

**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA
MEDIULUI**

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ
Nr. inv. 210/1997
Data 12.12.1997

Ing.KOVÁCS GAVRIL

**STUDIUL INTERACȚIUNII DINTRE COMPONENTII
SISTEMULUI Me^I - Me^{II} - Al^{III} - Si^{IV} - O CU
ACCENT PE PARAGENEZELE CARACTERISTICE
BAZALTULUI**

TEZĂ DE DOCTORAT

**Conducător științific:
Prof.dr.ing.IULIU MENESSY**

**TIMIȘOARA
1997**

Prefață

Prezenta lucrare cuprinde contribuții originale rezultate ca urmare a cercetărilor și experimentărilor proprii, structurate pe două direcții principale:

- ❖ Fundamentarea unor aspecte teoretice privind interacțiunile dintre componenții sistemului $Me^I - Me^{II} - Al - Si - O$ ($Me^I = K^+, Na^+$; $Me^{II} = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}$) respectiv aprofundarea studiului subsistemelor caracteristice bazaltului pentru formarea unei baze de date moderne având o importanță esențială în vederea explicării și înțelegerii fenomenelor fizico-chimice ale proceselor tehnologice ce au loc în condiții termodinamice favorabile;
- ❖ Studii și cercetări experimentale asupra proceselor de solidificare vitroasă și cristalizare în paragenezele caracteristice bazaltului necesare realizării unor produse cu proprietăți prestabilite prin cunoașterea corelațiilor acestora cu compoziția și structura.

Teza de doctorat cuprinde rezultatul cercetărilor efectuate de-a lungul unei perioade de peste 12 ani asupra chimiei și tehnologiei produselor pe bază de bazalt. Lucrarea este structurată pe 5 capitole și se extinde pe 260 de pagini, conține 107 figuri, 65 de tabele și apelează la 247 de referințe bibliografice.

Pentru îndrumarea competentă și sprijinul continuu acordate pe întreaga perioadă de pregătire și elaborarea tezei, îi sunt deosebit de recunoscător conducătorului meu de doctorat d-lui *prof.dr.ing.Iuliu Menessy*. Îi mulțumesc, de asemenea pentru libertatea pe care mi-a acordat-o în gândirea și conceperea acestei lucrări precum și pentru aportul esențial pe care și l-a adus la formarea și evoluția mea, nu numai ca cercetător ci și ca om în general.

Mulțumesc d-lui *conf.dr.ing.Ioan Lazău* pentru ajutorul deosebit și competent acordat pentru finalizarea prezentei lucrări, precum și entuziasmul și interesul pe care mi l-a insuflat pentru domeniul chimiei-fizice.

De asemenea mulțumesc pentru înțelegerea și sprijinul acordat de către d-nul *conf.dr.ing.Mihai Enache* șeful *Catedrei de Știința și Ingineria Materialelor Oxidice* de la *Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara* și întregului colectiv pe care-l conduce.

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

1994

1994

li

CUPRINS

Capitolul 1 Interacțiunile între componenții sistemului $Me^I-Me^{II}-Al-Si-O$	3
1.1 Principalele categorii de interacțiuni în sisteme oxidice	3
1.1.1. Formarea de topituri eutectice.....	3
1.1.2. Reacții de substituție izomorfă.....	4
1.1.3. Reacții de tip acido-bazic cu formare de compuși de tip salin.....	6
1.1.4. Reacții cu formare de oxizi miști.....	8
1.2 Interacțiuni între componenții sistemului $(Na_2O, K_2O) - (MgO, CaO) - Al_2O_3 - SiO_2$	10
1.2.1 Interacțiuni între componenții sistemului $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$	11
1.2.2. Interacțiuni între componenții sistemului $Na_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$	15
1.2.3. Interacțiuni între componenții sistemului $Na_2O - K_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$	26
1.2.4. Interacțiuni între componenții sistemului $Na_2O - K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$	30
Capitolul 2 Tetraedrul bazaltic , un model pentru studiul bazaltelor naturale, modificate și sintetice.	64
2.1. Considerații generale privind utilitatea tetraedrului bazaltic	64
2.2. Chimia și mineralogia bazaltelor.....	68
2.3 Caracterizarea fizico-chimică și mineralogică a unor bazalte naturale din țară	83
Capitolul 3 Cercetări experimentale asupra interacțiunilor din subsistemele caracteristice bazaltului	89
3.1 Procese de solidificare vitroasă și cristalină în sistemele bazaltice.....	89
3.1.1. Sinteza unor sticle bazaltice din sistemul polinar $Me^I_2O - Me^{II}O - Al_2O_3 - SiO_2$ ($Me^I=Na,K, Me^{II}=Ca,Mg,Fe$)	90
3.1.1.1. Sinteza unor sticle piroxenice din sistemul $CaO - MgO - SiO_2$	90
3.1.1.2. Sinteza unor sticle piroxenice din sistemul $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$	98
3.1.1.3 Considerații privind particularitățile structurale ale sticlelor bazaltice.....	104
3.1.2 Influența diferitelor adaosuri asupra structurii sistemelor vitroase bazaltice aparținând sistemului polinar $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2$	115
3.1.2.1 Caracterizarea fizico-chimică și mineralogică a bazaltului de Șanovița, județul Timiș, utilizat în cadrul cercetărilor experimentale	116
3.1.2.2 Studiul influenței unor oxizi formatori, modificatori și intermediari asupra structurii sticlelor bazaltice.....	122
3.2. Cristalizarea dirijată în mase bazaltice. Obținerea unei vitroceramici pe baza de bazalt.....	131
3.2.1. Considerații privind elaborarea compozițiilor optime pentru sinteza vitroceramicii din bazalt de Șanovița (județul Timiș).....	132
3.2.1.1. Alegerea compozițiilor oxidice optime	132
3.2.1.2 Nucleatori.....	138
3.2.1.3. Stabilirea regimului de tratament termic	139
3.2.2. Corelații între compoziție - condiții de sinteză-structură (textură) - proprietăți ale vitroceramicii pe bază de bazalt.....	145

Capitolul 4 Cercetări experimentale pentru realizarea unor articole tehnice din bazalt	157
4.1. Experimentări pentru realizarea de articole tehnice vitroceramice din bazalt.....	157
4.2. Cercetări și experimentări privind sinteza unor frite și glazuri bazaltice.....	163
4.2.1 Frite și glazuri ușor fuzibile cu conținut de bazalt.....	164
4.2.2 Glazuri bazaltice destinate faianței de menaj și decorative.....	179
4.2.3 Glazuri bazaltice destinate obiectelor din porțelan sanitar.....	184
4.2.4 Cercetări experimentale pentru realizarea de glazuri bazaltice destinate plăcilor de gresie ceramică.....	190
4.3. Contribuții privind valorificarea bazaltului în mase ceramice de tip gresie.....	195
4.3.1. Cercetări privind influența adaosului de bazalt în masele de gresie.....	195
4.3.2 Plăci bazalto-ceramice pentru pardoseli interioare.....	201
4.3.3. Cercetări și experimentări privind obținerea unor mase ceramice cu bazalt pentru plăci de pardoseală arse la temperaturi sub 1000°C.....	208
4.4. Cercetări și experimentări privind realizarea de articole tehnice sinterizate din bazalt de Șanovița	220
4.4.1. Mase din bazalt sinterizat.....	224
4