (cristale și pori)* Mărimea particulelor este o variabilă foarte importantă în procesul de densificare realizat de diferite procedee de fasonare a masei ceramice. Mărimea particulelor depinde de gradul de mărunțire a componentilor ce alcătuiesc masa respectivă și de tratamentul termic în timpul căruia apar schimbări geometrice, creșteri de faze pe seama dispariției altora, în tendința de atingere a echilibrului geometric.

*Forma fazelor cristaline și a porilor.* Formele elementelor microstructurale pot fi rotunjite (sfere, ovoizi, elipsoizi), unghiulare, tabulare, foioase și fibroase. Ele au o influență însemnată asupra densității aparente, a gradului de compactitate, a deplasării unor fibre, a unghiului de repaus.

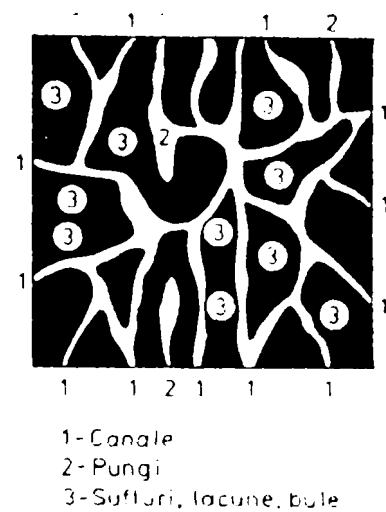
După Pavillon [9,138], forma grăunților cristalini se poate considera individual prin rapoartele  $m$  și  $n$  dintre dimensiunile acestora, care definesc așa-numiții indice de aplatizare –  $m$  și indice de alungire –  $n$  :

$$m = \frac{\text{grosime}}{\text{lățime}} = \frac{\delta}{l} \quad ; \quad n = \frac{\text{lățime}}{\text{lungime}} = \frac{l}{L}$$

În funcție de valoarea lui  $m$  și  $n$ , particulele A, B, C, D au formele din figura 2.2. În figura 2.3 se prezintă forma porilor.

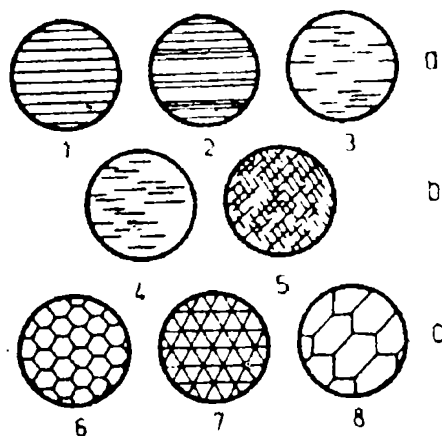


**Fig.2.2.** Pătratul formelor lui Pavillon



**Fig.2.3.** Forma porilor

*Orientarea fazelor.* Orientarea fazelor este cauzată de: forma particulelor sau porilor; cauze mecanice sau termo-mecanice; răcire direcțională; prezența unui câmp magnetic. Figura 2.4 ilustrează exemple de sisteme orientate cu una, două sau trei axe de orientare [9,139].

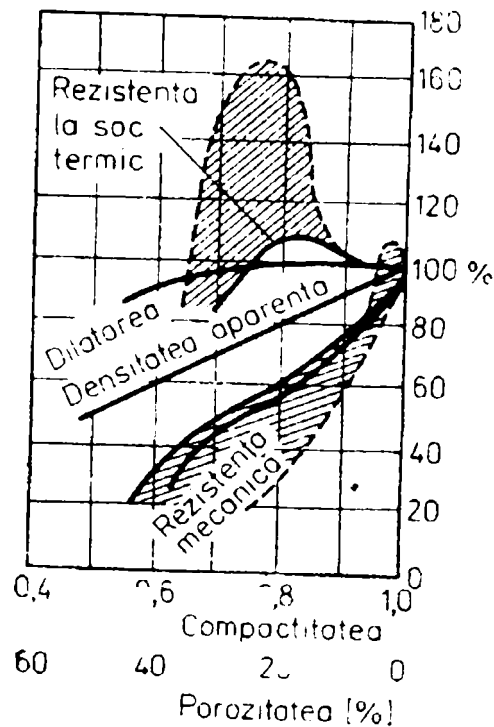


**Fig.2.4.** Sisteme de structuri orientate în două dimensiuni

*Împachetarea.* Densitatea distribuției fazelor dispersate. *Compactitate porozitate.* Procedul de consolidare microstructurală ar putea fi idealizat ca o „împachetare” la întâmplare a unor sfere egale [9,140]. O astfel de împachetare poate fi definită fie în termenii *compactității*, deci a volumului de spațiu umplut cu sfere, fie prin noțiunea opusă - *porozitate*. Caracteristicile macroscopice care furnizează suficiente informații asupra împachetării materialelor sunt *densitatea* și *porozitatea*.



Figura 2.5. redă variația proprietăților unui material ceramic în funcție de porozitatea totală (compactitatea) a lui [9].



**Fig.2.5.** *Variația proprietăților unui material refractar, în funcție de porozitate-compactitate*

## 2.2 Principalele proprietăți tehnice ale produselor ceramice

Referindu-ne, în cadrul materialelor ceramice, la porțelanuri, ele sunt constituite dintr-o matrice vitroasă în care sunt distribuiți pori și faze cristaline, a căror natură chimică și proporție depind de compoziția masei brute și de condițiile concrete ale tratamentului termic aplicat.

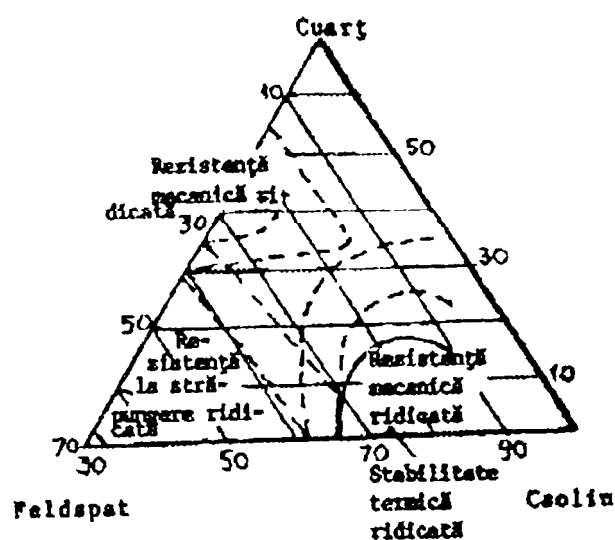
*Fazele cristaline* mai importante, prezente în mod frecvent în porțelanuri, sunt: mullit, cordierit, cristobalit, corindon, periclaz, spinel, etc. Aceste faze cristaline imprimă maselor ceramice (porțelanurilor) care le conțin proprietățile lor specifice (capitolul 1.2).

*Masa vitroasă* provine din faza lichidă necristalizată la răcire. În realizarea practică a arderii porțelanurilor este de real interes cunoașterea modului în care progresașă proporția de topitură cu temperatura, pentru evitarea formării bruște a unei

cantități mari de fază lichidă în masă. *Proporția de fază lichidă* are influența prioritară asupra *stabilității formei produsului* de porțelan în timpul tratamentului termic. În același timp, o importanță deosebită are, din acest punct de vedere și *vâscozitatea topiturii*; topiturile feldspaților potasici sunt mai vâscoase decât cele ale feldspaților sodici influențând astfel favorabil păstrarea geometriei produselor de porțelan la arderea acestora.

Între cantitatea de fază vitroasă, care determină esențial *gradul de vitrifere* a maselor ceramice și proprietățile microstructurale ale acestora, cum sunt *densitatea aparentă* și *porozitatea*, există o strânsă corelație. Acestea, la rândul lor, determină proprietăți cum sunt: *absorbția apei și a altor lichide*, *permeabilitatea la gaze*, *contractia*. Proporția de fază vitroasă determină, de asemenea, raportul de faze în produsul de porțelan și în consecință, *proprietățile mecanice, termice, electrice și optice* (și, derivate din acestea din urmă, cele *estetice: gradul de alb,transluciditatea*). Pentru funcția de utilizare aceste proprietăți constituie caracteristicile cele mai importante ale produselor de porțelan.

Variația unor proprietăți mecanice, termice și electrice ale porțelanurilor feldspatice, în funcție de compoziția rațională a maselor respective, este redată în figura 2.6 [9].



**Fig. 2.6.** *Proprietățile mecanice, termice și electrice ale porțelanurilor, în funcție de compoziția lor rațională*

Materialele ceramice posedă proprietăți remarcabile cum sunt: ***duritate*** ridicată, ***raport*** ridicat între ***rezistența mecanică*** și ***densitate***, ***rezistența*** bună la ***uzură*** și ***coroziune***, ***stabilitate*** ridicată ***la acțiunea agenților atmosferici*** și, de cele mai multe ori, un cost relativ scăzut [9]. Cu toate aceste caracteristici fizico-mecanice și chimice deosebite, folosirea ceramicii are o arie limitată, determinată esențial de comportarea sa la solicitările mecanice. Sub acest aspect, materialele ceramice sunt, în general, ***fragile*** deoarece efortul necesar pentru ruperea lor este inferior celui necesar pentru deformare [9,141,142].

.

### 3. STUDIU EXPERIMENTAL PRIVIND FORMAREA CORDIERITULUI ÎN MASE CERAMICE DIN SISTEMUL MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Pe baza datelor oferite de literatura de specialitate, această lucrare își propune studierea interacțiunilor care conduc la formarea *cordieritului* în mase ceramice având compoziția chimică a acestuia (sau foarte apropiată de aceasta), obținute din materii prime diferite, în special, sub aspectul reactivității lor, prin aplicarea unor tratamente termice adecvate.

#### 3.1. Considerații teoretice privind cordieritul și sinteza acestuia

*Cordieritul* - 2MgO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub> este compusul ternar cel mai important din sistemul MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>. Compoziția chimică a acestuia, în procente masice, este: MgO- 13,8 , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 34,8 , SiO<sub>2</sub> – 51,4, el fiind situat în câmpul de cristalizare primară a mullitului. Așa cum s-a consemnat anterior (capitolul 2.2.3.3), cordieritul prezintă un polimorfism complex. Modificarea de temperatură înaltă, indialitul, este stabilă până la 1460°C, temperatură la care se descompune incongruent, cu formare de mullit și fază lichidă.

Din punct de vedere al rețelei cristaline, cordieritul face parte din clasa ciclosilicaților, fiind izostructural cu berilul, Al<sub>2</sub>Be<sub>3</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] [1,38,143-149]. În structură, cordieritul, a cărui formulă cristalochimică prescurtată este Mg<sub>2</sub><sup>[2+]</sup> Al<sub>3</sub><sup>[6+]</sup> [Si<sub>5</sub>Al<sup>[4+]</sup>O<sub>18</sub>] [147,150], conține grupări tetraedrice coplanare legate sub forma unor inele hexagonale cu cinci grupări [SiO<sub>4</sub>] și o grupare [AlO<sub>4</sub>]. Între grupările tetraedrice se află grupări

octaedrice  $[MgO_6]$  și  $[AlO_6]$  care lasă către interiorul unității structurale cavități libere. O unitate structurală este formată din trei plane de inele tetraedrice care cuprind între ele două cavități [151,152].

Comportarea termică a cordieritului, anizotropia dilatării sale termice, ca și posibilitatea influențării acestor caracteristici își găsesc originea în structura pe care o are și sunt de mare importanță teoretică și practică [146,152 - 155].

Sinteza cordieritului este posibilă direct din oxizi, precum și din alte materii prime care aduc în amestecul reactant oxizii respectivi în proporțiile corespunzătoare. În acest sens, pot fi utilizați ca materii prime [9,10,51,111,156,157]:

- compuși elementari: oxizi puri, carbonați, hidroxizi;
- compuși dubli: caolinuri, argile, talc, steatit, sepiolit;
- compuși tripli: clorite.

Este indicată utilizarea de compuși dubli sau tripli, de preferință hidratați: prezența a doi sau trei oxizi, precum și apariția legăturilor libere, rezultate prin ruperea rețelei compusului în procesul de deshidratare, garantează o reacție completă și un domeniu mai larg de vitrifiere.

Alături de natura materiilor prime utilizate, formarea cordieritului este puternic influențată de starea structurală inițială a reactanților respectivi, de prezența sau absența impurităților cu rol mineralizator, de compoziția granulometrică și suprafața lor specifică, de mărimea suprafeței de contact între granulele acestora [158]. Astfel, prezența defectelor structurale ireversibile, accidentale, datorate modului de obținere, este cauza diferenței de reactivitate a cristalelor divers obținute: cu cât un cristal este mai perturbat, cu atât el conține un exces mai mare de energie și este mai capabil să reacționeze la o temperatură mai joasă cu o altă substanță. Ca exemplu se pot menționa reactivitățile diferite ale oxidului de magneziu și oxidului de aluminiu obținuți prin calcinarea la temperatură joasă a carbonatului de magneziu, respectiv a hidroxizilor de aluminiu față de ale oxizilor respectivi obținuți prin cristalizare după topirea lor electrică și aflați în stările dense și relativ inerte de periclaz, respectiv corindon. De asemenea, cu cât



- alumină calcinată la temperaturi ridicate - *alumină 1500* (Oradea);
- alumină calcinată – *gamma-alumină* (Oradea);
- hidroxid de aluminiu (Oradea);
- cuarț - *SIKRON SH 500* (Germania);
- silice amorfă - *Romsil ultrafin* (Râmnicu-Vâlcea);
- oxid de magneziu (Ocna - Mureș);
- carbonat bazic de magneziu (Ocna-Mureș)

Compoziția chimică a acestor materii prime este indicată în tabelul 3.1

**Tabelul 3.1** *Compoziția chimică a materiilor prime utilizate*

Denumirea materiei prime	Compoziția chimică [% masice]								
	P.C.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Caolin <i>Zettlitz</i>	12,31	48,34	0,18	0,72	36,50	0,43	0,34	0,20	0,98
Steatit	5,98	60,32	-	0,64	0,38	0,68	31,56	0,20	0,24
<i>Alumină 1500</i>	0,03	0,05	-	0,01	99,59	-	-	0,02	-
<i>Gamma-alumină</i>	0,81	0,01	-	0,04	98,68	-	-	0,46	-
Hidroxid de aluminiu	35,74	0,01	-	0,01	63,98	-	-	0,26	-
Cuarț- <i>SIKRON SH500</i>	0,25	99,00	-	0,05	0,30	0,01	0,09	0,10	0,20
Silice amorfă- <i>Romsil ultrafin</i>	16,13	83,87	-	-	-	-	-	-	-
Oxid de magneziu	12,69	-	-	0,02	-	-	87,29	-	-
Carbonat bazic de magneziu	53,16	-	-	-	-	1,54	45,30	-	-

Câteva date referitoare la mărimea particulelor materiilor prime experimentale sunt menționate în tabelul 3.2.

**Tabelul 3.2. Mărimea particulelor materiilor prime utilizate**

Denumirea materiei prime	Mărimea particulelor, exprimată ca				
	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	particule $>63\mu\text{m}$ [%]	particule între [25-80] $\mu\text{m}$ [%]	particule $< 2\mu\text{m}$ [%]	suprafața specifică (BET) [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
Caolin Zettlitz	1,35	0,02	-	58,00	-
Steatit	-	0,03	-	-	-
Alumină 1500	3,0	0,00	-	-	-
Gamma-alumină	-	particule $>150\mu\text{m}$ 0,10	-	particule $< 45\mu\text{m}$ 21,50	78,2
Hidroxid de aluminiu	-	-	60,00	-	-
Cuarț- SIKRON SI1500	8,0	0,00	-	13,00	1,6
Silice amorfă- Romsil ultrafin	-	-	-	-	265,0
Oxid de magneziu	-	1,50	-	-	-
Carbonat bazic de magneziu	-	0,14	-	-	-

Caracterizarea materiilor prime utilizate a fost făcută și sub aspectul comportării lor la încălzire, prin analiză termică. Principalele informații oferite de curbele termice ale materiilor prime investigate sunt prezentate în continuare.

#### *Analiza termică a caolinului Zettlitz*

Derivatograma, prezentată în figura 3.1, evidențiază, în intervalul de temperatură până la 380°C, efecte endoterme (curba ATD), însoțite de pierderi de masă reduse (curbele TG și DTG), ce pot fi atribuite eliminării apei de umiditate și a celei adsorbite între straturile mineralelor argiloase prezente în caolin [159]. Efectul endoterm pronunțat înregistrat de curba ATD între temperaturile de 440 și 710°C, cu maximum la temperatura de 514°C, însoțit de o pierdere substanțială de masă, indicată de curbele TG și DTG în același domeniu de temperatură, se datorează eliminării apei de constituție a caolinitului (și a altor minerale argiloase conținute de caolin). În jurul temperaturii de



980°C, curba ATD evidențiază un efect exoterm, ce poate fi atribuit unei reorganizări structurale. Pierderea totală de masă până la temperatura de 1000°C este de 11,64%.

Aceste informații sunt în concordanță și cu datele oferite de literatura de specialitate [10,51,111,160-162].

#### *Analiza termică a steatitului*

Derivatograma, prezentată în figura 3.2, evidențiază o scădere de masă de aproximativ 0,5% (curba TG) în intervalul de temperatură 100 - 600°C, ce poate fi atribuită eliminării apei nelegate chimic din steatit. Efectul endoterm pronunțat înregistrat de curba ATD în intervalul de temperatură 850 - 1050°C, însoțit de o scădere accentuată de masă (curba TG) și al cărui maxim este situat în jurul temperaturii de 950°C, poate fi atribuit eliminării apei de cristalizare a steatitului. Pierderea totală de greutate până la temperatura de 1100°C (1400°C) este de aproximativ 5,5 %.

Informațiile furnizate de această derivatogramă sunt în concordanță și cu datele cunoscute din literatura de specialitate [10,51,111,160-166].

#### *Analiza termică a gamma-aluminei*

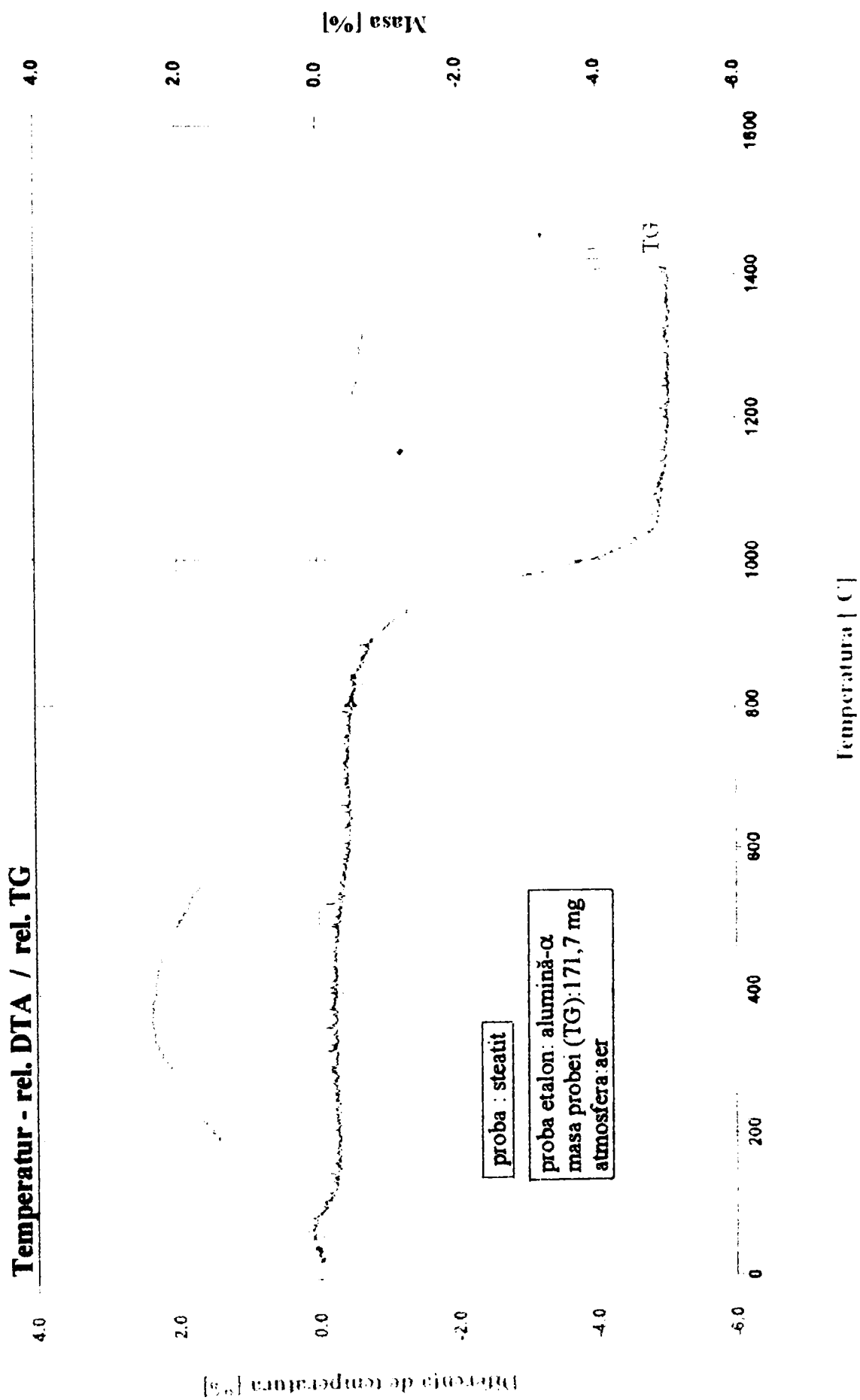
Derivatograma *gamma-aluminei* este prezentată în figura 3.3. Ținând cont de faptul că acest material conține preponderent  $\gamma$ -alumină [167], efectul exoterm înregistrat de curba ATD în intervalul de temperatură 1100 - 1250°C poate fi atribuit transformării aluminei din forma  $\gamma$  în forma  $\alpha$ .

Această observație este în concordanță și cu datele oferite de literatura de specialitate [9,10,111,160-162,168].

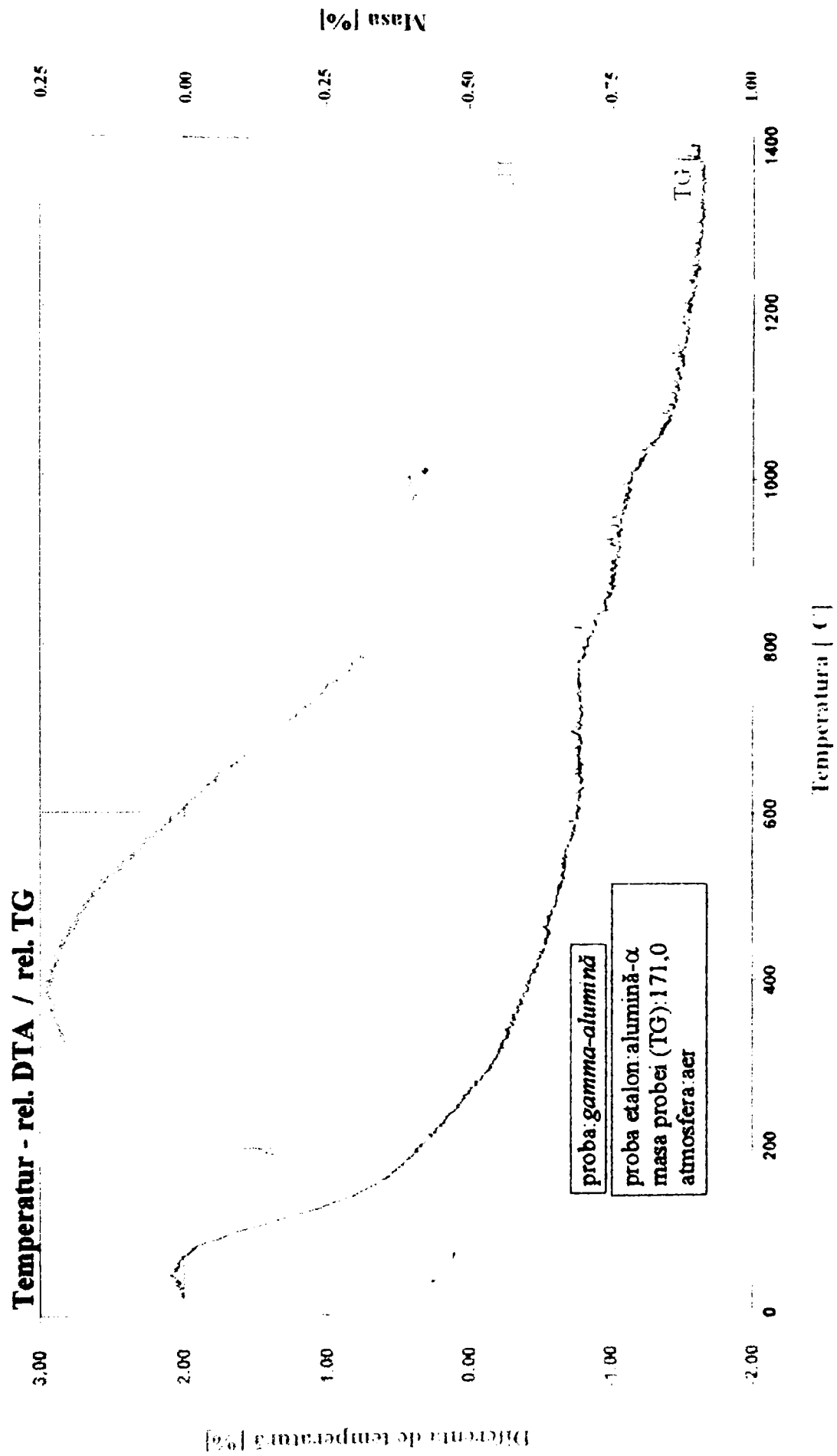
#### *Analiza termică a hidroxidului de aluminiu*

Derivatograma, prezentată în figura 3.4, pune în evidență trei efecte endoterme (curba ATD), cu maximele la temperaturile de 280, 370, respectiv 590°C, însoțite de pierderi de masă (curbele TG și DTG), care pot fi atribuite deshidratării în trei etape a hidroxidului de aluminiu, ce se transformă astfel în  $\gamma$ -alumină, prin intermediul boehmitului. Pierderea totală de masă până la temperatura de 1000°C, determinată din curba TG, este de 37,5%.





**Fig. 3.2. Derivatograma steatitului**



**Fig. 3.3. Derivatograma *gamma*-aluminei**

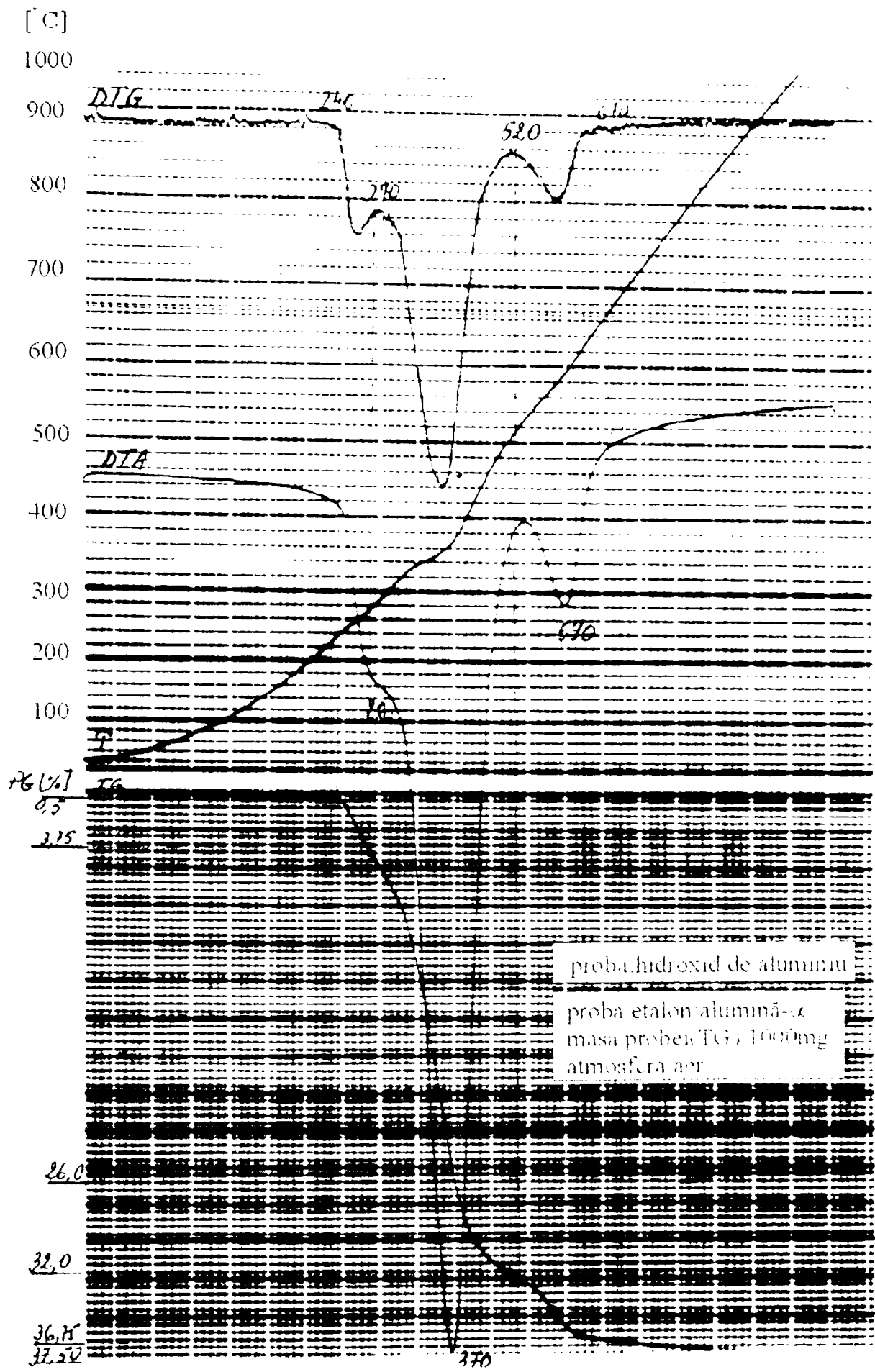


Fig.3.4. Derivatograma hidroxidului de aluminiu

Aceste observații sunt în concordanță și cu datele din literatura de specialitate [9,10,111,160-162,169 - 171].

#### *Analiza termică a silicei amorfe - Romsil ultrafin*

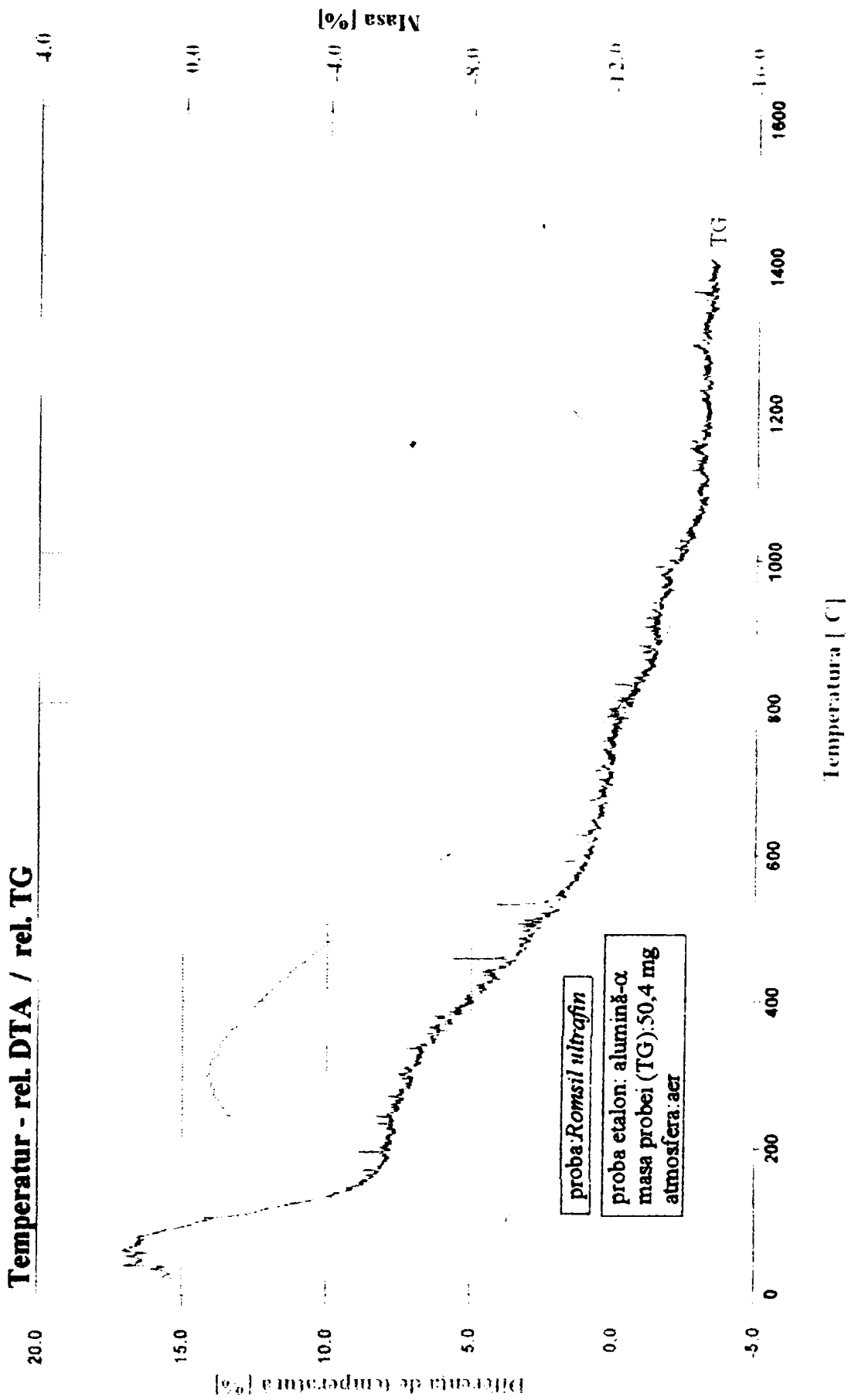
Derivatograma, prezentată în figura 3.5, evidențiază o scădere continuă de masă până în jurul temperaturii de 1050°C (curba TG); curba ATD înregistrează, în intervalul de temperatură 100-800°C, un efect exoterm larg, cu maximum slab conturat în jurul temperaturii de 300°C. Ținând cont de faptul că această materie primă este un bioxid de siliciu de precipitare [172], efectele termice menționate anterior pot fi atribuite eliminării, într-un proces continuu, a apei conținute și reorganizării structurale a silicei amorfe pe măsura eliminării acesteia. Peste temperatura de 1000°C, curba ATD prezintă o alură ascendentă, evidențiind desfășurarea unui proces exoterm, efectul exoterm maxim fiind înregistrat în jurul temperaturii de 1250°C și care poate fi atribuit cristalizării silicei amorfe cu formare de  $\alpha$ -cristobalit.

Aceste observații sunt în concordanță și cu datele oferite de literatura de specialitate [10,160 - 162, 173].

#### *Analiza termică a oxidului de magneziu*

Derivatograma, prezentată în figura 3.6, evidențiază, în intervalul de temperatură 110-200°C, un prim efect endoterm (curba ATD), însoțit de o pierdere de masă (curbele TG și DTG), ce poate fi atribuit eliminării apei legate fizic conținute de acest material. În intervalul de temperatură 330-460°C, curba ATD prezintă al doilea efect endoterm, însoțit de o pierdere de masă (curbele TG și DTG), ce poate fi atribuit eliminării apei provenite din grupările oxidrilice. Pierderea de masă din intervalul de temperatură 460-850°C se presupune că este datorată eliminării bioxidului de carbon rezultat prin carbonatarea parțială a oxidului de magneziu. Pierderea totală de masă până la temperatura de 1000°C este de 19,3%.

Aceste observații se bazează și pe datele furnizate de literatura de specialitate [10,111,160 - 162,170,171].



**Fig. 3.5. Derivatograma siliciei amorfe - *Romsil ultrafin***

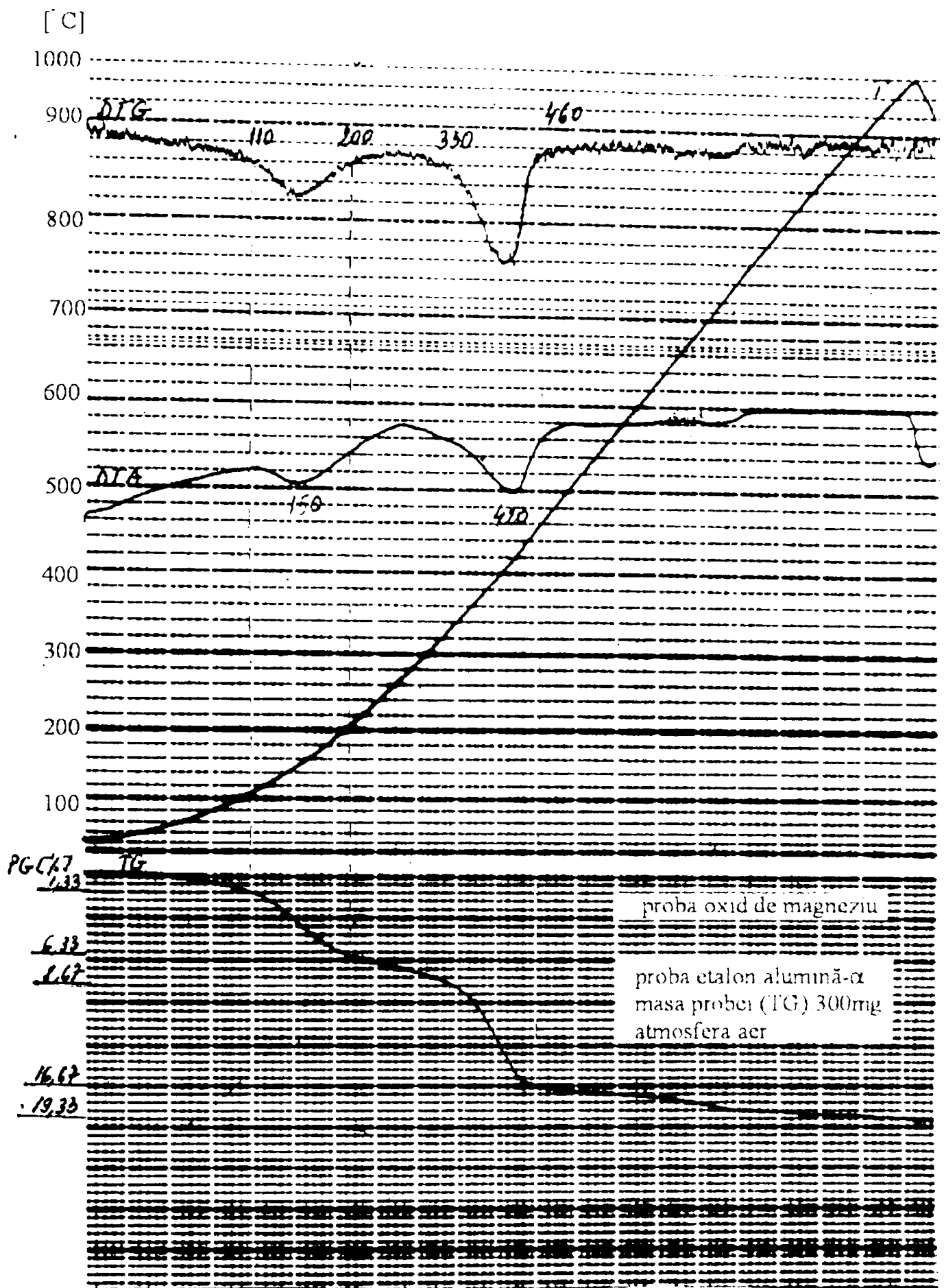


Fig.3.6. Derivatograma oxidului de magneziu



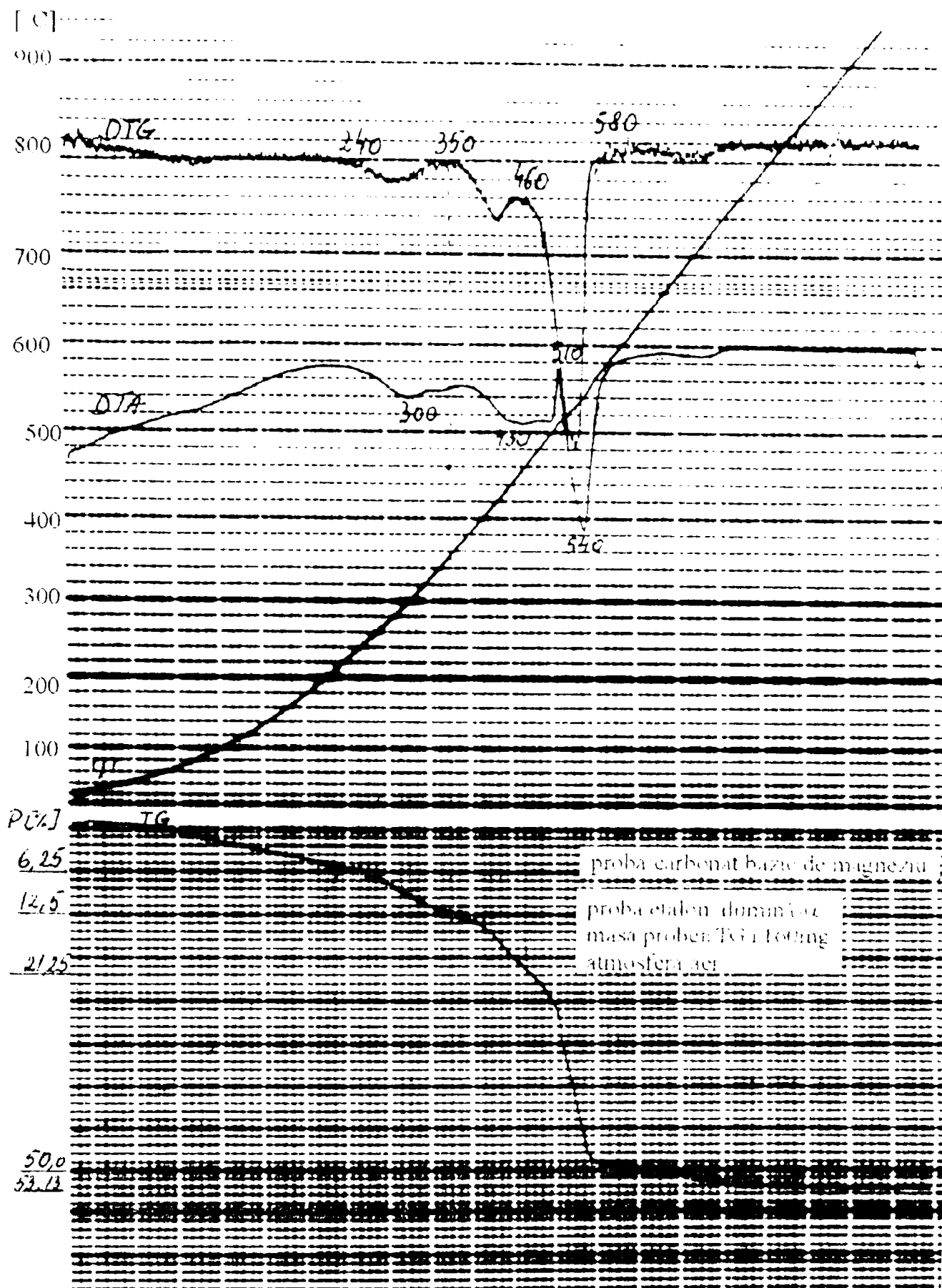


Fig.3.7. Derivatograma carbonatului baze de magneziu

Derivatograma carbonatului bazic de magneziu este prezentată în figura 3.7. Din datele de analiză chimică și termică, formula propusă de unii autori pentru acest compus este:  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$  [170,171]. În intervalul de temperatură 240-350°C, pe curba ATD se înregistrează un prim efect endoterm, care, în contextul precizării anterioare, poate fi atribuit eliminării celor patru molecule de apă de cristalizare. În intervalul de temperatură 350-460°C, curba ATD evidențiază un al doilea efect endoterm, care, în același context, poate fi atribuit eliminării unei molecule de bioxid de carbon, urmat de un al treilea efect endoterm, înregistrat în intervalul de temperatură 460-580°C și care se presupune că este cauzat de eliminarea concomitentă a două molecule de bioxid de carbon și a unei molecule de apă, provenită din grupările oxidrilice, după care se poate presupune că are loc eliminarea ultimei molecule de bioxid de carbon. Pe curba ATD se evidențiază un efect exoterm, cu maximum la temperatura de 510°C, fără modificare de masă (curbele TG și DTG) și care poate fi atribuit unei reorganizări structurale. Pierderea totală de masă până la temperatura de 1000°C este de 53,1%.

Aceste observații se bazează și pe datele furnizate de literatura de specialitate [10,51,160 - 162,170,171].

Următoarele materii prime: alumina calcinată la temperaturi ridicate - *alumina 1500* și cuarțul - *SIKRON SH500* nu au fost analizate termic, motivația fiind faptul că acestea conțin, respectiv, oxidul de aluminiu și bioxidul de siliciu în stare practic pură (tabelul 3.1.), aflați sub forma  $\alpha$ -alumină [167], respectiv  $\beta$ -cuarț [174], transformările la încălzire ale acestor compuși fiind binecunoscute din literatura de specialitate (capitolele 1.2.1.2 și 1.2.1.3.).

### 3.2.2. Mod de lucru la elaborarea maselor experimentale

Pentru calculul compoziției în materii prime a maselor experimentale s-a pleca de la considerentul că toate aceste amestecuri au stoechiometria cordieritului (capitolul 3.1). Utilizând materiile prime menționate în capitolul 3.2.1 s-au stabilit patru serii de compoziții astfel :

- seria 1 {
  - caolin Zettlitz ;
  - steatit ;
  - materii prime furnizoare de oxid de aluminiu: *alumină 1500*, *gamma-alumină*, hidroxid de aluminiu;
  
- seria 2 {
  - materii prime furnizoare de oxid de aluminiu: *alumină 1500*, *gamma-alumină*, hidroxid de aluminiu;
  - steatit ;
  - materii prime furnizoare de bioxid de siliciu: cuarț-*SIKRON SH500*, silice amorfă- *Romsil ultrafin*;
  
- seria 3 {
  - materii prime furnizoare de oxid de aluminiu: *alumină 1500*, *gamma-alumină*, hidroxid de aluminiu;
  - materii prime furnizoare de bioxid de siliciu : cuarț- *SIKRON SH500*, silice amorfă- *Romsil ultrafin*;
  - materii prime furnizoare de oxid de magneziu:oxid de magneziu, carbonat bazic de magneziu;

- *seria 4* {
  - caolin *Zettlitz*;
  - materii prime furnizoare de bioxid de siliciu: cuarț-*SIKRON SH500*, silice amorfă- *Romsil ultrafin*;
  - materii prime furnizoare de oxid de magneziu : oxid de magneziu, carbonat bazic de magneziu.

În cadrul fiecărei serii s-a stabilit un anumit număr de compoziții și anume:

- în *seria 1*, trei compoziții de mase: *probele 1.1, 1.2 și 1.3*;
- în *seria 2*, patru compoziții de mase: *probele 2.1, 2.2, 2.3 și 2.4*;
- în *seria 3*, șase compoziții de mase: *probele 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 și 3.6*;
- în *seria 4*, patru compoziții de mase: *probele 4.1, 4.2, 4.3 și 4.4*;

Pentru calculul compoziției maselor experimentale s-a utilizat compoziția chimică parțială a materiilor prime respective, luându-se în considerare numai cei trei oxizi:  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  și  $SiO_2$ . Acest mod de calcul, ignorând prezența celorlalți oxizi din compoziția materiilor prime, este aproximativ, el fiind, însă, justificat prin faptul că:

- ceilalți oxizi prezenți se găsesc în cantități relativ mici, materiile prime utilizate fiind de puritate avansată;

- acești oxizi participă la interacțiunile din sistemul polinar real, în special la formarea de topituri eitectice, faza lichidă rezultată înglobându-i; prezența lor, în acest sens, poate fi cauza unei reactivități mai mari a sistemului, respectiv a unui grad mai avansat de vitrifiere a masei la aplicarea tratamentului termic, influențând și dezvoltarea fazelor cristaline în sistemul considerat.

În tabelul 3.3 este prezentată compoziția în materii prime a maselor experimentate, iar în tabelul 3.4, compoziția chimică a acestora.

Amestecul de materii prime, pentru fiecare din masele experimentate, a fost măcinat pe cale umedă, în moară planetară cu bile, timp de 30 de minute, la un raport material: bile de 1:2. După uscare, au fost confecționate epruvete sub formă de pastile cu

diametrul de 25 mm, cu ajutorul unei prese hidraulice, la o presiune de aproximativ 340 Kg/cm<sup>2</sup>,

**Tabelul 3.3.** Compoziția în materii prime a maselor experimentate

Denumirea materiei prime Numărul seriei probei		Compoziția în materii prime a maselor experimentate [ % masice ]							
		Caolin Zettlitz	Steatit	Alumi- nă 1500	Gamma alumi- nă	Hidro- xid de alumi- niu	Cuart- SILKON SH500	Silice amorfă- Romsil ultrafin	Oxid de mag- neziu
1	1.1	47.24	38.79	13.97	-	-	-	-	-
	1.2	47.18	38.74	-	14.08	-	-	-	-
	1.3	43.83	35.99	-	-	20.18	-	-	-
2	2.1	-	42.12	33.48	-	-	24.40	-	-
	2.2	-	41.97	-	33.67	-	24.36	-	-
	2.3	-	35.49	-	-	43.91	20.60	-	-
	2.4	-	40.25	-	32.30	-	-	27.45	-
3	3.1	-	-	33.95	-	-	50.67	-	15.38
	3.2	-	-	-	34.16	-	50.51	-	15.33
	3.3	-	-	-	29.91	-	44.22	-	25.87
	3.4	-	-	-	27.77	-	-	48.25	23.98
	3.5	-	-	-	-	37.22	-	41.93	20.85
	3.6	-	-	-	-	39.69	38.05	-	22.26
4	4.1	82.05	-	-	-	-	4.66	-	13.29
	4.2	73.05	-	-	-	-	4.15	-	22.80
	4.3	81.41	-	-	-	-	-	5.41	13.18
	4.4	72.55	-	-	-	-	-	4.82	22.63

precum și epruvete sub formă de baghete cu dimensiunile: 65x10x10 mm. Epruvetele au fost precalcinate într-un cuptor electric de laborator cu rezistență de kanthal, la temperatura de 1100°C, cu palier de o oră. Calcinarea s-a realizat într-un cuptor electric de laborator cu elemente de încălzire de tip super-kanthal, la temperaturile de 1300 și, respectiv 1350°C, cu palier de o oră. Epruvetele confecționate din masele 4.2 și 4.4 au fost calcinate și într-un alt regim și anume, într-un cuptor tunel industrial cu gaz, pentru arderea decorului de penetrație, la temperatura de 1300°C, cu un interval de ardere de aproximativ 17 ore (de la rece la rece), palierul la temperatura maximă fiind de aproximativ 20 de minute (regim termic notat în lucrare cu 1300°C „pen”).

**Tabelul 3.4. Compoziția chimică a maselor experimentate**

Numărul		Compoziția chimică a maselor experimentate [% masice]		
seriei	probei	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
1	1.1	51,41	34,80	13,79
	1.2	51,41	34,80	13,79
	1.3	51,40	34,81	13,79
2	2.1	51,40	34,80	13,80
	2.2	51,40	34,80	13,80
	2.3	51,41	34,79	13,80
	2.4	51,40	34,80	13,80
3	3.1	51,40	34,80	13,80
	3.2	51,40	34,80	13,80
	3.3	51,40	34,80	13,80
	3.4	51,40	34,80	13,80
	3.5	51,40	34,80	13,80
	3.6	51,40	34,80	13,80
4	4.1	51,41	34,79	13,80
	4.2	51,41	34,79	13,80
	4.3	51,40	34,80	13,80
	4.4	51,40	34,80	13,80

Ținând cont de aptitudinea de măcinare diferită a materiilor prime utilizate și pentru a evidenția posibilele diferențe semnificative între dimensiunile particulelor amestecurilor experimentale, care ar putea influența esențial reactivitatea sistemelor respective, pe probe preluate după măcinare și uscare din fiecare dintre acestea s-a determinat compoziția granulometrică, apelând la o metodă de sedimentare (aparatură tip SediGraph 5100). Distribuțiile granulometrice ale maselor experimentate, exprimate prin curbele granulometrice cumulative, sunt prezentate, respectiv, în figurile 3.8 – 3.15.

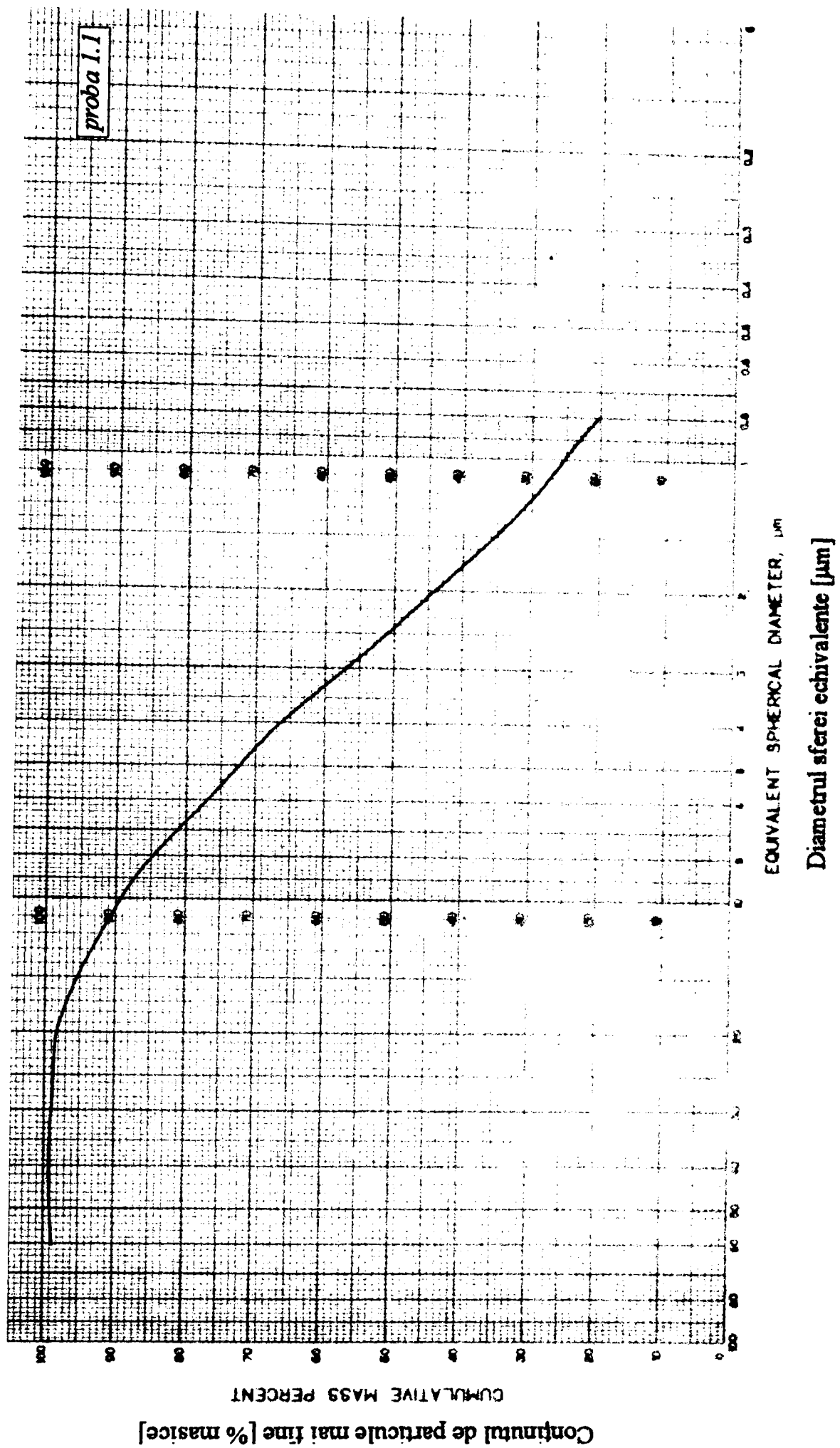
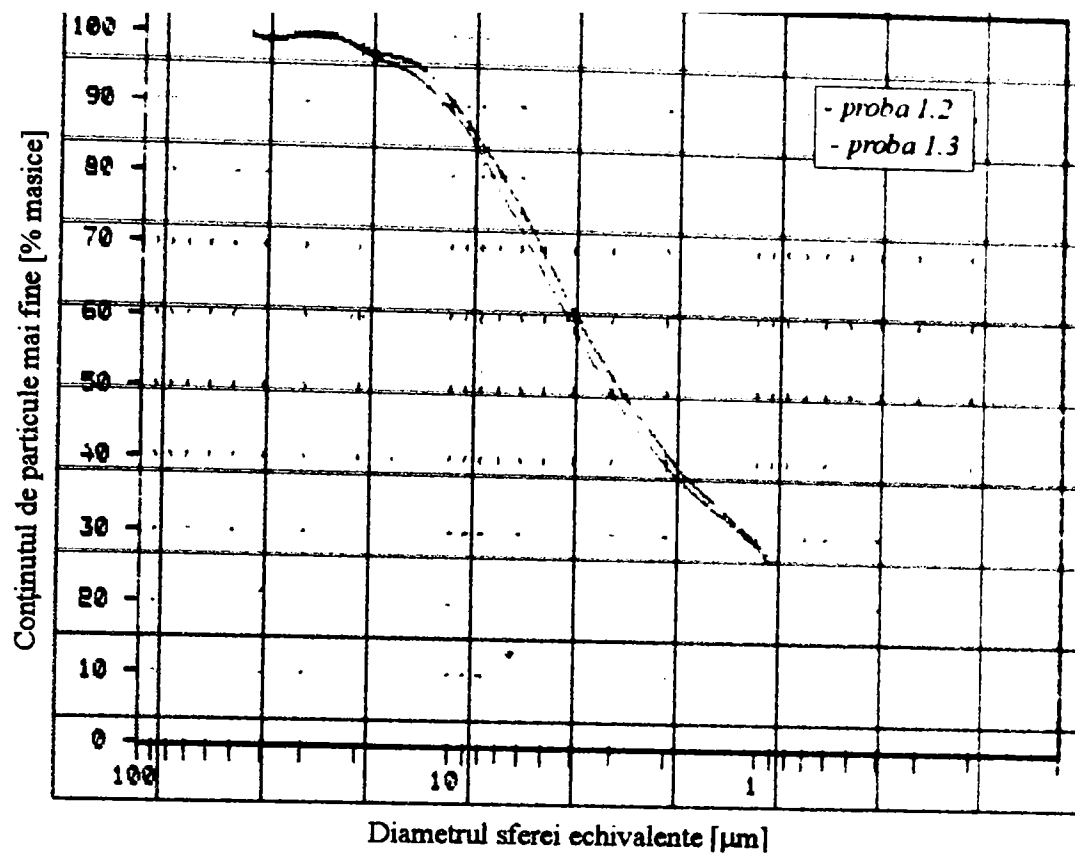
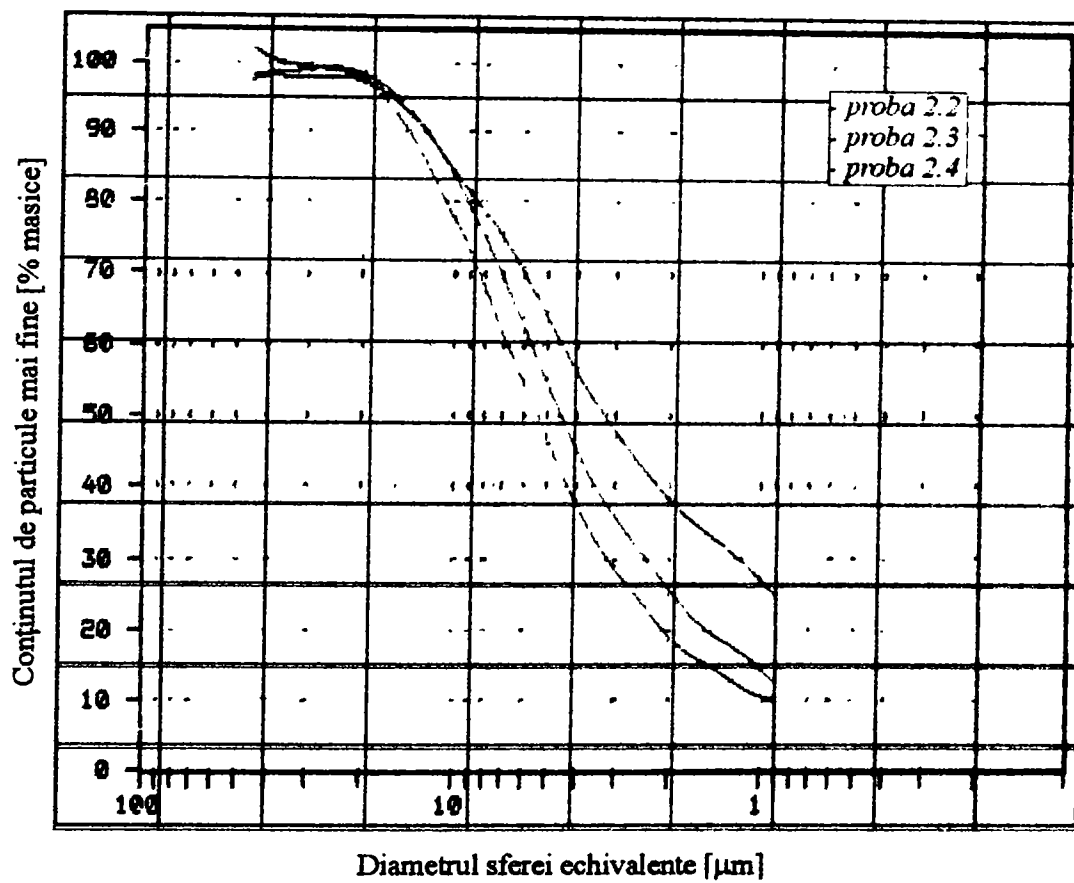


Fig. 3.8. Curba granulometrică cumulativă a probei 1.1



**Fig. 3.9** Curbele granulometrice cumulative ale probelor 1.2 și 1.3



**Fig. 3.11** Curbele granulometrice cumulative ale probelor 2.2, 2.3 și 2.4



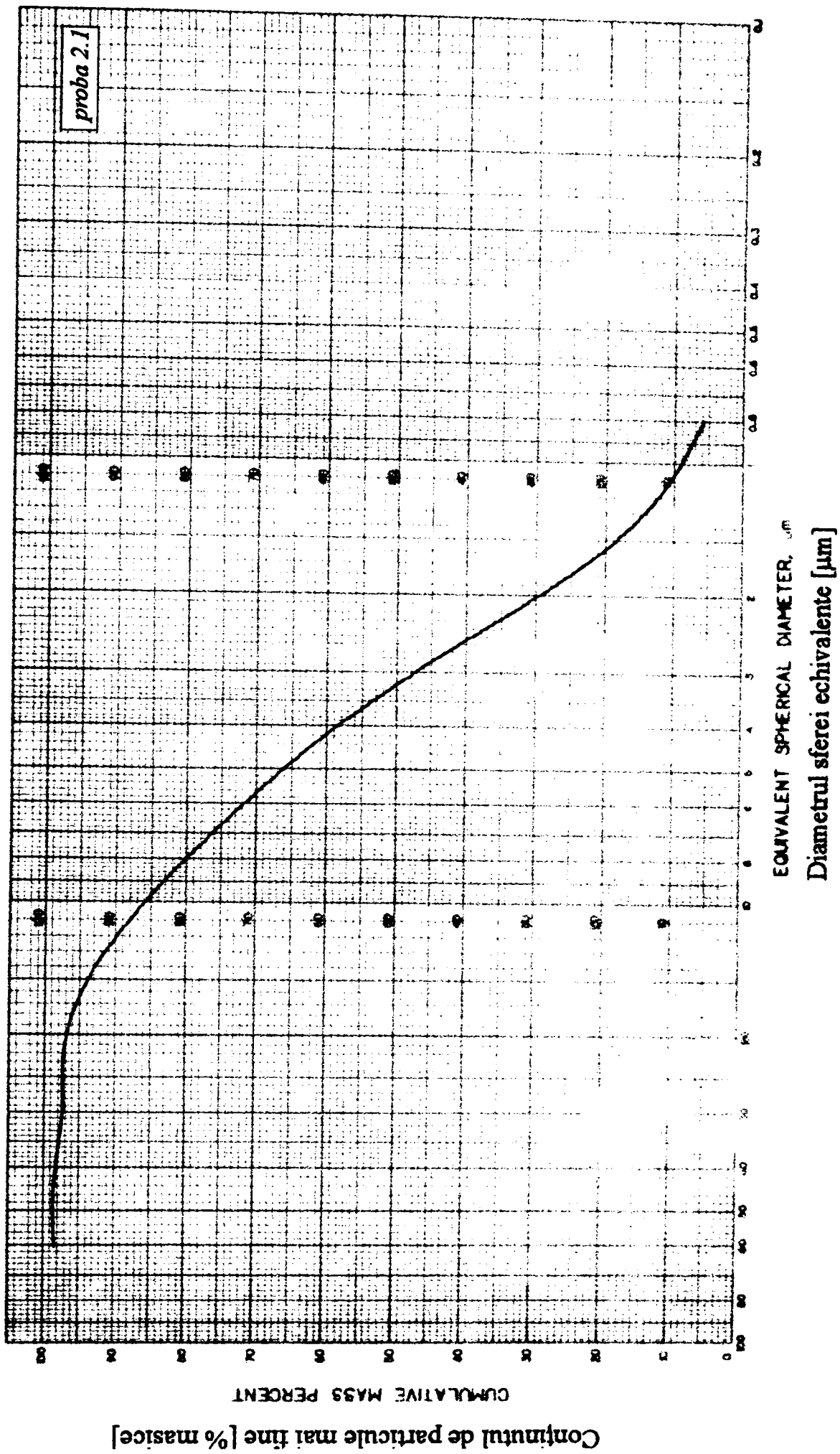


Fig. 3.10. Curba gramulometrică cumulativă a probei 2.1

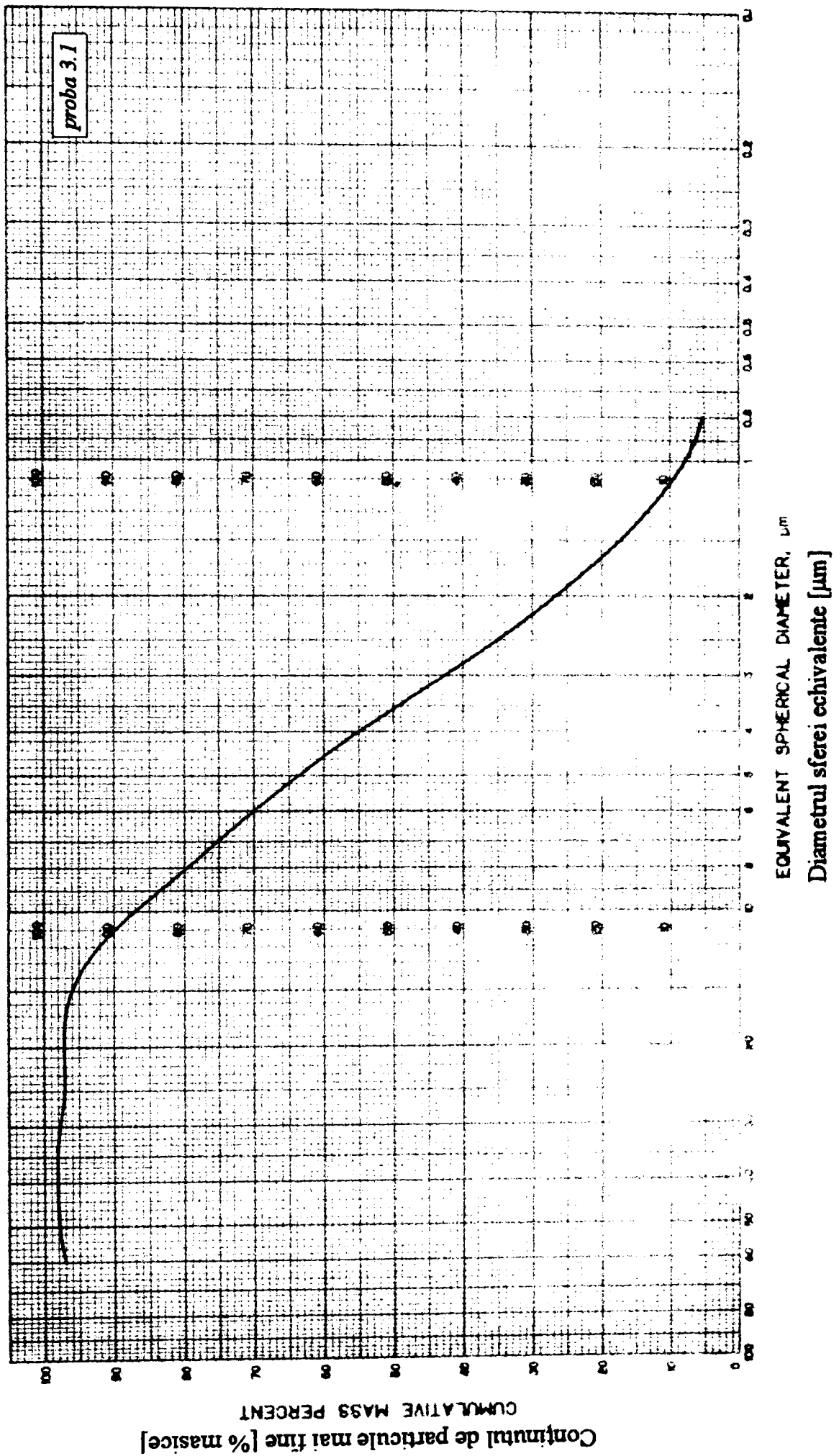


Fig. 3.12. Curba granulometrică cumulativă a probei 3.1

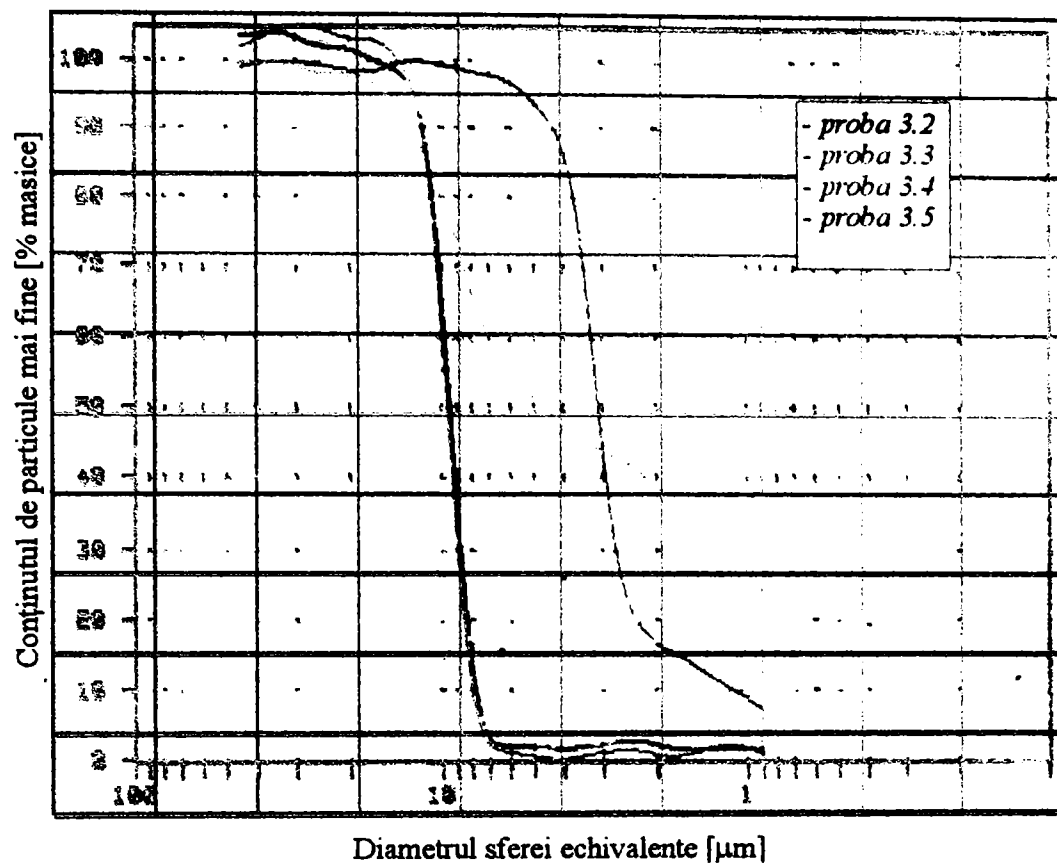


Fig. 3.13 Curbele granulometrice cumulative ale probelor 3.2, 3.3, 3.4,3.5 și 3.6

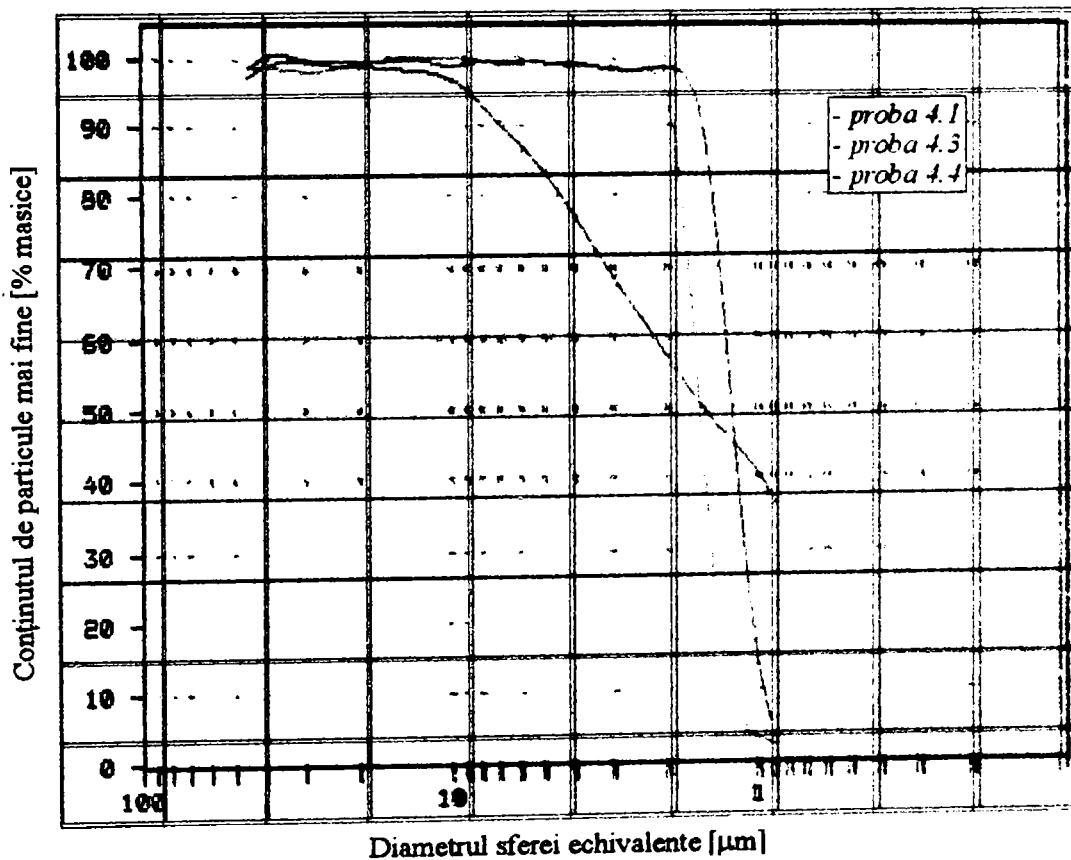


Fig. 3.14 Curbele granulometrice cumulative ale probelor 4.1, 4.3 și 4.4

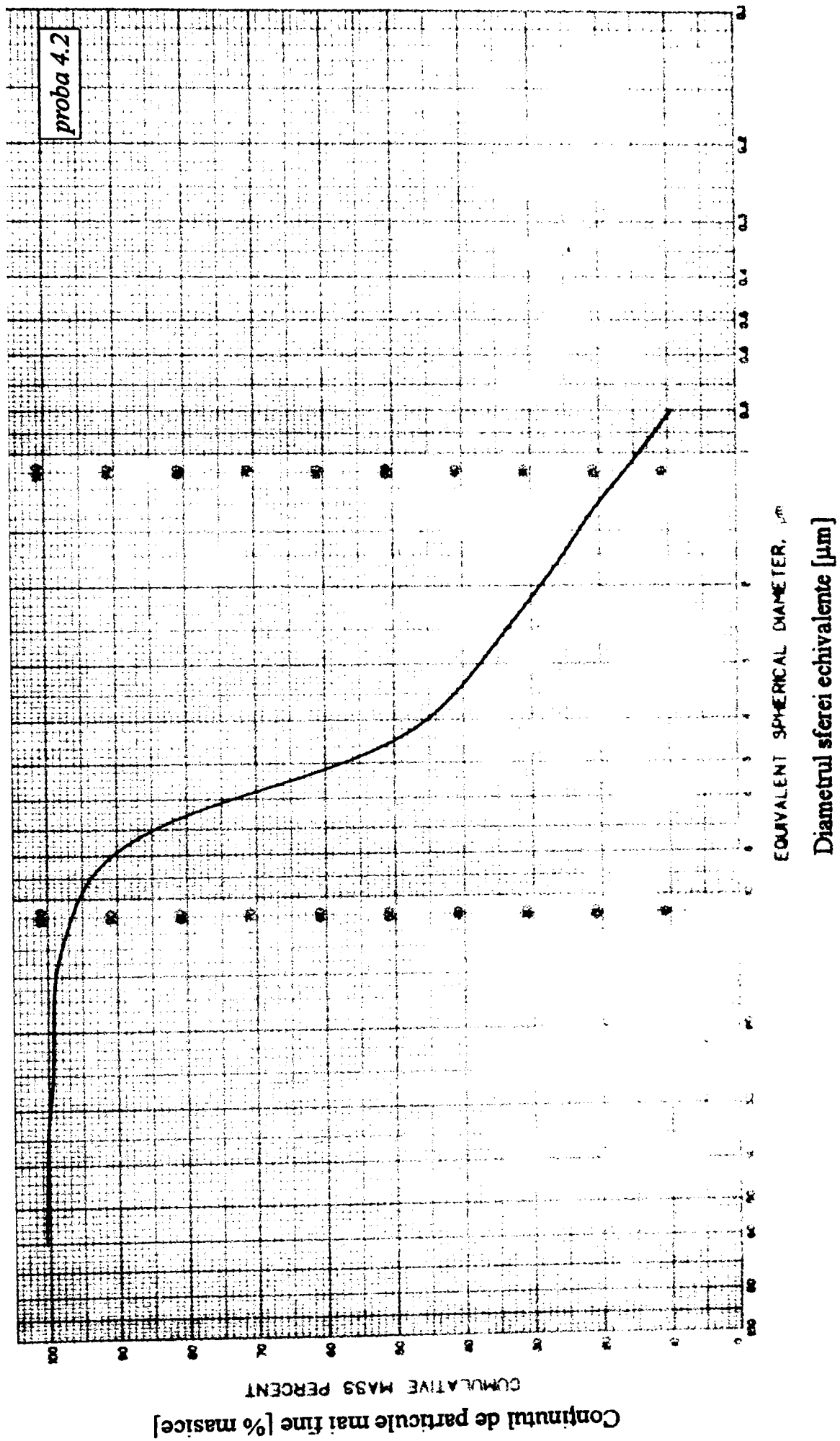


Fig. 3.15. Curba granulometrică cumulativă a probei 4.2

În tabelul 3.5 sunt sintetizate câteva date rezultate din analizele granulometrice efectuate.

**Tabelul 3.5. Mărimea particulelor maselor experimentate**

Numărul		Diametrul mediu al particulelor [ $\mu\text{m}$ ]	Conținutul de particule cu dimensiunile [% masice]	
seriei	probei		> 20,00 $\mu\text{m}$	0,90 $\mu\text{m}$
1	1.1	2,40	2,0	23,0
	1.2	2,78	1,6	26,9
	1.3	3,06	1,9	26,0
2	2.1	3,20	3,0	7,5
	2.2	4,53	1,1	12,4
	2.3	5,39	1,5	10,4
	2.4	3,28	0,6	24,6
3	3.1	3,60	3,0	6,5
	3.2	9,50	0,5	1,2
	3.3	9,73	1,4	1,8
	3.4	3,12	0,8	7,2
	3.5	4,51	0,0	23,3
	3.6	11,88	2,3	2,7
4	4.1	1,59	>6,00 $\mu\text{m}$ 0,8	2,1
	4.2	4,50	1,0	12,0
	4.3	1,21	0,1	4,8
	4.4	1,56	0,1	36,0

Se poate observa că majoritatea maselor din *seriile 1* și, mai ales, *4* prezintă particule cu dimensiuni mai mici decât amestecurile aparținând *serilor 2* și, mai ales *3*, acest fapt putând fi pus în legătură cu natura, mărimea inițială a particulelor și aptitudinea de măcinare ale materiilor prime conținute în masele respective.

Caracterizarea maselor experimentate sub aspectul comportării lor la aplicarea unui tratament termic a fost efectuată prin analiză termică. Derivatogramele înregistrate pentru un număr de patrusprezece mase selectate din totalul acestora sunt prezentate, respectiv, în figurile 3.16-3.29.

TG - DTA MESSUNG

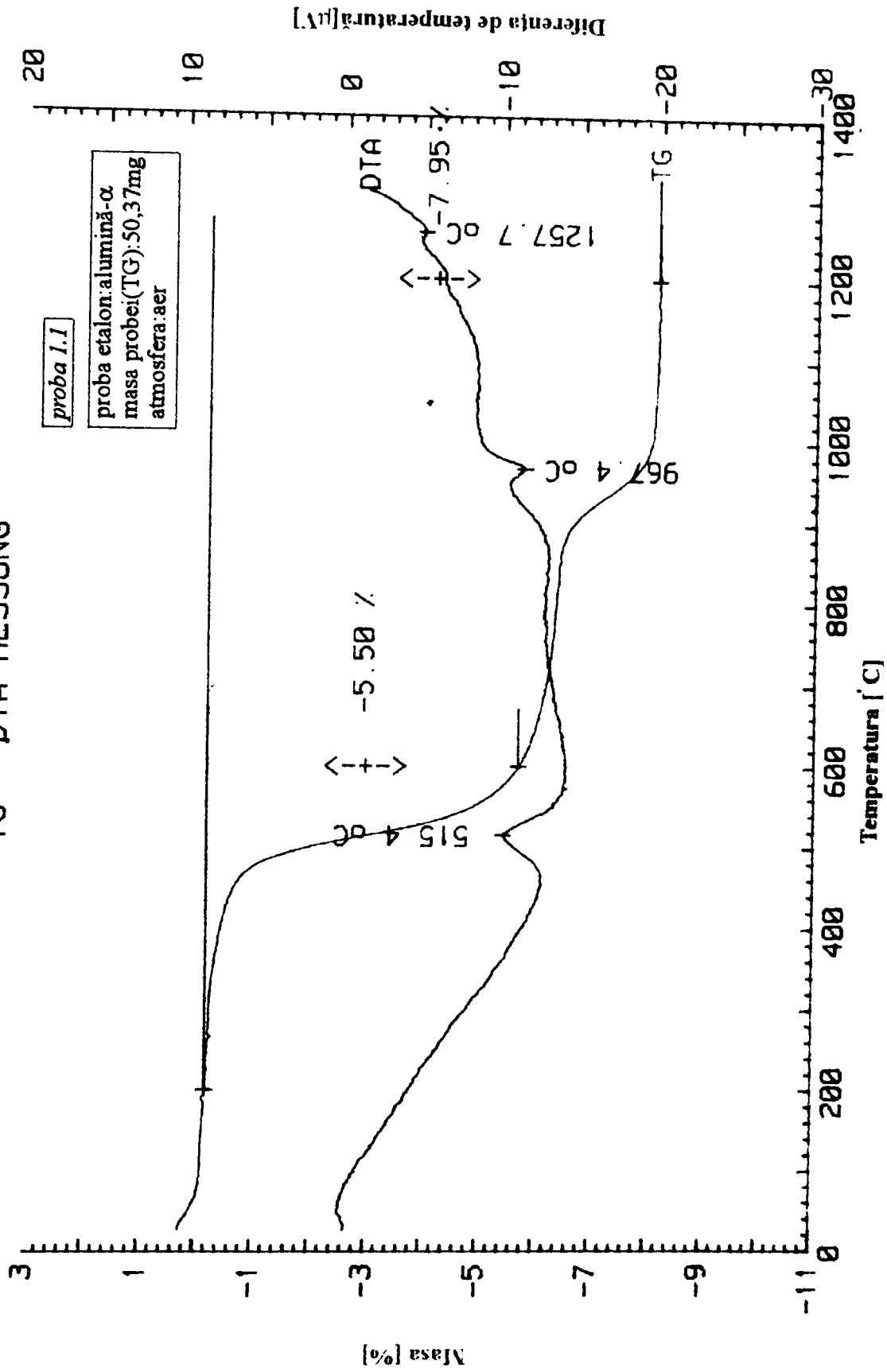
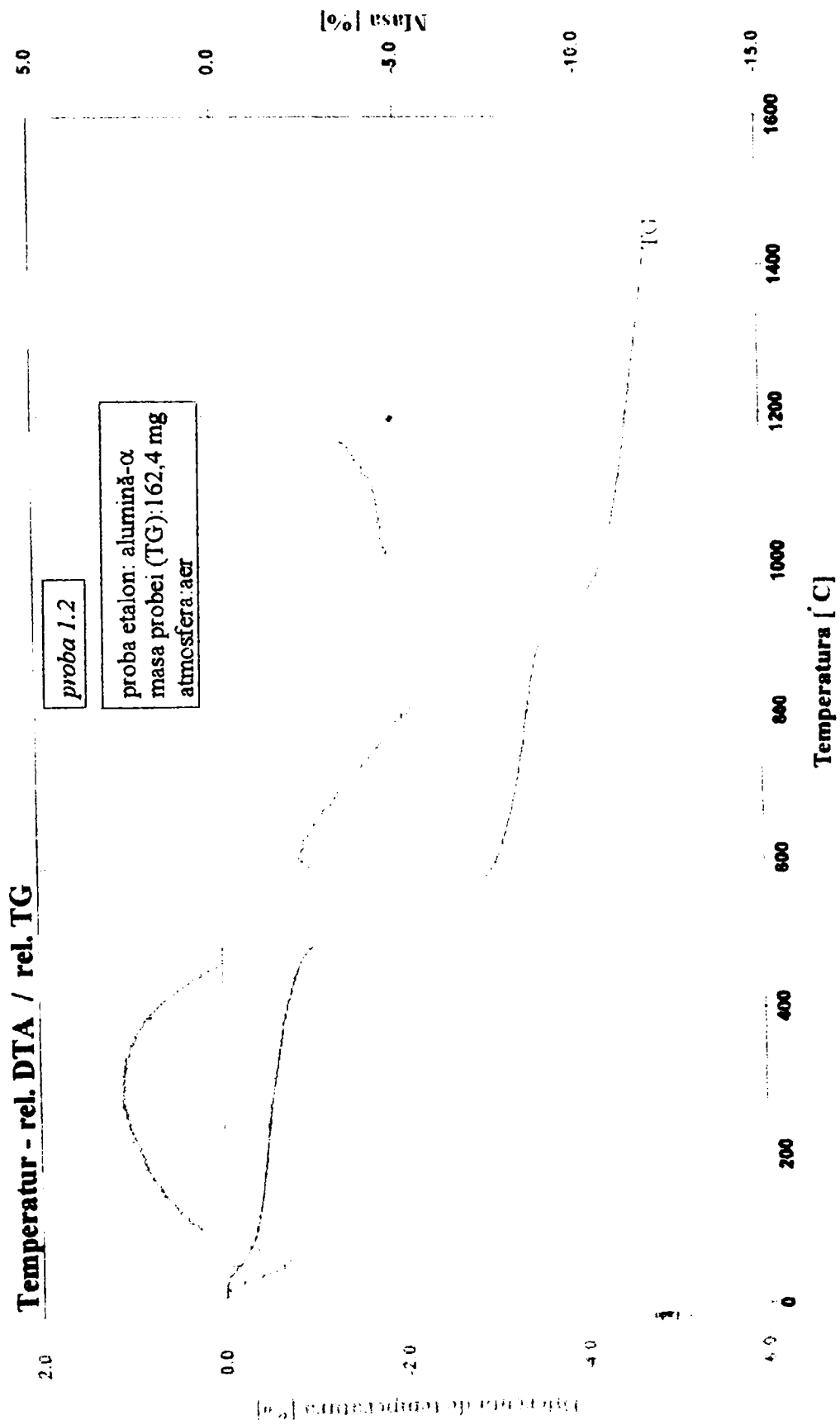
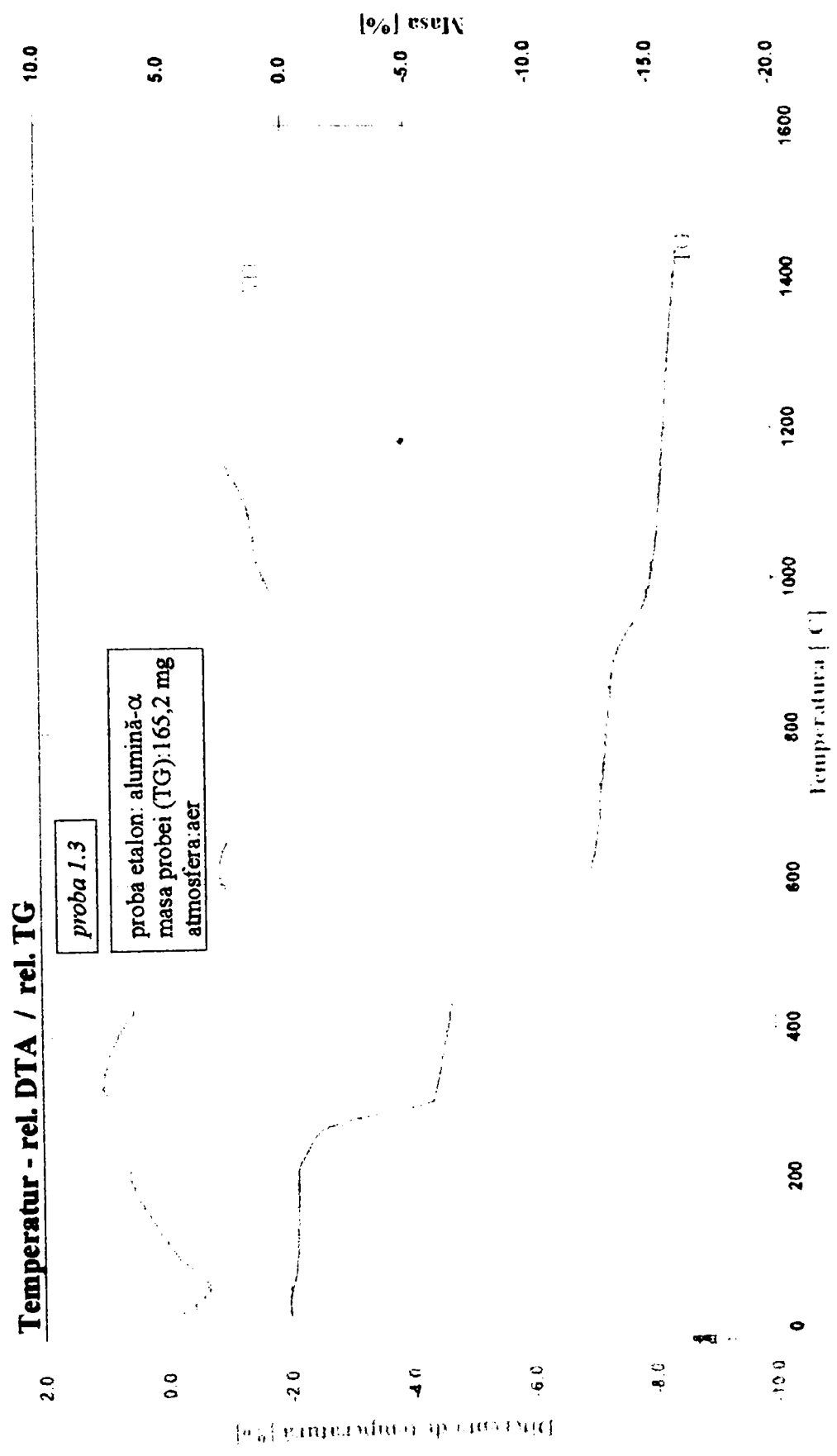


Fig. 3.16. Derivatograma probei 1.1



**Fig. 3.17. Derivatograma probei 1.2**



**Fig. 3.18. Derivatograma probei 1.3**



TG - DTA MESSUNG

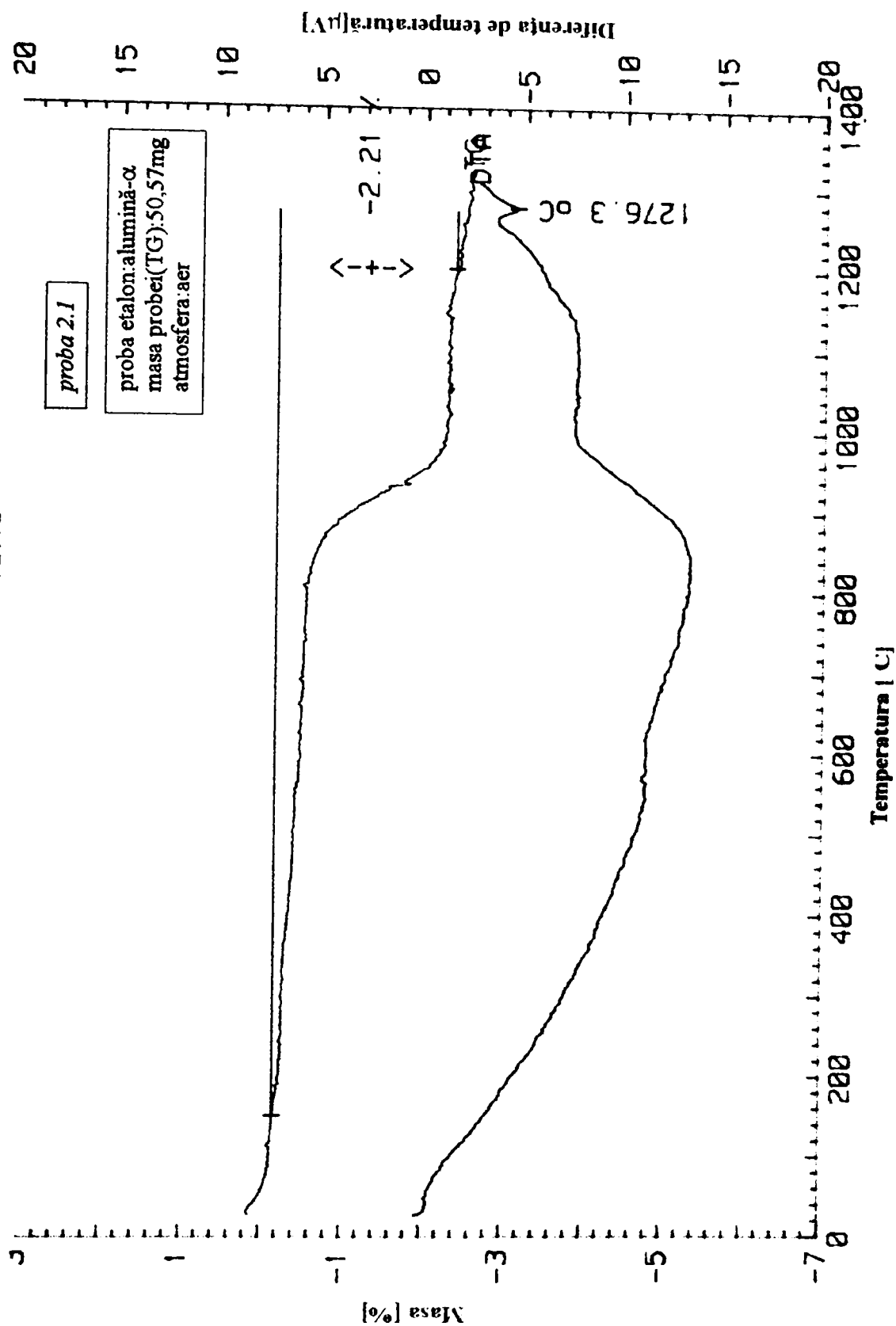


Fig 3.19. Derivatograma probei 2.1

Temperatur - rel. DTA / rel. TG

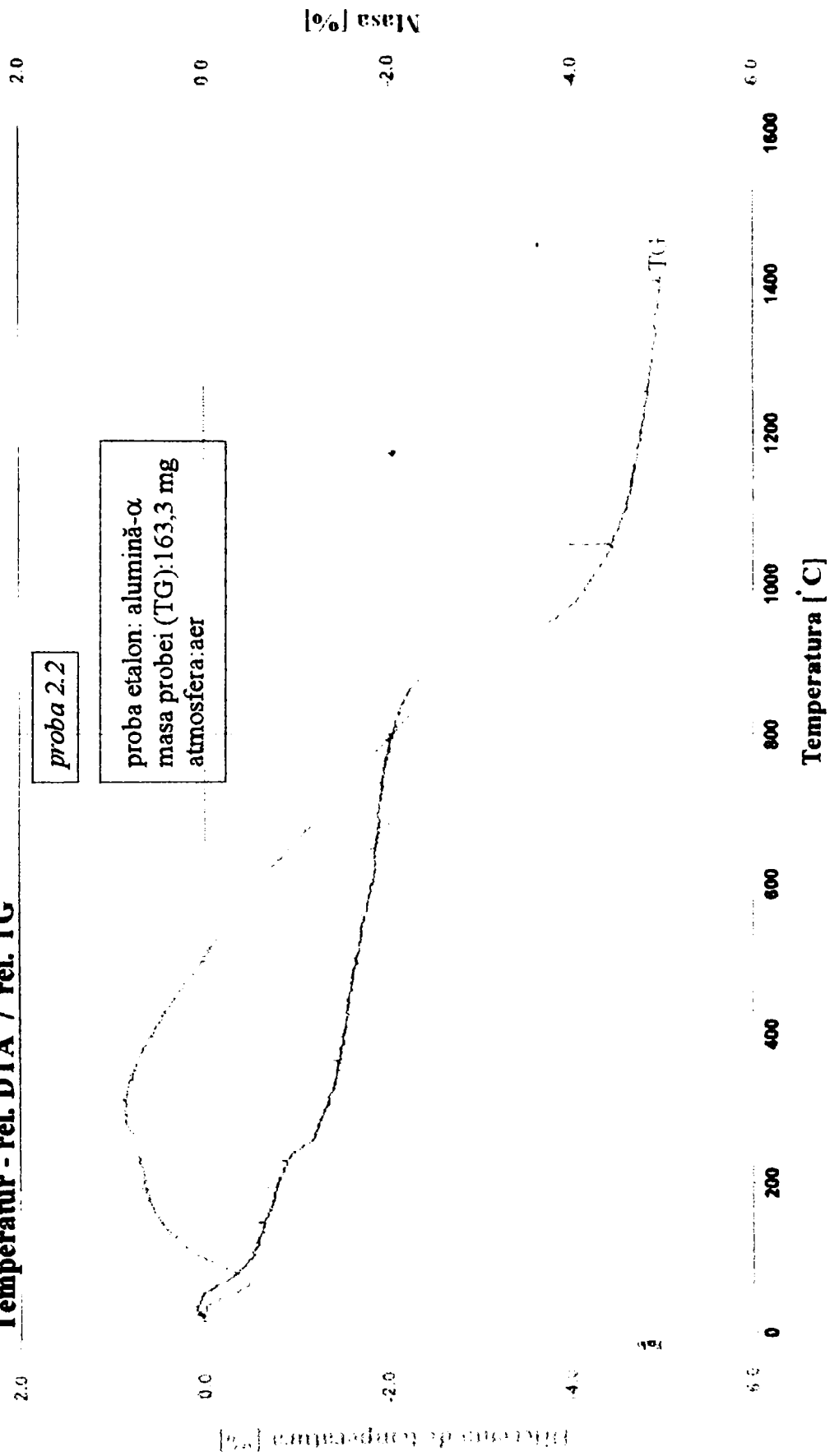


Fig. 3.20. Derivatograma probei 2.2

TG - DTA MESSUNG

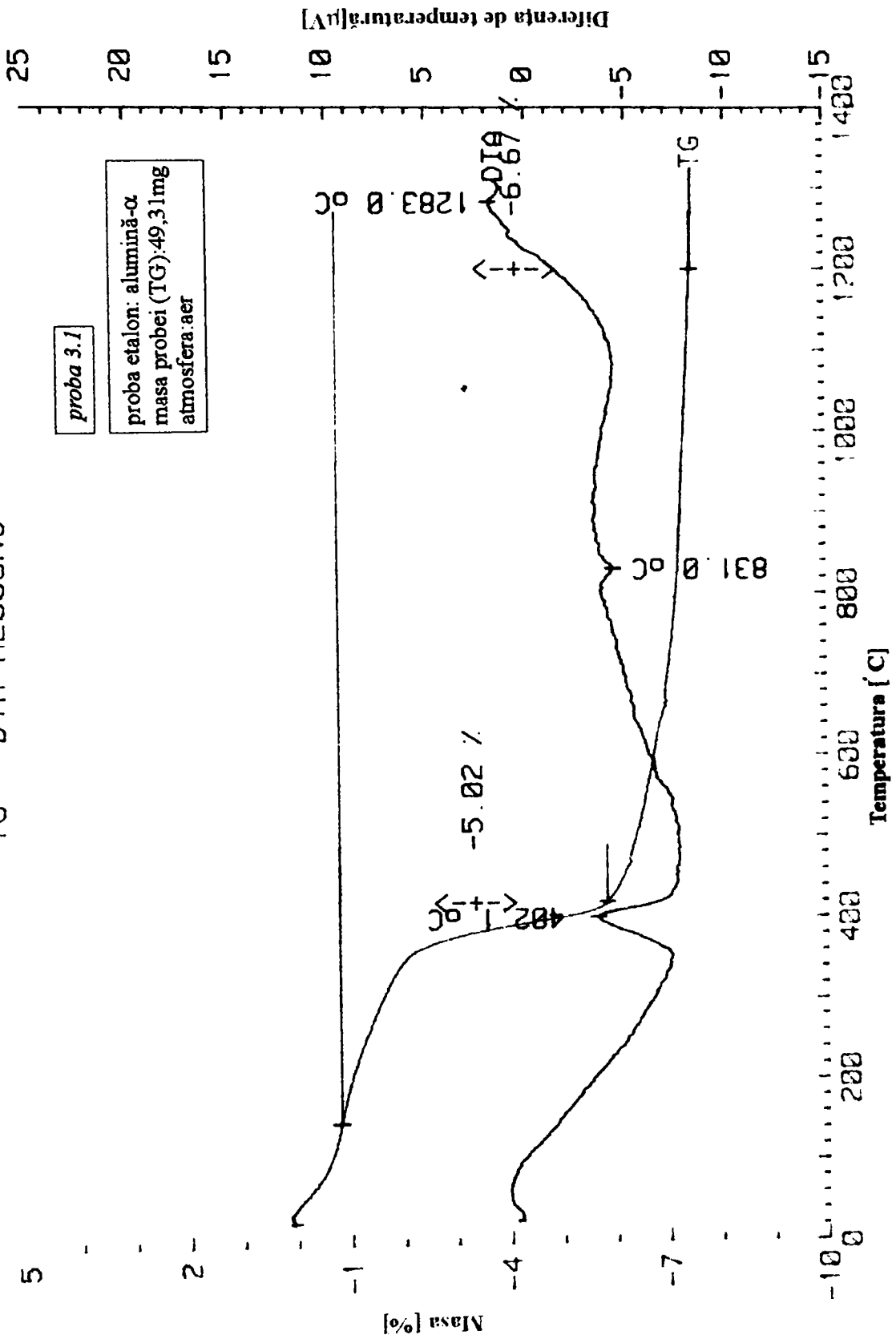
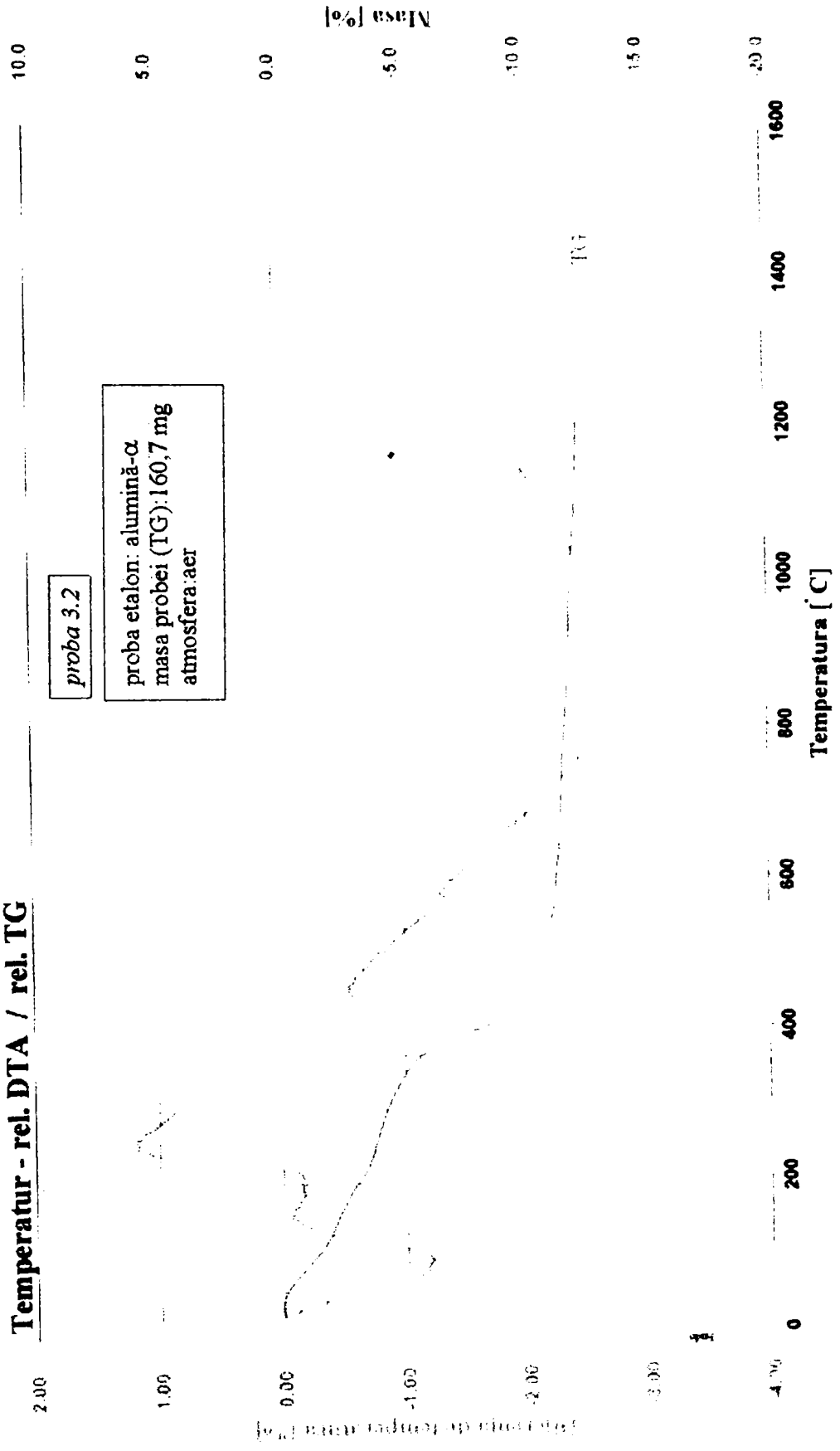


Fig. 3.21. Derivatograma probei 3.1

**Temperatur - rel. DTA / rel. TG**



**Fig. 3.22. Derivatogram probei 3.2**

Temperatur - rel. DTA / rel. TG

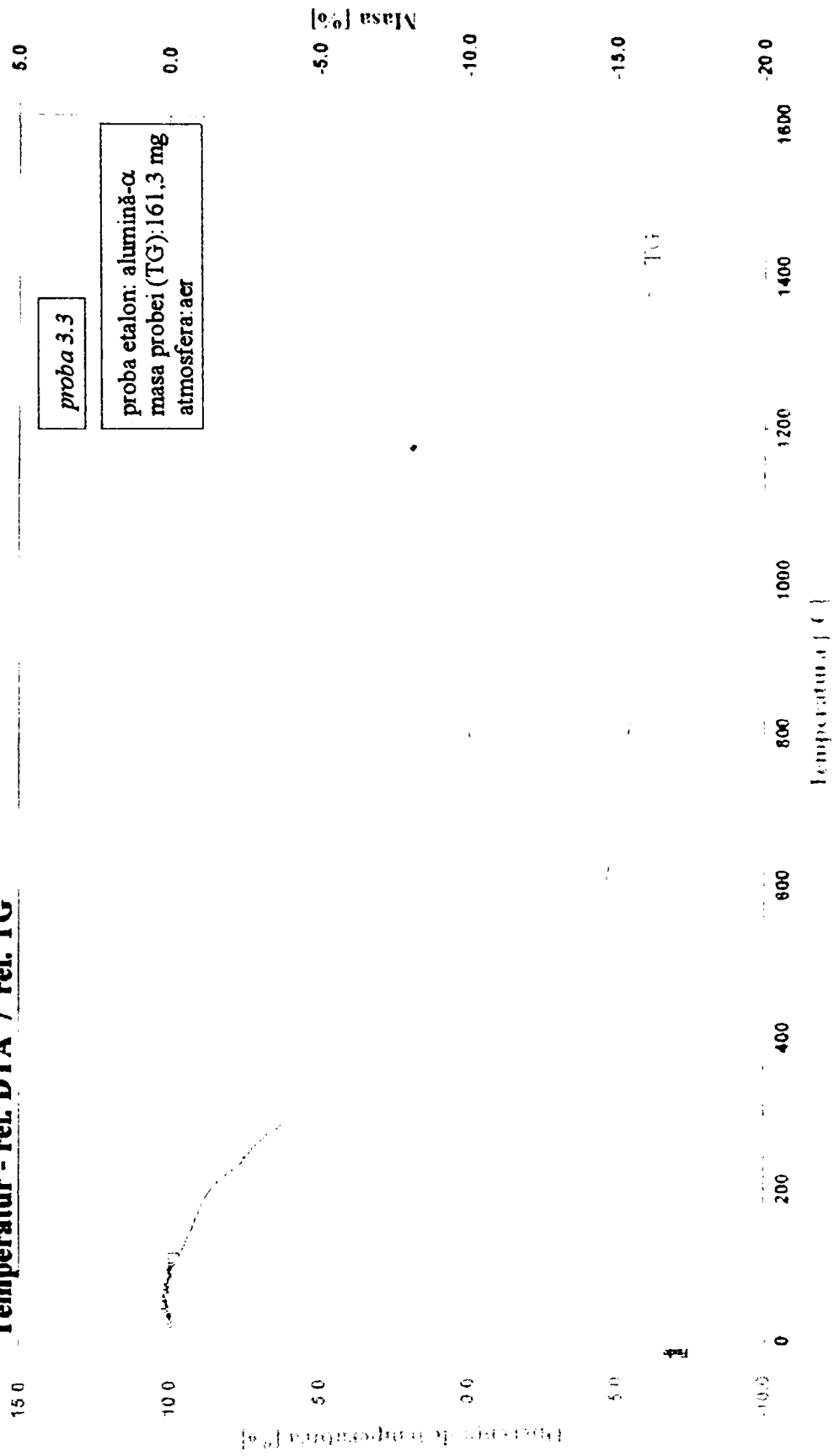


Fig. 3.23. Derivatograma probei 3.3

Temperatur - rel. DTA / rel. TG

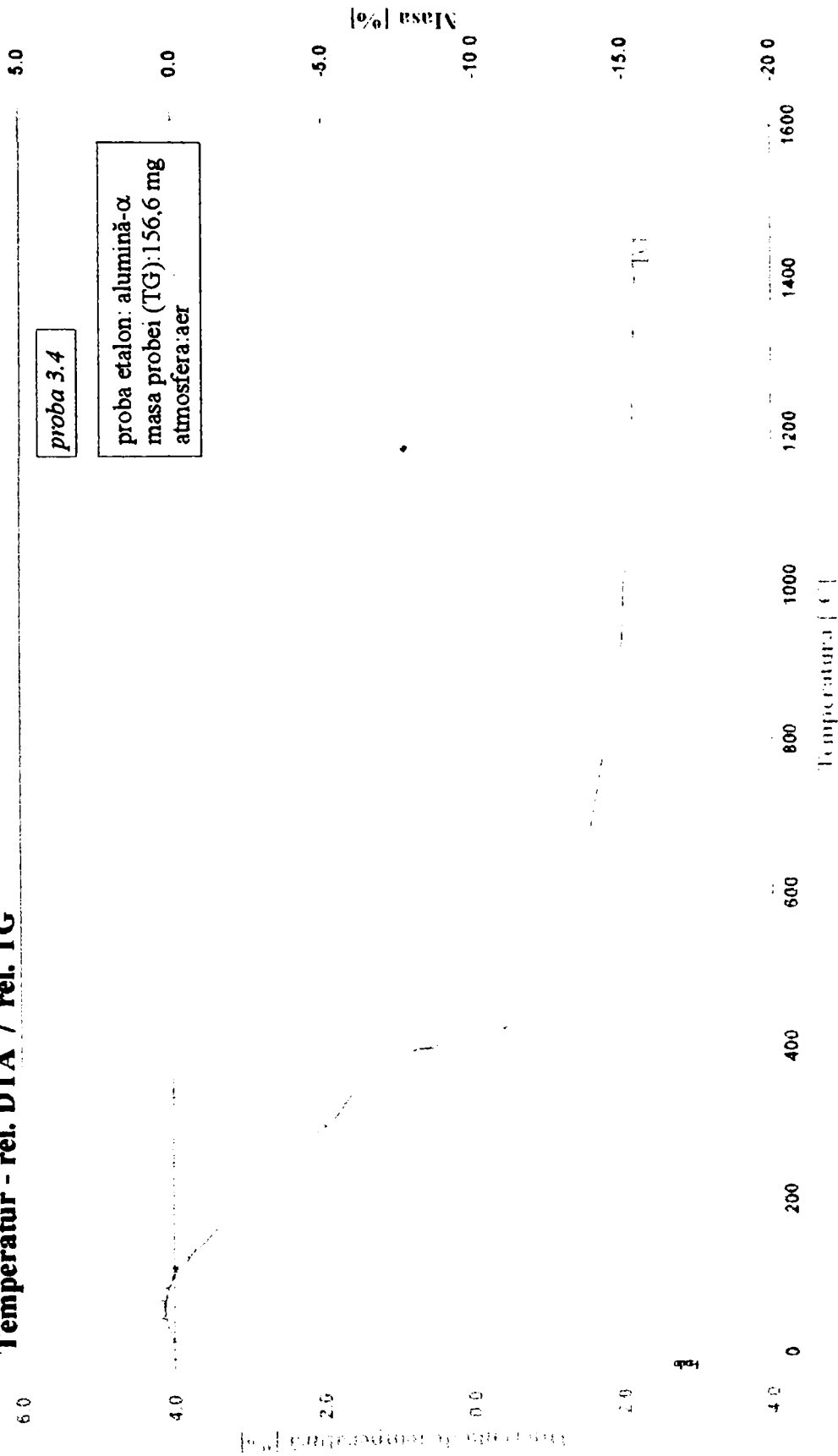
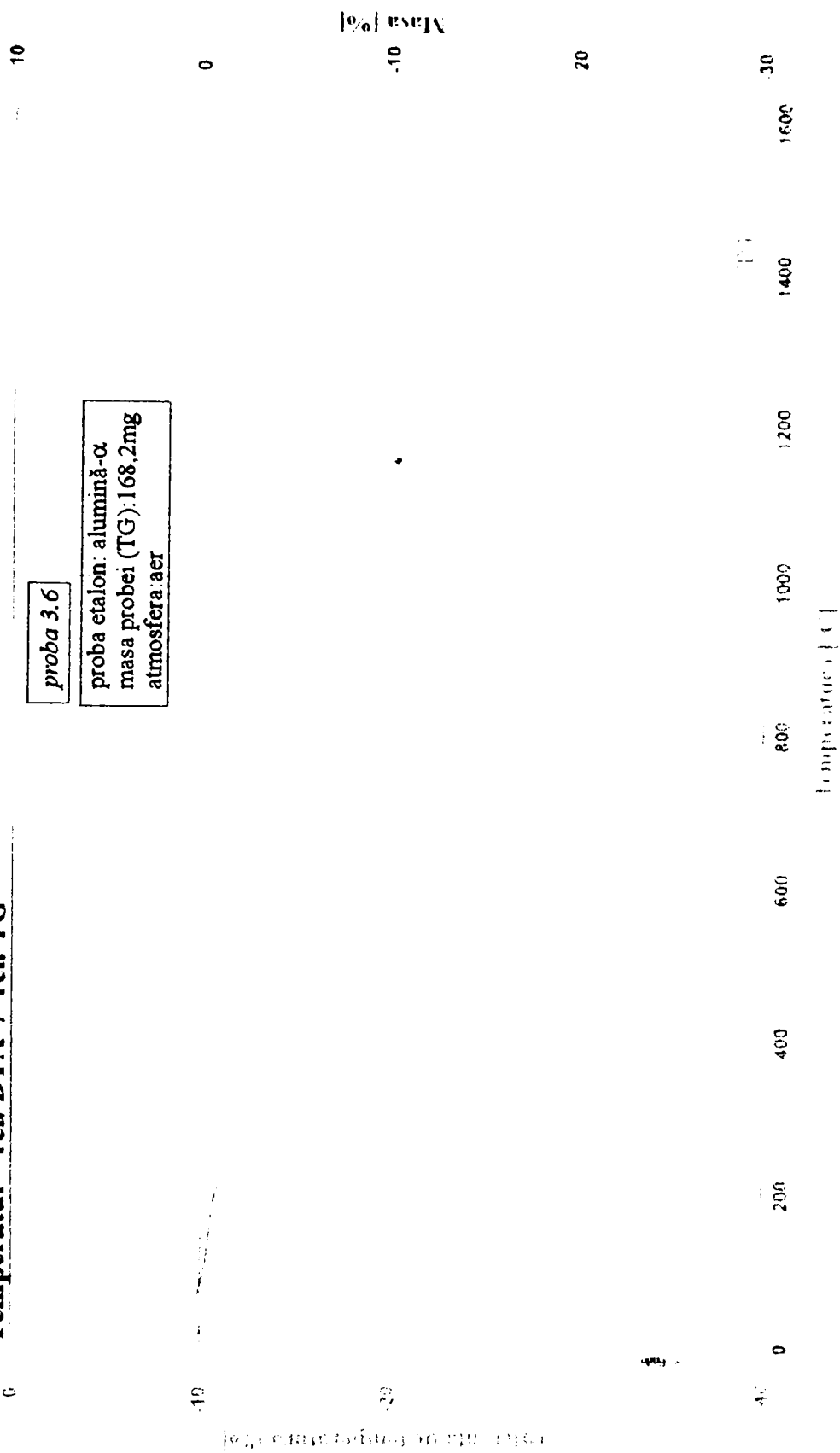


Fig. 3.24. Derivatogramia probei 3.4

**Temperatur - rel. DTA / rel. TG**



**Fig. 3.25. Derivatograma probei 3.6**

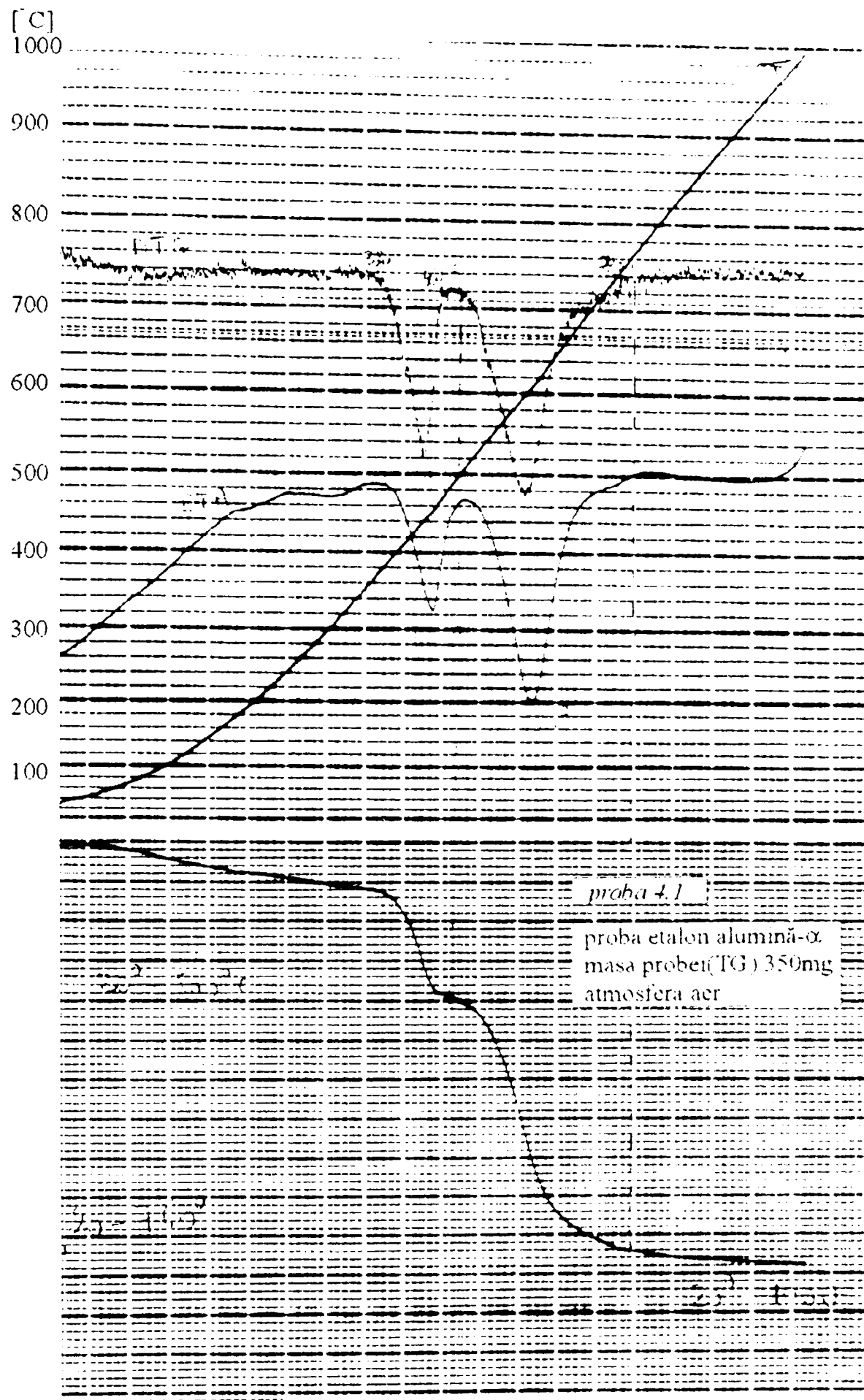


Fig.3.26. Derivatograma probei 4.1



TG - DTA MESSUNG

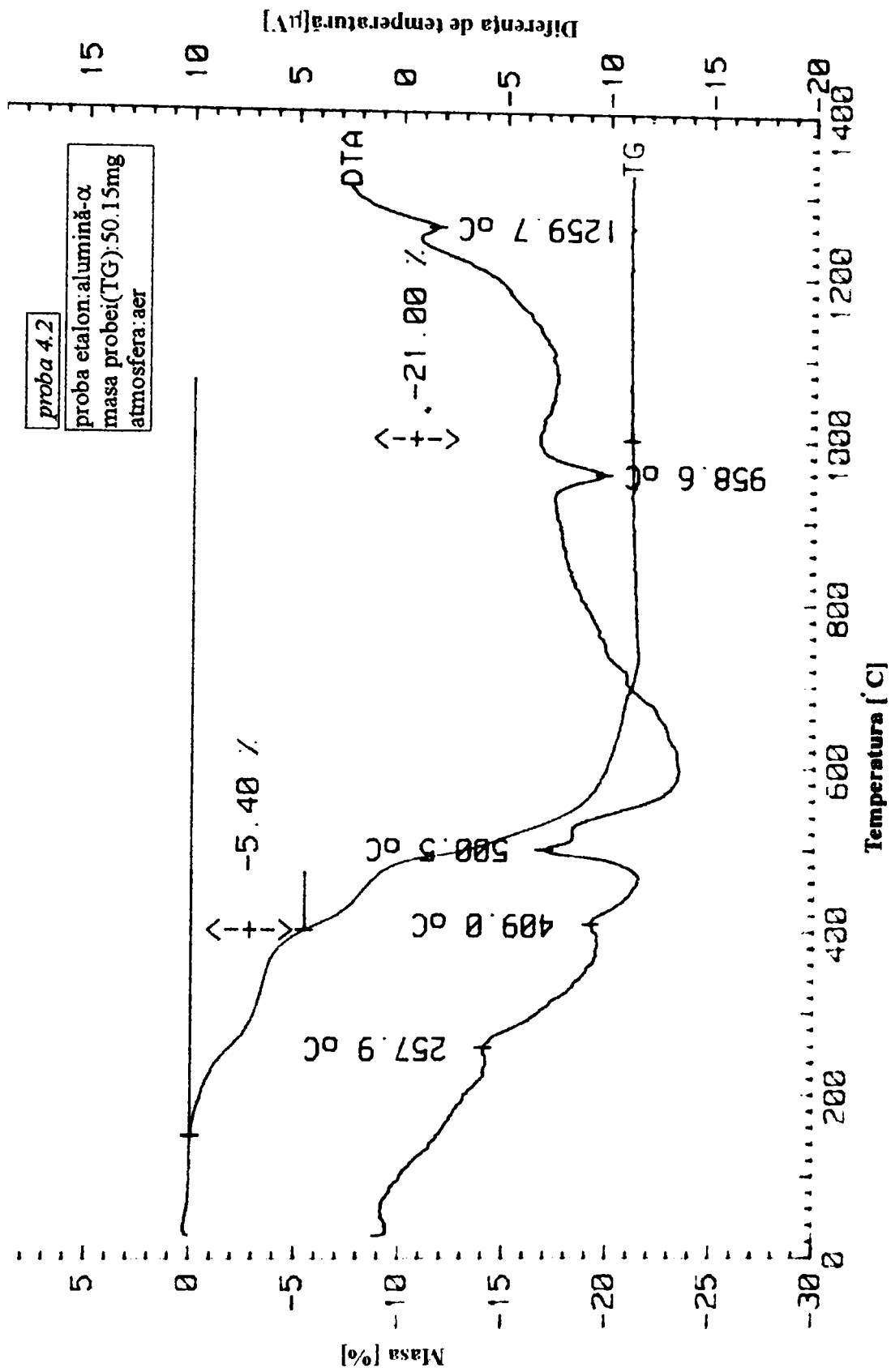
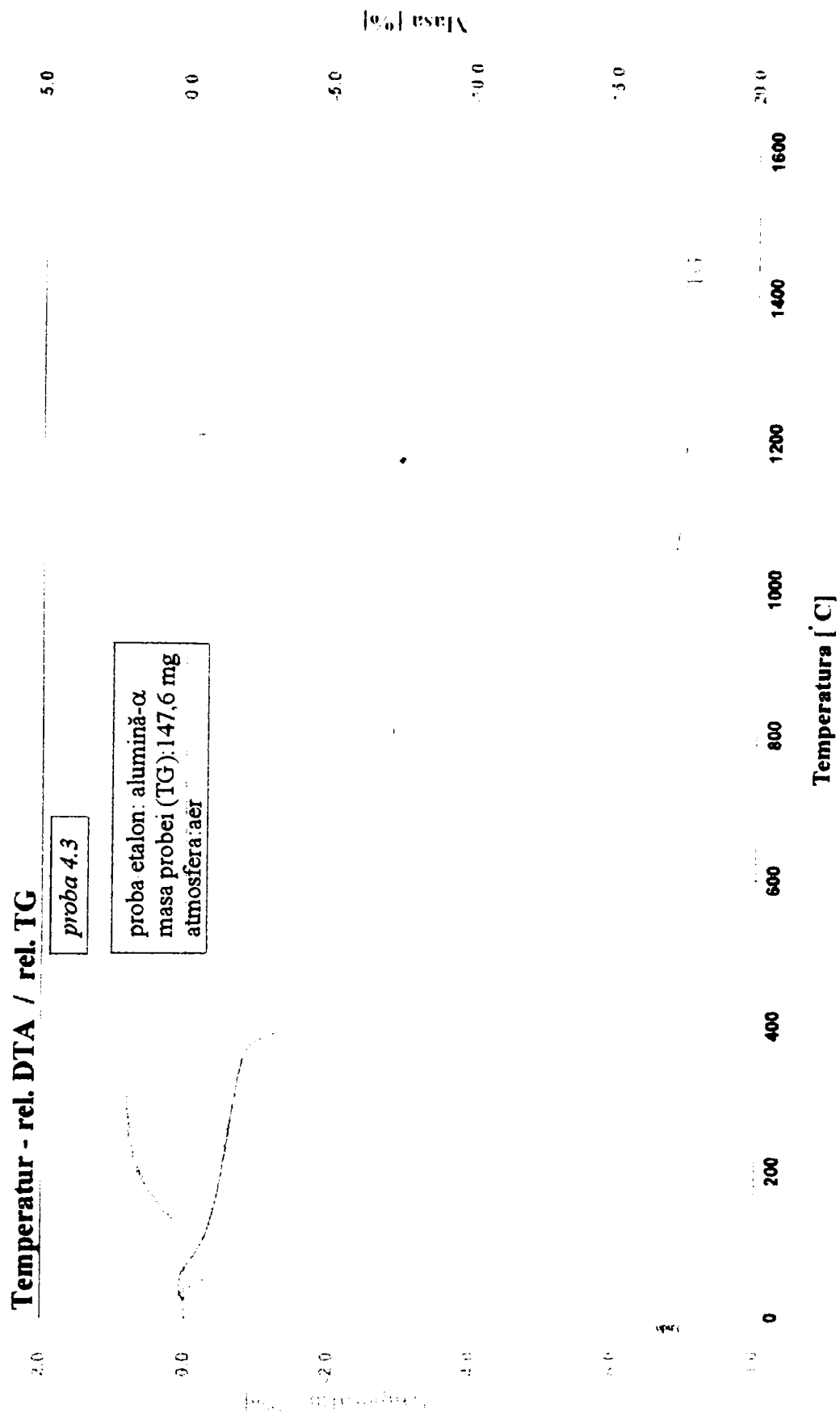
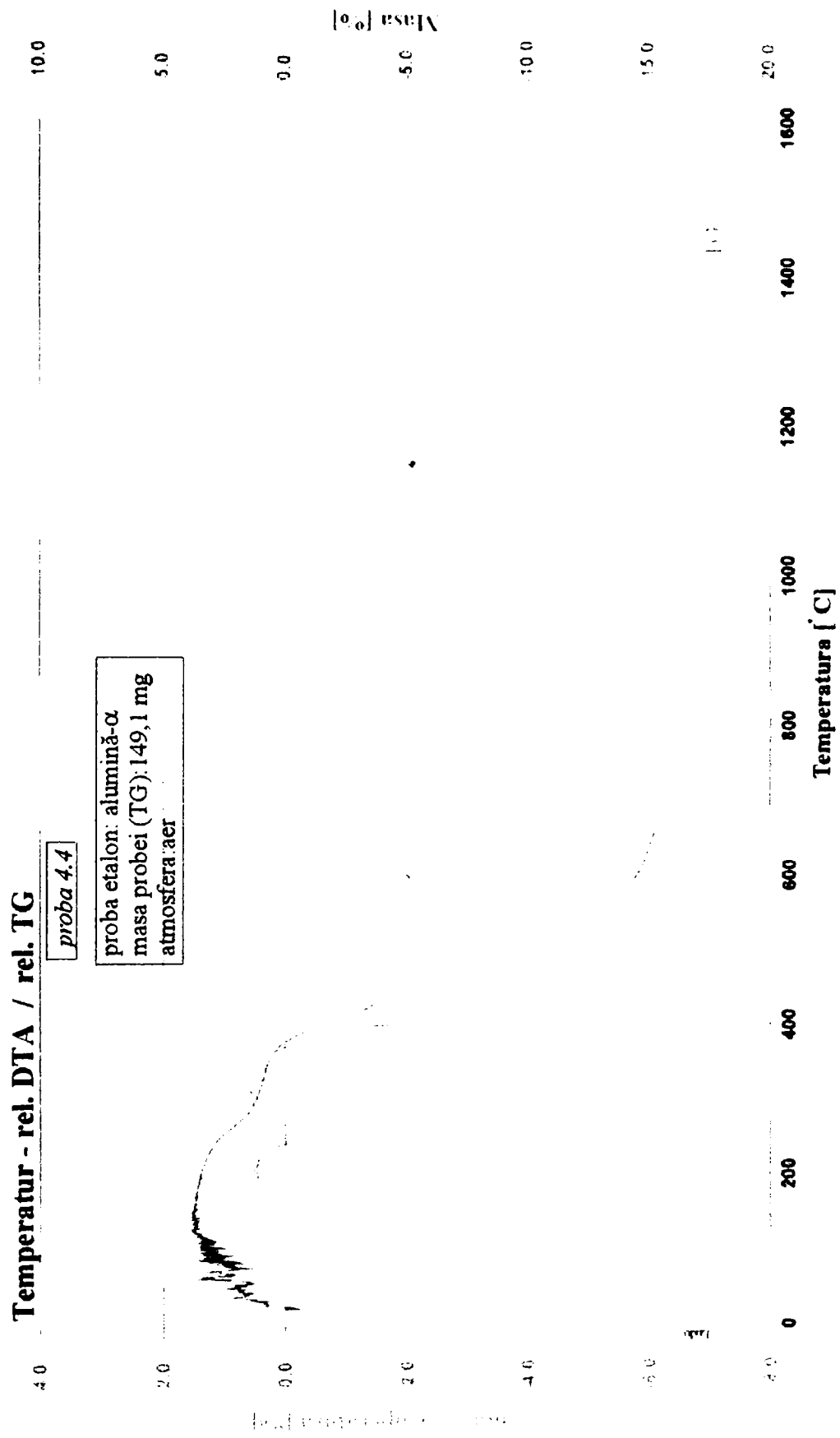


Fig. 3.27. Derivatograma probei 4.2



**Fig. 3.28. Derivatograma probei 4.3**



**Fig. 3.29. Derivatograma probei 4.4**

Curbele termice (ATD și TG.DTG) reflectă evoluția termică a sistemelor reactante respective, ele punând în evidență transformările fizice și chimice caracteristice materiilor prime conținute (capitolul 3.2.1), precum și apariția compușilor de neoformație prin reacții în fază solidă sau reacții cu participarea fazei lichide, ca și formarea fazelor lichide prin interacțiuni de tip eutectic între fazele inițiale sau dintre acestea și un produs de reacție anterior format.

Pe derivatogramele (curbele ATD) maselor ce conțin caolin *Zettlitz*, respectiv cele din *seria 1* și *seria 4* (figurile 3.16-3.18 și figurile 3.26-3.29) se remarcă:

- efectul endoterm, în intervalul de temperatură 450-720°C, datorat eliminării apei de constituție din caolinit (și din celelalte minerale argiloase prezente în caolin), cu formare de metacaolinit;

- efectul exoterm, în intervalul de temperatură 950-1000°C, ce poate fi atribuit reorganizării structurale a metacaolinitului și formării fazei spinelice;

- efectul exoterm, în intervalul de temperatură 1200-1260°C, ce poate fi atribuit formării mullitului.

Comparând datele furnizate de aceste derivatograme se pot observa următoarele:

- pentru probele din *seria 1*, temperatura mai scăzută de formare a mullitului la *proba 1.1*, ceea ce denotă o reactivitate mai accentuată a amestecurilor conținând *alumina 1500* față de cele cu *gamma-alumină*, respectiv cu hidroxid de aluminiu; acest fapt poate fi pus în corelație, nu atât cu reactivitatea materiilor prime respective, ci, mai ales, cu unele aspecte legate de modul de confecționare, mai dificil, a epruvetelor din masele cu *gamma-aluminiu*, respectiv hidroxid de aluminiu;

- pentru probele din *seria 4*, temperatura mai scăzută de formare a mullitului la *probele 4.3 și 4.4* față de *proba 4.2*, ceea ce denotă o reactivitate mai mare a amestecurilor conținând silice amorfă – *Romsil ultrafin* față de cele cu cuarț-*SIKRON SH 1500*.

În cazul maselor ce conțin steatit, respectiv cele din *seria 1* și *seria 2* (figurile 3.16-3.20), curbele termice evidențiază efectul endoterm (curbele ATD), în intervalul de temperatură 900-1000°C, ce poate fi atribuit eliminării apei de constituție a steatitului,

cu formarea metasilicatului de magneziu, însoțit de scăderea masei (curbele TG) în același interval de temperatură.

Pentru masele ce conțin cuarț - *SIKRON SH 500*, respectiv cele din *seria 2* (figurile 3.19 și 3.20) și *seria 3* (figurile 3.21 - 3.23 și figura 3.25), curba ATD prezintă efectul endoterm de la temperatura de 573°C, datorat transformării polimorfe a  $\beta$ -cuarțului în  $\alpha$ -cuarț. La masele din *seria 4*, *probele 4.1 și 4.2* (figurile 3.26 și 3.27), deși conțin ca materie primă cuarț, acest efect termic nu este evidențiat separat, curba ATD redând efectul global al acestei transformări și al deshidratării caolinitului din caolinul conținut în masele respective.

Derivatogramele maselor ce conțin, ca materii prime furnizoare de oxid de magneziu, oxidul de magneziu-mase din *seria 3, probele 3.1 și 3.2* (figurile 3.21 și 3.22) și *seria 4, probele 4.1 și 4.3* (figurile 3.26 și 3.28), respectiv carbonatul bazic de magneziu-mase din *seria 3, probele 3.3, 3.4 și 3.5* (figurile 3.23 - 3.25) și *seria 4, probele 4.2 și 4.4* (figurile 3.27 și 3.29) evidențiază efectele termice ale transformărilor caracteristice acestor materii prime, așa cum au fost prezentate în capitolul 3.2.1 (pentru *probele 3.1 - 3.3*, figurile 3.21-3.23 și *proba 4.1*, figura 3.26), sau ca efecte globale datorate desfășurării simultane a proceselor anterior precizate și a celor caracteristice altor materii prime (*gamma - alumina*, hidroxid de aluminiu, silice amorfă - *Romsil ultrafin*, caolin *Zettlitz*) conținute de masele respective (pentru *proba 3.4*, figura 3.24, *proba 3.6*, figura 3.25 și *probele 4.2 - 4.4*, figurile 3.27 - 3.29).

Curbele ATD ale unor mase din *seria 3 (probele 3.2 - 3.4*, respectiv figurile 3.22-3.24) și *seria 4 (probele 4.3 și 4.4*, respectiv figurile 3.28 și 3.29) prezintă un efect exoterm în jurul temperaturii de 850°C (masele din *seria 3*), respectiv 820°C (masele din *seria 4*), care poate fi atribuit formării, prin reacții în fază solidă, a spinelului [10, 53,65-68,111].

Pentru toate masele experimentale, investigate prin analiză termică, curbele ATD evidențiază un efect exoterm, al cărui maxim este situat în intervalul de temperatură 1250 - 1300°C, poziția acestuia diferind de la o probă la alta (figurile 3.16 - 3.29) și care poate fi atribuit formării *cordieritului* (capitolul 1.2.3.3) [111,161,175].

Pe curbele ATD ale maselor investigate se poate observa, de asemenea, că efectul exoterm datorat formării cordieritului este încadrat de două efecte endoterme, ce pot fi atribuite formării fazelor lichide în sistemele reactante respective. După temperatura maximului celui de-al doilea efect endoterm, curbele ATD prezintă o alură ascendentă, ceea ce denotă desfășurarea unui proces exoterm care, în acest caz, poate fi atribuit formării în continuare a cordieritului; acest efect este acoperit parțial de efectul endoterm al topirii și dizolvării reactanților solizi în topitura eutectică formată, ce devine dominant odată cu creșterea temperaturii (figurile 3.16 - 3.29).

În figura 3.30 sunt prezentate comparativ temperaturile, înregistrate de curbele ATD, pentru maximul efectului exoterm atribuit formării cordieritului, respectiv pentru maximele efectelor endoterme atribuite formării fazelor lichide care preced (faza lichidă I) și care urmează după formarea cordieritului (faza lichidă II), pentru masele experimentate investigate.

Corelând aceste date furnizate de analiza termică, prezentate sintetic în figura 3.30, se pot observa următoarele:

- pentru majoritatea maselor aparținând *serilor 1 și 4* (figurile 3.16 - 3.18 și figurile 3.26 - 3.29), formarea cordieritului într-un interval de temperaturi mai scăzute comparativ cu masele din *seriile 2 și 3* (figurile 3.19 - 3.25), ceea ce ilustrează o reactivitate mai mare a acestora;

- formarea cordieritului într-un interval de temperaturi mai scăzute pentru *probele 1.2 și 1.3* comparativ cu *proba 1.1* (figurile 3.16 - 3.18), precum și la *proba 2.2* comparativ cu *proba 2.1* (figurile 3.19 și 3.20), ceea ce denotă o reactivitate mai mare a amestecurilor ce conțin *gamma - alumina* și, respectiv hidroxid de aluminiu față de cele ce conțin *alumina -1500* ( $\alpha$ - alumina - capitolul 3.2.1);

- formarea cordieritului într-un interval de temperaturi puțin mai scăzute pentru *proba 1.3* comparativ cu *proba 1.2* (figurile 3.17 și 3.18), precum și la *proba 3.6* comparativ cu *proba 3.3* (figurile 3.23 și 3.25), ceea ce ilustrează o ușoară creștere a reactivității amestecurilor ce conțin hidroxid de aluminiu față de cele ce conțin *gamma - alumina*;

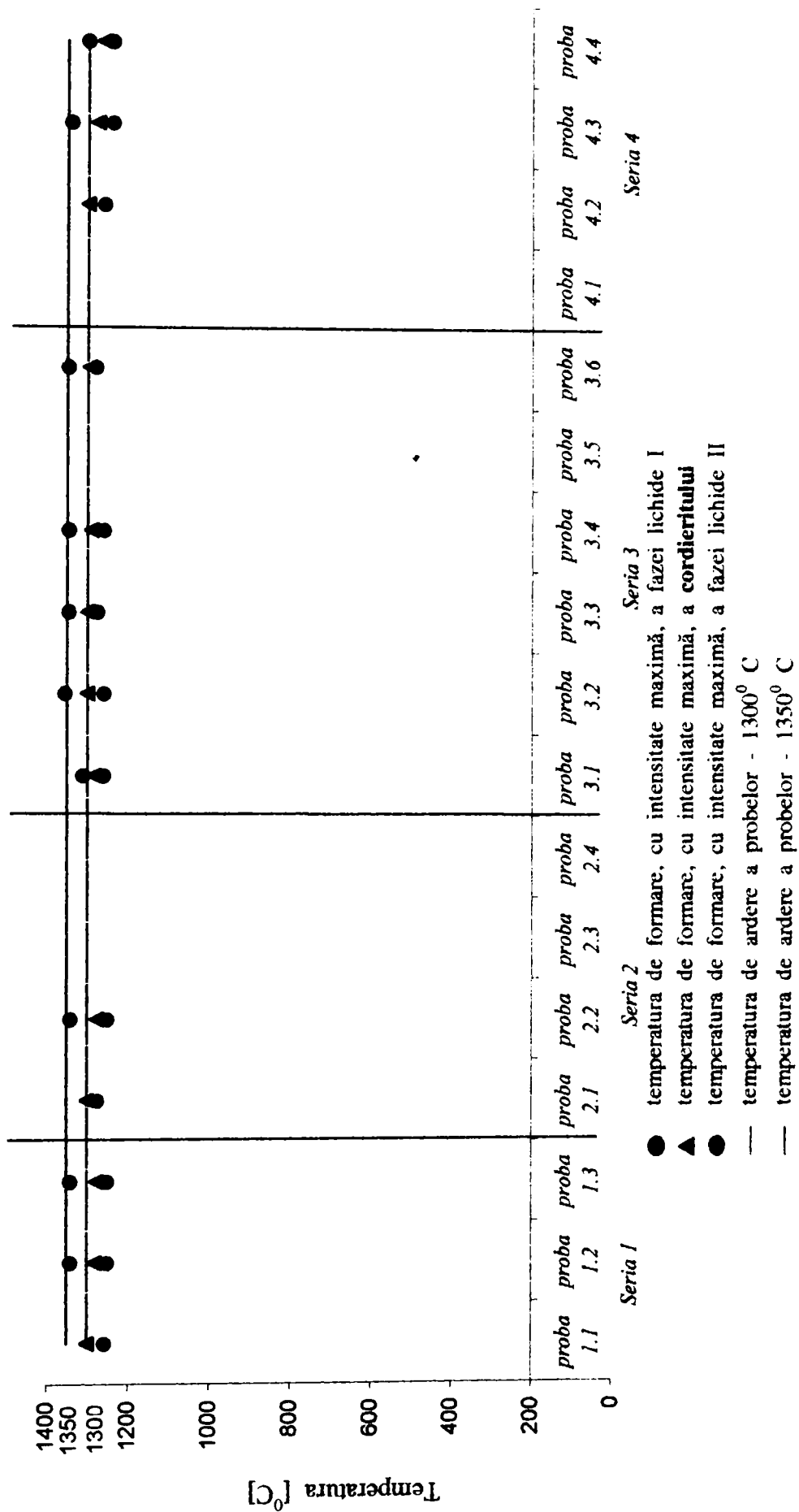


Fig. 3.30. Temperaturile maximele efectelor termice corespunzătoare proceselor de formare a cordieritului și a fazelor lichide, pentru masele experimentale

- formarea cordieritului într-un interval de temperaturi mai scăzute pentru *proba 3.4* comparativ cu *proba 3.3* (figurile 3.23 și 3.24), precum și la *proba 4.3* comparativ cu *proba 4.2* (figurile 3.27 și 3.28), ceea ce denotă o reactivitate mai accentuată a amestecurilor ce conțin silice amorfă - *Romsil ultrafin* față de cele ce conțin cuarț - *SIKRON SH 500*;

- formarea cordieritului într-un interval de temperaturi mai scăzute pentru *proba 4.4* comparativ cu *proba 4.3* (figurile 3.28 și 3.29), ceea ce ilustrează o reactivitate mai mare a amestecului ce conține carbonat bazic de magneziu față de cel ce conține oxid de magneziu;

- formarea fazelor lichide într-un interval de temperaturi mai scăzute în cazul maselor aparținând *seriei 4* comparativ cu masele aparținând celorlalte serii (figurile 3.16 - 3.29), ceea ce denotă o reactivitate mai ridicată a acestora.

Datele furnizate de analiza termică a maselor investigate argumentează alegerea regimului de tratament termic, precizat anterior, aplicat maselor experimentate (figura 3.30).

### ***3.2.3. Metode de lucru pentru investigarea maselor experimentale arse***

Probele tratate termic (capitolul 3.2.2) au fost analizate sub aspectul *compoziției mineralogice*, precum și al *gradului de vitrifiere* și al *dilatării termice*.

*Compoziția mineralogică* a fost determinată prin difracție de raze X, utilizând un difractometru tip Siemens Diffrac 500. S-a folosit un anod de cupru și un filtru de nichel, radiația utilizată fiind  $\text{CuK}\alpha$ .

Pentru determinarea cantitativă a compoziției fazale s-a apelat la metoda etalonului extern, la o variantă bazată pe măsurarea coeficienților de atenuare. Este



cunoscut faptul că aceste analize cantitative de faze se bazează pe relația care există între intensitatea ( $I_p$ ) unei anumite linii din spectrul de difracție al unui amestec de faze și concentrația componentului ( $P$ ) căruia îi aparține această linie [161,162,176-178]. Această relație poate fi redată prin ecuația:

$$I_p = K_p \cdot W_p / \bar{\mu},$$

unde  $W_p$  este fracția de greutate a componentului  $P$  din amestec,  $K_p$  este o constantă care depinde de natura componentului și de condițiile experimentale, iar  $\bar{\mu}$  este coeficientul mediu de atenuare de masă al amestecului; termenul de coeficient de atenuare, mai potrivit decât cel de coeficient de absorbție, este folosit în conformitate cu recomandarea Comisiei internaționale pentru unități de radiații [176,178].

Conform metodei aplicate, anterior precizată, proporția  $W_p$  a componentului  $P$  din amestec poate fi determinată din intensitatea  $I_p$ , dacă se obține o probă pură a componentului  $P$ , având aceleași caracteristici de difracție ca și componentul  $P$  din amestec. Notând cu  $I_p^0$  intensitatea aceleiași linii de difracție din materialul pur, din ecuația mai sus prezentată se obține relația:

$$I_p / I_p^0 = (\mu_p / \bar{\mu}) \cdot W_p \quad [176].$$

Intensitățile  $I_p$  și  $I_p^0$  trebuie să fie măsurate în condiții experimentale identice. Determinarea proporției  $W_p$  a componentului  $P$  depinde, în acest caz, de măsurarea coeficienților de atenuare  $\mu_p$  (coeficientul de atenuare de masă al fazei pure) și  $\bar{\mu}$ .

Această metodă a fost utilizată de Leroux și colaboratorii (1953), Engelhardt (1955), Lennox (1957), Norrish și Taylor (1962) [176,179]. Metoda evită problemele legate de prepararea amestecurilor, care este un principal neajuns al majorității celorlalte metode. Alegerea probelor pure pentru determinarea intensităților  $I_p^0$  este esențială, ca de altfel și în cazul altor metode. Această metodă este de preferat a fi aplicată, în special, când se urmărește determinarea unui singur component în mai multe probe.

*Gradul de vitrifiere* a probelor arse s-a determinat prin măsurarea capacității de absorbție a apei, porozității aparente și densității aparente. Absorbția apei s-a realizat sub vid, la o presiune reziduală de 20 mm Hg, iar pentru determinarea porozității, respectiv densității aparente s-au efectuat cântăriri la balanța hidrostatică [170].

*Dilatarea termică* a probelor arse a fost urmărită prin determinarea coeficienților de dilatare termică liniară, utilizând un dilatometru „diferențial” tip Ulbricht, de fabricație Weiss, cu accesorii de transmitere a dilatării din sticlă de silice [170].

### **3.3 Rezultate și discuții privind investigațiile efectuate asupra maselor experimentate arse**

În scopul evidențierii prezenței *cordieritului*, precum și a altor faze cristaline în masele experimentale supuse tratamentelor termice precizate anterior (capitolul 3.2.2), acestea au fost analizate prin difracție de raze X (capitolul 3.2.3). Spectrele de difracție ale acestor *probe*, arse la temperaturi maxime de tratament termic de 1300 °C și 1350 °C, sunt prezentate, respectiv, în figurile 3.31- 3.47. Spectrele de difracție ale *probelor* 4.2 și 4.4, arse în condițiile de tratament termic ale cuptorului industrial cu gaz destinat arderii decorului de penetrație, la temperatura maximă de 1300 °C (regim termic notat în lucrare cu 1300 °C „pen”) sunt prezentate în figura 3.48.

Identificarea fazelor cristaline s-a făcut pe baza datelor furnizate de literatura de specialitate [127,180-186], acestea fiind evidențiate pe diagramele spectrelor de difracție ale probelor respective (figurile 3.31-3.48). Fazele cristaline astfel identificate, pentru toate *probele* investigate, sunt cuprinse în tabelul 3.6.

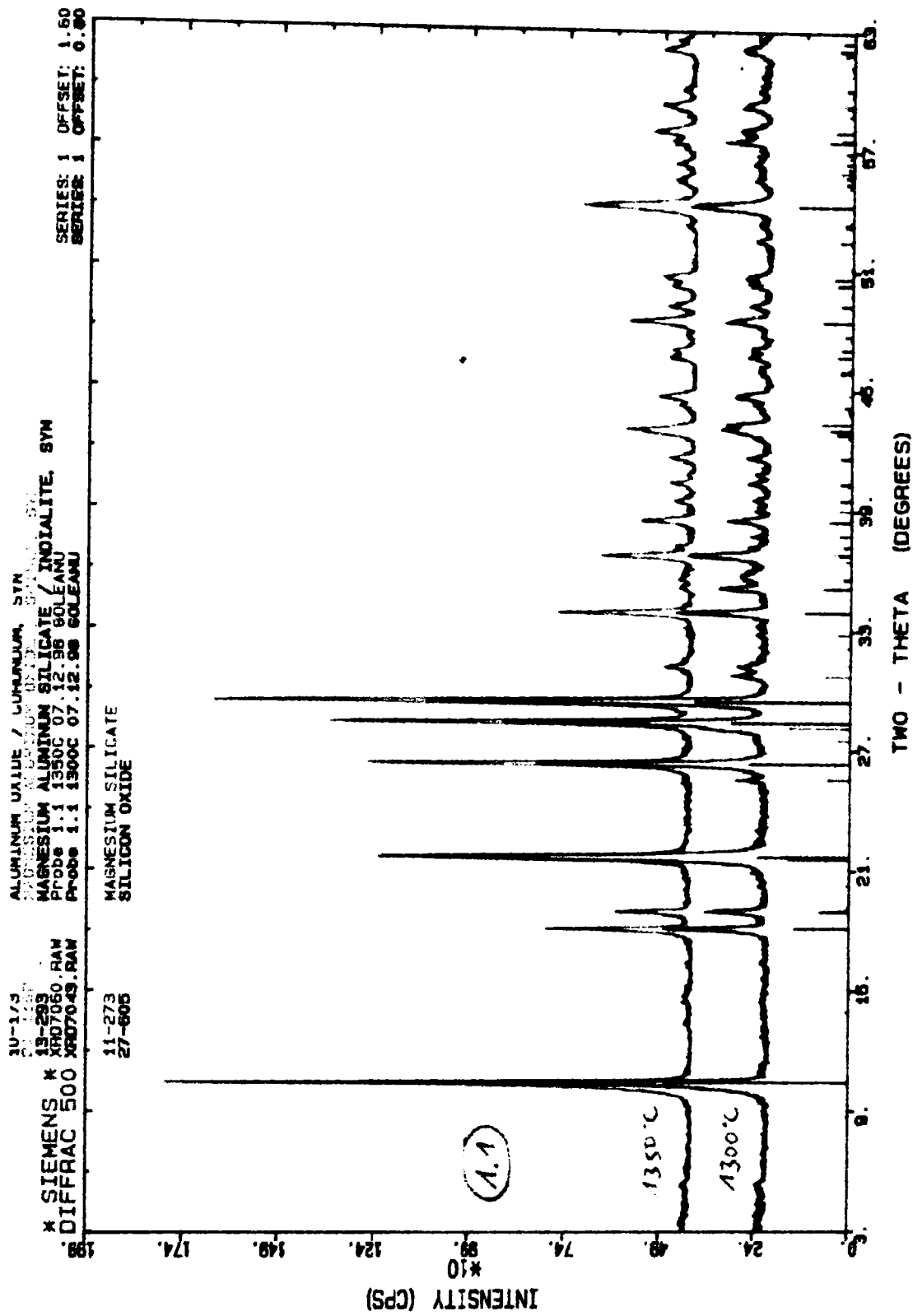


Fig. 3.31. Spectrele de difracție de raze X ale probei 1.1 arse la temperatura de 1300 °C , respectiv 1350 °C

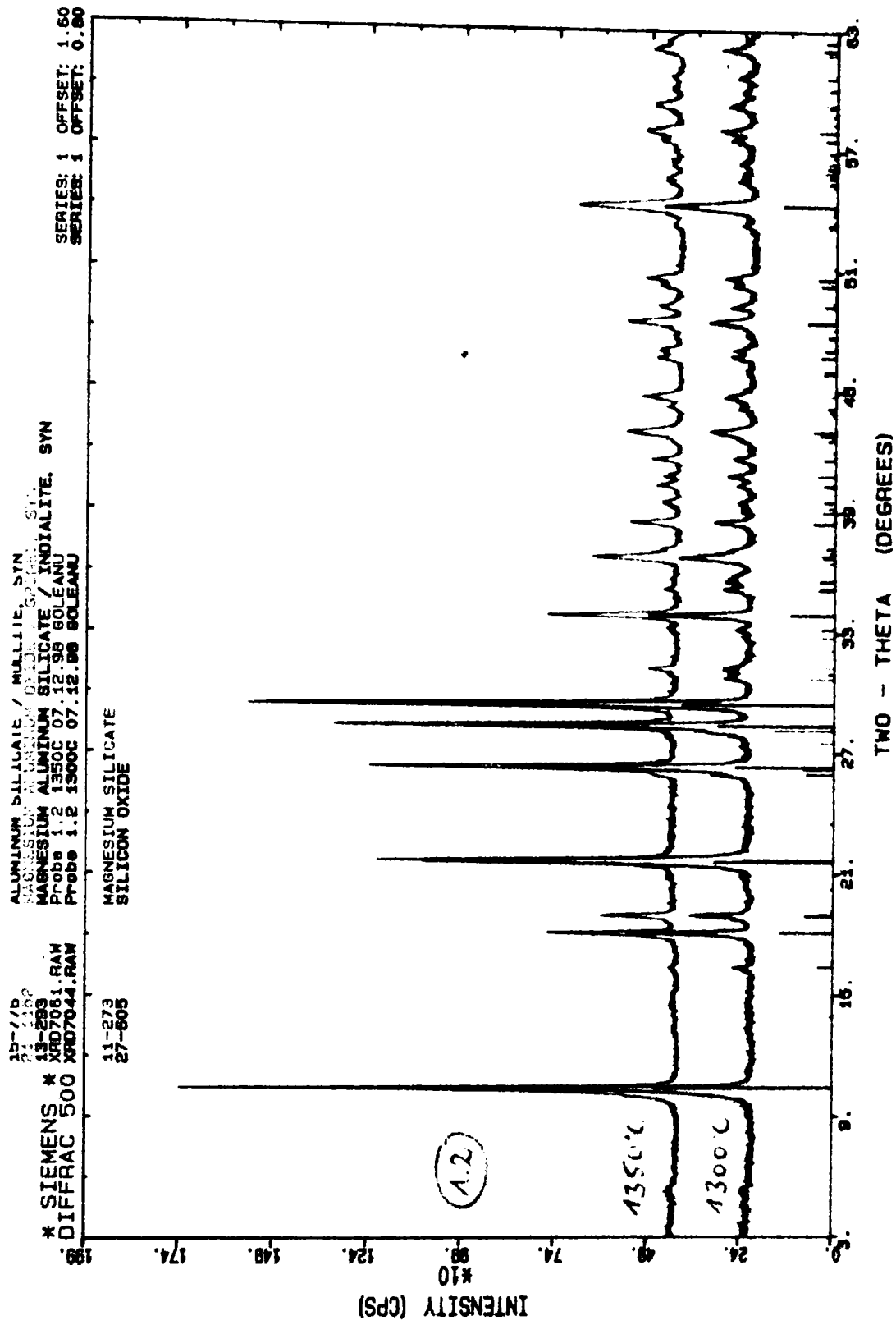


Fig. 3.32. Spectrele de difracție de raze X ale probei 1.2 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C

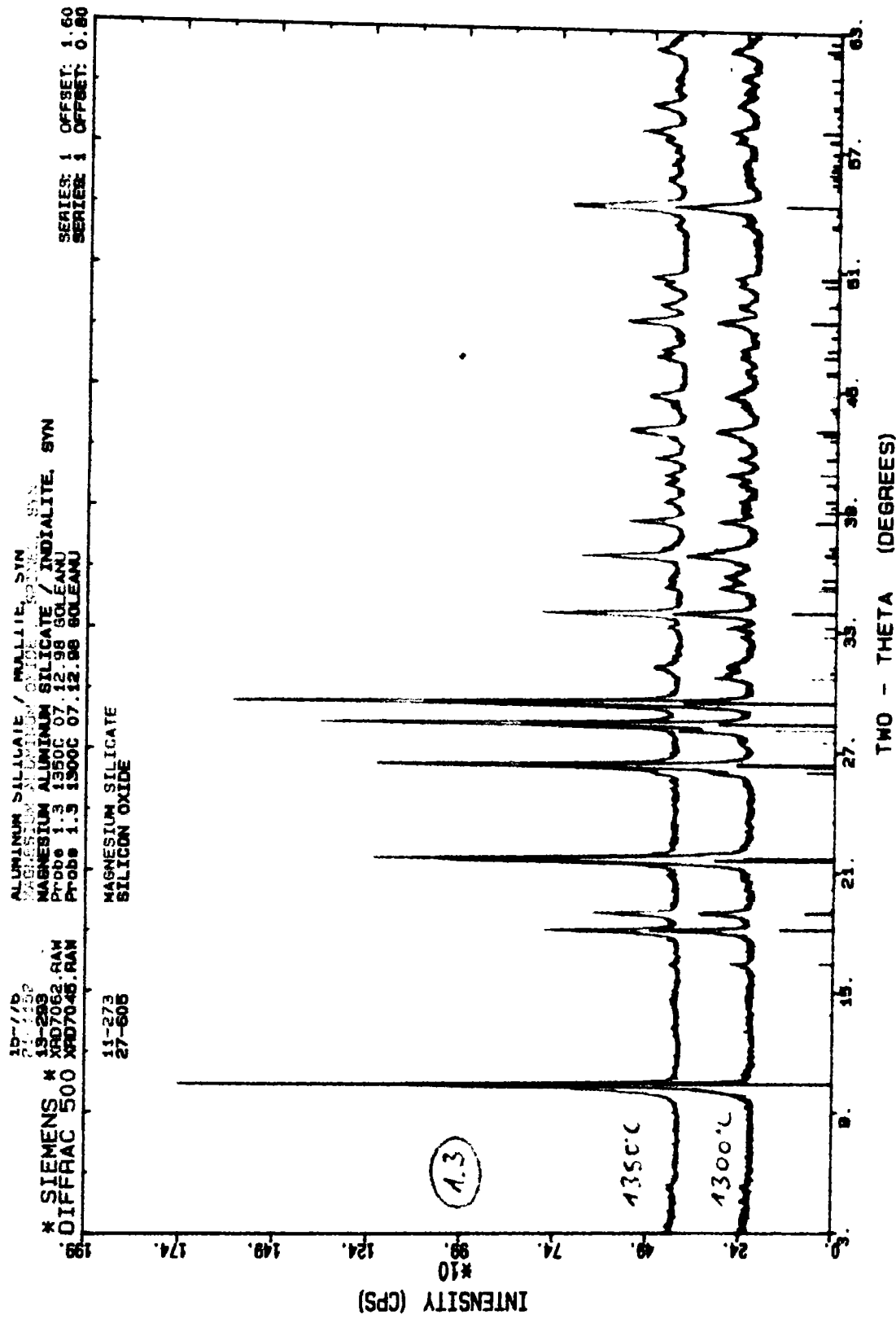


Fig. 3.33. Spectrele de difracție de raze X ale probei 1.3 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C

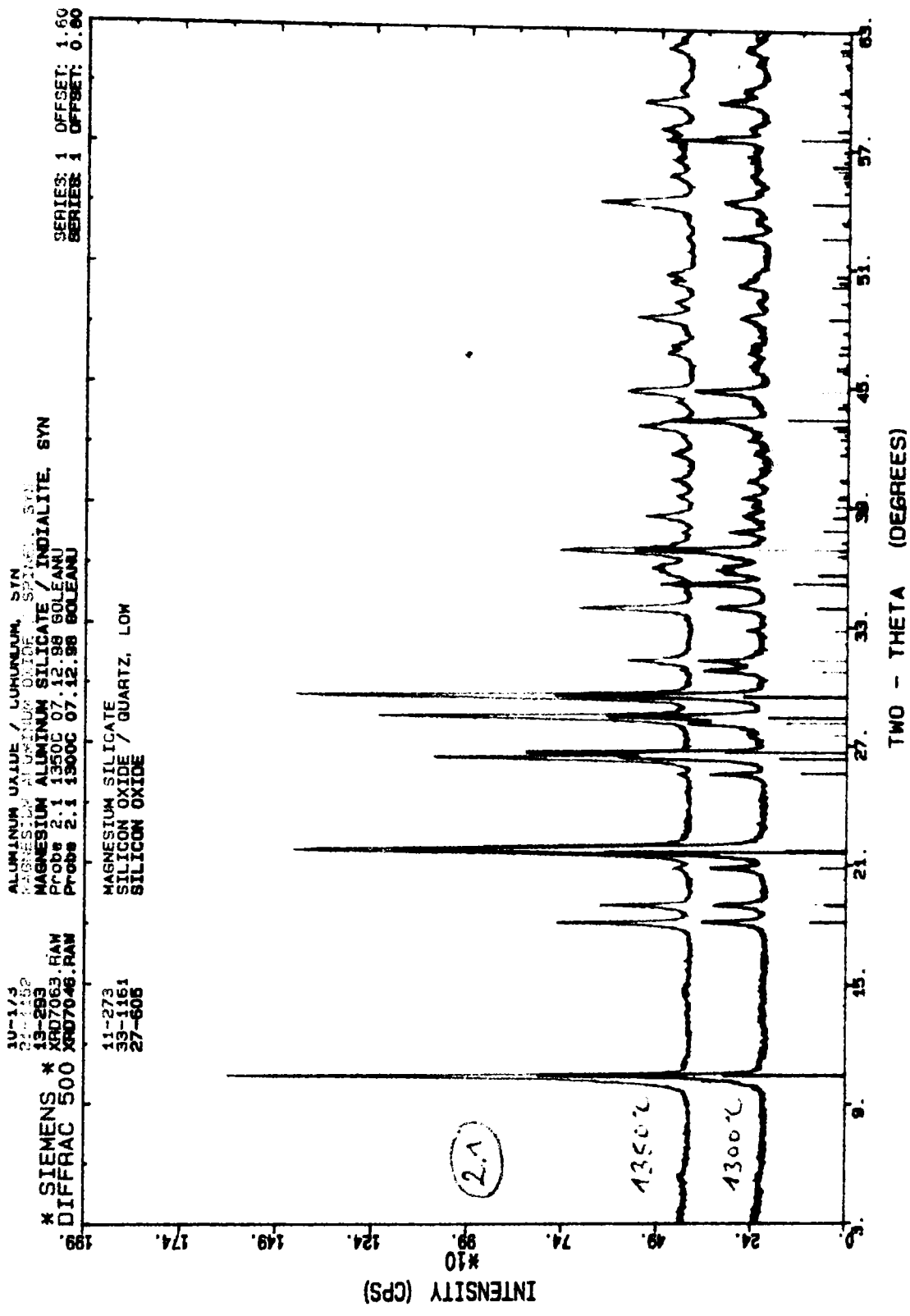


Fig. 3.34. Spectrele de difracție de raze X ale probei 2.1 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C

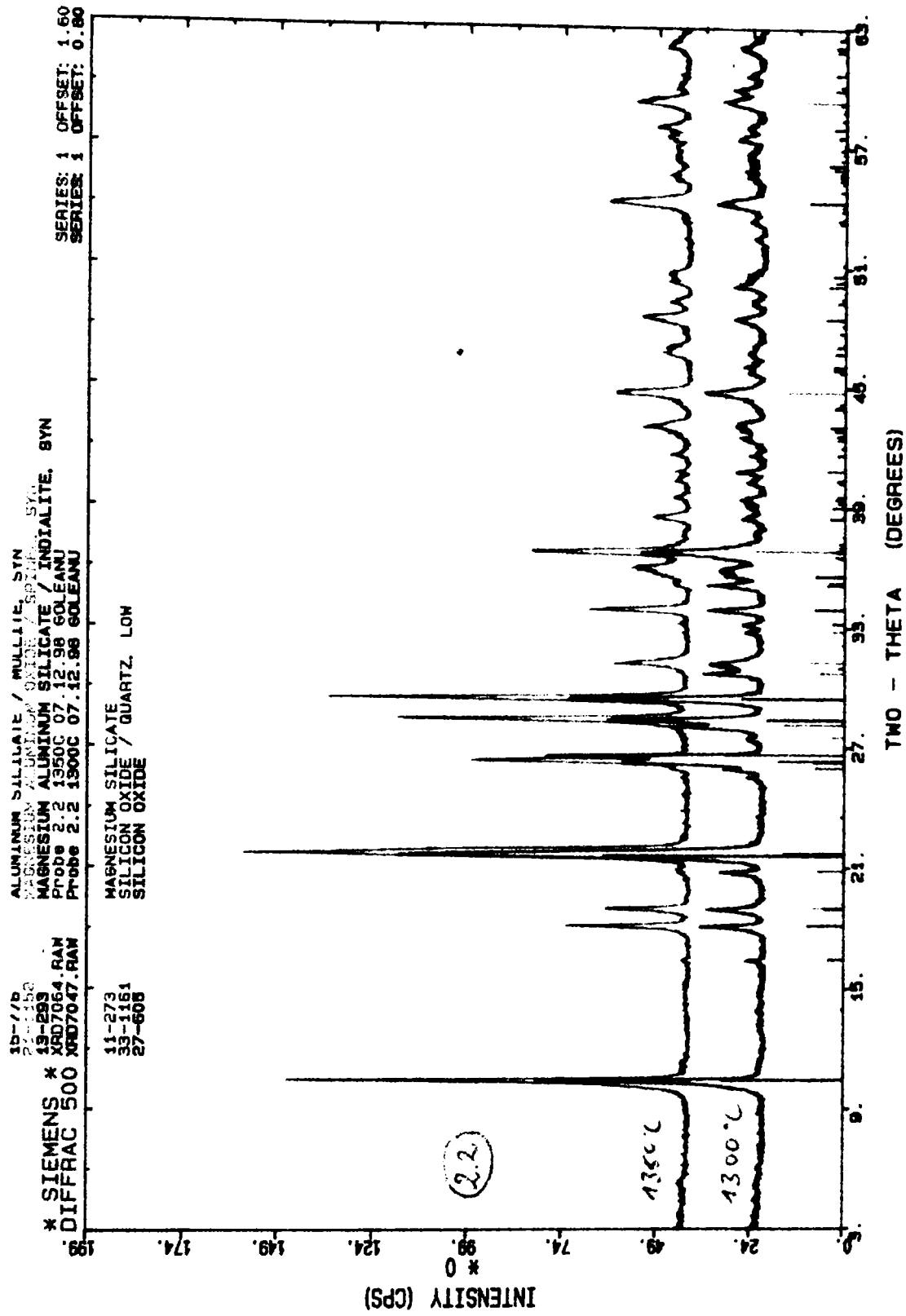


Fig. 3.35. Spectrele de difracție de raze X ale probei 2.2 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C

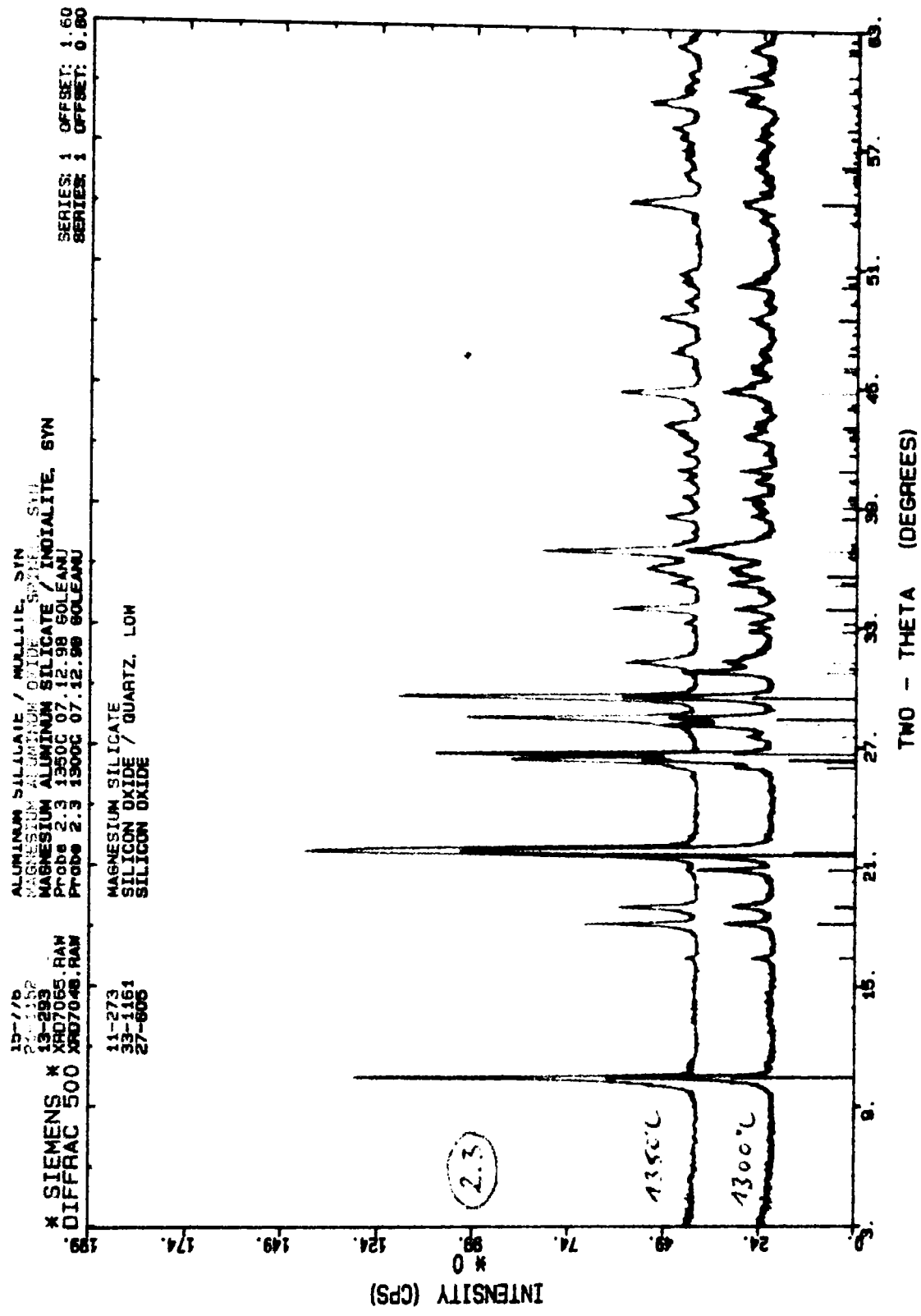


Fig. 3.36. Spectrele de difracție de raze X ale probei 2.3 arse la temperatura de 1300 °C , respectiv 1350 °C



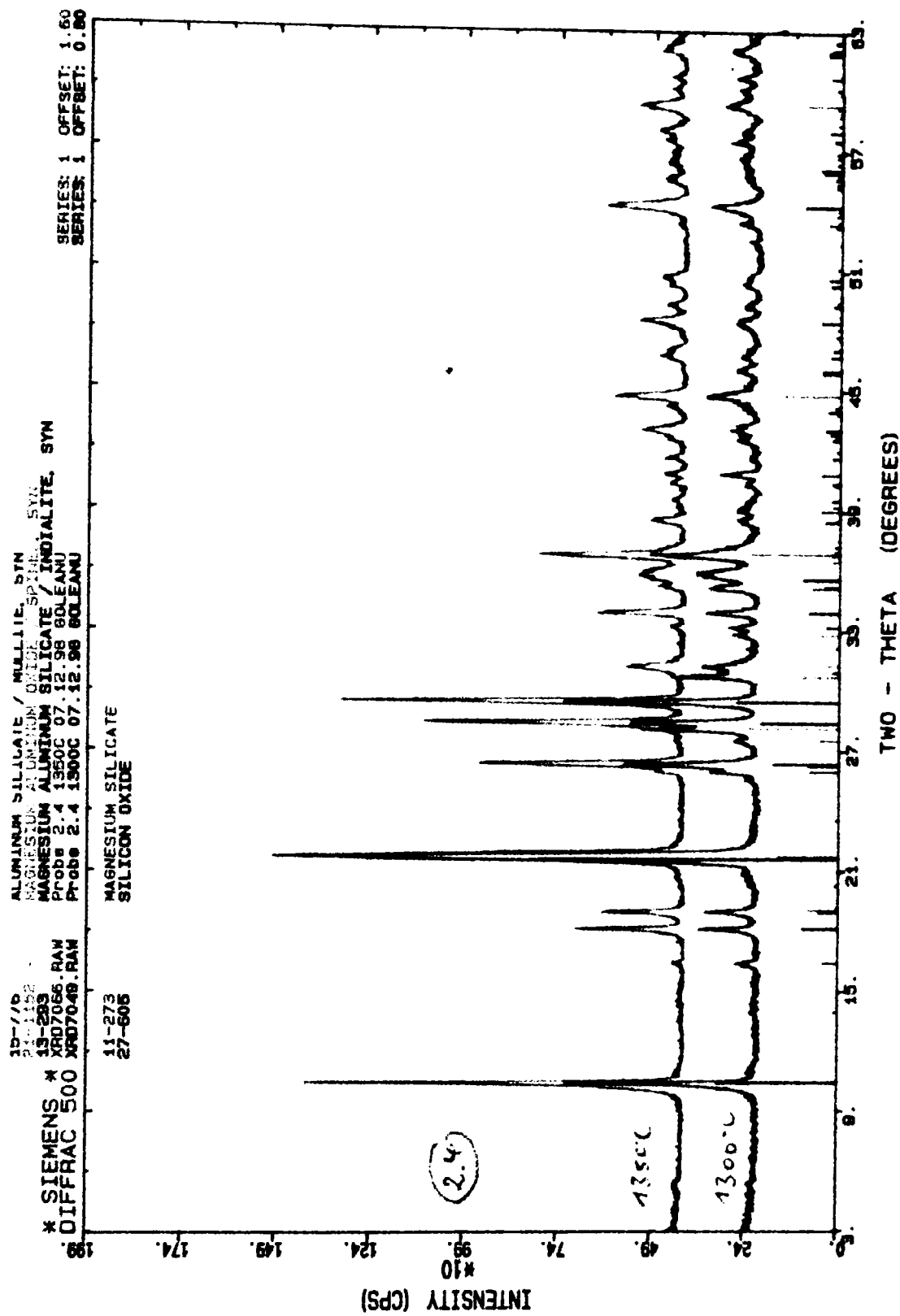


Fig. 3.37. Spectrele de difracție de raze X ale probei 2.4 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C

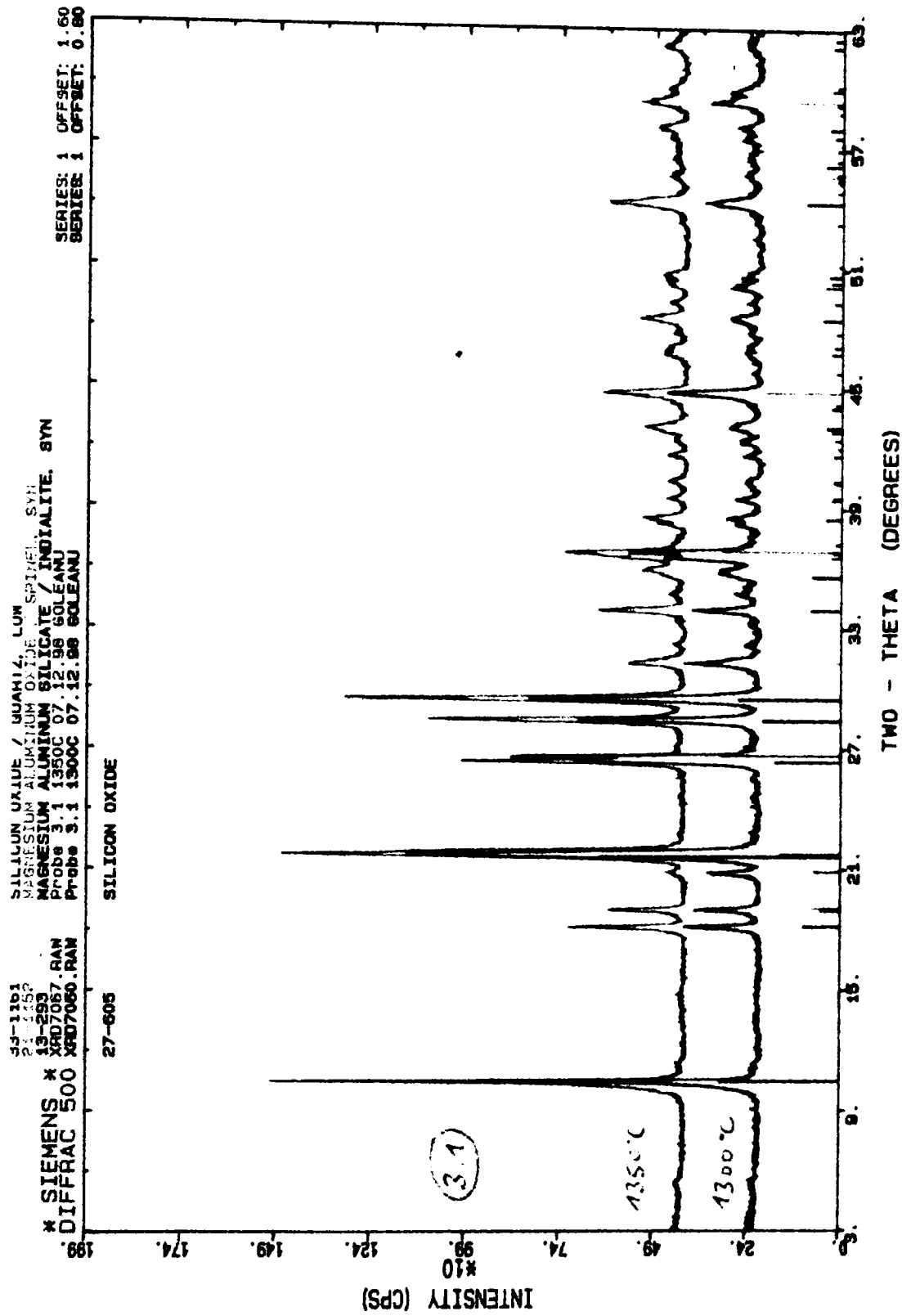


Fig. 3.38. Spectrele de difracție de raze X ale probei 3.1 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C

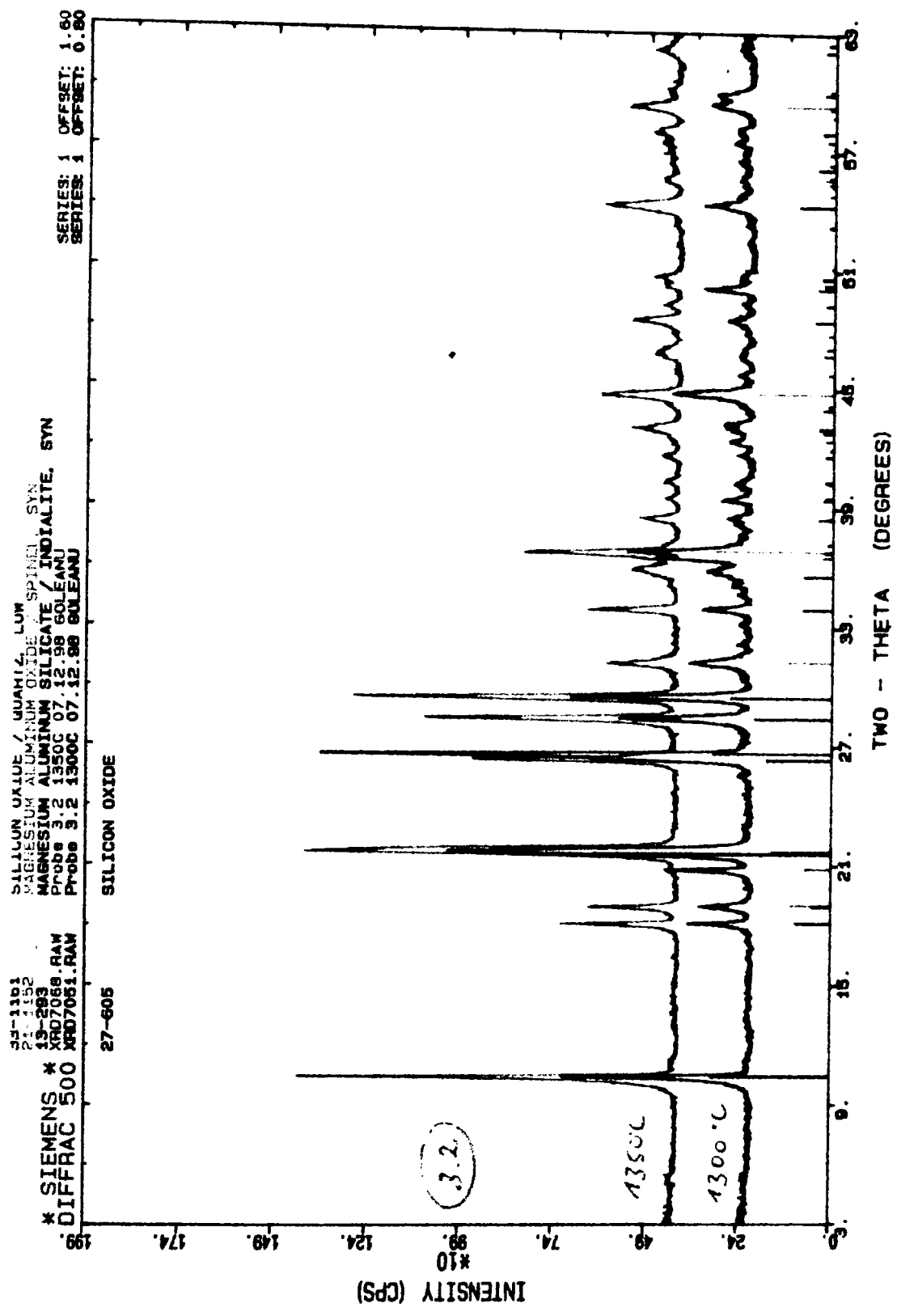


Fig. 3.39. Spectrele de difracție de raze X ale probei 3.2 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C

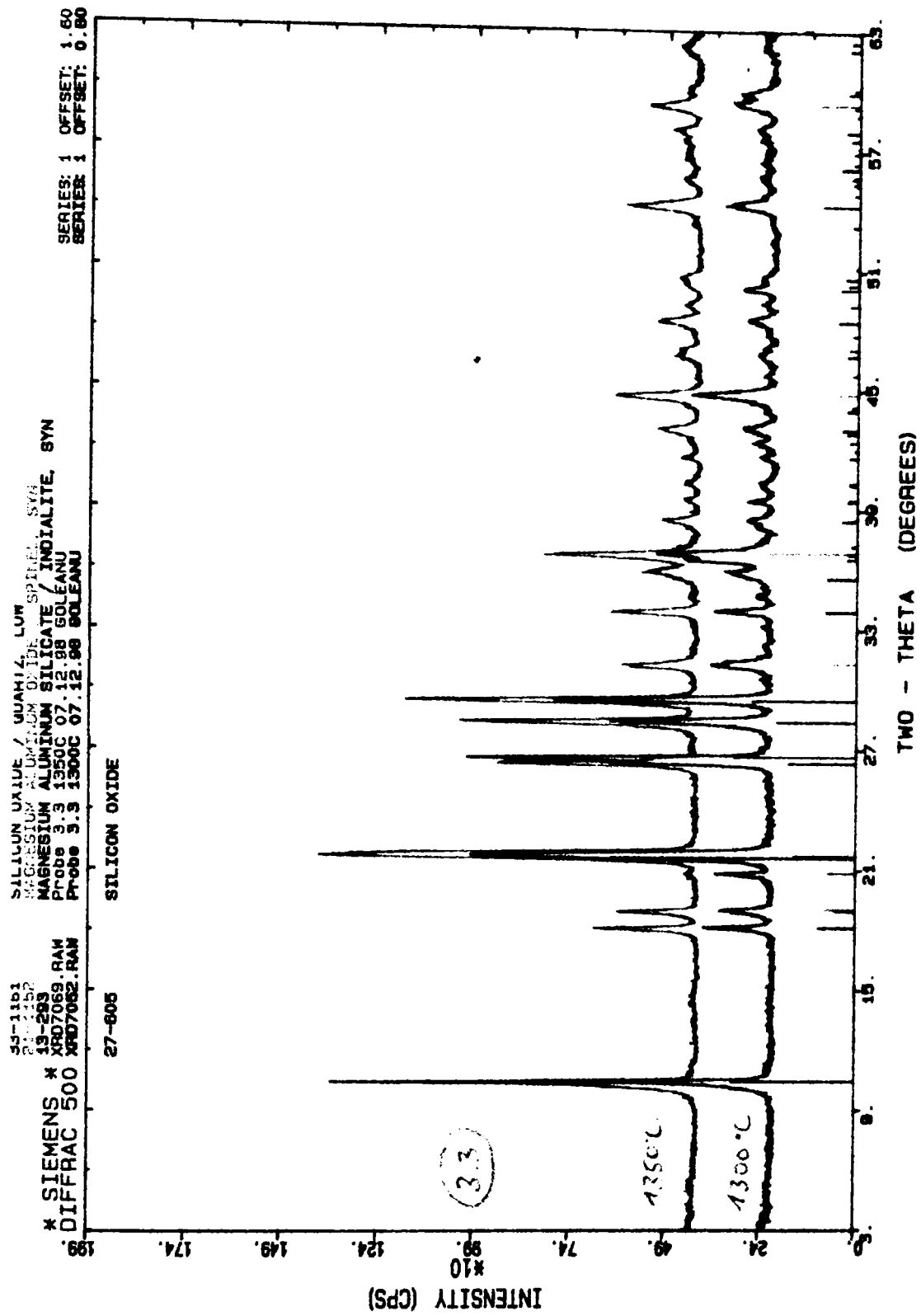


Fig. 3.40. Spectrele de difracție de raze X ale probei 3.3 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C

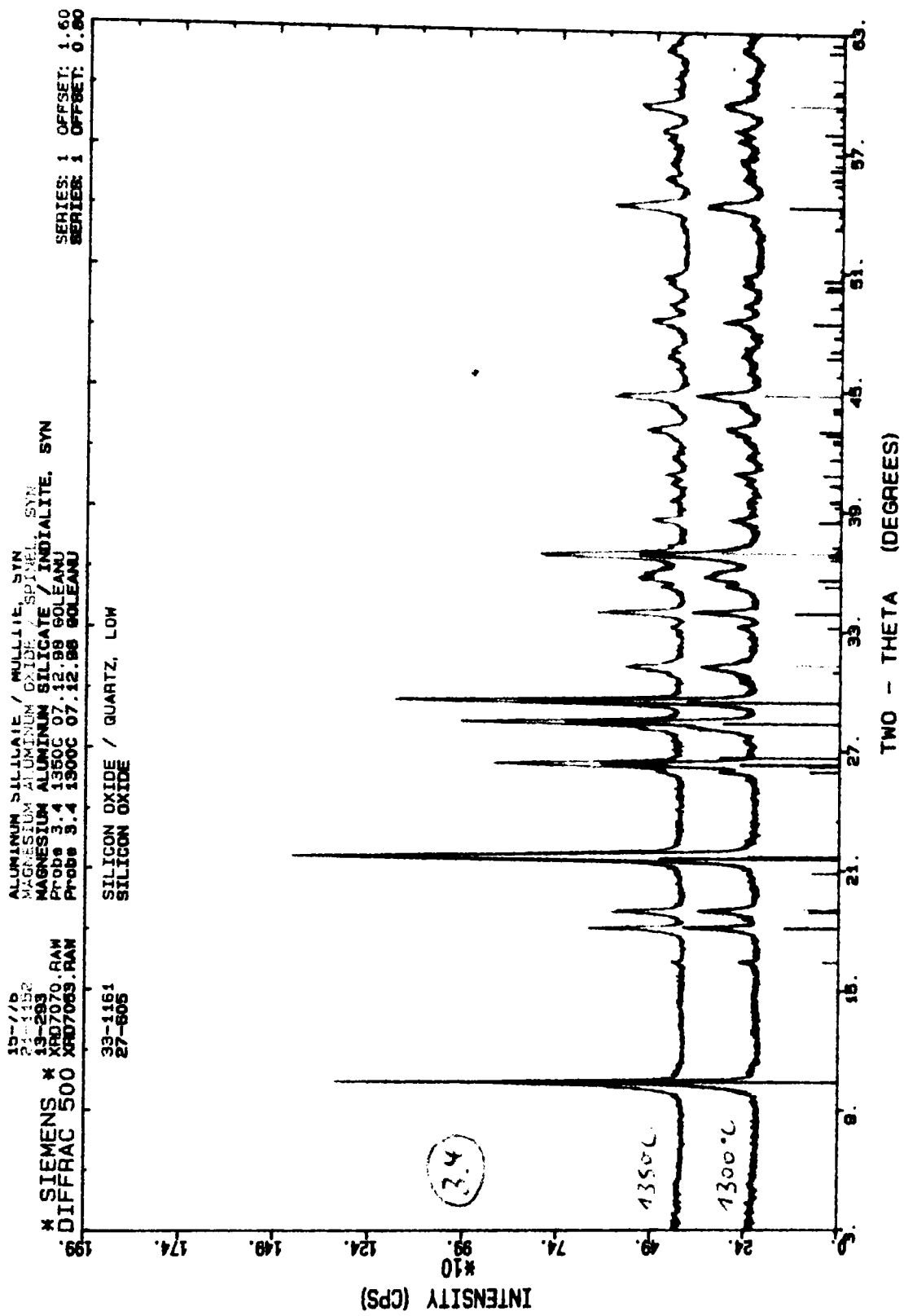


Fig. 3.41. Spectrele de difracție de raze X ale probei 3.4 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C

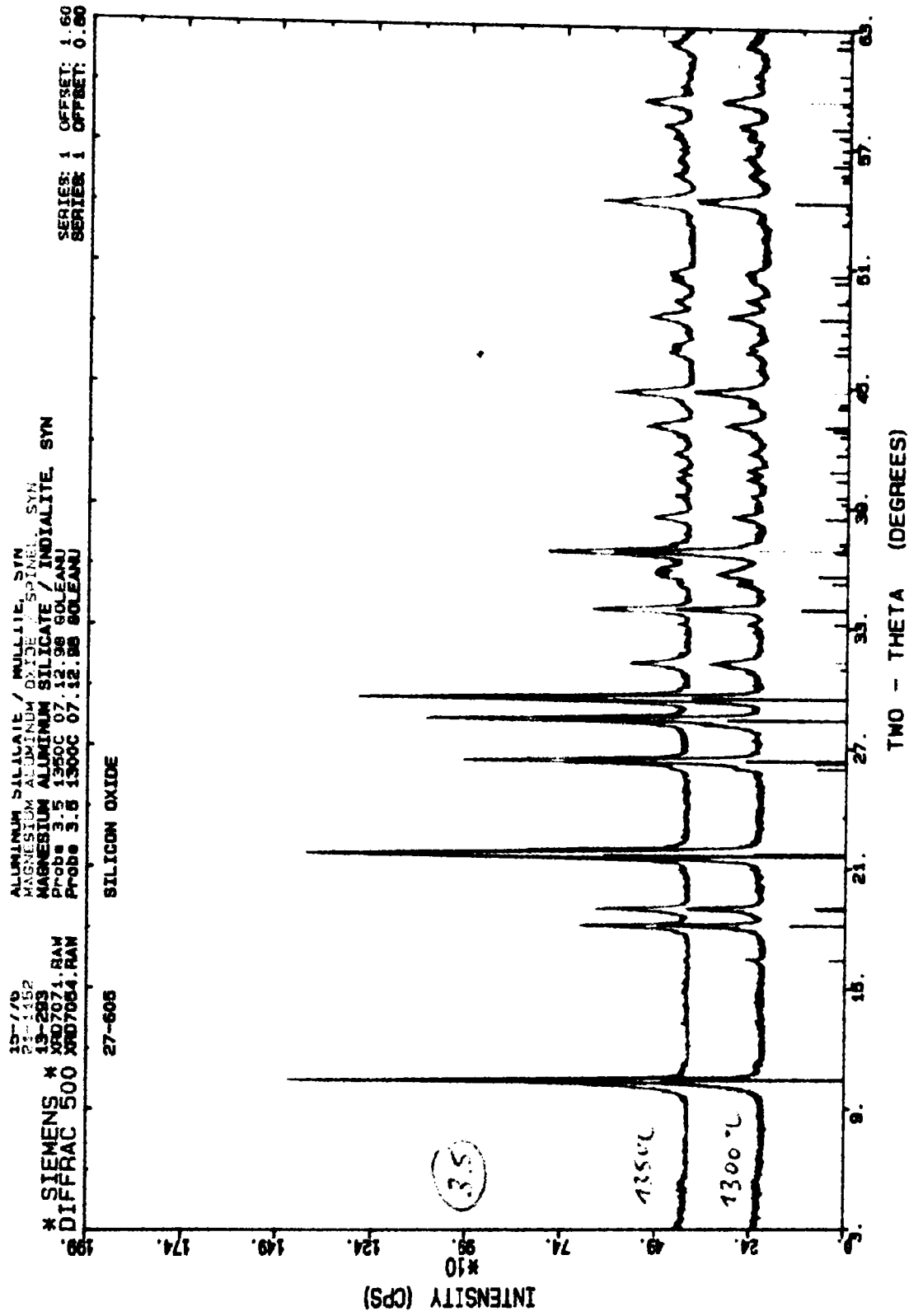


Fig. 3.42. Spectrele de difracție de raze X ale probei 3.5 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C

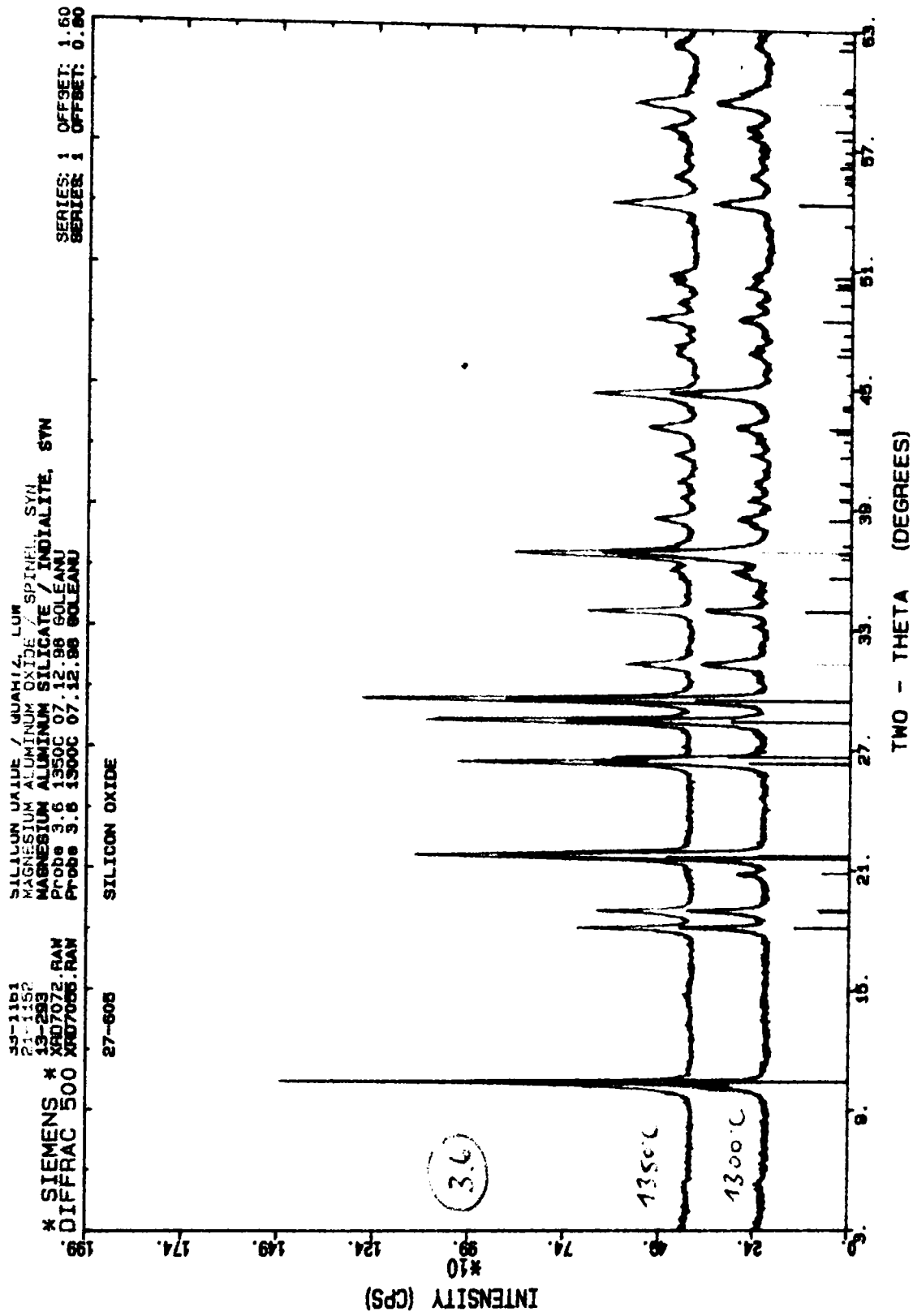


Fig. 3.43. Spectrele de difracție de raze X ale probei 3.6 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C

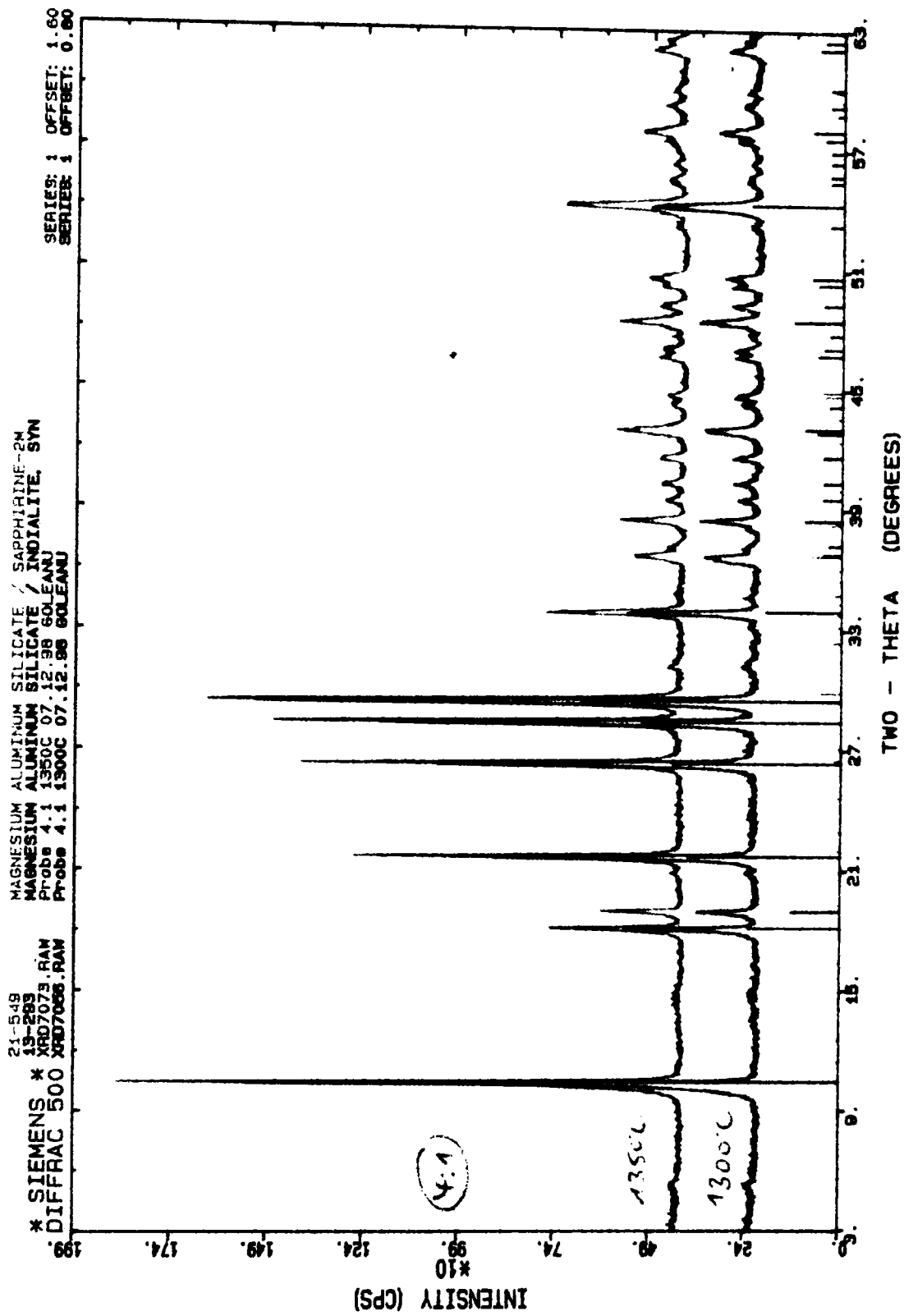


Fig. 3.44. Spectrele de difracție de raze X ale probei 4.1 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C



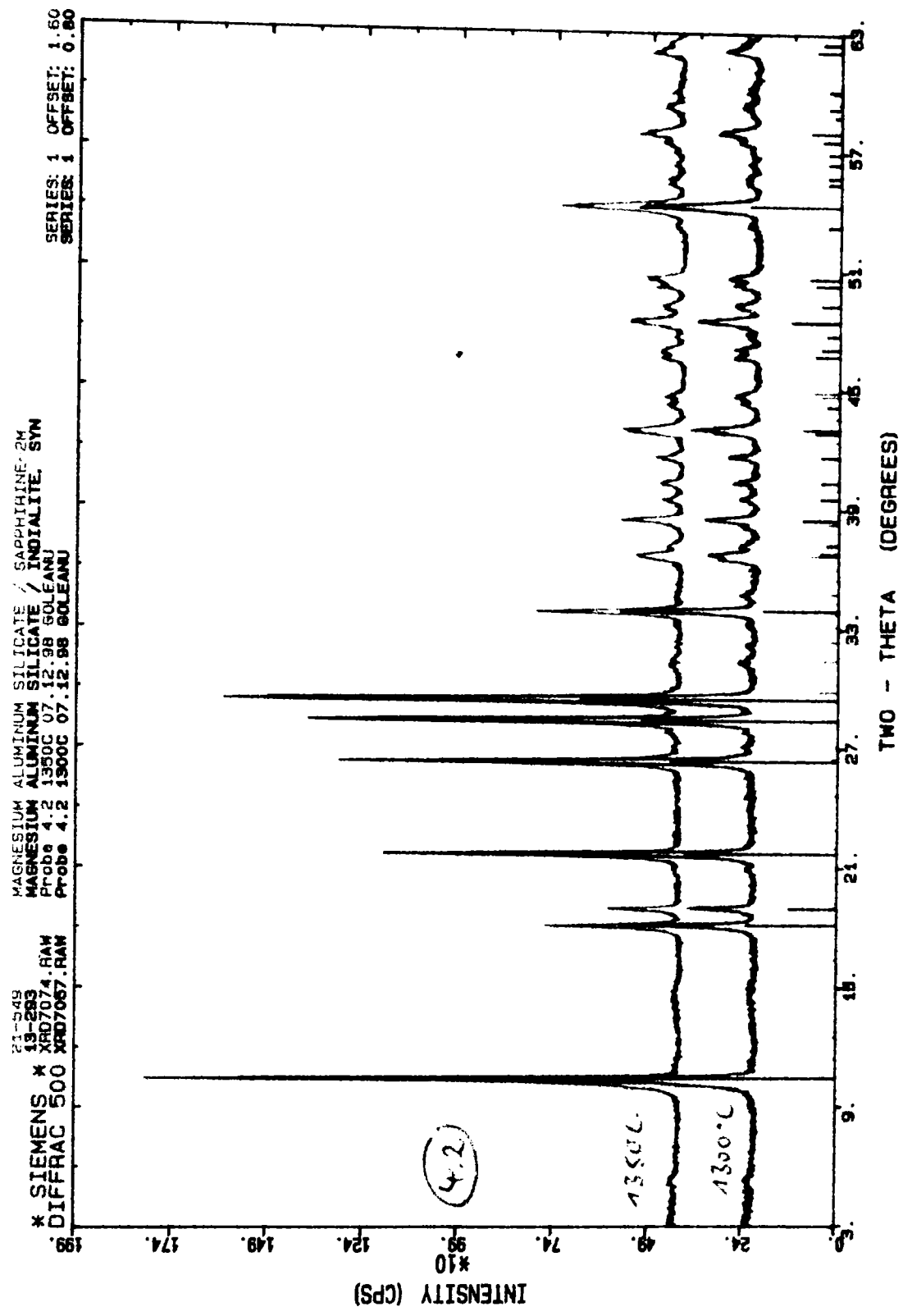


Fig. 3.45. Spectrele de difracție de raze X ale probei 4.2 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C

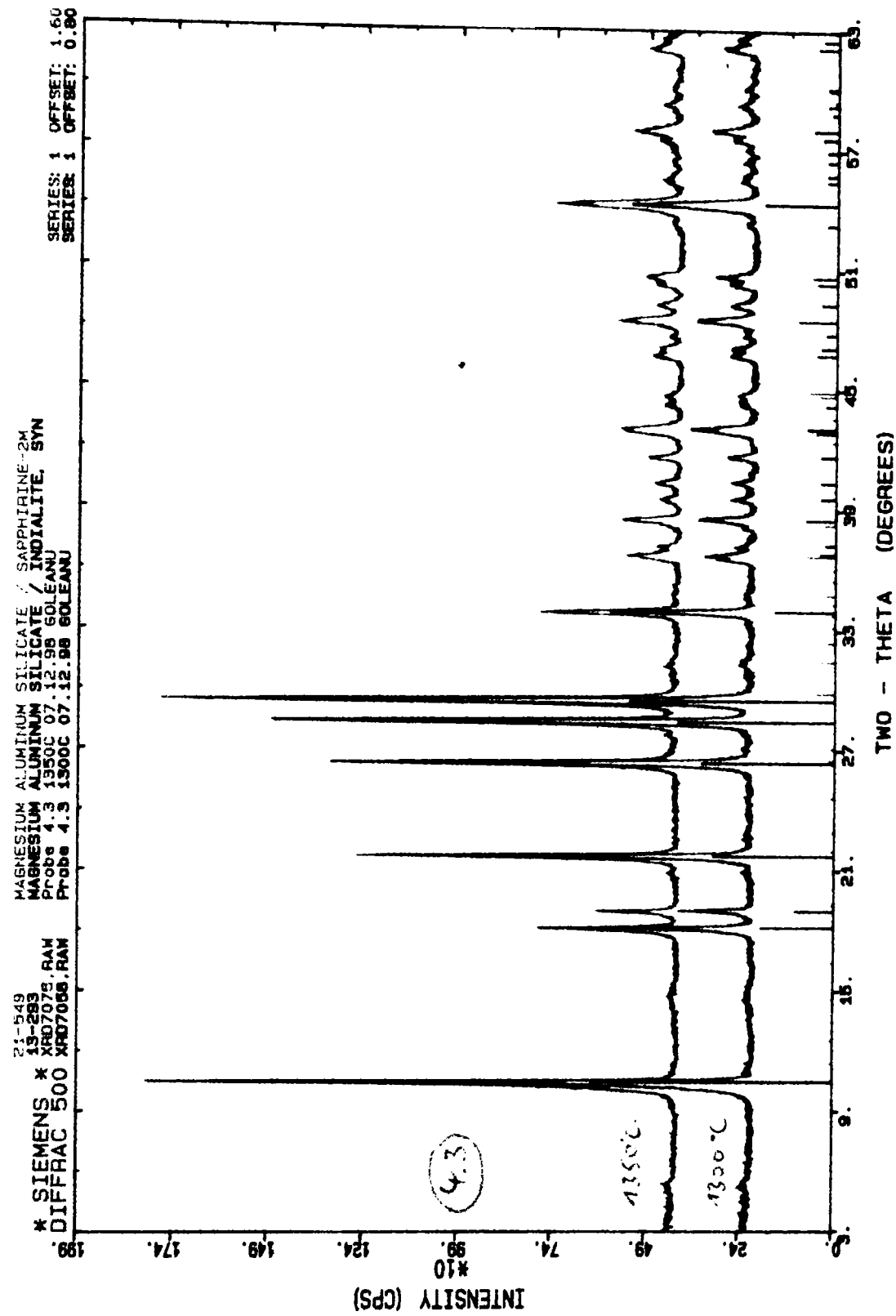


Fig. 3.46. Spectrele de difracție de raze X ale probei 4.3 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C

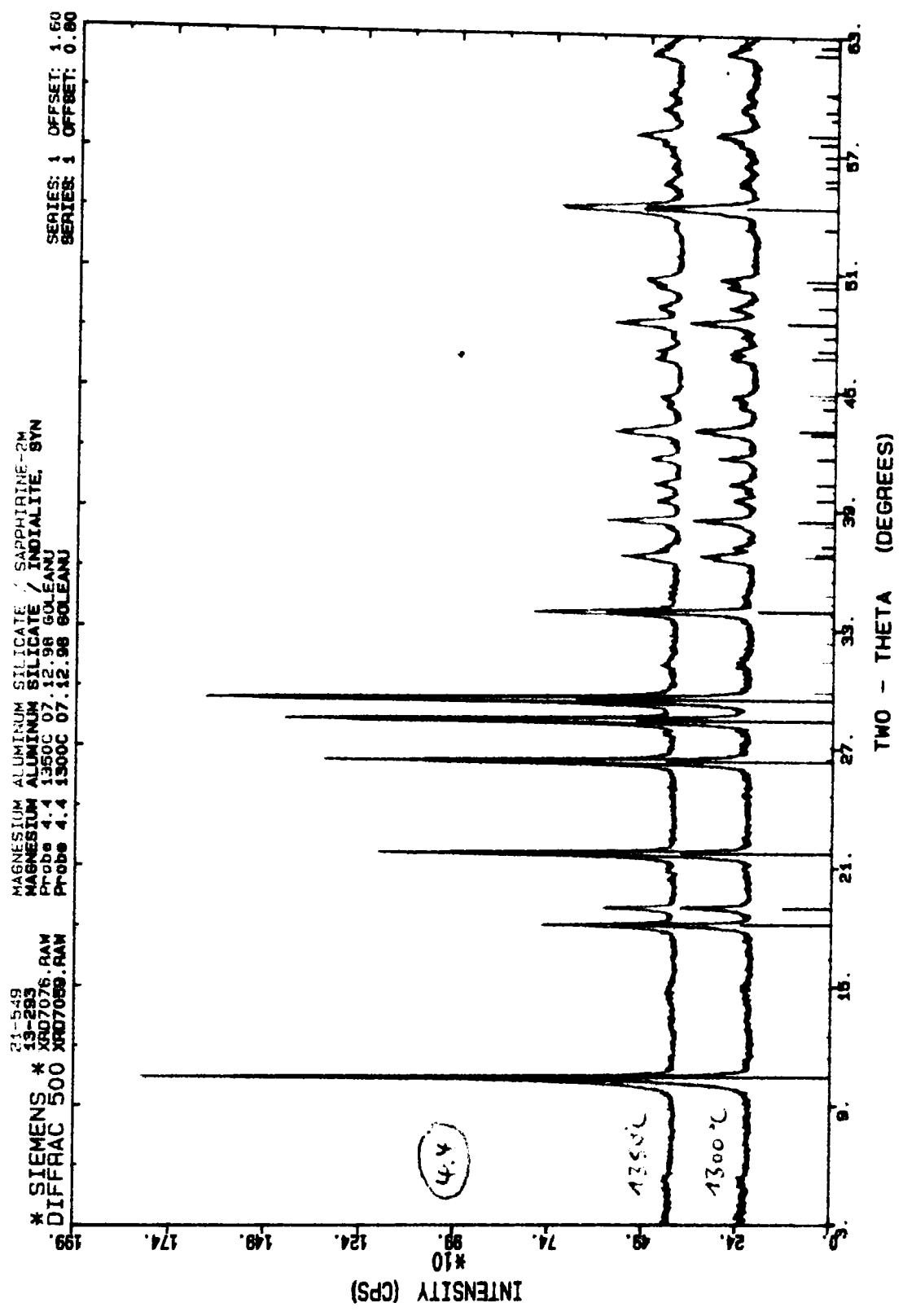


Fig. 3.47. Spectrele de difracție de raze X ale probei 4.4 arse la temperatura de 1300 °C, respectiv 1350 °C

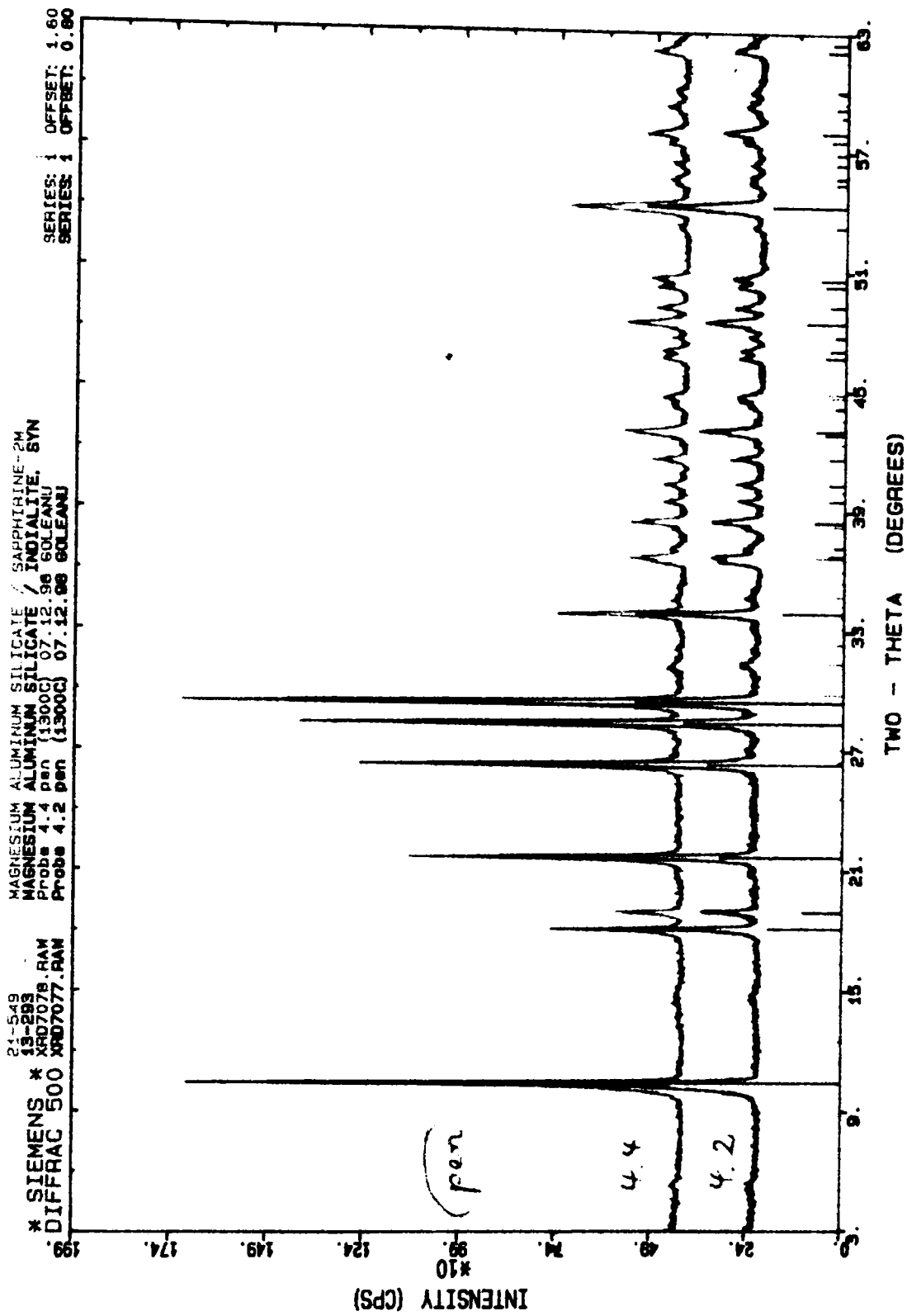


Fig. 3.48. Spectrele de difracție de raze X ale probelor 4.2 și 4.4 arse la temperatura de 1300 °C „pen”

**Tabelul 3.6.** *Linii de difracție selectate pentru determinarea cantitativă a fazelor cristaline*

Faza cristalină	Linii de difracție selectate pentru $I_p$ și $I_p'$			$I_p'$ [mm]	$\mu_p$
	unghiul $2\theta$ [grade]	echidistanța d [Å]	indicii Miller (hkl)		
$\beta$ - Cuarț ASTM 33-1161	26,65	3,34	(101)	580	35,0
$\alpha$ - Cristobalit ASTM 27-0605	21,61	4,11	(101)	607	35,0
Mullit ASTM 15-0776	16,43	5,39	(101)	273	32,7
	25,97	3,43	(120)		
	26,27	3,39	(210)		
	40,87	2,21	(121)		
Cordierit/ Indialit ASTM 13-0293	10,42	8,48	(100)	283	35,0
	18,14	4,89	(110)		
	29,46	3,03	(211)		
	33,90	2,64	(212)		
Corindon ASTM 10-0173	25,56	3,48	(012)	373	31,8
	43,28	2,09	(113)		
	52,40	1,74	(024)		
Spinel ASTM 21-1152	44,80	2,02	(400)	nedeterminată	nedeterminat
Protoenstatit ASTM 11-0273	30,70	2,91	(310)	nedeterminată	nedeterminat
Sapfirin ASTM 21-0549	34,76	2,58	(342)	nedeterminată	nedeterminat

Notă: -  $I_p, I_p'$  și, respectiv  $\mu_p$  au semnificațiile precizate în capitolul 3.2.3;  
 -  $I_p$  este intensitatea liniei de difracție respective, măsurată în mm pe  
 diagrama spectrului de difracție având pe axa intensității maxim 2000 cps.

Tabelul 3.6 mai conține și alte date roentgenografice esențiale, utilizate pentru determinarea cantitativă a compoziției fazale a *probelor* analizate. În conformitate cu metoda etalonului extern aplicată (capitolul 3.2.3), pentru calculul conținutului ( $c$ ) unui component cristalin ( $P$ ) din proba analizată, s-a folosit relația:

$$c = \frac{I_p}{I_p} \cdot \frac{\bar{\mu}}{\mu_p} \cdot 100 [\% \text{ masice}],$$

unde : -  $I_p, I_p, \bar{\mu}$  și, respectiv  $\mu_p$ , au semnificațiile precizate în capitolul 3.2.3;

- valorile pentru  $I_p$  și  $\mu_p$  sunt conținute în tabelul 3.6;

- valoarea coeficientului de atenuare pentru fiecare *probă* ( $\bar{\mu}$ ) s-a considerat ca fiind egală cu valoarea acestui coeficient pentru cordierit, respectiv 35,0;

- valorile intensităților ( $I_p$ ) liniilor de difracție selectate (tabelul 3.6) pentru fazele cristaline respective au fost măsurate în mm, pe diagrama spectrului de difracție având pe axa intensității maxim 2000 cps., pentru fiecare probă, aceste valori sunt cuprinse în tabelele 3.7-3.9, următoare.

În tabelele 3.7-3.9 sunt prezentate rezultatele obținute în urma analizei difractometrice a maselor experimentate arse;  $c$  reprezintă conținutul, în procente masice, al fazei cristaline respective, calculat pe baza relației de mai sus. Pentru fazele cristaline: safirin, spinel și protoenstatit, datorită lipsei compușilor respectivi puri, care ar fi putut servi ca etaloane, valorile  $I_p$  și  $\mu_p$  nu au putut fi determinate, fiind, astfel, imposibilă o evaluare cantitativă a acestora. În aceste condiții, valorile intensităților ( $I_p$ ), pentru aceste faze, ar putea servi doar la o estimare semicantitativă a conținutului acestora în *probele* analizate.

Valorificând datele furnizate de analiza difractometrică cantitativă efectuată, în figura 3.49 este redat, comparativ, conținutul de *cordierit* în probele investigate.

Tabelul 3.7. Compoziția mineralogică a maselor experimentate arse la temperatura de 1300 °C

Numărul seriei probei	Cordierit		Sapfirin		Spinel		Protoenstatit		$\alpha$ -cristobalit		$\beta$ -cuarț		Mullit		Corindon	
	c [%]	lp [mm]	lp [mm]	lp [mm]	lp [mm]	lp [mm]	c [%]	lp [mm]	c [%]	lp [mm]	c [%]	lp [mm]	c [%]	lp [mm]	c [%]	lp [mm]
1	67	190	-	8	7	4	24	-	-	-	-	-	5	17	-	-
	76	215	-	7	6	4	24	-	-	-	-	8	20	-	-	-
	62	176	-	7	8	4	24	-	-	-	-	11	28	-	-	-
2	40	113	-	15	12	9	55	8	46	-	-	-	-	-	12	41
	40	113	-	13	12	8	49	8	46	10	26	-	-	-	-	-
	29	82	-	10	22	8	49	12	70	10	26	-	-	-	-	-
	36	102	-	10	17	11	67	-	-	13	33	-	-	-	-	-
3	47	133	-	19	-	7	42	9	52	-	-	-	-	-	-	-
	35	99	-	17	-	7	42	15	87	-	-	-	-	-	-	-
	42	119	-	17	-	6	36	11	64	10	26	-	-	-	-	-
	46	130	-	13	-	10	61	-	-	7	18	-	-	-	-	-
	62	176	-	14	-	7	42	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	142	-	20	-	4	24	6	35	-	-	-	-	-	-	-
4	90	255	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	90	255	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	94	266	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	92	260	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelul 3.8. Compoziția mineralogică a maselor experimentate arse la temperatura de 1350°C

Numărul seriei	probei	Cordierit		Sapfirin	Spinel	Protoenstatit	$\alpha$ -cristobalit		$\beta$ -cuarț		Mullit		Corindon	
		c [%]	lp [mm]	lp [mm]	lp [mm]	lp [mm]	c [%]	lp [mm]	c [%]	lp [mm]	c [%]	lp [mm]	c [%]	lp [mm]
1	1.1	91	258	-	8	-	2	12	-	-	-	-	-	-
	1.2	85	241	-	8	-	2	12	-	-	4	10	-	-
	1.3	88	249	-	7	-	2	12	-	-	5	13	-	-
2	2.1	77	218	-	12	-	5	30	2	12	-	-	2	-
	2.2	70	198	-	15	-	8	49	-	-	3	8	-	-
	2.3	60	170	-	15	-	7	42	-	-	5	13	-	-
	2.4	66	187	-	14	-	7	42	-	-	7	18	-	-
3	3.1	68	192	-	17	-	6	36	3	17	-	-	-	-
	3.2	66	187	-	17	-	6	36	2	12	-	-	-	-
	3.3	60	170	-	17	-	6	36	2	12	-	-	-	-
	3.4	58	164	-	15	-	7	42	-	-	6	15	-	-
	3.5	67	190	-	15	-	6	36	-	-	-	-	-	-
	3.6	66	187	-	21	-	2	12	-	-	-	-	-	-
4	4.1	92	260	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4.2	89	252	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4.3	94	266	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4.4	91	258	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



**Tablul 3.9. Compoziția mineralogică a maselor experimentate arse la temperatura de 1300°C „pen”**

Numărul		Cordierit		Sapfirin	Spinel	Protoenstatit	$\alpha$ -cristobalit		$\beta$ -cuarț		Mullit		Corindon	
seriei	probei	c	lp	lp	lp	lp	c	lp	C	lp	c	lp	c	lp
		[%]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[°]	[mm]	[°]	[mm]	[°]	[mm]	[°]	[mm]
4	4.2	86	243	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4.4	88	249	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Analiza difractometrică de raze X efectuată asupra maselor experimentate arse evidențiază următoarele aspecte:

-prezența **cordieritului** în toate probele investigate, în cantitate preponderentă (figurile 3.31-3.49 și tabelele 3.7-3.9);

-conținutul mai ridicat de cordierit în *probele* arse la temperatura de 1350°C față de cele arse la temperatura de 1300°C, ceea ce atestă o amplificare a procesului de interacțiune cu formarea cordieritului odată cu creșterea temperaturii de tratament termic; fac excepție *probele* 4.2 și 4.4, variația în sens invers semnalată putând fi pusă, în corelație și cu informațiile furnizate de analiza termică diferențială a maselor respective (capitolul 3.2.2, figurile 3.27,3.29 și 3.30), pe seama dizolvării parțiale a cordieritului în topitura eutectică formată, procesul de formare a fazei lichide în cazul acestora atingând intensitatea maximă la o temperatură inferioară celei de tratament termic la 1350°C;

-conținutul mai ridicat de cordierit în *probele* 4.2 și 4.4 arse la temperatura de 1300°C față de cele arse la temperatura de 1300°C „pen” (capitolul 3.2.2), acest fapt putând fi atribuit influenței pozitive a creșterii duratei de tratament termic, la temperatura maximă a acestuia, asupra formării cordieritului;

-creșterea temperaturii maxime de tratament termic de la 1300°C la 1350°C (tabelele 3.7 și 3.8) determină scăderea (uneori până la dispariție sau sub limita de detecție a aparatului) conținutului de mullit, produs de neoformație (*probele* 1.1,1.2, *probele* 2.2,2.3,2.4 și *probele* 3.3,3.4), precum și de corindon (*probele* 1.1 și 2.1), $\beta$ -cuarț (*probele* 2.1-2.3 și *probele* 3.1-3.3 și 3.6) și de protoenstatit (*probele* aparținând seriilor 1 și 2) și  $\alpha$ -cristobalit (*probele* aparținând seriilor 1,2 și 3), compuși prezenți în

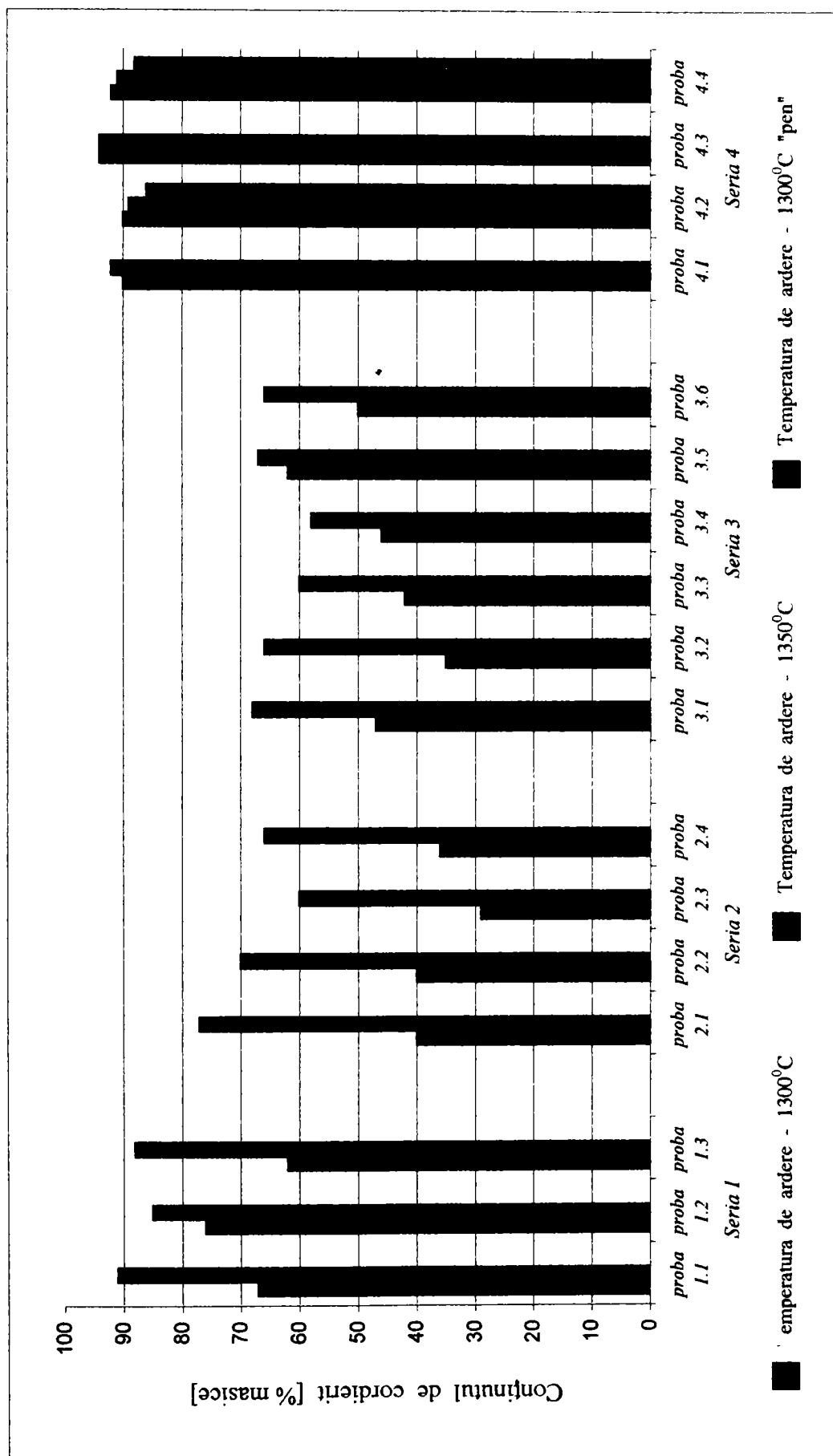


Fig. 3.49. Conținutul de cordierit în masele experimentale arse

materiile prime rămași nereacționați, respectiv compuși proveniți din materiile prime în urma transformării acestora în procesul de ardere, ceea ce denotă o intensificare a interacțiunilor fizice și chimice în sistemele reactante respective odată cu creșterea temperaturii de tratament termic;

- conținutul mult mai ridicat de cordierit în masele arse, aparținând *seriilor 1 și 4* față de cele aparținând *seriilor 2 și 3*, diferența fiind mult mai mare în cazul *probelor* respective tratate termic la temperatura de 1300°C, ceea ce atestă o reactivitate crescută a amestecurilor conținând compuși dubli hidratați: silicați hidratați – caolin, steatit, comparativ cu cele ce conțin compuși elementari: în special, oxizi – oxizi de aluminiu ( $\alpha$  și  $\gamma$ ), bioxid de siliciu ( $\beta$ -cuart și silice amorfă) și, respectiv oxid de magneziu, hidroxizi – hidroxid de aluminiu și carbonați – carbonat bazic de magneziu (capitolul 3.2.2, tabelul 3.3); acest fapt vine să confirme, prin date experimentale, ipoteza teoretică privind influența naturii și stării structurale inițiale a reactanților asupra reactivității sistemelor reactante respective, expusă în capitolul 3.1;

- conținutul mai mare de cordierit în masele arse la temperatura de 1350°C pentru *probele: 1.1* comparativ cu *1.2*, *2.1* comparativ cu *2.2* și *3.1* comparativ cu *3.2*, în aparentă contradicție cu datele furnizate de analiza termică diferențială a maselor respective (capitolul 3.2.2), ceea ce denotă o reactivitate mai mare a maselor ce conțin *alumina 1500* față de cele ce conțin *gamma-alumină*; acest fapt poate fi atribuit rolului pozitiv al unei compactizări corespunzătoare a epruvetelor confecționate din masele conținând *alumina 1500* comparativ cu cele confecționate din masele conținând *gamma-alumină*, mult mai dificil de compactizat, compactizare care asigură o suprafață mărită de contact între granulele amestecului, influențând favorabil desfășurarea proceselor în sistemul reactant respectiv; în acest caz, diferența de reactivitate a reactanților respectivi considerați separat nu se manifestă ca atare asupra reactivității amestecurilor care îi conțin;

- conținutul mai ridicat de cordierit în masele arse pentru *proba 3.4* comparativ cu *proba 3.5*, ceea ce denotă o reactivitate crescută a amestecurilor conținând hidroxid de aluminiu față de cele ce conțin *gamma-alumină* (capitolul 3.2.2, tabelul 3.3); acest fapt

este în concordanță și cu informațiile furnizate de analiza termică diferențială a amestecurilor respective (capitolul 3.2.2), precum și cu datele cunoscute din literatura de specialitate (capitolul 3.1):

-conținutul mai mare de cordierit în masele arse pentru probele: 2.3 comparativ cu 2.4, 3.3 comparativ cu 3.4 (la temperatura de 1300°C), 3.5 comparativ cu 3.6, 4.1 comparativ cu 4.3 și 4.2 comparativ cu 4.4, ceea ce evidențiază o reactivitate crescută a maselor ce conțin silice amorfă-*Romsil ultrafin* față de cele conținând cuarț-*SIKRON SH 500* (capitolul 3.2.2, tabelul 3.3);

- conținutul mai ridicat de cordierit în masa arsă la temperatura de 1300°C pentru proba 3.3 comparativ cu proba 3.2, ceea ce arată o reactivitate crescută a masei ce conține carbonat bazic de magneziu față de masa conținând oxid de magneziu (capitolul 3.2.2, tabelul 3.3 ); acest fapt este în concordanță atât cu informațiile furnizate de analiza termică diferențială a maselor respective (capitolul 3.2.2), cât și cu datele cunoscute din literatura de specialitate (capitolul 3.1); situația învesă semnalată în cazul tuturor celorlate *probe* conținând carbonat bazic de magneziu comparativ cu *probe* similare (similitudinea referindu-se atât la celelate materii prime aflate în amestec, cât și la temperatura de tratament termic) conținând oxid de magneziu poate fi explicată prin influența negativă a unei compactizări necorespunzătoare a epruvetelor confecționate din masele cu carbonat bazic de magneziu asupra reactivității sistemului reactant respectiv;

- în cazul maselor arse pentru *probele* din *seria 2* și, mai ales, *3* , alături de conținutul mai scăzut de cordierit, compus ternar de neoformație, se observă prezența spinelului , în proporție, estimată semicantitativ, mai mare decât la *probele* din *seria 1* , aceasta putând să sugereze reactivitatea mai scăzută a sistemelor reactante respective, capabile să dezvolte, prin reacții în fază solidă, doar un compus binar, a cărui formare este favorizată termodinamic ([2,10,53,111]), cum este spinelul; identificarea prin difracție de raze X a spinelului vine să confirme atribuirea corectă a efectului exoterm semnalat pe curbele analizelor termice diferențiale (ATD) ale maselor respective în jurul temperaturii de 850°C formării acestuia (capitolul 3.2.2).

Alături de fazele cristaline identificate roentgenografic, masele experimentate arse conțin, desigur și o cantitate oarecare de fază amorfă și criptocristalină, aceasta neputând fi, însă, determinată datorită imposibilității evaluării cantitative a tuturor constituenților cristalini prezenți, din motivul expus anterior (pagina 130).

Luând în considerare faptul că *gradul de vitrifiere* a probelor arse poate fi un indiciu suplimentar al reactivității maselor respective, acestea au fost caracterizate prin măsurători de capacitate de absorbție a apei, porozitate aparentă și densitate aparentă (capitolul 3.2.3), caracteristici ministructurale ce definesc în măsură suficientă compactitatea materialului ceramic respectiv, care este condiționată esențial de nivelul de vitrifiere a acestuia. Valorile obținute pentru aceste caracteristici sunt prezentate în tabelul 3.10.

**Tabelul 3.10.** Valorile caracteristicilor de compactitate a maselor experimentate arse

Numărul		Capacitatea de absorbție a apei, după arderea la temperatura de:			Porozitatea aparentă, după arderea la temperatura de:			Densitatea aparentă, după arderea la temperatura de:		
		[%]			[%]			[g/cm <sup>3</sup> ]		
seriei	probei	1300°C	1350°C	1300°C „pen”	1300°C	1350°C	1300°C „pen”	1300°C	1350°C	1300°C „pen”
1	1.1	13,13	12,80	-	24,99	24,37	-	1,91	1,91	-
	1.2	18,14	18,09	-	32,55	31,58	-	1,77	1,74	-
	1.3	18,24	16,99	-	31,81	29,84	-	1,75	1,76	-
2	2.1	20,82	20,44	-	36,05	35,24	-	1,73	1,72	-
	2.2	30,76	32,25	-	45,45	45,70	-	1,48	1,42	-
	2.3	35,11	33,61	-	49,34	46,84	-	1,41	1,39	-
	2.4	41,39	40,44	-	52,78	51,80	-	1,28	1,28	-
3	3.1	26,59	25,59	-	41,32	39,78	-	1,56	1,56	-
	3.2	32,56	32,28	-	46,80	46,11	-	1,44	1,43	-
	3.3	36,64	33,79	-	50,55	46,87	-	1,38	1,39	-
	3.4	37,69	34,03	-	50,18	47,18	-	1,33	1,39	-
	3.5	49,00	46,77	-	56,17	54,39	-	1,15	1,17	-
	3.6	44,26	38,66	-	55,39	50,85	-	1,25	1,32	-
4	4.1	0,71	0,63	-	1,55	1,33	-	2,20	2,16	-
	4.2	5,76	3,31	0,08	12,05	6,87	0,21	2,09	2,08	2,55
	4.3	0,69	2,90	-	1,59	6,18	-	2,32	2,14	-
	4.4	0,73	2,47	0,05	1,59	5,19	0,13	2,20	2,14	2,53

Figura 3.50 prezintă comparativ valorile acestor caracteristici de compactitate a maselor experimentate arse.

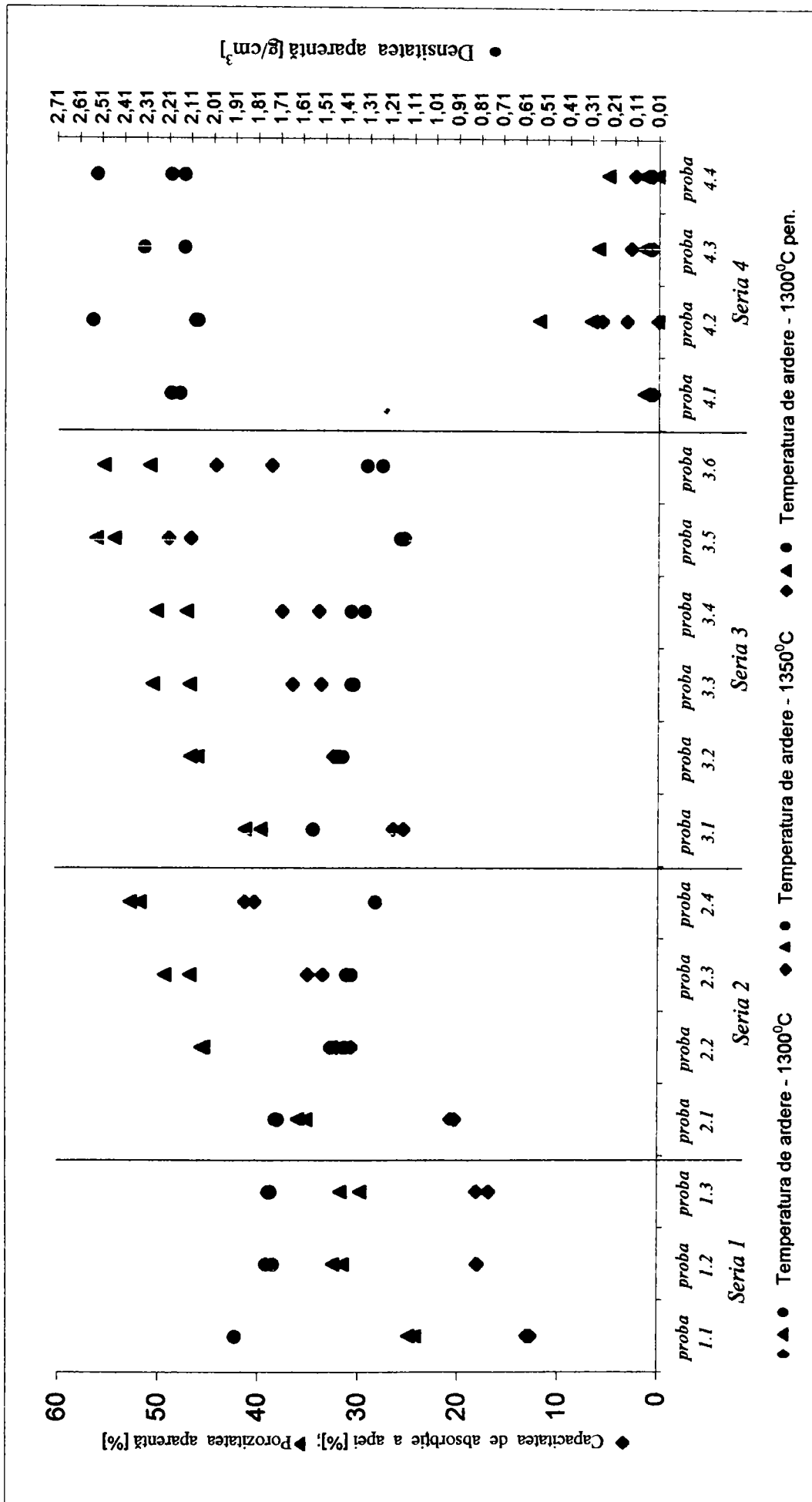


Fig. 3.50. Valorile comparative ale caracteristicilor de compactitate a maselor experimentale arse

Analizând datele cuprinse în tabelul 3.10 și în figura 3.50 se pot observa următoarele aspecte:

- creșterea compactității maselor arse la temperatura de 1350°C comparativ cu cele arse la temperatura de 1300°C, aceasta atestând o intensificare a interacțiunilor cu formare de faze lichide în sistemele reactante respective odată cu creșterea temperaturii de tratament termic; fac excepție *probele 4.3 și 4.4*, variația în sens invers semnalată în cazul acestora putând fi explicată, dacă se iau în considerare și informațiile furnizate de analiza termică diferențială a maselor respective (capitolul 3.2.2, figurile 3.28-3.30), prin depășirea limitei superioare a intervalului de vitrifiere a acestor mase la arderea lor la temperatura de 1350°C, ceea ce determină o umflare a materialelor respective și, în consecință, o scădere a compactității lor;

- compactitatea mult mai avansată a *probelor 4.2 și 4.4* arse la temperatura de 1300°C „pen” comparativ cu cele arse la temperatura de 1300°C (capitolul 3.2.2), acest fapt putând fi atribuit influenței favorabile a condițiilor de ardere din cuptorul industrial cu gaz (circulația gazelor de ardere, compoziția atmosferei din cuptor) asupra desfășurării proceselor (deshidratarea caolinitului și a celorlalte minerale argiloase prezente în caolin, descompunerea carbonatului bazic de magneziu, interacțiuni cu formarea de faze lichide) în sistemele reactante respective;

- compactitatea mai scăzută a *probelor 1.2 și 1.3* comparativ cu *proba 1.1*, a *probelor 2.2-2.4* comparativ cu *proba 2.1*, a *probelor 3.2-3.6* comparativ cu *proba 3.1*, precum și a *probei 2.4* comparativ cu *proba 2.2*, a *probei 3.4* comparativ cu *proba 3.3*, a *probei 3.5* comparativ cu *proba 3.6*, ca și a *probei 3.3* comparativ cu *proba 3.2* și a *probei 4.2* comparativ cu *proba 4.1*, adică a maselor ce conțin, respectiv: *gamma-alumină* sau hidroxid de aluminiu față de cele cu *alumină 1500*, precum și silice amorfă-*Romsil ultrafin* față de cele cu cuarț- *SIKRON SH 500*, ca și carbonat bazic de magneziu față de cele cu oxid de magneziu (capitolul 3.2.2, tabelul 3.3); acest fapt poate fi atribuit influenței negative a unei compactizări necorespunzătoare a epruvetelor confecționate din masele ce conțin *gamma-alumină*, hidroxid de aluminiu, silice amorfă-*Romsil ultrafin*, respectiv carbonat bazic de magneziu asupra reactivității acestor

mase; în acest caz, reactivitatea materiilor prime considerate separat nu se manifestă ca atare asupra reactivității amestecurilor care le conțin;

- compactitatea mult mai ridicată a maselor arse aparținând *seriei 1* și, mai ales, *seriei 4* comparativ cu cele din *seria 2* și, mai ales, *seria 3*, aceasta datorându-se reactivității mai mari a amestecurilor ce conțin compuși dubli hidratați -- caolin, steatit, față de cele formate, mai ales, din compuși elementari -- oxizi, hidroxid, carbonat (capitolul 3.2.2, tabelul 3.3), fapt evidențiat și de rezultatele analizei roentgenografice a maselor arse respective.

Două din masele experimentate și anume, *proba 4.1* și *proba 4.2*, arse la temperatura de 1300°C, au fost selectate pentru investigații vizând *dilatarea lor termică*, prin determinarea coeficienților de dilatare termică liniară (capitolul 3.2.3). Tabelul 3.11 prezintă valorile acestor coeficienți, determinați în intervalul de temperatură 20-600°C.

**Tabelul 3.11.** Coeficienții de dilatare termică liniară a maselor experimentate arse

Numărul		Temperatura de ardere [°C]	$\alpha_{20-100}$	$\alpha_{20-200}$	$\alpha_{20-300}$	$\alpha_{20-400}$	$\alpha_{20-500}$	$\alpha_{20-550}$	$\alpha_{20-600}$
<i>seriei</i>	<i>probei</i>		$\cdot 10^6$	$\cdot 10^6$	$\cdot 10^6$	$\cdot 10^6$	$\cdot 10^6$	$\cdot 10^6$	$\cdot 10^6$
		[°C]	[°C <sup>-1</sup> ]	[°C <sup>-1</sup> ]	[°C <sup>-1</sup> ]	[°C <sup>-1</sup> ]	[°C <sup>-1</sup> ]	[°C <sup>-1</sup> ]	[°C]
4	4.1	1300	1,04	1,24	1,44	1,94	2,24	2,24	2,54
	4.2	1300	1,04	1,24	1,54	1,94	2,24	2,44	2,54

Valorile scăzute ale coeficienților de dilatare termică pentru probele menționate anterior se pot explica prin prezența în compoziția acestora, ca fază cristalină dominantă, a cordieritului (tabelul 3.7), compus având coeficientul de dilatare termică liniară foarte scăzut, respectiv  $\alpha_{20-1000^{\circ}\text{C}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  și, în mai mică măsură, prin porozitatea materialelor respective (tabelul 3.10), fiind o ilustrare a corelației care există între structura și proprietățile unui material ceramic.

Prin structura maselor arse și, derivând din aceasta, prin proprietățile care definesc funcția de utilizare, discutate anterior, unele dintre masele experimentate, în special din *seriile 1* și *4*, pot fi recomandate a fi utilizate la diferite aplicații tehnice.



## 4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND ELABORAREA UNOR MASE CERAMICE ÎN SISTEMUL MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>. CORELAȚII COMPOZIȚIE – STRUCTURĂ – PROPRIETĂȚI

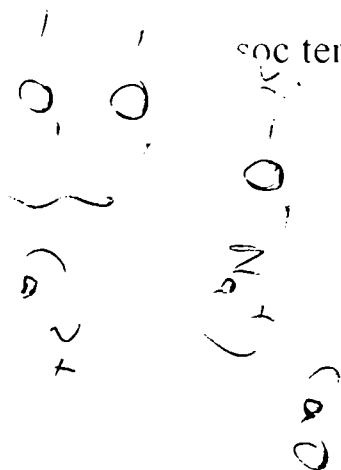
Această parte a lucrării experimentale își propune ca, plecând de la premisele teoretice ale echilibrelor termice în sistemul MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, să studieze corelațiile ce se pot stabili între compoziția unor mase ceramice, structura ciobului respectiv format în urma procesului de ardere și unele proprietăți manifestate de acesta.

### 4.1. Materiale ceramice cu dilatare termică redusă

Stabilitatea termică reprezintă capacitatea produselor de a rezista fără a se distruge la variații bruște de temperatură. Comportarea produselor, inclusiv a celor ceramice, din acest punct de vedere, depinde direct de mărimea dilatării termice a componentilor. La alegerea materialelor cu dilatare termică scăzută sunt importante nu numai valorile coeficienților medii de dilatare în intervalul considerat, ci și uniformitatea dilatării în funcție de temperatură [9].

Sensibilitatea materialelor ceramice la tensiuni termice este unul din factorii principali care limitează domeniul lor de utilizare. Una din modalitățile de creștere a rezistenței la șoc termic este scăderea dilatării termice a materialului respectiv.

Alegerea materialelor ceramice cu dilatare termică redusă se situează și în funcție de compoziția lor: acestea conțin, ca fază cristalină preponderentă, cordierite; acestea conțin, ca fază cristalină preponderentă, cordierite, care are un coeficient de dilatare termică scăzut, ceea ce își găsește originea în structura pe care o prezintă (vezi figura 5.1), se manifestă pregnant asupra proprietăților lor. Astfel de



materiale se pot obține, în urma unui tratament termic adecvat, din mase ceramice a căror compoziție le situează în sistemul ternar  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (capitolul 1.2.3.3, figura 1.22), în zone favorabile formării cordieritului. Relațiile de echilibru termic împart sistemul în nouă subsisteme ternare [6,7,38,70,112-114]. Regulile de paragenază fazală ale sistemului arată că masele ceramice compatibile cu formarea cordieritului pot fi situate în șase din aceste subsisteme, făcând excepție, în acest sens, subsistemele :  $\text{MgO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  și  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{-}4\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (figura 1.22). Subsistemele  $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\text{-MgO}\cdot\text{SiO}_2$  și  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$  sunt mai avantajoase, întrucât au eutecticele cu temperaturile de topire cele mai scăzute ( $1360\text{ }^\circ\text{C}$ , respectiv  $1345\text{ }^\circ\text{C}$ ), ceea ce favorizează, desigur, vitrifierea lor. Aceste mase se pot obține din amestecuri de: serpentin-caolin, clinoenstatit-caolin, steatit-caolin, deoarece dreptele: metaserpentin ( $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ) – metacaolinit ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), clinoenstatit ( $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ) – metacaolinit ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), respectiv metasteatit ( $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ) – metacaolinit ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) trec prin această zonă a diagramei [6,7,14,38,64,111,187-190].

Câmpul de cristalizare a cordieritului, aflat în centrul diagramei sistemului ternar  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , reprezintă o zonă relativ restrânsă, delimitată de curbele limită ce unesc punctele invariante ternare (două eutectice și patru peritectice) ale celor șase subsisteme ternare ce au ca și component comun cordieritul (figura 1.22). Dezvoltarea cordieritului în masele ceramice nu are loc ușor, utilizând doar un amestec de materii prime cu compoziția chimică a acestuia. Există doi factori ce afectează rezultatele și anume, unul este acela că echilibrul este rareori atins în cursul unei arderi ceramice, iar celălalt este vecinătatea diverselor puncte eutectice și peritectice, ceea ce face ca la apropierea echilibrului doar mici abateri de la compoziția corectă să determine topirea și/sau apariția de faze nedorite. Masele cu conținut crescut de cordierit, în mod inevitabil, prezintă un interval de ardere foarte îngust, fapt ce îngreunează mult fabricarea materialelor ceramice cordieritice; subarderea (sub temperatura de  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ) nu dezvoltă cordieritul, iar supraarderea (peste temperatura de  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ) duce la transformarea acestuia, cu formare de mullit și topitură, precum și, în funcție de

compoziția masei respective, la posibila formare a forsteritului, fazele cristaline menționate având coeficienți de dilatare termică mai mari decât al cordieritului [111,119]. În general, este mai dificilă obținerea maselor ceramice cordieritice vitrificate decât a celor poroase, ambele putând fi utilizate în diferite domenii.

Compoziția chimică a maselor din sistemul  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  care sunt cele mai potrivite formării preponderente a cordieritului, se situează în următorul domeniu (% masice):  $MgO - 2,6 \div 13,8$ ,  $Al_2O_3 - 25,5 \div 38,8$ ,  $SiO_2 - 51,4 \div 64,9$ , cea mai favorabilă fiind :  $MgO - 13,8$ ,  $Al_2O_3 - 34,8$ ,  $SiO_2 - 51,4$ , care corespunde compoziției teoretice a cordieritului,  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  [111,192].

Cordieritul, compus cristalin având coeficientul de dilatare termică liniară foarte mic ( $\alpha_{20-1000\text{ }^\circ C} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ C^{-1}$ ), imprimă materialelor ceramice care îl conțin o dilatare termică redusă și, prin aceasta, o foarte bună rezistență la șoc termic.

Literatura de specialitate oferă un volum bogat de informații privind ceramica cordieritică, sub multiplele aspecte legate de materiile prime posibil a fi utilizate, problematica procesului de ardere, modalitățile de lărgire a intervalului de ardere și de scădere a temperaturii de ardere, alte aspecte particulare [14,51,63,111,143,157,175, 191-196].

Stabilitatea termică a materialelor ceramice este, de asemenea, în mod categoric, influențată de porozitatea materialului și de mărimea componentelor din structura acestuia; astfel, la aceeași compoziție a materialului, creșterea porozității și a dimensiunilor particulelor fazelor constituente (cristale și pori) conduce la îmbunătățirea rezistenței la șoc termic. La porozități mult prea mari (peste 35 %), conductivitatea termică și rezistența mecanică scad și, pentru acest motiv, se micșorează și rezistența la șoc termic. Mărimea particulelor depinde de gradul de mărunțire a componentelor ce alcătuiesc masa respectivă, de nivelul de densificare realizat de diferite procedee de fasonare a acesteia, precum și de tratamentul termic aplicat, în timpul căruia apar schimbări geometrice, creșteri de faze pe seama dispariției altora, în tendința de atingere a echilibrului geometric [9].

## 4.2. Partea experimentală

În mod practic, s-a urmărit realizarea unor materiale ceramice cordieritice, atât cu structură densă, cât și cu structură poroasă.

Pentru obținerea maselor experimentale s-au utilizat următoarele materii prime: caolin, steatit, alumină calcinată, deșeuri mullit-cordieritice. În unele dintre aceste mase, la compozițiile de bază, s-au introdus feldspat potasic, respectiv silicat de zirconiu, ca adaosuri pentru mineralizarea proceselor de interacțiune și pentru îmbunătățirea comportării la ardere a maselor respective.

Compoziția chimică a acestor materii prime este indicată în tabelul 4.1.

**Tabelul 4.1.** Compoziția chimică a materiilor prime utilizate

Denumirea materiei prime	Compoziția chimică   % masice											
	P.C.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Caolin	12,31	<b>48,34</b>	0,18	0,72	<b>36,50</b>	0,43	<b>0,34</b>	0,20	0,98	-	-	-
Steatit	5,98	<b>60,32</b>	-	0,64	<b>0,38</b>	0,68	<b>31,56</b>	0,20	0,24	-	-	-
Alumină calcinată	0,81	<b>0,01</b>	-	0,04	<b>98,68</b>	-	-	0,46	-	-	-	-
Deșeuri mullit-cordieritice	0,34	<b>55,58</b>	0,48	0,83	<b>33,90</b>	0,35	<b>5,60</b>	0,82	2,10			
Feldspat potasic	0,25	<b>65,95</b>	0,04	0,04	<b>17,80</b>	0,03	<b>0,02</b>	0,80	14,66	0,32	0,09	
Silicat de zirconiu	0,00	<b>32,60</b>	0,12	0,06	<b>0,78</b>	-	-	-	-			66,44

Masele experimentale (fără adaosuri) conțin materiile prime anterior menționate în proporții variind astfel (% masice): caolin-30÷35, steatit - 2÷32, alumină calcinată - 5÷25, deșeuri mullit-cordieritice - 0÷35. În scopul evitării, pe cât posibil, a prezenței cuarțului liber în materialul obținut după ardere, s-a utilizat un sort de caolin fără cuarț liber. În masele numărul 1 și numărul 2 (indicate în tabelul 4.2, următor), în scopul obținerii de materiale vitrificate, s-a introdus feldspat potasic, ca adaos cu rol fondant (în proporție de 15, respectiv 10 % masice). În masele numărul 3 și numărul 4

(tabelul 4.2), în vederea lărgirii intervalului de ardere, fără creșterea dilatării termice a materialului final, s-a adăugat bioxid de zirconiu, introdus sub formă de silicat de zirconiu (în proporție de 15, respectiv 8% masice).

Compoziția chimică a maselor experimentale, calculată pe baza compoziției chimice a materiilor prime respective, le situează într-un sistem polinar, complex. Pentru încadrarea acestora în sistemul ternar  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , s-au neglijat oxizii prezenți în proporții relativ reduse ( $TiO_2, Fe_2O_3, CaO, Na_2O, K_2O, BaO, P_2O_5, ZrO_2$ ) și s-au recalculat compozițiile la 100 % masice. Compozițiile chimice, astfel calculate, ale maselor experimentale sunt prezentate în tabelul 4.2.

**Tabelul 4.2.** *Compoziția chimică a maselor experimentale*

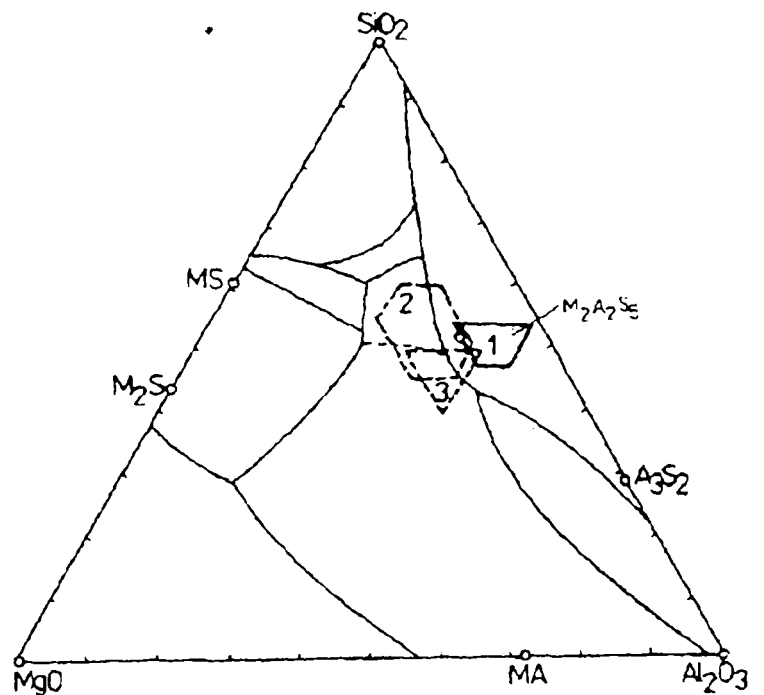
Numărul masei experimentale	Compoziția chimică [% masice]		
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$MgO$
1	52,5	35,9	11,6
2	52,3	36,4	11,3
3	59,7	30,3	10,0
4	60,2	30,0	9,8
5	59,4	32,7	7,9
6	48,8	43,5	7,7
7	52,5	44,7	2,8
8	51,1	47,2	1,7

Masele experimentale au fost preparate conform tehnologiei ceramice tradiționale pentru obținerea de masă plastică, iar epruvetele pentru testări confecționate din aceste mase, după uscarea lor, au fost supuse unor tratamente termice la temperaturile de 1250, 1300 și 1350 °C, cu o durată de menținere la temperatura maximă de o oră, într-un cuptor electric de laborator cu elemente de încălzire de tip superkanthal.

Materialele obținute au fost analizate sub aspectul *compoziției mineralogice*, al *gradului de vitrifiere* și al *dilatării termice*, prin, respectiv, difracție de raze X (utilizând radiația  $CuK\alpha$ ), măsurători de capacitate de absorbție a apei (absorbția apei s-a realizat prin fierbere) și determinarea coeficienților de dilatare termică liniară (utilizând un dilatometru „diferențial” cu accesorii de transmitere a dilatării din sticlă de silice).

### 4.3. Rezultate și discuții

Reprezentând domeniul maselor experimentate, de compoziție chimică parțială conform tabelului 4.2 (capitolul 4.2), pe diagrama de stare a sistemului ternar  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (figura 4.1) se obține o zonă care se suprapune parțial peste zona corespunzătoare gresiilor ceramice termorezistente și , respectiv zona porțelanului cordieritic [6,7,9,13,38,197].



**Fig.4.1.** Locul maselor ceramice experimentate în sistemul  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ :

- 1-mase ceramice experimentate, 2-gresie ceramică termorezistentă,
- 3-porțelan cordieritic

Menționăm faptul că reprezentarea în sistemul ternar  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  a maselor ceramice experimentate este o simplificare; în realitate, aceste mase sunt sisteme polinare în care toți componenții, deși unii prezenți în proporții reduse, concură la realizarea echilibrelor de faze în sistemele polinare respective.

Rezultatele investigațiilor efectuate (capitolul 4.2) asupra maselor experimentate arse sunt prezentate în tabelul 4.3.

**Tabelul 4.3.** Caracteristicile determinate pentru masele experimentate arse

Numărul masei experimentale	Compoziția mineralogică, după arderea la temperatura de 1300 °C [ % masice; calitativ]						Capacitatea de absorbție a apei, după arderea la temperatura de: [%]			Coeficientul de dilatare termică liniară, după arderea la temperatura 1300°C $\alpha_{20-1000^{\circ}\text{C}} \cdot 10^6$ [°C <sup>-1</sup> ]
	Cordierit	Mullit	Corindon	$\alpha$ -cristobalit	Safirin	Fază amorfă și criptocristalină	1250°C	1300°C	1350°C	
1	51,6	-	4,5	1,9	3,2	38,8	1,64	0,01	0,05	3,64
2	50,2	-	6,6	2,2	3,0	38,0	5,24	0,80	0,00	3,45
3	continut foarte ridicat	continut scăzut	-	-	-	-	12,10	10,00	7,05	3,00
4	continut foarte ridicat	continut scăzut	-	-	-	-	5,20	3,00	2,10	2,80
5	50,2	7,3	-	3,8	-	38,7	8,50	5,40	1,50	3,60
6	47,7	4,8	7,5	2,5	-	37,5	10,30	6,20	2,10	3,75
7	continut scăzut	continut ridicat	-	-	-	-	14,16	9,20	3,40	3,32
8	continut scăzut	continut ridicat	-	-	-	-	19,30	14,10	9,20	3,40

Din datele experimentale cuprinse în tabelul 4.3, se pot observa următoarele aspecte mai importante:

- prezența *cordieritului* în toate masele experimentate arse (la temperatura de 1300 °C), pentru unele dintre acestea, fiind componentul fazal preponderent;
- prezența mullitului în majoritatea maselor experimentate arse (la temperatura de 1300 °C), în proporții relativ scăzute în unele din acestea (masele cu numerele 3-6), iar în altele (masele cu numerele 7 și 8) în proporție mai ridicată;
- s-au obținut atât materiale complet vitrificate (din masele cu numerele 1 și 2), cât și materiale poroase (din masele cu numerele 3-8);
- nivelul avansat de vitrifiere evidențiat în cazul maselor cu numerele 1 și 2, prin valorile foarte scăzute ale capacității de absorbție a apei, mai ales pentru probele tratate termic la temperaturile de 1300 și, respectiv 1350° C, ilustrează acțiunea fondant-mineralizatoare a feldspatului potasic conținut de aceste mase;
- în cazul maselor cu numerele 3 și 4, luând în considerare scăderea lentă a gradului de compactitate a ciobului format, odată cu ceșterea temperaturii de tratament

termic, se evidențiază influența pozitivă a prezenței bioxidului de zirconiu asupra lărgirii intervalului de ardere a maselor respective:

-valori scăzute ale coeficientului de dilatare termică liniară pentru toate probele investigate; acest fapt poate fi pus în corelație atât cu prezența cordieritului în structura acestor materiale, cât și, în cazul materialelor parțial vitrificate (masele cu numerele 3-8) cu porozitatea acestora.

Toate aceste rezultate experimentale atestă faptul că materialele obținute din masele experimentate în urma tratamentelor termice aplicate sunt ***materiale ceramice cordieritice***, cu un anumit grad de vitrifiere, toate prezentând o ***dilatare termică redusă***.

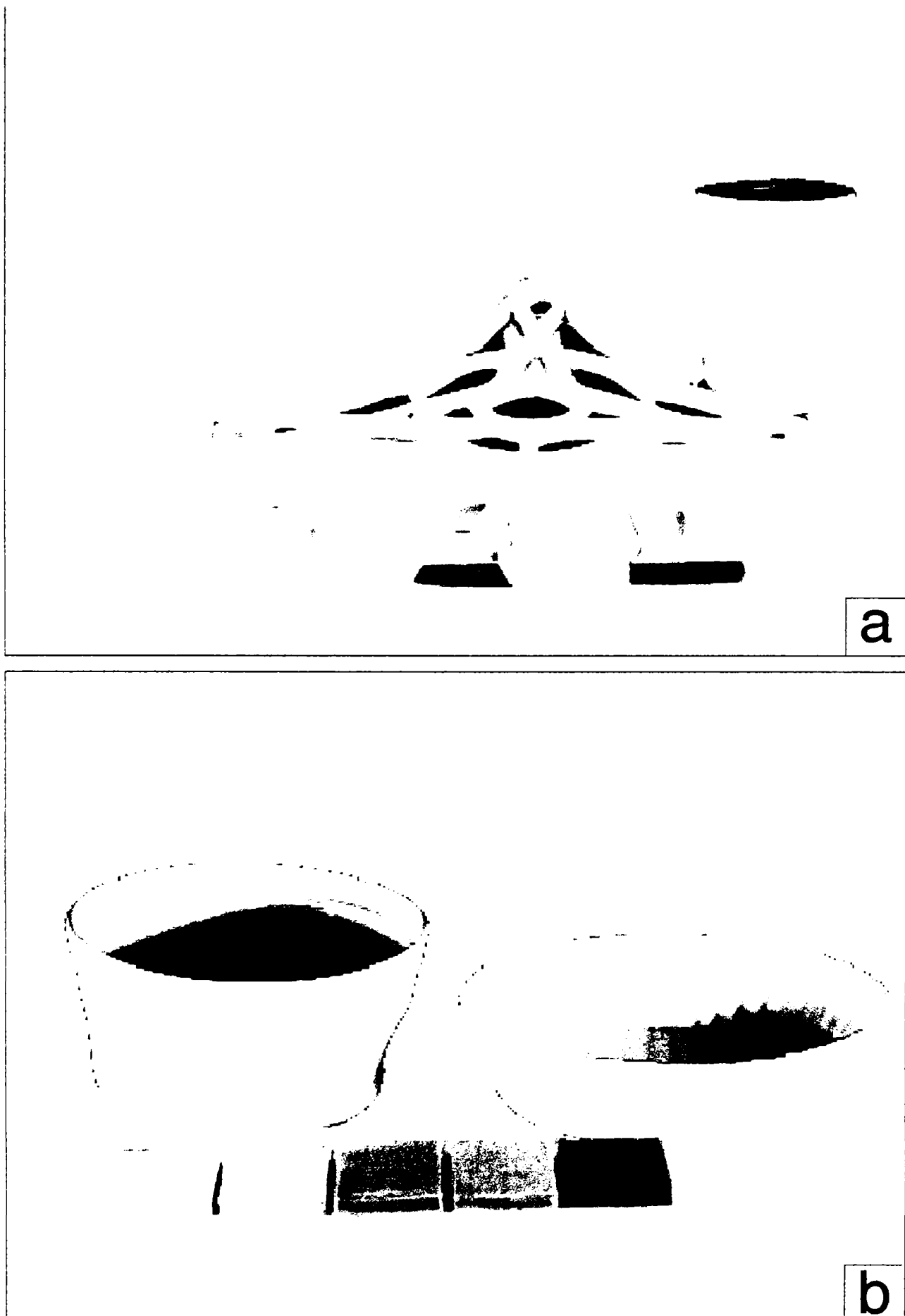
Un caz particular îl constituie masele cu numerele 1 și 2 la care s-a observat, în urma tratamentelor termice aplicate, *fenomenul de autoglazurare*, ceea ce ilustrează complexitatea interacțiunilor în sistemul real în care se situează masele respective [198].

#### **4.4. Aplicații ale maselor ceramice cordieritice experimentate**

Materialele ceramice cordieritice au diverse aplicații, dintre care menționăm următoarele: realizarea unor suporturi de ardere pentru alte produse ceramice, a unor izolatori electrici, a unor piese ceramice solicitate la variații de temperatură, a unor obiecte pentru gătit, utilizarea lor ca suport de catalizatori, etc. Dezvoltarea tehnicilor de ardere rapidă a maselor ceramice, în cazul cărora se înregistrează variații mari de temperatură, în special, în perioada de răcire, a reînnoit interesul pentru acest tip de materiale care, datorită capacității lor de a suporta neomogenitățile de temperatură, sunt, de asemenea, adecvate fabricării de produse de dimensiuni mari.

Din masele cu numerele 5 și 6 experimentate (capitolul 4.2) s-au realizat diferite tipuri de suporturi, care au fost ulterior utilizați la arderea unor produse de porțelan și vitrus (la S.C. Apulum S.A. ,Alba Iulia). În figura 4.2,a sunt prezentate câteva tipuri de astfel de suporturi.





**Fig.4.2** *Câteva tipuri de produse realizate din masele cordieritice experimentate:  
a - suporți de ardere , b – produse din porțelan termorezistent autoglazurat*

În tabelul 4.4 sunt menționate valorile unor caracteristici ale materialelor ceramice din suportii de ardere fabricați din masele experimentate la care s-a făcut referire anterior, comparativ cu ale materialelor ceramice din suporti similari de fabricație externă.

**Tabelul 4.4.** *Caracteristici fizice și chimice ale materialului ceramic pentru diferiți suportii de ardere*

Caracteristica	Materialul ceramic experimentat, utilizat pentru suportii de ardere	Materialul ceramic al suportilor de ardere de fabricație:		
		Sphinx Olanda	Annawerk Germania	Sirma Italia
Conținutul de oxid de aluminiu, minim [% masice]	32,0	32,0	50,0	47,5
Conținutul de oxid de magneziu [% masice]	7,5-8,0	7,5-8,0	8,0	5,5
Densitatea aparentă [g/cm <sup>3</sup> ]	1,5-1,9	1,7-1,9	2,1	2,1
Capacitatea de absorbție a apei [%]	8,5-10,5	12,0-16,0	12,0	9,7-10,7
Temperatura maximă de utilizare [°C]	1200	1250	1280	1240

Din masele cu numerele 1 și 2 (capitolul 4.2) s-au realizat câteva tipuri de produse, așa cum sunt prezentate în figura 4.2 ,b, care pot fi utilizate ca obiecte pentru gătit; rezistența la șoc termic, verificată pentru aceste produse , a fost foarte bună.

## 5. STUDIUL EXPERIMENTAL PRIVIND FENOMENUL DE AUTOGLAZURARE PENTRU MASE DE PORTELAN DIN SISTEMUL $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$

### 5.1. Obținerea unor mase de porțelan termorezistent autoglazurat

Această parte a lucrării experimentale se referă la obținerea unor *mase de porțelan* cu proprietăți speciale și anume: o foarte bună *rezistență la șoc termic*, precum și proprietatea de a forma la ardere un *strat propriu de glazură*. Cumulând proprietățile menționate, aceste mase ceramice sunt mase de *porțelan termorezistent autoglazurat*.

Este cunoscut faptul că o stabilitate termică foarte bună se poate realiza fie [9,27,51]:

- printr-o conductibilitate termică ridicată ( de exemplu , în categoria materialelor ceramice-refractarele carborundice,carbonice,grafitice);

- prin coeficienți de dilatare termică mici ( de exemplu, în categoria materialelor silicioase-sticla de cuarț,materialele ceramice cordieritice, materialele ceramice pe bază de silicați de litiu).

În majoritatea cazurilor, suprafața produselor ceramice se acoperă cu un strat subțire de glazură, în scopul măririi stabilității față de agenți agresivi, impermeabilizării față de lichide sau gaze, îmbunătățirii aspectului estetic, sau scopuri speciale. Aceasta implică un număr mare de operații: prepararea masei de glazură, arderea biscuit (operație care uneori poate lipsi), glazurarea, ceea ce constituie un dezavantaj al procedurii de glazurare tradițional, prin consumul suplimentar de materii prime, energie și manoperă.

Ținând cont de faptul că dilatarea termică a corpului ceramic (și chiar elasticitatea sa) determină, în mare măsură, tipul de glazură care se poate utiliza, în cazul materialelor ceramice cordieritice trebuie să se acorde o atenție deosebită alegerii compoziției gazurii [27,51,199,200]. Coeficientul de dilatare termică foarte scăzut al acestor materiale, premiză a stabilității termice ridicate a acestora (capitolul 4.1), nu permite folosirea glazurilor obișnuite, care au un coeficient de dilatare termică mult mai mare. În legătură cu aceasta, la fabricarea produselor ceramice cordieritice pentru scopuri tehnice, se introduc în compoziția maselor respective fondanți, care la o temperatură ridicată de ardere contribuie la formarea unei pelicule subțiri de sticlă topită pe suprafața produselor, fiind astfel, probabil, cauza acestui fenomen de autoglazurare. Această peliculă de sticlă are o compoziție foarte apropiată de a materialului ceramic (suportului ceramic) respectiv, ceea ce exclude formarea fisurilor [51,111,193].

Plecând de la considerațiile teoretice anterioare, au fost elaborate mase de porțelan autoglazurat utilizând amestecuri de materii prime de următoarea compoziție (% masice): caolin-35÷38, steatit -30÷34, alumină calcinată-10÷18, feldspat potasic-10÷15, ciob de porțelan termorezistent autoglazurat - 0÷10. Precizăm faptul că materiile prime utilizate au fost aceleași ca și în cazul maselor experimentale ce formează obiectul capitolului 4 (tabelul 4.1). În această serie de mase experimentale au fost incluse și masele cu numerele 1 și 2 la care s-a făcut referire în capitolul 4 (tabelul 4.2).

Amestecurile de materii prime au fost preparate conform tehnologiei produselor de porțelan, masele fiind prelucrate în vederea fasonării plastice, precum și a fasonării prin turnare. După fasonare, produsele obținute au fost supuse unui proces de uscare avansată, apoi au fost arse într-un cuptor tunel cu gaz, la temperatura de 1300 °C, cu un interval de ardere de aproximativ 17 ore (de la rece la rece), palierul la temperatura maximă fiind de aproximativ 20 de minute, iar atmosfera din incinta cuptorului, oxidantă. Pentru evitarea lipirii produselor de suportii refractari pe / în care au fost arse, între produs și aceștia s-a aplicat un strat de separație format din pulbere de alumină calcinată sau din amestec de alumină calcinată și un compus organic aderent. În

urma procesului de ardere s-au obținut produse cu ciob vitrifiat, de culoare alb-gri, cu suprafața lucioasă. Au fost obținute și produse cu suprafața colorată (o parte din masă a fost colorată și aplicată drept angobă), precum și produse colorate în întregime (întreaga masă a fost colorată). Astfel de produse au fost prezentate în capitolul 4.4 (figura 4.2,b).

*Compoziția chimică* a maselor de porțelan autoglazurat experimentate variază între următoarele limite (% masice):  $SiO_2 - 50,0 \div 53,0$ ;  $TiO_2 - 0,1 \div 0,2$ ;  $Fe_2O_3 - 0,5 \div 0,7$ ;  $Al_2O_3 - 33,0 \div 37,0$ ;  $CaO - 0,4 \div 0,6$ ;  $MgO - 10,0 \div 12,0$ ;  $Na_2O - 0,6 \div 1,2$ ;  $K_2O - 1,0 \div 2,5$  [201-203].

Prin compoziția lor, aceste mase pot fi încadrate în sistemul cuaternar  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  dacă se ține cont doar de oxizii prezenți în cantitate mai mare. În realitate, aceste mase sunt sisteme polinare, complexe, în care toți componenții, deși unii prezenți în cantități reduse, participă la realizarea echilibrelor de faze în sistemele polinare respective: oxizii aflați în cantități reduse ( $TiO_2, Fe_2O_3, CaO, Na_2O$ ) participă, în special, la interacțiuni cu formare de topituri eutectice, fazele lichide rezultate înglobându-i; prezența lor, în acest sens, poate fi cauza unui grad mai avansat de vitrifiere a masei respective la aplicarea tratamentului termic.

Pe probe obținute din masa cu numărul 1 (capitolul 4.2, tabelul 4.2), arse în condițiile anterior precizate, s-au efectuat o serie de investigații, *caracteristicile* determinate, precum și *valorile* obținute pentru acestea fiind prezentate în continuare.

*Capacitatea de absorbție a apei.* Absorbția apei s-a realizat prin fiere, conform metodei prevăzute de STAS 708/1-1991 [204], valoarea obținută fiind 0,01 %.

*Gradul de alb* s-a determinat prin măsurarea reflexiei totale a probei, conform metodei prevăzute de STAS 708/1-1991 [204], valoarea obținută fiind 66%.

*Compoziția mineralogică* a fost determinată prin difracție de raze X, utilizând radiația cu  $CuK\alpha$ . Fazele identificate, precum și proporțiile lor cantitative (% masice) sunt: *cordierit* 51,6, *sapfirin* 3,2, *corindon* 4,5,  *$\alpha$ -cristobalit* 1,9, *fază amorfă și cripocristalină* 38,8.

*Transluciditatea.* Calitativ, această proprietate este *evidentă* la o examinare vizuală a probei, conform metodei prevăzute de STAS 3152-1992 [205]. Cantitativ, s-a

studiat, cu ajutorul unui spectrometru tip SPEKOL, transmisia difuză a unui fascicul luminos intens și focalizat prin probe din masa experimentală comparativ cu probe similare confecționate din mase de porțelan feldspatic tare. Ca etalon s-a folosit o probă de sticlă incoloră, practic complet transparentă. Rezultatele acestei determinări sunt prezentate în tabelul 5.1.

**Tabelul 5.1.** *Transmisia relativă față de sticla etalon*

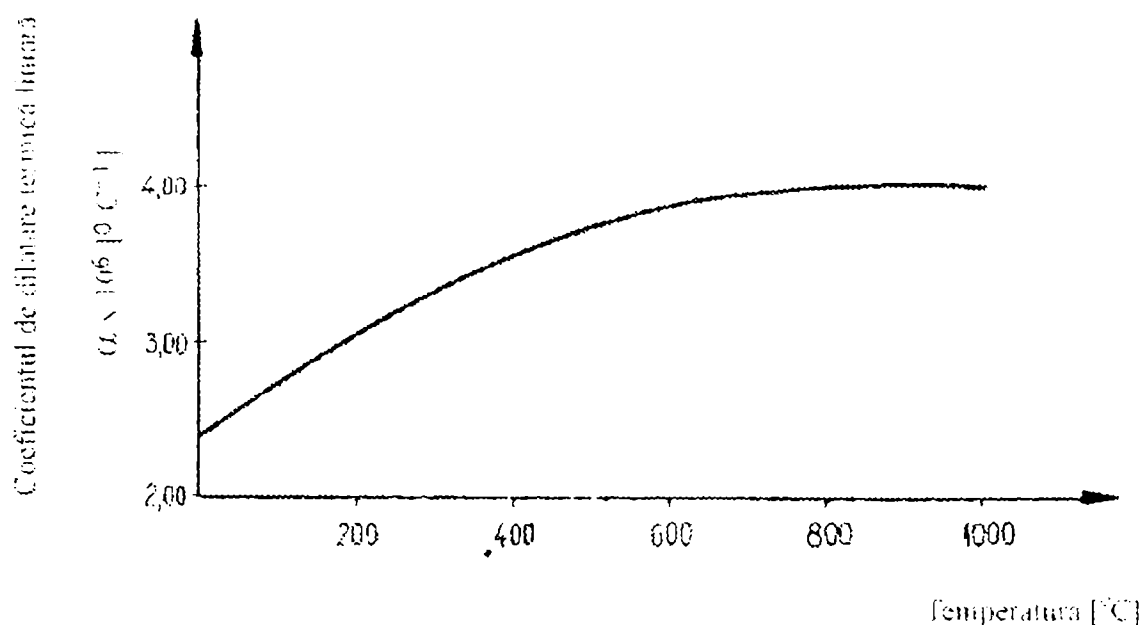
Proba	Sticla etalon	<i>Porțelan autoglazurat experimental</i>	Porțelan feldspatic	
			proba 1	proba 2
<b>Transmisia relativă [%]</b>	<b>100</b>	<b>8</b>	<b>1</b>	<b>18</b>

*Coefficientul de dilatare termică liniară* s-a determinat utilizând un dilatometru „diferențial” cu accesorii de transmitere a dilatării din sticlă de silice. Valorile obținute ale coeficienților de dilatare termică liniară pe intervale de temperatură sunt prezentate în tabelul 5.2, iar coeficientul mediu de dilatare termică liniară în intervalul de temperatură 20-1000 °C este:  $\alpha_{\text{mediu } 20-1000} = 3,64 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

**Tabelul 5.2.** *Coefficienții de dilatare termică liniară pentru proba de porțelan autoglazurat experimental*

Intervalul de temperatură [°C]	20-100	20-200	20-300	20-400	20-500	20-600	20-700	20-800	20-900	20-1000
$\alpha \cdot 10^6 \text{ [} ^\circ\text{C}^{-1}\text{]}$	2,74	3,09	3,28	3,92	3,83	3,76	3,81	3,92	4,07	4,00

Figura 5.1 prezintă curba de dilatare termică liniară a probei testate.



**Fig.5.1.** *Variația coeficientului de dilatare termică liniară cu temperatura pentru proba de porțelan autoglazurat experimental*

Rezultatele acestor investigații evidențiază următoarele aspecte:

- masa ceramică experimentală, prezentând după ardere un ciob *complet vitrifiat*, cu o *bună trasluciditate* și un *grad de alb suficient*, este o masă de **porțelan** [205];

- materialul ceramic obținut este un sistem multifazic, în care cordieritul și faza sticloasă (faza amorfă și criptocristalină) sunt fazele dominante, așadar, acest material ceramic este **porțelan cordieritic**;

- componenții fazali anterior menționați au o influență decisivă asupra proprietăților materialului ceramic respectiv; astfel, faza sticloasă conferă materialului *compactitate* și *transluciditate*, iar cordieritul, prin dilatare termică proprie foarte scăzută (capitolul 4.1), este faza care imprimă materialului o *dilatare termică redusă* (tabelul 5.2) și, prin aceasta, o foarte bună *rezistență la șoc termic*, realizată, în acest caz, fără contribuția pozitivă a porozității acestuia.

Se poate presupune că, în procesul de ardere, componenții masei care au o tensiune superficială redusă ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) se concentrază la suprafața produsului (probei)

unde formează cu silicea topituri; impuritățile prezente în masă în cantități mici ( $\text{TiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), prin acțiunea lor fondant-mineralizatoare, contribuie la intensificarea proceselor de interacțiune cu formarea de faze lichide în sistemul reactant reprezentat de masa respectivă. În acest mod, în timpul arderii, la suprafața produsului se formează o topitură silico-alkalină ce se rigidizează la răcire ca un *strat propriu de glazură*.

Concluzionând, se poate afirma faptul că masele experimentate sunt mase de *porțelan termorezistent autoglazurat*.

Prezentând o foarte bună rezistență la șoc termic (capitolul 4.4), masele de porțelan autoglazurat experimentate pot fi folosite la fabricarea de produse destinate utilizării la temperaturi relativ ridicate, respectiv în domenii care implică variații mari și bruște de temperatură, cum ar fi, spre exemplu, obiecte pentru gătit, obiecte de laborator, etc.

## **5.2. Cercetări experimentale privind fenomenul de autoglazurare. Rezultate și concluzii**

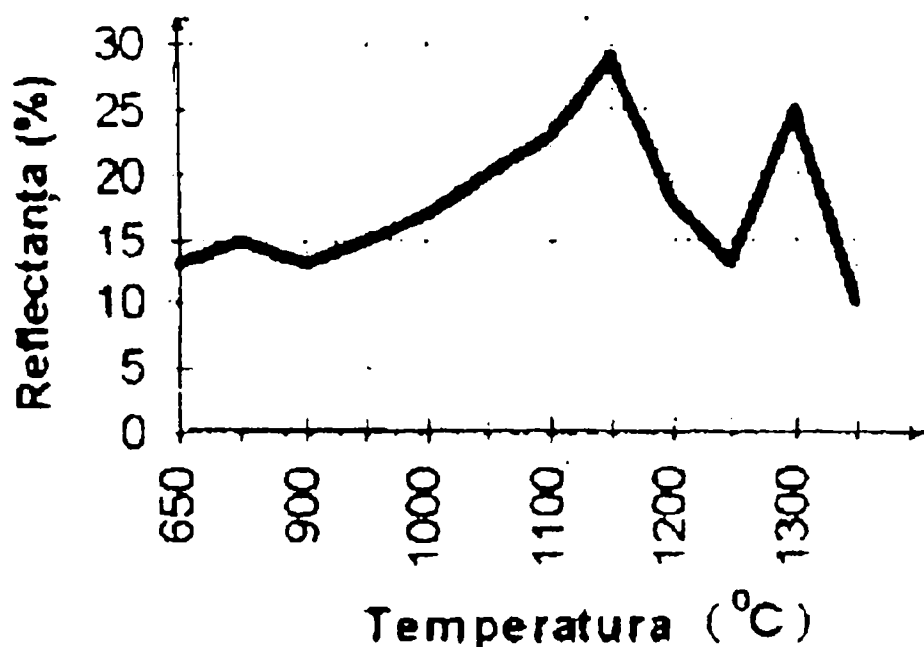
*Fenomenul de autoglazurare* semnalat în cazul unora dintre masele experimentate și anume, masele cu numerele 1 și 2 care formează (alături de alte mase ceramice cordieritice) obiectul studiului prezentat în capitolul 4, precum și masele la care s-a făcut referire în capitolul anterior (capitolul 5.1), ilustrează complexitatea interacțiunilor în sistemul  $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , în care pot fi încadrate aceste mase. În căutarea de a evidenția unele posibile cauze ale acestui fenomen, s-au întreprins cercetări experimentale apelând la diferite metode de investigație, care vor fi prezentate în continuare.

Pentru un studiu mai aprofundat al fenomenului de autoglazurare, din masa cu numărul 1, preparată pentru fasonarea plastică, s-au confecționat epruvete sub forma



unor plăcuțe, care au fost ulterior supuse unui regim de uscare avansată. O serie dintre acestea au fost arse în cuptor electric de laborator cu elemente de încălzire de tip superkanthal la diferite temperaturi între 650 și 1350 °C, modul de lucru utilizat permițând scoaterea a câte unei plăcuțe la interval de 50 °C între două temperaturi succesive. Pe aceste epruvete arse s-a observat *aparitiia și dezvoltarea* progresivă a *glazurii* pe suprafața lor odată cu creșterea temperaturii de tratament termic.

Pentru sesizarea mai precisă a *etapelor de dezvoltare a glazurii proprii*, pe o altă serie de epruvete (confecționate din masa cu numărul 1) s-au efectuat măsurători de reflectanță utilizând un spectrocolorimetru tip SPEKOL 10, cu anexă pentru determinări de reflexie difuză. S-a aplicat o variantă de lucru, numită „metodă cu indicator”, care constă în adăugarea unei picături de soluție de sare de cobalt ( $\text{CoCl}_2$ ) pe plăcuțe, uscarea lor ulterioară și apoi arderea acestora în condițiile descrise anterior; sarea de cobalt, la ardere, colorează ciobul ceramic și astfel atenuează într-o măsură apreciabilă contribuția acestuia la reflectanța totală în fazele în care se formează pelicula de glazură. Pentru a reduce cât mai mult influența suportului ceramic asupra reflectanței totale, s-a ales pentru determinări lungimea de undă de 420 nm, pentru care culoarea conferită de ionul  $\text{Co}^{2+}$  (coordinația 4-albastru) are o influență minimă. Rezultatele determinărilor experimentale sunt prezentate în figura 5.2.

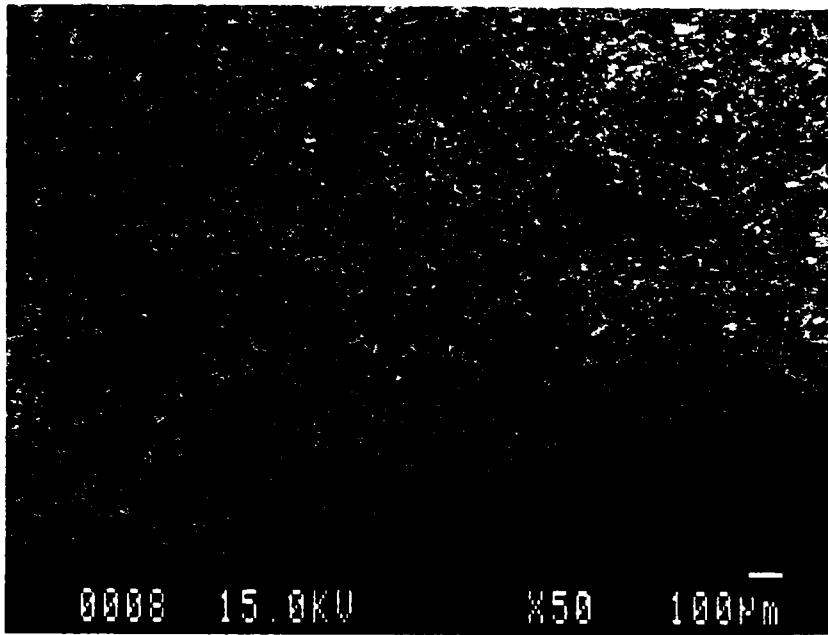


**Fig.5.2.** Variația reflectanței în funcție de temperatura tratamentului termic

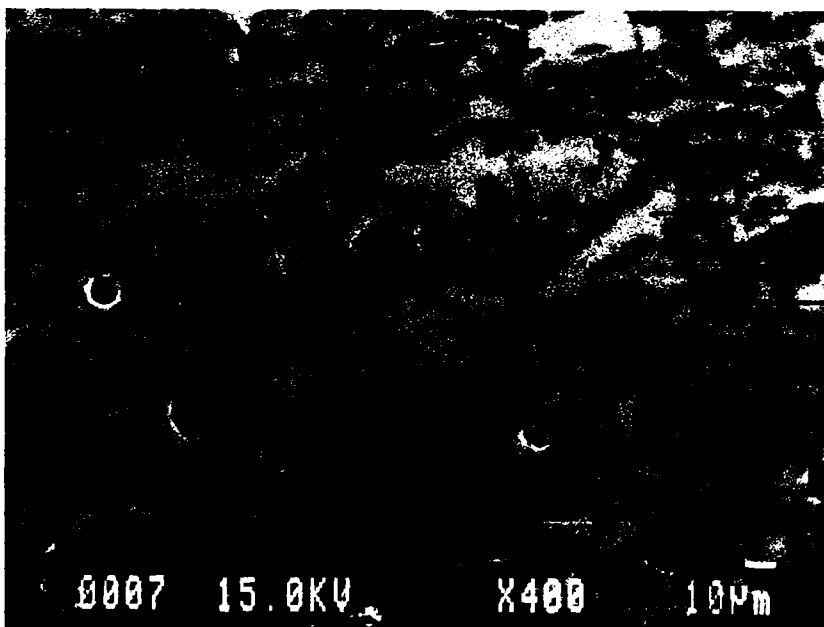
După cum se observă din figura 5.2, curba care exprimă variația reflectanței cu temperatura prezintă două maxime, unul situat în domeniul de temperaturi mai joase, celălalt, la temperaturi mai ridicate. Creșterea reflectanței, în prima etapă, se datorează unui proces de difuzie a ionilor  $\text{Co}^{2+}$  de la suprafață spre interiorul ciobului. Maximul este atins în momentul în care ionii  $\text{Co}^{2+}$  sunt asimilați de ciob în formă tetracoordinată, ceea ce se manifestă prin apariția unei colorații albastru deschis, omogene. Scăderea ulterioară a reflectanței se datorează unui proces de înmuiere-topire cu formarea unei pelicule vitroase. Cel de-al doilea maxim corespunde întinderii acestei pelicule, adică formării unei glazuri prin *autoglăzurare*. Scăderea ulterioară este determinată de concentrarea ionilor  $\text{Co}^{2+}$ , prin difuzie, în pelicula vitroasă, deci creșterii coeficientului de absorbție a acesteia [206].

În concluzie, utilizarea „metodei cu indicator” a permis identificarea principalelor *etape de formare a glazurii proprii*, evidențiind faptul că în cazul masei testate, formarea glazurii, în procesul de ardere, prin autoglăzurare începe după atingerea temperaturii de 1150 °C, dezvoltarea optimă a stratului de glazură sub forma unei pelicule continue, lucioase fiind semnalată în jurul temperaturii de 1300 °C.

Pentru a obține informații suplimentare asupra fenomenului de autoglăzurare, s-a apelat la un studiu electronomicroscopic al microstructurii unor probe realizate din masa experimentală cu numărul 1, arse la temperatura de 1300 °C, în condițiile de ardere ale unui cuptor tunel industrial cu gaz, cu un interval de ardere de aproximativ 17 ore (de la rece la rece), palierul la temperatura maximă fiind de aproximativ 20 de minute (capitolul 3.2.2). S-a aplicat metoda microscopiei electronice de emisie, utilizând un microscop electronic cu fascicul deplasabil (SEM). Secțiunile au fost realizate prin înglobarea materialului probei măcinate într-un polimer și șlefuirea ulterioară a suprafeței acestora. În figura 5.3 (a,b), sunt prezentate microfotografiile electronomicroscopice obținute.



**a**



**b**

**Fig. 5.3.** Microfotografii electronmicroscopice (de emisie) ale masei numărul 1 arse la temperatura de 1300 °C : **a** — mărire-50 x, **b**—mărire-400 x

Microfotografiile pun în evidență o microstructură neomogenă, ce conține mai multe faze solide și câțiva pori, în principal, închiși. Fazele solide apar cu diferite nuanțe (scala de culoare-gri), putând fi astfel identificate trei formațiuni, notate în figura 5.3, b astfel: (faza) gri deschis, (faza) gri și cristal gri închis. Fazele astfel identificate au fost analizate separat, determinându-se compoziția lor chimică, utilizând radiațiile X caracteristice emise de acestea (microsonda electronică). În tabelul 5.3. este prezentată compoziția chimică a fazelor identificate, precum și a probei considerate în ansamblul ei (compoziția medie).

**Tabelul 5.3.** Compoziția chimică a masei numărul 1 arse la temperatura de 1300 °C

Proba; fazele identificate electromicroscopice	Compoziția chimică [% masice]							
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Proba (compoziția medie)	<b>53,86</b>	0,19	0,35	<b>32,88</b>	0,29	<b>9,64</b>	1,75	<b>1,06</b>
Faza gri	<b>52,88</b>	-	-	<b>34,93</b>	-	<b>11,94</b>	-	<b>0,25</b>
Faza cristalină gri închis	-	-	-	<b>100,00</b>	-	-	-	-
Faza gri deschis	<b>69,72</b>	0,17	1,05	<b>17,67</b>	1,28	<b>3,09</b>	4,62	<b>2,41</b>

Corelând informațiile oferite de microfotografiile electromicroscopice cu rezultatele analizei cu rezultatele analizei chimice a fazelor identificate se pot evidenția următoarele aspecte:

- faza gri este constituită, în principal, din *cordierit* și, probabil, fază sticloasă, formată în cantitate mică în jurul granulelor de cordierit;
- cristalele gri închis sunt cristale bine dezvoltate de corindon;

- faza gri deschis, având o compoziție bogată în bioxid de siliciu și conținând oxizi cu caracter fondant (  $\text{Na}_2\text{O}$  ,  $\text{K}_2\text{O}$  ,  $\text{CaO}$  ,  $\text{MgO}$  ,  $\text{TiO}_2$  ,  $\text{FeO}$  ) este , desigur, fază sticloasă, ce reprezintă, în acest caz, liantul intergranular.

Utilizând aceeași masă experimentală (numărul 1) s-au confecționat probe (notate proba I și proba II) pentru o altă serie de investigații. Pentru proba II, o parte din masa preparată a fost colorată cu oxid de fier, astfel încât proba, fasonată prin turnare în două etape (utilizând mai întâi masa colorată pentru un strat subțire, exterior al probei, apoi, masa necolorată) a avut una din fețe colorată. Probele , după o uscare avansată, au fost arse la temperatura de  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , în condițiile de ardere ale unui cuptor tunel industrial cu gaz, cu un interval de ardere de aproximativ 17 ore (de la rece la rece), palierul la temperatura maximă fiind de aproximativ 20 de minute (capitolul 3.2.2). După ardere, probele au prezentat suprafețe lucioase datorită stratului de glazură formată prin *autoglazurare*, la proba II una din fețe având glazura colorată (maro).

Probele astfel obținute au fost analizate sub aspectul *compoziției chimice*, prin fluorescență de raze X, al *compoziției mineralogice*, prin difracție de raze X utilizând radiația  $\text{CuK}\alpha$ , precum și al *microstructurii* , prin microscopie electronică de emisie. Toate aceste investigații au fost efectuate, pentru fiecare din probele I și II, atât pe proba respectivă considerată în ansamblul ei (notată A-B), cât și pe secțiuni subțiri tăiate din acestea, zone ce conțin una din fețele lor exterioare (notate A, respectiv B), precum și o zonă aflată aproximativ la mijlocul grosimii peretelui probei (notată C). În cazul probei II, fața exterioară colorată este conținută în zona A.

Rezultatele acestor determinări sunt prezentate în tabelul 5.4 (proba I) și, respectiv tabelul 5.5 (proba II), precum și în figurile 5.4-5.9.

Valorificând datele cuprinse în tabelul 5.4, în figura 5.10 este prezentată variația conținutului de fază amorfă și criptocristalină, a conținutului unor oxizi cu caracter fondant (oxid de potasiu, oxid de calciu), precum și a conținutului de bioxid de siliciu, oxid formator de sticlă, de-a lungul unei secțiuni transversale prin proba I, respectiv de la fața exterioară A, prin zona de mijloc C, spre fața exterioară B.

**Tabelul 5.4.** Compoziția chimică și compoziția mineralogică a probei I

Proba și secțiunile analizate	Compoziția chimică [% masice]										Compoziția mineralogică [% masice]			
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cordierit	Corindon	Spinel	Fază amorfă și criptocrystalină
Proba I,A-B	50,60	0,07	0,44	34,60	0,15	10,59	0,01	0,53	2,58	0,12	64	4	8	24
Proba I,A	50,60	0,06	0,44	34,40	0,19	10,43	0,01	0,54	2,62	0,11	59	3	7	21
Proba I,C	50,40	0,07	0,44	34,70	0,14	10,54	0,01	0,53	2,56	0,11	66	4	8	22
Proba I,B	50,70	0,06	0,44	34,40	0,15	10,42	0,01	0,52	2,63	0,12	65	4	8	23

**Tabelul 5.5.** Compoziția chimică și compoziția mineralogică a probei II

Proba și secțiunile analizate	Compoziția chimică [% masice]										Compoziția mineralogică [% masice]			
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cordierit	Corindon	Spinel	Fază amorfă și criptocrystalină
Proba II,A-B	50,70	0,18	1,71	33,80	0,45	10,10	0,01	1,45	1,15	0,14	65	4	9	22
Proba II,A	50,50	0,18	2,19	33,70	0,37	10,12	0,01	1,33	1,14	0,09	65	4	10	21
Proba II,C	50,20	0,18	1,84	33,90	0,33	10,30	0,01	1,32	1,14	0,12	70	4	9	17
Proba II,B	50,90	0,18	0,82	34,10	0,34	10,42	0,01	1,37	1,16	0,16	63	5	9	23

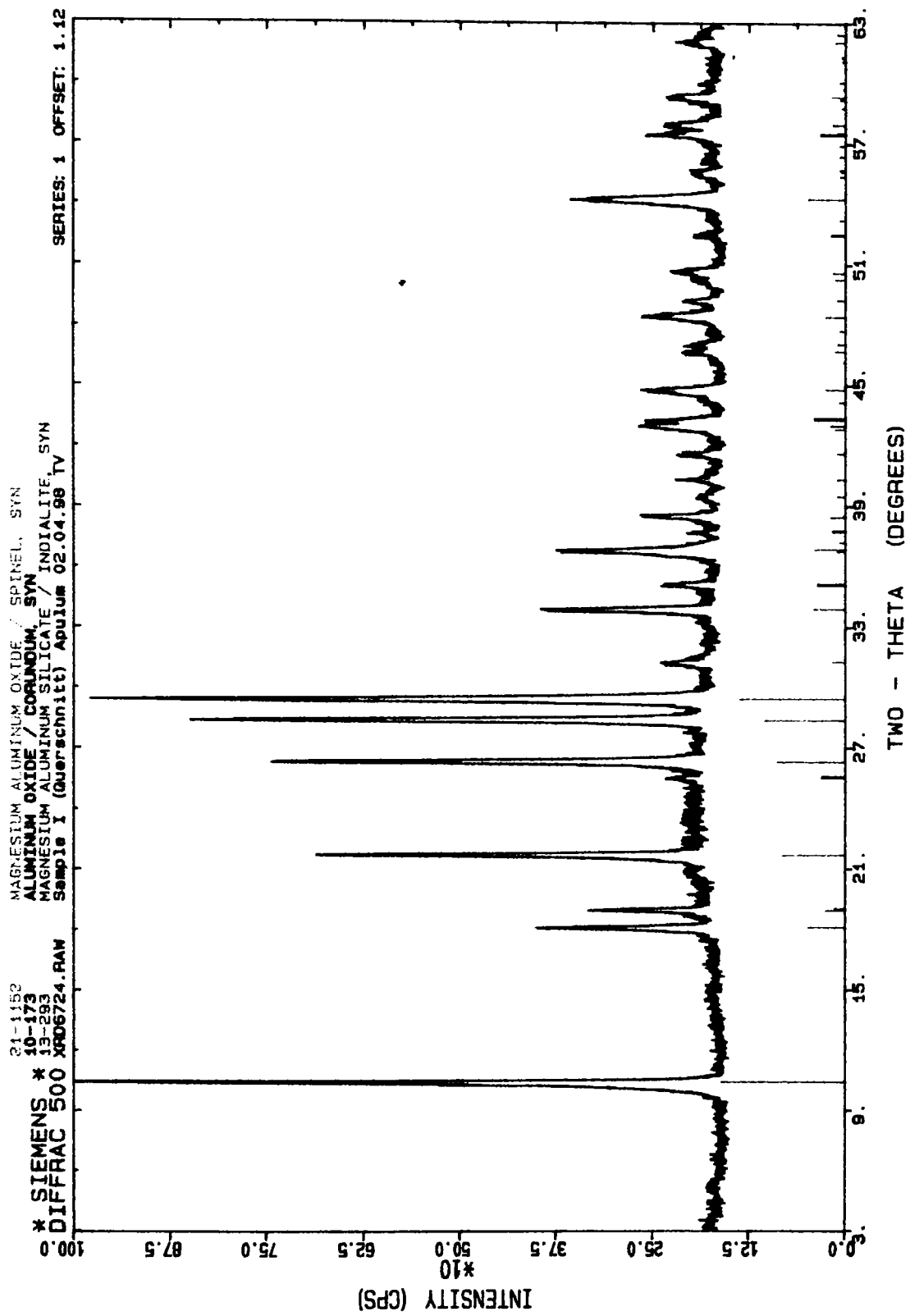


Fig. 5.4. Spectrul de difracție de raze X al probei I

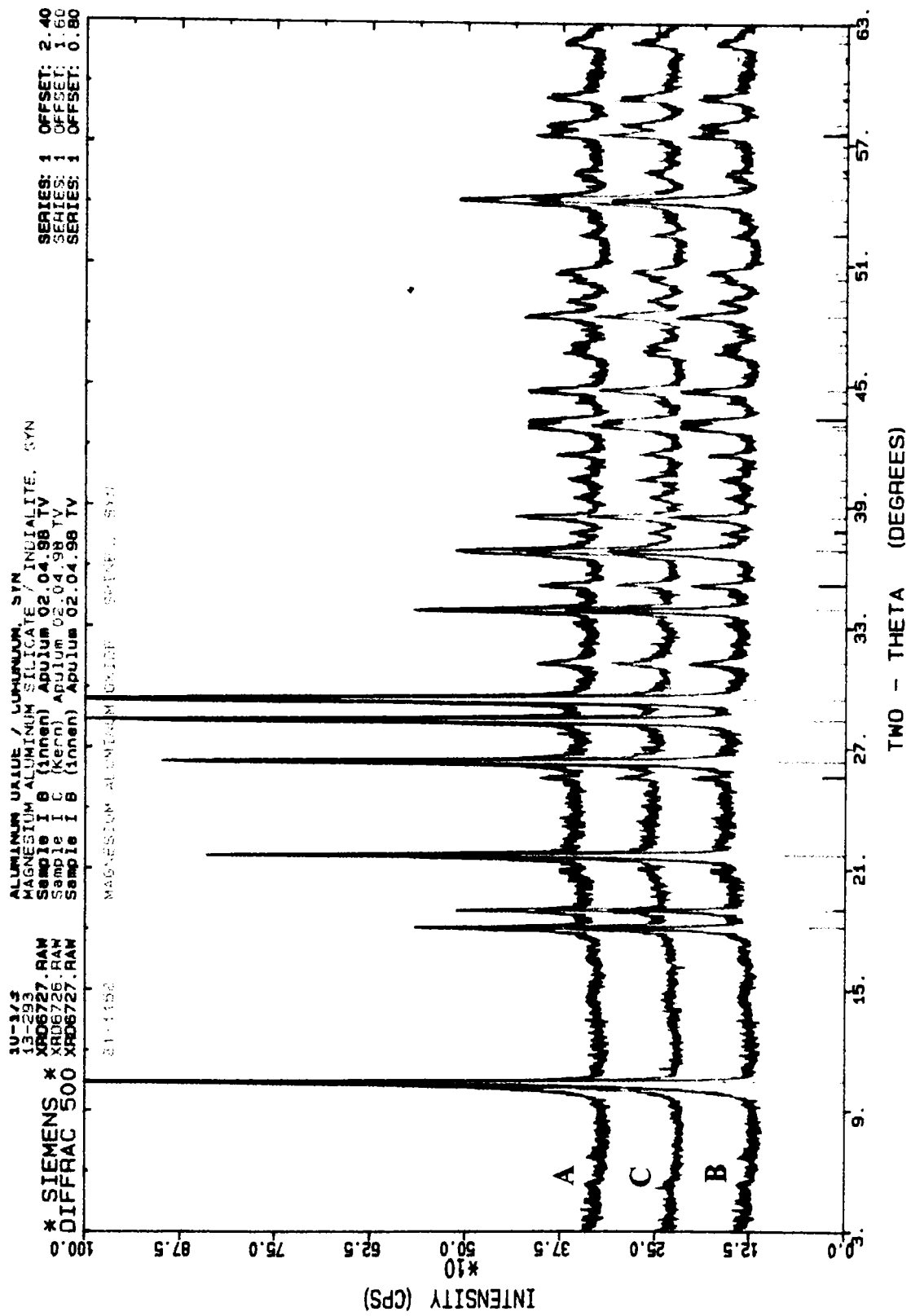


Fig. 5.5. Spectrele de difracție de raze X ale secțiunilor A, B și C ale probei I



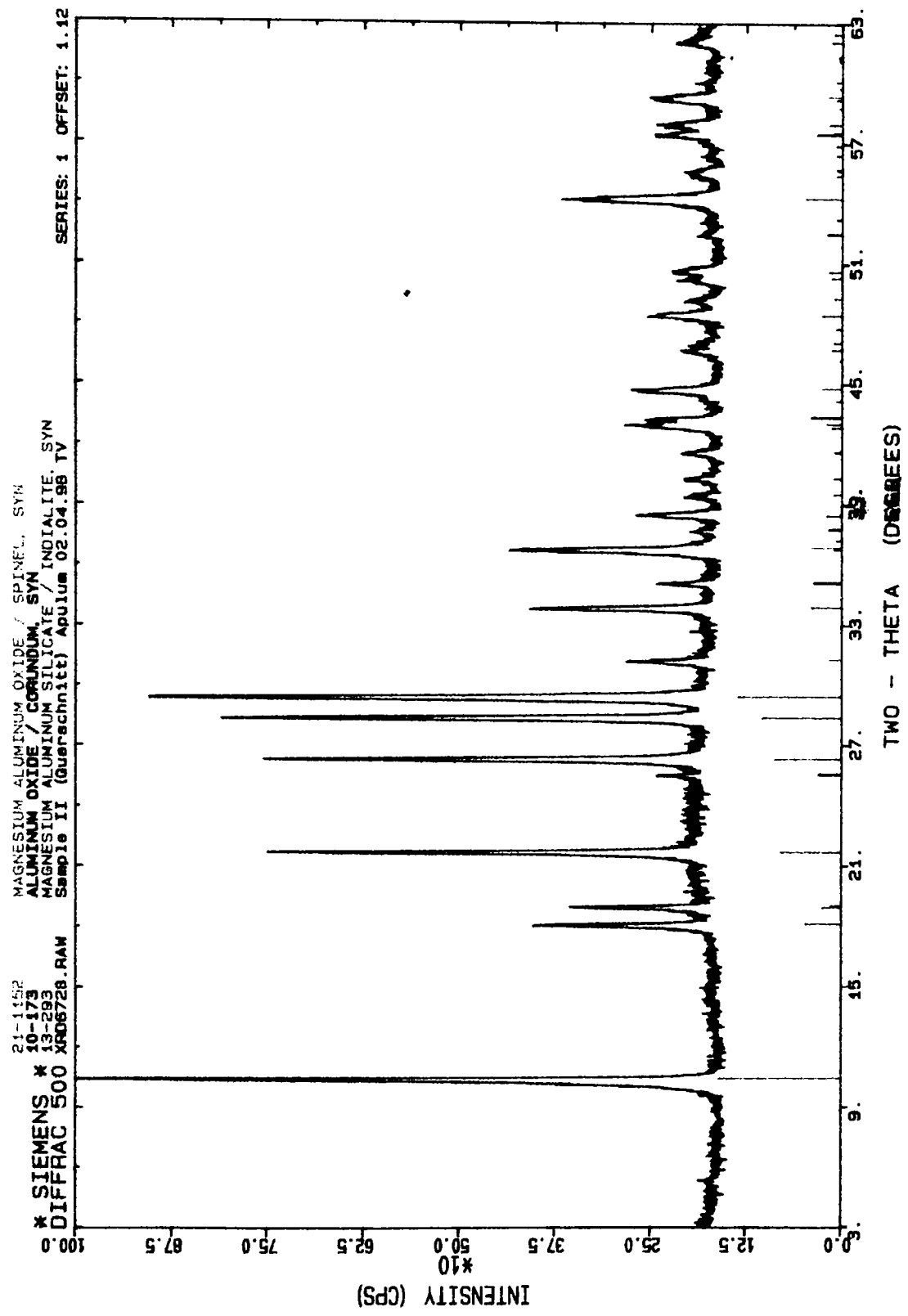


Fig. 5.6. Spectrul de difracție de raze X al probei II

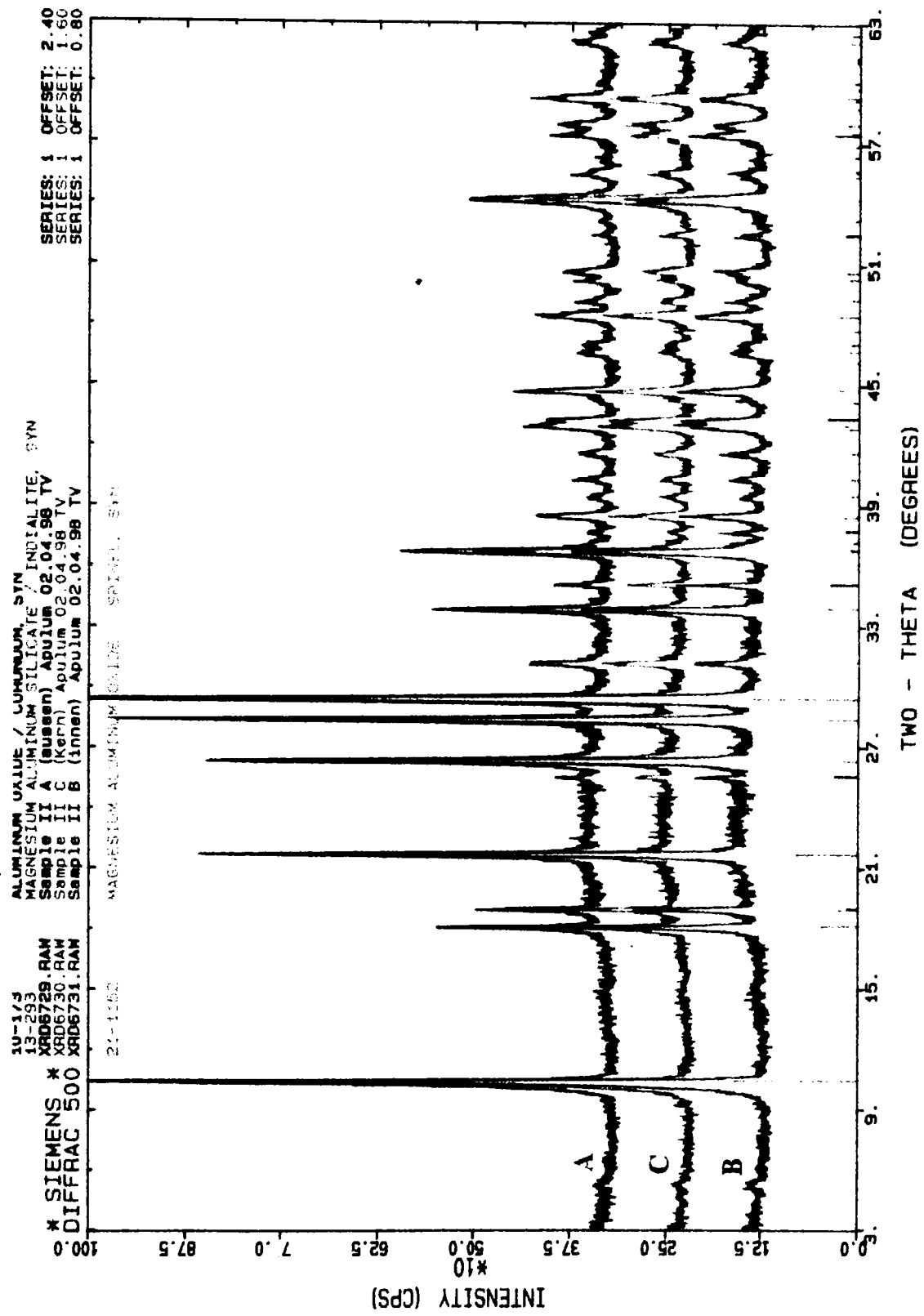


Fig. 5.7. Spectrele de difracție de raze X ale secțiunilor A, B și C ale probei II

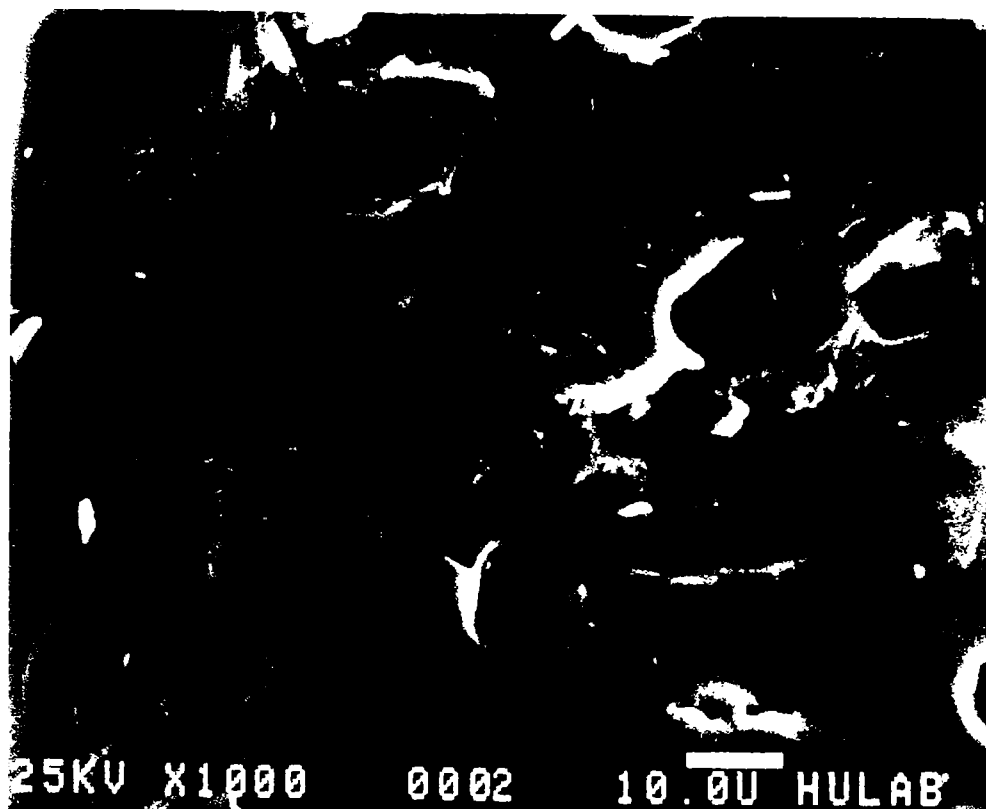


*Fața exterioară A*

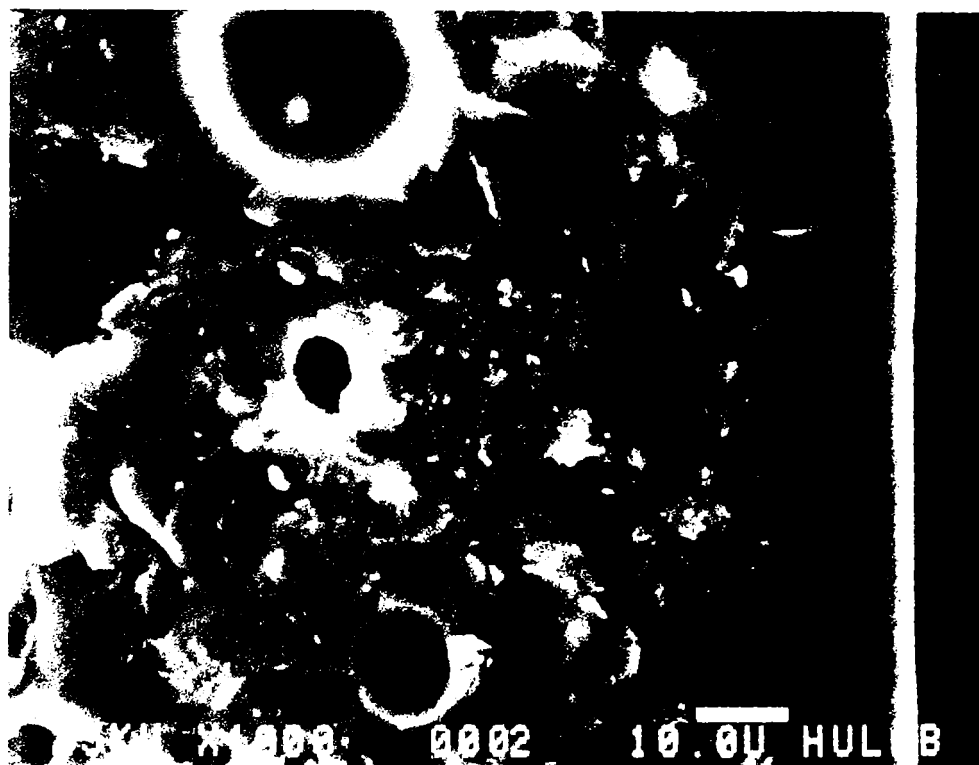


*Fața exterioară B*

**Fig.5.8.** *Microfotografii electronomicroscopice (de emisie) ale probei I*

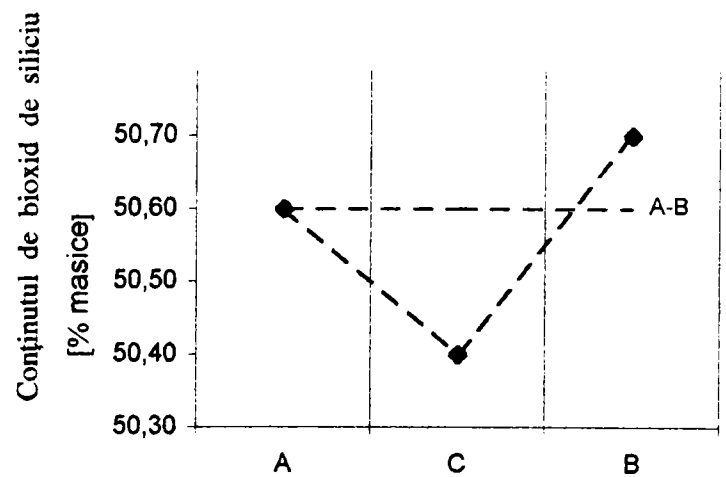
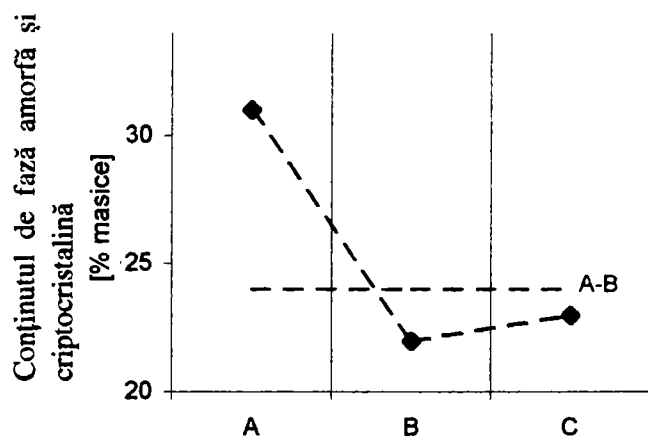
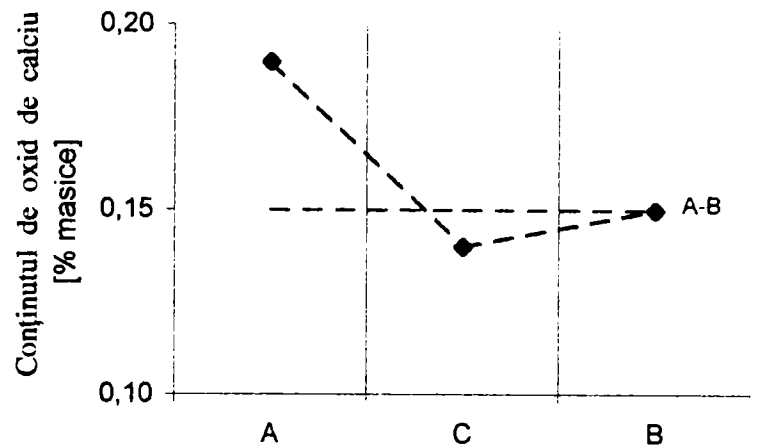
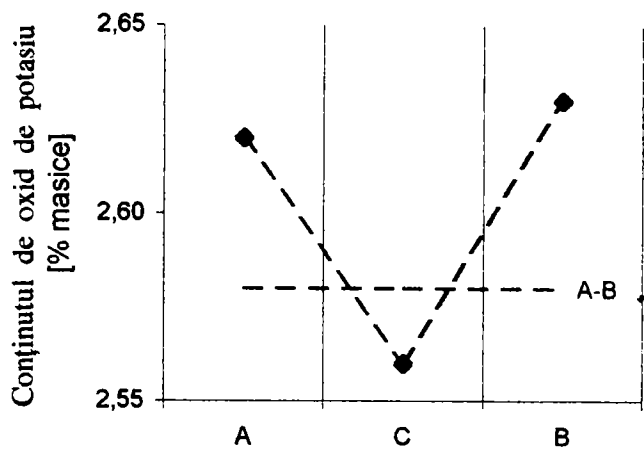


*Fața exterioară A*

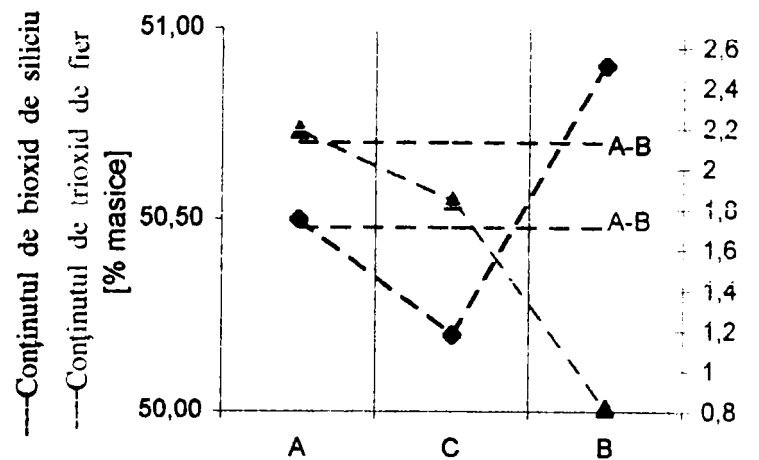
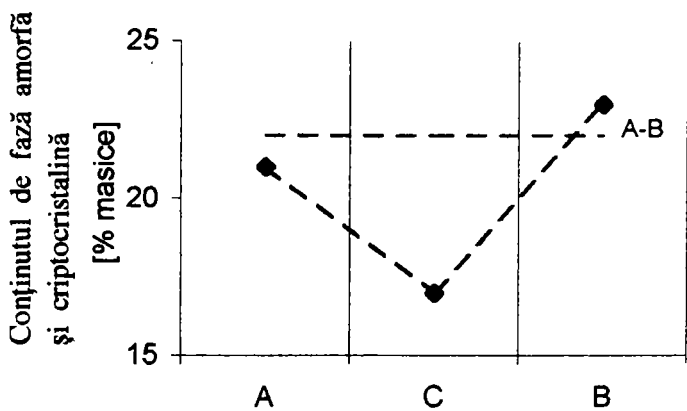
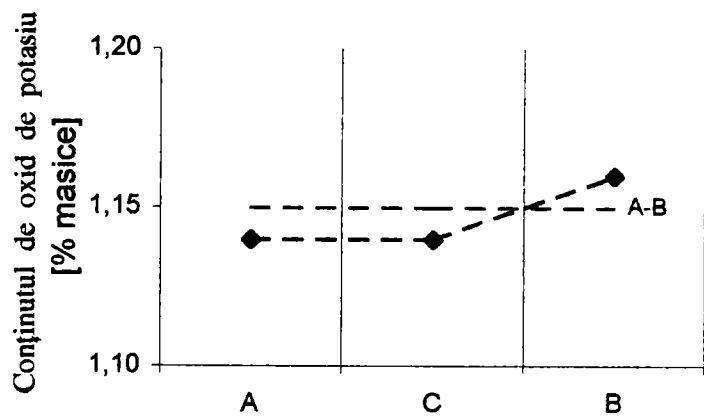
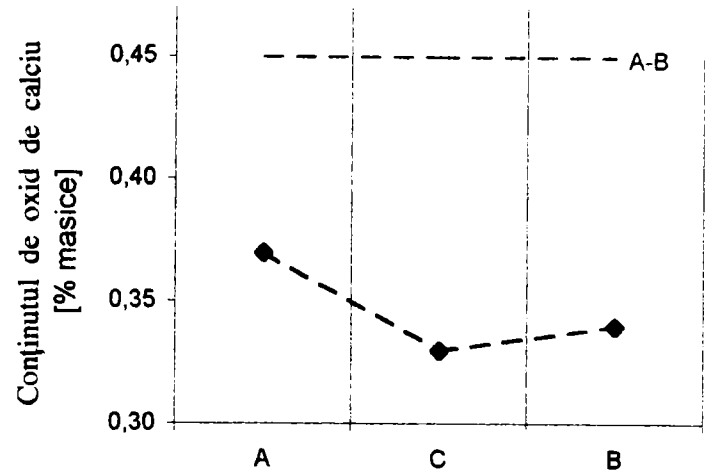
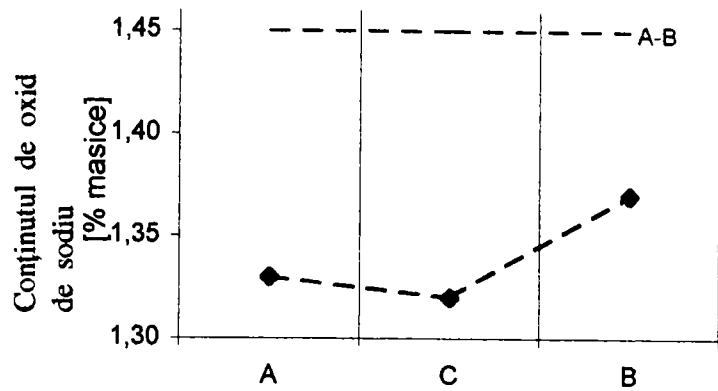


*Fața exterioară B*

**Fig.5.9.** *Microfotografiile electronomicroscopice (de emisie) ale probei II*



**Fig. 5.10** Variația conținutului de fază amorfă și criptocristalină, precum și a conținutului de: oxid de potasiu, oxid de calciu și bioxid de siliciu, pentru proba I



**Fig. 5.11.** Variația conținutului de fază amorfă și criptocristalină, precum și a conținutului de: oxid de potasiu, oxid de sodiu, oxid de calciu, trioxid de fier și bioxid de siliciu, pentru proba II

Valorificând datele cuprinse în tabelul 5.5, în figura 5.11 este prezentată variația conținutului de fază amorfă și criptocristalină, a conținutului unor oxizi cu caracter fondant (oxid de potasiu, oxid de sodiu, oxid de calciu), a conținutului de trioxid de fier, oxid cu rol colorant și fondant-mineralizator, precum și a conținutului de bioxid de siliciu, oxid formator de sticlă, de-a lungul unei secțiuni transversale prin proba II, respectiv de la fața exterioară A, prin zona de mijloc C, spre fața exterioară B.

Analizând rezultatele analizei chimice și ale analizei mineralogice prezentate anterior în tabelul 5.4 și în figura 5.10, pentru proba I, se constată o creștere a conținutului de oxid de potasiu, precum și a conținutului de oxid de calciu spre fețele autoglazurate A și B, în corespondență cu conținutul mai ridicat de fază amorfă și criptocristalină din aceste zone comparativ cu valorile caracteristicilor respective determinate pentru zona de mijloc C. Desigur, faza amorfă și criptocristalină este constituită, în principal, din fază sticloasă, provenită din faza lichidă formată în cantitate mai mare în aceste zone, acest fapt fiind sugerat și de conținutul mai ridicat de bioxid de siliciu determinat pentru acestea .

În cazul probei II, datele cuprinse în tabelul 5.5 și în figura 5.11 evidențiază, pe lângă aspecte similare celor prezentate anterior pentru proba I, o creștere a conținutului de oxid de sodiu spre fețele autoglazurate A și B, precum și o descreștere a conținutului de trioxid de fier în direcția A-C-B, ceea ce reflectă colorarea probei în zona ce conține fața A și descreșterea accentuată a intensității culorii acesteia spre fața exterioară opusă, B.

Îmbogățirea în fondanți în zonele fețelor exterioare autoglazurate este în realitate, cu siguranță, mai evidentă; analizele efectuate pot să indice doar tendințele de variație a conținutului acestora pentru că (datorită metodei de obținere a secțiunilor A, B și C) zonele analizate reprezintă plăcuțe având grosimea de cel puțin 0,2 mm, mult mai mare comparativ cu cea a stratului de glazură format la suprafața probelor, care este de ordinul a 0,02-0,04 mm, așa cum se poate observa din microfotografiile electronomicroscopice efectuate pentru zonele conținând fața exterioară B a probelor I și, respectiv II .

Microfotografiile electronomicroscopice ale probelor I și II, prezentate în figurile 5.8 și, respectiv 5.9, prin aspectele micrografice diferite evidențiate, arată o microstructură neomogenă a materialului acestora, faze cristaline diferite fiind înglobate într-o matrice vitroasă, în care sunt prezenți și pori închiși, în număr redus.

Corelând rezultatele acestor investigații efectuate asupra probelor autoglazurate obținute din masa experimentală cu numărul 1 se poate concluziona faptul că materialul ceramic al probelor, constituit, în principal, din *cordierit* este un *material ceramic cordieritic*, care conține, de asemenea, spinel și corindon ca faze cristaline, precum și fază sticloasă (amorfă și criptocristalină), iar *autoglazurarea* se datorează concentrării la suprafața probelor, în timpul arderii acestora, a ionilor (oxidului) de potasiu (precum și a celor de calciu și sodiu, prezenți în cantități reduse în materiile prime utilizate), care formează cu silicea fază lichidă care, la răcire, se solidifică sub forma unei *pelicule proprii de glazură*.

Investigațiile întreprinse asupra probelor confecționate din mase de porțelan autoglazurat experimentate, prin rezultatele determinărilor cantitative efectuate, vin să confirme ipoteza expusă anterior (capitolul 5.1) privind *fenomenul de autoglazurare*.



## 6. CONCLUZII

Prezenta lucrare cuprinde contribuții originale rezultate în urma cercetărilor și experimentărilor proprii, structurate pe două direcții principale :

- fundamentarea unor aspecte teoretice privind interacțiunile dintre componentii sistemul  $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  , respectiv aprofundarea studiului subsistemelor componente, pentru formarea unei baze de date moderne, importante pentru explicarea și înțelegerea fenomenelor fizico-chimice ale proceselor tehnologice ce se desfășoară în condiții termodinamice favorabile;

- cercetări experimentale ample și sistematice, ale căror rezultate au evidențiat unele aspecte esențiale privind *formarea cordieritului* în mase ceramice din *sistemul ternar  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$*  , *corelațiile* care se pot stabili între *compoziția* unor mase ceramice din acest sistem, *structura* ciobului respectiv format în urma procesului de ardere și unele *proprietăți* manifestate de acesta, precum și unele aspecte particulare ale *interacțiunilor* mai complexe, dintre componentii *sistemul cuaternar  $K_2O-MgO-Al_2O_3 - SiO_2$*  ; o selecție a concluziilor, considerate mai importante, deduse din rezultatele acestor experimentări va fi prezentată în continuare.

- ◆ În scopul studierii interacțiunilor care conduc la formarea cordieritului în mase ceramice din sistemul  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ , s-au elaborat mase ceramice având compoziția chimică a acestuia (sau foarte apropiată de aceasta), urmărindu-se, în principal, influența naturii reactanților, precum și a condițiilor de tratament termic aplicat, asupra formării cordieritului; s-au utilizat diferite materii prime furnizoare a celor trei componente oxidice, de la compuși elementari simpli (oxizi) la compuși binari (silicați), iar masele respective au fost supuse unor tratamente termice la temperaturile de 1300 și 1350°C, cu un palier de o oră, într-un cuptor electric de laborator, precum și la temperatura de 1300°C, cu un palier de aproximativ 20 de minute, într-un cuptor tunel cu gaz, având un ciclu de ardere de aproximativ 17 ore. Masele experimentale au fost

caracterizate sub aspectul comportării lor la aplicarea unui tratament termic, prin analiză termică, iar probele confecționate din aceste mase, arse în condițiile precizate anterior, au fost analizate sub aspectul compoziției mineralogice prin difracție de raze X. Rezultatele acestor investigații au evidențiat următoarele aspecte :

— formarea cordieritului în toate masele experimentate, în probele respective arse acesta fiind componentul fazal preponderent;

— reactivitatea mult mai mare a maselor conținând compuși dubli hidratați (silicați hidratați)-caolin, steatit, față de a celor ce conțin compuși elementari: în special, oxizi - oxizi de aluminiu (  $\alpha$  - alumină,  $\gamma$  - alumină ) , bioxid de siliciu (  $\beta$  - cuarț, silice amorfă) și, respectiv oxid de magneziu, hidroxizi - hidroxid de aluminiu și carbonați - carbonat bazic de magneziu, dedusă atât din intervalul de temperaturi mai scăzute de formare a cordieritului, precum și a fazelor lichide în masele respective la aplicarea unui tratament termic, cât și din conținutul mult mai ridicat de cordierit (compus ternar de neoformație), precum și din proporția (estimată semicantitativ) mai redusă (sau chiar absența) a spinelului (compus binar de neoformație) în masele arse respective; acest fapt vine să confirme, prin date experimentale, ipoteza teoretică privind influența naturii și stării structurale inițiale a reactanților asupra reactivității sistemelor reactante respective;

— reactivitatea mai mare a maselor ce conțin  $\gamma$  - alumină (*gamma - alumină*) și, respectiv hidroxid de aluminiu față de a celor conținând  $\alpha$  - alumină (*alumină 1500*), dedusă din intervalul de temperaturi mai scăzute de formare a cordieritului în masele respective la aplicarea unui tratament termic;

— reactivitatea mai mare a maselor ce conțin hidroxid de aluminiu față de a celor conținând  $\gamma$  - alumină (*gamma - alumină*), dedusă atât din intervalul de temperaturi puțin mai scăzute de formare a cordieritului în masele respective la aplicarea unui tratament termic, cât și din conținutul mai ridicat de cordierit în masele arse respective;

— reactivitatea mai mare a maselor ce conțin silice amorfă (*Romsil ultrafin*) față de a celor conținând  $\beta$  - cuarț (*cuarț SIKRON SH500*), dedusă atât din intervalul de

temperaturi mai scăzute de formare a cordieritului în masele respective la aplicarea unui tratament termic, cât și din conținutul mai ridicat de cordierit în masele arse respective;

— reactivitatea mai mare a maselor ce conțin carbonat bazic de magneziu față de a celor conținând oxid de magneziu, dedusă atât din intervalul de temperaturi mai scăzute de formare a cordieritului în masele respective la aplicarea unui tratament termic, cât și din conținutul mai ridicat de cordierit semnalat în cazul uneia dintre masele arse respective;

— în cazul maselor arse provenite din amestecurile ce conțin  $\gamma$  - alumină (*gamma-alumină*), respectiv hidroxid de aluminiu, precum și din majoritatea amestecurilor conținând carbonat bazic de magneziu, reactivitatea reactanților respectivi considerați separat nu se manifestă ca atare asupra reactivității maselor care îi conțin datorită influenței negative a unei compactizări necorespunzătoare a epruvetelor confecționate din aceste mase, materiile prime respective fiind mult mai dificil de compactizat; aceasta explică prezența cordieritului în masele arse respective în cantitate mai mică comparativ cu conținutul acestuia în masele arse provenite din amestecuri similare (similitudinea referindu-se la celelalte materii prime aflate în amestec) conținând, respectiv,  $\alpha$  - alumină (*alumină 1500*) și oxid de aluminiu;

— influența pozitivă a creșterii temperaturii de tratament termic asupra interacțiunilor fizice și chimice în sistemele reactante reprezentate de masele experimentate, dedusă atât din conținutul mai ridicat de cordierit, precum și din scăderea (uneori până la dispariție sau sub limita de detecție a aparatului) conținutului de mullit, ca și din scăderea conținutului de corindon,  $\beta$  - cuarț și de protoenstatit și  $\alpha$ -cristobalit (compuși prezenți în materiile prime rămași nereacționați, respectiv compuși proveniți din materiile prime în urma transformării acestora în procesul de ardere) constatate în cazul maselor arse la temperatura de 1350°C comparativ cu masele arse la temperatura de 1300°C ;

— influența pozitivă a creșterii duratei de tratament termic asupra interacțiunilor care conduc la formarea cordieritului, dedusă din conținutul mai ridicat de

cordierit în masele arse la temperatura de 1300°C cu un palier de o oră comparativ cu masele arse la aceeași temperatură cu un palier de aproximativ 20 de minute.

— datele furnizate de analiza termică diferențială a maselor experimentate investigate, prin evidențierea domeniilor de temperaturi de formare a compușilor de neoformație, precum și a fazelor lichide în sistemele reactante respective la aplicarea unui tratament termic, argumentează alegerea regimului termic, precizat anterior, aplicat acestora.

Masele experimentate arse au fost analizate și sub aspectul gradului de vitrifiere, prin măsurători de capacitate a absorbției apei, porozitate aparentă și densitate aparentă, precum și (unele dintre acestea) al dilatării termice, prin determinarea coeficienților de dilatare termică liniară. Rezultatele acestor investigații au evidențiat următoarele aspecte:

— variația reactivității maselor experimentate, sub aspectul interacțiunilor cu formare de faze lichide, ilustrată de valorile determinate ale caracteristicilor de compactitate a maselor arse respective, este similară celei evidențiate de rezultatele analizei termice și ale analizei roentgenografice, gradul de vitrifiere a maselor arse respective putând fi considerat un indiciu suplimentar al reactivității acestora; aceste determinări au confirmat, în special, reactivitatea mai mare a maselor ce conțin compuși dubli hidratați (caolin, steatit) față de a celor formate, mai ales, din compuși elementari (oxizi, hidroxid, carbonat), precum și influența pozitivă a creșterii temperaturii de tratament termic asupra interacțiunilor din sistemele reactante respective;

— influența favorabilă a condițiilor de ardere din cuptorul tunel cu gaz (circulația gazelor de ardere, compoziția atmosferei din cuptor) asupra desfășurării proceselor (deshidratarea caolinitului și a celorlalte minerale argiloase prezente în caolin, descompunerea carbonatului bazic de magneziu, interacțiuni cu formarea de faze lichide) în sistemele reactante reprezentate de masele experimentale arse în acest cuptor, dedusă din compactitatea mult mai avansată a acestora comparativ cu compactitatea maselor respective arse la aceeași temperatură în cuptorul electric de laborator;

— dilatarea termică redusă a maselor experimentate arse, investigate sub acest aspect, se datorează prezenței în compoziția acestora, ca fază cristalină dominantă (90, respectiv 92% masice) a cordieritului, compus având coeficientul de dilatare termică liniară foarte scăzut ( $\alpha_{20-1000\text{ }^{\circ}\text{C}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) și, în mai mică măsură, porozității materialelor respective.

◆ Studiind corelația ce se poate stabili între compoziția unor mase ceramice, structura ciobului respectiv format în urma procesului de ardere și unele proprietăți ale acestuia, s-au elaborat mase ceramice ce pot fi încadrate în sistemul ternar  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , utilizând materii prime uzuale, în următoarele proporții (% masice): caolin - 30÷35, steatit - 2÷32, alumina calcinată - 5÷25, deșeurii mullit-cordieritice - 0÷35; în unele dintre aceste mase, la compozițiile de bază, s-au introdus feldspat potasic, respectiv silicat de zirconiu, ca adaosuri pentru mineralizarea proceselor de interacțiune și pentru îmbunătățirea comportării la ardere a maselor respective. Aceste mase experimentale au fost tratate termic la temperaturile de 1250, 1300 și 1350° C, cu o durată de menținere la temperatura maximă de o oră, într-un cuptor electric de laborator. Materialele ceramice obținute au fost analizate sub aspectul compoziției mineralogice, prin difracție de raze X, al gradului de vitrifiere, prin măsurători de capacitate de absorbție a apei și al dilatării termice, prin determinarea coeficienților de dilatare termică liniară. Rezultatele acestor investigații au condus la următoarele concluzii:

— materialele ceramice astfel obținute (prin ardere la temperatura de 1300 °C) sunt materiale ceramice cordieritice, prezența cordieritului fiind semnalată în compoziția acestor materiale, pentru unele dintre acestea, cordieritul fiind componentul fazal preponderent; prezența mullitului în compoziția majorității acestor materiale, în unele dintre acestea, în proporții ridicate, sugerează încadrarea acestora în categoria materialelor ceramice cordierit-mullitice (mullit-cordieritice);

— s-au obținut materiale ceramice cordieritice atât cu structură densă, cât și cu structură poroasă, fapt evidențiat de compactitatea acestora, care este condiționată esențial de gradul de vitrifiere a lor;

— prezența feldspatului potasic în amestecul de materii prime, prin rolul său fondant-mineralizator, influențează pozitiv vitrifierea avansată la o temperatură mai scăzută de tratament termic a maselor experimentate respective;

— prezența bioxidului de zirconiu, introdus sub formă de silicat de zirconiu în amestecul de materii prime, are o influență pozitivă asupra lărgirii intervalului de ardere a maselor experimentate respective;

— materialele ceramice obținute (prin arderea la temperatura de 1300 °C) din masele experimentate prezintă o dilatare termică redusă (valorile coeficienților de dilatare termică liniară în intervalul de temperatură 20-1000 °C, determinați pentru acestea, fiind cuprinse între  $2,80 \cdot 10^{-6}$  și  $3,75 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), acest fapt putând fi pus în corelație atât cu prezența cordieritului în structura acestor materiale, cât și (în cazul materialelor parțial vitrificate) cu porozitatea acestora;

— prin structura materialelor ceramice obținute din masele experimentate în urma arderii acestora (la temperatura de 1300 °C) și, derivând din aceasta, prin proprietățile care definesc funcția de utilizare, în acest caz, mai ales, prin dilatarea termică redusă-premiză esențială pentru o bună stabilitate termică, aceste mase ceramice pot fi recomandate a fi utilizate la diferite aplicații tehnice (suporturi pentru arderea altor produse ceramice, obiecte pentru gătit, obiecte de laborator, etc).

◆ Plecând de la observația privind formarea, în urma procesului de ardere, a unui strat propriu de glazură în cazul unora dintre masele cordieritice experimentate și valorificând rezultatele investigațiilor efectuate asupra acestora, s-a întreprins un studiu experimental privind fenomenul de autoglazurare, fenomen ce ilustrează complexitatea interacțiunilor în sistemul cuaternar  $\text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , în care pot fi încadrate aceste mase. În acest sens, s-au elaborat mase ceramice utilizând materii prime uzuale, în următoarele proporții (% masice) : caolin - 35÷38, steatit - 30÷34, alumină calcinată - 10÷18, ciob de porțelan termorezistent autoglazurat - 0÷10, prin compoziția lor chimică, aceste mase putând fi încadrate în sistemul cuaternar anterior menționat. Masele experimentale au fost arse într-un cuptor tunel cu gaz, la temperatura de 1300°C, cu un

interval de ardere de aproximativ 17 ore (de la rece la rece), palierul la temperatura maximă fiind de aproximativ 20 de minute, iar atmosfera din incinta cuptorului, oxidantă. În urma procesului de ardere s-au obținut materiale ceramice cu ciob vitrifiat, de culoare alb-gri, cu suprafața lucioasă. Probe arse în condițiile precizate anterior, obținute din una dintre masele experimentate, considerată reprezentativă, au fost analizate sub aspectul gradului de vitrifiere, prin determinarea capacității de absorbție a apei, al gradului de alb, prin măsurători de reflexie totală, al compoziției mineralogice, prin difracție de raze X, al translucidității, apreciată calitativ și respectiv cantitativ, printr-un studiu spectrometric de transmisie difuză, precum și al dilatării termice, prin determinarea coeficienților de dilatare termică liniară. Rezultatele acestor investigații evidențiază următoarele aspecte :

— masele ceramice experimentate, prezentând după ardere un ciob complet vitrifiat, cu o bună transluciditate și un grad de alb suficient, sunt mase de porțelan;

— materialele ceramice obținute sunt sisteme multifazice, în care cordieritul și faza sticloasă (faza amorfă și criptocristalină) sunt fazele dominante, așadar aceste materiale ceramice sunt porțelanuri cordieritice;

— componenții fazali anterior menționați au o influență decisivă asupra proprietăților materialului ceramic respectiv; astfel, faza sticloasă conferă materialului compactitate și transluciditate, iar cordieritul, prin dilatarea termică proprie foarte scăzută, este faza care imprimă materialului o dilatare termică redusă și, prin aceasta, o foarte bună rezistență la șoc termic, realizată, în acest caz, fără contribuția pozitivă a porozității acestuia.

Se poate presupune că, în procesul de ardere, componenții masei care au o tensiune superficială redusă ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ) se concentrează la suprafața probelor unde formează cu silicea topituri; impuritățile prezente în masă în cantități mici ( $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ), prin acțiunea lor fondant-mineralizatoare, contribuie la intensificarea proceselor de interacțiune cu formare de faze lichide în sistemul reactant reprezentat de masa respectivă. În acest mod, în timpul arderii, la suprafața probelor se formează o topitură silico-alkalină ce se rigidizează la răcire ca un strat propriu de glazură.

*Concluzionând*, se poate afirma faptul că masele experimentate sunt mase de porțelan termorezistent autoglazurat.

Pentru sesizarea etapelor de dezvoltare a glazurii proprii, pe o serie de probe confecționate din masa selectată (considerată reprezentativă), arse la diferite temperaturi între 650 și 1350°C, în cuptor electric de laborator, s-a observat aspectul lor, în special, al suprafeței acestora. Pe o altă serie de probe confecționate din aceeași masă experimentală, aplicând-se o variantă de lucru numită „metodă cu indicator” , după arderea acestora în condițiile menționate anterior, s-au efectuat măsurători de reflectanță, utilizând un spectrocolorimetru cu anexă pentru determinări de reflexie difuză. Rezultatele acestor experimentări au evidențiat următoarele aspecte :

- apariția și dezvoltarea progresivă a glazurii pe suprafața probelor odată cu creșterea temperaturii de tratament termic;
- formarea glazurii, în procesul de ardere, prin autoglazurare începe (în cazul masei experimentate) după atingerea temperaturii de 1150°C, dezvoltarea optimă a stratului de glazură sub forma unei pelicule continue, lucioase fiind semnalată în jurul temperaturii de 1300°C.

Pentru a obține informații suplimentare asupra fenomenului de autoglazurare, în căutarea de a evidenția unele posibile cauze ale acestui fenomen, probe obținute din masa experimentală selectată, arse la temperatura de 1300°C, într-un cuptor tunel cu gaz, cu un interval de ardere de aproximativ 17 ore (de la rece la rece), palierul la temperatura maximă fiind de aproximativ 20 de minute, precum și unele secțiuni subțiri tăiate din acestea au fost analizate sub aspectul compoziției chimice, prin fluorescență de raze X, al compoziției mineralogice, prin difracție de raze X, precum și al microstructurii, prin microscopie electronică de emisie. În cazul unora dintre probele testate, fazele identificate electronomicroscopic au fost analizate separat, determinându-se compoziția lor chimică utilizând radiațiile X caracteristice emise de acestea. Rezultatele acestor investigații evidențiază următoarele aspecte :



— creșterea conținutului de oxid de potasiu, ca și a celui de oxid de calciu și oxid de sodiu, precum și a conținutului de fază amorfă și criptocristalină spre fețele autoglazurate ale probelor comparativ cu valorile caracteristicilor respective determinate pentru zona de mijloc a acestora;

— conținutul mai ridicat de bioxid de siliciu în zonele fețelor autoglazurate, ce poate fi pus în corespondență cu conținutul mai ridicat de fază amorfă și criptocristalină din aceste zone, ceea ce poate sugera prezența în cantitate mai mare a unei faze sticloase;

— materialul probelor prezintă o microstructură neomogenă, faze cristaline diferite fiind înglobate într-o matrice vitroasă, în care sunt incluși și pori, în număr redus;

— componentul fazal preponderent al acestor materiale este cordieritul, în compoziția acestora fiind prezente și alte faze cristaline și anume, spinel și corindon, în proporții relativ reduse;

— faza amorfă și criptocristalină, având o compoziție bogată în bioxid de siliciu și conținând oxizi cu caracter fondant ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ) este, desigur, fază sticloasă, ea constituind liantul intergranular;

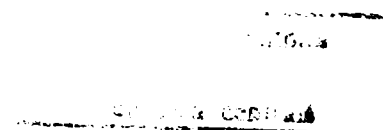
— grosimea stratului de glazură formată la suprafața probelor este de ordinul a 0.02-0.04 mm..

*Concluzionând*, se poate afirma faptul că materialul ceramic obținut din masele experimentate este un material ceramic cordieritic, iar autoglazurarea se datorează concentrării la suprafața probelor, în timpul arderii acestora, a oxidului de potasiu, precum și a oxizilor de calciu și, respectiv sodiu, prezenți în cantități reduse în materiile prime utilizate, care formează cu silicea fază lichidă care, la răcire, se solidifică sub forma unei pelicule de glazura.

Investigațiile întreprinse asupra probelor confecționate din mase de porțelan autoglazurat experimentate, prin rezultatele determinărilor cantitative efectuate, vin să confirme ipoteza expusă anterior privind fenomenul de autoglazurare.

## BIBLIOGRAFIE

1. D.Becherescu, V.Cristea,  
F.Marx, I.Menessy, F.Winter - *Chimia stării solide*, Vol.I, Ed.Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
2. D.Becherescu, V.Cristea  
I.Menessy, F.Winter - *Chimia stării solide*, Vol.II, Ed.Științifică și Enciclopedică, București, 1987.
3. M.Șeclăman - *Introducere în termodinamica sistemelor și proceselor minerale*, Ed.Academiei Republicii Socialiste România, București, 1981.
4. P.Tribunescu - *Chimie fizică*, Vol.II, Ed.Institutului Politehnic „Traian Vuia”, Timișoara, 1979.
5. C.D.Nenițescu - *Chimie generală*, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1985.
6. S.Solacolu - *Chimia fizică a silicaților tehnici*, Ed. Tehnică, București, 1968.
7. F.Winter - *Chimia fizică a silicaților tehnici*, Ed. Institutului Politehnic „Traian Vuia”, Timișoara, 1972.
8. C.R.Doman, B.J.Barr - *J.Am.Ceram.Soc.*, **46**, 1963, 313.



9. I.Teoreanu, N.Ciocea,  
A.Bărbulescu, N.Ciontea - *Tehnologia produselor ceramice și refractare*,  
Vol.1, Ed.Tehnică, București, 1985.
10. R.Abramovici - *Materii prime ceramice*, Ed.Institutului Politehnic  
„Traian Vuia”, Timișoara, 1974.
11. R.Dinescu - *Bazele tehnologiei ceramicii și refractarelor*,  
Ed.Tehnică, București, 1966.
12. A.M. Cerepanov,  
S.G. Tresviatskîi - *Vysokotemperaturnye materialy i izdelia iz  
okislov*, Izd.Metallurgia, Moscova, 1964, citat  
după [10].
13. W.Hinz - *Silikate. Grundlagen der Silikatwissenschaft und  
Silikatechnik*, Band 2, VEB Verlag für Bauwesen,  
Berlin, 1971.
14. W.Hinz - *Silikate. Einführung in Theorie und Praxis*, VEB  
Verlag für Bauwesen, Berlin, 1963.
15. F.Singer, S.S.Singer - *Industrielle Keramik*, Springer-Verlag, Berlin,  
Göttingen, Heidelberg, New York, 1964.
16. H.Saalfeld, B. Mehrotra - *Ber.Dtsch.Keram.Ges.*, **5**, 1965, 161, citat după  
[10].

17. C.A.Jouenne - *Céramique Générale, Notions de Physico-Chimie*, t.I, Gauthier-Villars, Paris, 1960, citat după [10].
18. K.H. Schüler - *Handbuch der Keramik*, Gruppe IIY4a, Verlag Schmidt Gurbh, Freiburg, 1970, 1.
19. G.W. Brindley,  
J.D. Choe - *Amer Miner*, **46**, 1961, 771-785, citat după [13].
20. H.P. Rooksby,  
C.J. Rooymans - *Clay Miner.Bull.*, **4**, 1961, 234-238, citat după [13].
21. J.M. Cowley - *Acta Crist.*, **6**, 1953, 846-853, citat după [13].
22. H. Saalfeld - *N.Jb. Miner. Abh.*, **95**, 1960, 1-87, citat după [13].
23. H. Saalfeld,  
H. Mathies - *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **5**, 1968, 212, citat după [10].
24. N.A. Toropov,  
F.J. Galachov - *Beljankin Festschrift*, Moscova, 1946, 598, citat după [13].
25. C.N. Fenner - *Amer. J. Sci.*, **36**, 1913, 331-384, citat după [13].
26. C.N. Fenner - *Klasiceskie rabotî po fiziko-himii silikatov ONTI*, Leningrad, 1937, citat după [2].

27. I.Teoreanu, L.Nicolescu,  
N.Ciocea, V.Moldovan - *Introducere în știința materialelor anorganice*,  
Vol.II, Ed.Tehnică, București, 1987.
28. W.D. Richerson - *Modern ceramic engineering-properties,  
processing and use in design*,Ed. Marcel Dekker  
Inc, New York and Basel, 1982.
29. C.A. Jouenne - *Céramique Générale.Notions De Physico-  
Chimie,t.II*, Gauthier-Villars, Paris, 1960,citat  
după [10].
30. O.W. Flörke - Die Modifikationen von SiO<sub>2</sub>,Fortschr.Miner,  
**44**, 1967, 181-230,citat după [13].
31. R.B. Sosman - *The Phases of Silica*, New Jersey, Rutgers Univ.  
Press, 1964,citat după [13].
32. H. Le Chatelier - C.R.Seance Acad.Sci., **108**, 1889, 1046,citat după  
[13].
33. H. Stollenwerk - Diss.Aachen,1957,citat după [13].
34. H.E. Schwiete,  
H. Stollenwerk - Arch.Eisenhüttenw, **26**, 1955, 583-587,  
**28**, 1957, 17-30, citate după [13].
35. R.B. Sosman - Trans.Brit.Ceram.Soc., **54**, 1955, 663.
36. O.W. Flörke - Silic.Ind., **26**, 1961, 415-417.

37. J.S. McDowell - Trans.Amer.Inst.Mining.Met.Eng., 7, 1917,citat după [2].
38. S.Solacolu, F.Paul - *Chimia fizică a solidelor silicaticice și oxidice*, Ed.Dacia, Cluj-Napoca, 1984.
39. C. Rooymans - Bericht.Deutsch.Keram.Ges., 1964, 52, citat după [7].
40. P.P. Keat - Science, 120, 1954, 328, citat după [13].
41. L. Coes - Science, 118, 1953, 131, citat după [13].
42. S.M. Stishov,  
S.V.Popova - Geochim, 10, 1961, 837-839, citat după [13].
43. Al. Weiss, Ar. Weiss - Naturwis. , 41, 1954, 12, citat după [13].
44. R. Roy - Z.Kris, 111, 1959, 185-189, citat după [13].
45. W.R. Sosman - Trans.Brit.Ceram.Soc., 54, 1955, 655-670.
46. R.B. Sosman - Amer.Ceram.Soc.Bull., 3, 1964, 213
47. F.C. Kracek, N.L. Bowen,  
G.W. Morey - J.Phys.Chem., 33, 1929, 1857-1879, citat după [13].

48. F.C. Kracek, N.L. Bowen,  
G.W. Morey - J.Phys.Chem., **41**, 1937, 1183-1193, citat după [13].
49. H.A. Sheybany - Verres et Réfract., **3**, 1949, 34, citat după [13].
50. R.W. Goranso, F.C. Kracek - J.Phys.Chem., **36**, 1932, 913, citat după [2]
51. P.P.Budnikov, A.S.Berejnoi,  
I.A.Bulavin, B.M.Grissik,  
G.V.Kukolev,  
D.N.Poluboiarinov - *Tehnologia produselor ceramice și refractare*,  
Ed. Tehnică, București, 1960.
52. I.Teoreanu, N.Ciocea - *Tehnologia produselor ceramice și refractare*,  
Vol.II, Ed. Tehnică, București, 1985.
53. D.Becherescu, V.Chiriac,  
I.Drăgoi, I.Menessy,  
F.Winter - *Fundamente în știința silicaților*, București, 1983.
54. C.Gh.Macarovici,  
D.Macarovici - *Chimia oxizilor dubli și utilizările lor*, Ed. Acad.  
R.S.R., București, 1975.
55. R.G.Wickoff - *Cristal structures*, Vol.III, Interscience Publ.,  
New York, 1965.
56. A.N.Meni - Fizica tverdovo tela, **3**, 1961, 1054.

57. P.P.Budnicov,  
A.M.Ginstling - *Reacții v smesiach tverdih vescestv*, Gostroiizdat,  
Moscova, 1961, citat după [10].
58. R.C.Evans - *Chimie et structure cristaline*, Dunod, Paris,  
1954.
59. A.M.Alper, R.N.McNally,  
P.G.Ribbe, R.C.Doman - *J.Am.Ceram.Soc.*, **45**, 1962, 264.
60. G.A.Rankin, H.E.Merwin - *J.Am.Chem.Soc.*, **38**, 1916, 568-588,citat după  
[7].
61. D.M.Roy, R.Roy, E.Osborn - *J.Am.Ceram.Soc.*, **36**, 1953, 149, citat după [7].
62. W.T.Wilde, W.J.Rees - *Trans.Brit.Ceram.Soc.*, **42**, 1943, 123-155, citat  
după [13].
63. S.Solacolu, A.Bărbulescu,  
S.Teodorescu, I.Brezeanu - „Considerații privind obținerea porțelanului  
magnezitic spinelic în sistemul MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>”,  
*Materiale de construcții*, Vol.V, **4**, 1975, 161-164.
64. E.F.Osborn, A.Muan - *Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems*,  
Plate 3, American Ceramic Society and E.Orton  
Jr.Ceramic Foundation, 1960.
65. B.Aurian-Blăjeni - *St.Cerc.Chim.*, **19**, 1971, 1093-1112, citat după  
[53].



66. V.I.Babușkin,G.M.Matveev - *Termodinamica silikatov*, Izd.Lit.Stroytelst.,  
O.P.Mcedlov-Petrosian Moscova, 1965, citat după [53].
67. I.Teoreanu, N.Ciocea - „Mecanismul proceselor de interacție în sistemele  
MeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, Materiale de construcții, Vol.VI, 1,  
1976, 17-19,26.
68. P.P.Budnikov, - *Reakții v smesiah tverdih veșcestv*, Izd.lit. po  
A.M.Ghinstling stroit, Moscova, 1971
69. N.L.Bowen, O.Anderson - Am.J.Sci..Ser.4, 37, 1914, 487-500, citat după  
[13].
70. J.W.Greig - Am.J.Sci., Ser.5, 13, 1927, 1-44, citat după [13].
71. E.M. Levin, C.R.Robbins, - *Phase Diagrams for Ceramists*, The American  
H.P.McMurdie Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1969.
72. Ja.I.Olschanskij - Dokl.Acad.Nauk SSSR, 76, 1951, 93-96, citat  
după [13].
73. V.I.Babușkin,G.M.Matveev - *Termodinamyk der Silicates*, VEB für Bauwesen,  
O.P.Mcedlov-Petrosian Berlin, 1965.
74. W.R.Foster - J.Am.Ceram.Soc., 34, 1951, 255-259, citat după  
[13].

75. J.F.Sarver, F.A.Hummel - J.Am.Ceram.Soc., **45**, 1962, 152-156, citat după [13].
76. L. Atlas - Journ.Geol., **60**, 1952, 125-147, citat după [13].
77. F.R.Boyd, J.I.England - Carnegie Inst.Washington, Year Book, **64**, 1964, 117, citat după [2].
78. N.L.Bowen, J.Greig - J.Am.Ceram.Soc., **7**, 1924, 238, citat după [2].
79. N.A.Toropov, F.I. Galahov - DAN SSSR, **1**, 1958, 8, citat după [2].
80. G.Gelsdorf, H.Muller-Hesse - Arch.Eisenhüttenw., **29**, 1958, 513, citat după [2].  
H.B.Schwiete
81. N.A. Toporov, F.I.Galahov - DAN SSSR, **2**, 1953, 245, citat după [2].
82. F.C.Shears, W.A.Archibald - Iron and Steel, **27**, 1954, 26, citat după [2].
83. S. Aramaki, R. Roy - J.Am.Ceram.Soc., **45**, 1962, 229.
84. E.S. Shepherd, G.A.Rankin, - Amer.J.Sci., **28**, 1909, 293-333, citat după [13].  
F.E.Wright
85. J.F.Scheirer, N.L.Bowen - Amer.J.Sci., **253**, 1955, 681-746,citat după [13].
86. N.A. Toropov, - Dokl. Acad. Nauk SSSR, **78**, 1951, 299-302, citat  
F.Ja.Galachov după [13].

87. S.Aramaki, R.Roy - Nature, **184**, 1959, 631-632, citat după [13].
88. G.Trömel, K.H.Obst,  
H.Bauer, J.Patzak - Ber. DKG, **34**, 1957, 397-402, citat după [13].
89. J.H. Welch - Nature, **186**, 1960, 545-546, citat după [13].
90. H. Müller - Hesse - Ber. DKG, **40**, 1963, 281-285, citat după [13].
91. S.Aramaki, R.Roy - J.Am.Ceram.Soc., **42**, 1959, 644-645.
92. A.S. Berejnoi - *Mnogokomponentnîe sistemî okislov*, Izd. Naukova dumka, Kiev, 1970.
93. R.C. de Vries - J.Am.Ceram.Soc., **47**, 1964, 230.
94. E.M.Levin, C.R.Robbins,  
H.R. McMurdie - *Phase Diagrams for Ceramists*, Columbus, Ohio, 1964, citat după [2].
95. J.F.Schairer, N.L.Bowen - Am.J.Sci., **293**, 1938, citat după [2].
96. J.F.Schairer, N.L.Bowen - Bull.Soc.Finlande, **20**, 1947, 74, citat după [2].
97. J.F.Schairer, N.L.Bowen - Am.J.Sci., **253**, 1955, 12, 723, citat după [2].
98. J.F.Schairer, N.L.Bowen - Am.J.Sci., **245**, 1947, 193-204, citat după [13].

99. E.F. Osborn, A.Muan - în *Phase Diagrams for Ceramists*. Amer.Ceram. Soc., 1964 - [94].
100. E.F. Osborn, A.Muan - *Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems*, Plate 5, American Ceramic Society and E.Orton Jr.Ceramic Foundation, 1960.
101. F.C. Kracek, N.L. Bowen, G.W. Morey - J.Phys.Chem., **33**, 1929, 1857-1879.
102. F.C. Kracek, N.L. Bowen, G.W. Morey - J.Phys.Chem., **41**, 1937, 1183-1193.
103. N.A. Toropov, F.Ja.Galachov - Vopr. Petrogr. i mineralog., Akad.Nauk SSSR, **2**,1953, 245-255.
104. S.Aramaki, R.Roy - Nature, **184**, 1959, 631-632.
105. F. Trojer - *Die oxidischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte*, E. Schweizerbartsche Verl. Buchdlg Stuttgart, 1963, citat după [13].
106. H.L.Alliny - J.Geol., **34**, 1926, 591-611,citat după [14].
107. G. Kunze - Heidelberger Beitr.Mineral.Petrogr., **4**, 1954, 99-129, citat după [14].

108. N.L. Bowen - Amer.J.Sci., **43**, 1917, 118, citat după [14].
109. O.F. Tuttle, J.V. Smith - Amer.J.Sci., **256**, 1958, 581, citat după [2].
110. N.A. Toropov, ș.a - *Diagrami sostoiania silicatnih sistem spravocinic*, vol.3, Izd. Nauca, Leningrad, 1972
111. F. Singer, S.S. Singer - *Industrial Ceramics*, Chapman&Hall Ltd., Londra, 1963.
112. G.A. Rankin, H.E. Merwin - Amer.J.Sci.Ser.4, **45**, 1918, 301-325, citat după [13].
113. J.W. Greig - Amer.J.Sci., 1937, 1, citat după [7].
114. W.R. Foster - J.Amer.Ceram.Soc., **33**, 1950, 73-84, citat după [14].
115. W. Eitel - *Silicate Science, Vol.III. Dry Silicates*, New York, London, Academic Press, 1965, citat după [13].
116. M.D. Karkhanavala,  
F.A. Hummel - J.Am.Cer.Soc., **36**, 1953, 389-392, citat după [13].
117. R.A. Gdula - Amer.Ceram.Soc.Bull, **43**, 1964, 655, citat după [13].

118. A.Miyashiro, T.Iiyama,  
M.Yamasaki, T.Miyashiro - Am.J.Sci., **253** 1955, 185-208, citat după [14].
119. A. Miyashiro - Am.J.Sci., **255**, 1957, 43-62, citat după [14].
120. E.Dittler, A.Kohler - Zbl.Mineral.Geol.Paläont, **A**, 1938, 149-159, citat după [14].
121. K.Sigiura - J.Japan. Ceram.Assoc., **59**, 1951, 323-328, citat după [14].
122. D.M.Roy, R.Roy,  
E.F.Osborn - Am.J.Sci., **251**, 1953, 337-361.
123. M.L.Kleith, J.F.Schairer - J.Geol., **60**, 1952, 181-186.
124. W.Schreyer, J.F.Schairer - J.Petrology, **3**, 1961, 324-406.
125. K.S.Evstropiev,  
N.A.Toropov - *Himia Kremnia i fiziceskaia himia silikatov*,  
Moscova, Gosndarstvennoe izdatelstvo literaturî  
po stroitelnim materialam, 1950, citat după [38].
126. ASTM 13 - 0294
127. ASTM 13 - 0293
128. ASTM 14 - 0249

- 129.** W.Schreyer - Neues Jahrbuch Mineral, Abh., **102**, 1964, 1-39, citat după [2].
- 130.** W.Schreyer - Neues Jahrbuch Mineral, Abh., **105**, 1966, 3-211, citat după [2].
- 131.** E.Levin, H.McMurdie - *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society, Ohio, 1975.
- 132.** J.F.Schairer - J.Am.Ceram.Soc., **37**, 1954, 505-526.
- 133.** Garcia Verduch - A.Bul.Soc.Esp.Ceram.y Vidrio, **12**, 1973, 5, citat după [9].
- 134.** I.W.Mellor - J.Soc.Chim.Ind., **26**, 1907, 375, citat după [9]
- 135.** W.R.Buessem - *Ceramic problems for the considerations of the solid state physicist. Physics and Chemistry of Ceramics*, Ed.Gordon and Breach Science Publishers, New York, Londra, 1963, citat după [9].
- 136.** W.M.Floc - *Characterization and Process Interaction in Ceramic Processing Before Firing*, Ed.John Wiley-Sons, New York, 1978, citat după [9].

- 137.** F.Tamás - *The Equilibrium Index: Its Principle and Application. Science of Ceramics*, 3rd.Ed. Academic Press for the British Ceramic Society, Londra, 1967, citat după [9].
- 138.** A.Pavillon - „Cubicité et qualité des gravillons routiers” (I.T.B.P.circulaire nr.20, 1947), după A.Ch. Jouenne, *Traité de Céramiques et matériaux minéraux*, Ed.Septina, Paris, 1975 ,citat după [9].
- 139.** R.T.De Hoff, F.N.Rhines - *Microscopie quantitative*, Ed.Masson et CIE, Paris, 1972.
- 140.** L.L.Van Vlack - *Materials Science for engineers*, Ed.Addison-Wesely, Massachusetts, 1975, citat după [9].
- 141.** G.Aliprandi - *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Ed.Septina, Paris, 1979.
- 142.** Searcy, W.Alan, ș.a. - *Chemical and mechanical behaviour of inorganic materials*, Wiley Interscience, John Wiley and Sons Inc., New York, Londra, Sydney, Toronto, 1970.
- 143.** I.Teoreanu, E.Andronescu, D.Zara, G.Niculae - „Considerații privind ceramica cordieritică”, *Materiale de construcții*, Vol.XIX, 3, 1989, 156-158.



144. D.L.Evans, G.R.Fischer, J.E.Greiger - J.Am.Ceram.Soc., **63**, 1980, 629-634.
145. A.F.Wels - *Strukturalnaia neorganiceskaia*, Vol.3, Izd.Mir, Moscova, 1988.
146. B.Morosin - Acta Crystallog.Sect.B, **28**, 1972, 1899.
147. W.Hinz - *Silikate. Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikatechnik*, Band1, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1970.
148. W.L. Bragg - *The Structure of Silicates*, Leipzig, 1930, citat după [38].
149. N.N.Belov, R.G.Matveeva - Dokl.Akad.Nauk SSSR, **73**, 1950, 229, citat după [147].
150. A.N.Winchell, H.Winchell - *Opticeskie svoistva iscustvenîh mineralov*, Izd.Mir, Moscova, 1967.
151. M.E.Milberg, H.D.Blair - J.Am.Ceram.Soc., **60**, 1977, 372.
152. K.Sugiura, Y.Kuroda - J.Ceram.Assoc.Japan, **89**, 1955, 579-582, citat după [143].
153. D.Lee, J.L.Pentecost - J.Am.Ceram.Soc., **59**, 1976, 183.

154. I.M.Lachman,R.D.Bagley, R.M.Lewis - Am.Ceram.Soc.Bull., **60**, 1981, 202-205, citat după [143].
155. J.M.Nowak, J.C.Conti - Am.Ceram.Soc.Bull., **41**, 1962, 321-325, citat după [143].
156. I.Menessy - *Mineralogie și petrografie*, Ed.Institutului Politehnic „Traian Vuia”, Timișoara,1972.
157. P.Grosjean - „Cordierite Ceramics”, Interceram, Vol.42, **1**, 1993, 11-15.
158. M.Enache - *Curs de reacții în stare solidă*, Ed.Institutului Politehnic „Traian Vuia”, Timișoara,1975.
159. \* \* \* - Catalogul firmei Sedlecky Kaolin a.s., Bozičany, Cehia.
160. D.N.Todor - *Analiza termică a mineralelor*, Ed.Tehnică, București, 1972.
161. D.Becherescu, V.Cristea, F.Marx, I.Menessy, F.Winter - *Metode fizice în chimia silicaților*, Ed.Stiințifică și Enciclopedică, București, 1977.
162. F.Winter, I.Menessy, I.Lazău, F.Marx - *Metode de investigație și de analiză din chimia solidului*, Ed.Institutului Politehnic „Traian Vuia”, Timișoara, 1983.

163. A.I.Avgustinik,  
V.S.Vidgergauz - Ogneupoy, **13**, 1948, 128; J.Am.Ceram.Soc.Abs.,  
1949, 66, citate după [111].
164. R.H.Ewell, E.N.Bunting,  
R.F.Geller - J.Res.Nat.Bur.Stand., **15**, 1935, 551, citat după  
[111].
165. W.R.Foster - J.Am.Ceram.Soc.Abs., **34**, 1951, 255, citat după  
[111].
166. H.Kedesdy - Ber.D.K.G., 24, 1943, 201-232, citat în [111].
167. \* \* \* - Catalogul firmei S.C.Alor S.A., Oradea.
168. O.E.Gorbunova,  
L.I.Vaganova - Cer.Abs.Trans.Brit.Cer.Soc., 1940, 87a, citat după  
[111].
169. F.Harders, S.Kienov - *Feuerfestkunde*, Springer-Verlag, Berlin,  
Göttingen ,Heidelberg, 1960, citat după [10].
170. C.Enache, C.Savii,  
M.Popovici, R.N.Jurcă,  
M.Popescu, B.Eremic - Contract de cercetare științifică Nr.2, 1998,  
(beneficiar S.C.Apulum S.A. Alba-Iulia).
171. B.A.Scott, W.H.Horsman - Trans.British Cer.Soc., **69**, 1970, 37-43.
172. \* \* \* - Catalogul firmei S.C. Oltchim S.A., Râmnicu-  
Vâlcea.

173. E.Schramke - Keran.Z., **9**, 1961, 477, citat în [10].
174. \* \* \* - Catalogul firmei Quarzwerke Gmbh, Frechen, Germania.
175. R.S.Lamar, M.F.Warner - J.Am.Ceram.Soc., **37**, 1954, 602, citat după [111].
176. G.W.Brindley, G.Brown - *Mineralogical Society Monograph No.5. Crystals Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, Mineralogical Society, Londra, 1980.
177. H.P.Klug, L.E.Alexander - *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley and Sons Inc., First and Second Editions, New york, 1954, 1974.
178. \* \* \* - *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol.4, 1974, 47.
179. J.Leroux, D.H.Lennox, K.Kay - „Direct Quantitative X-Ray Analysis by Diffraction – Absorption Technique”, *Analyt.Chem.*, **25**, 1953, 740-743.
180. ASTM 33 - 1161

181. ASTM 27 - 0605

182. ASTM 15 - 0776

183. ASTM 10 - 0173

184. ASTM 21 - 1152

185. ASTM 11 - 0273

186. ASTM 21 – 0549

187. W.R.Foster - „Contribution to The Interpretation of Phase Diagrams by Ceramists”, J.Am.Ceram.Soc., **34**, 1951, 151, citat după [111].

188. W.R.Foster - „Solid-State Reactions in Phase Equilibrium Research”, Bull.Am.Ceram.Soc., **30**, 1951, 267, citat după [111].

189. F.P.Hall, H.Insley - „Phase Diagrams for Ceramists”, Third Compilation, J.Am.Ceram.Soc., **30**, 1947, 11, citat după [111].

190. W.K.Knapp - „Use of Free Energy Data in The Construction of Phase Diagrams”, J.Am.Ceram.Soc., **36**, 1953, 43, citat după [111].

191. R.J.Beals, R.L.Cook - „Low - Expansion Cordierite Porcelains”,  
J.Am.Ceram.Soc., **35**, 1952, 53, citat după [111].
192. F.Singer, S.S.Singer - „Ceramic Bodies with Small Expansion Co-  
efficients”, Brit.Clywkr., **66**, 1957, 19-23, 41-45,  
88-92, citat după [111].
193. L.E.Thiess - J.Am.Ceram.Soc., **26**, 1943, 99-102, citat după  
[13].
194. W.Löffler, K.Petermann - Silikattechn., **19**, 1968, 54-57, citat după [13].
195. R.S.Lamar - J.Am.Ceram.Soc., **32**, 1949,65, citat după [111].
196. A.Kenneth, G.R.Wisely,  
H.R.Wisely - J.Am.Ceram.Soc., **32**, 1949, 163, citat după [111].
197. N.Ciontea, V.Chioreanu - Ceramurgia, **6**, 1983, 247-251.
198. A.Goleanu - „Mase ceramice în sistemul MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.  
Corelații compoziție-structură-proprietăți ”,  
Materiale de construcții, Vol.XXII, **1**, 1997, 47-  
50.
199. P.Baltă, E.Baltă - *Introducere în chimia stării vitroase*,  
Ed.Academiei R.S.R., București, 1971.

200. Indrumător – traducere din limba cehă, editat de F.Laibl - *Sticlă, ceramică de menaj și email*, Ed.Tehnică, București, 1964.
201. A.Goleanu - „Procedeu de obținere a unei mase de porțelan”, Brevet de invenție Nr. 94224, 1988; Buletin pentru invenții și mărci, **4**, 1988.
202. A.Goleanu - „Masă de porțelan special”. Lucrare prezentată la „CONSILOX V”, Timișoara, 1988.
203. A.Goleanu - „Heatresistant Selfglased Porcelain”, *Third Euro-Ceramics*, Vol.2, Faenza Editrice Iberica S.L., Madrid, 1993.
204. \* \* \* - STAS 708/1- 1991, „Ceramică fină de menaj și decorativă. Încercări fizice”.
205. \* \* \* - STAS 3152 – 1992, „Articole de menaj din porțelan. Condiții tehnice generale de calitate”.
206. I Menessy, A.Lația, C.Vancea - Contract de cercetare științifică Nr.171, 1995 (beneficiar S.C. Apulum S.A. Alba-Iulia).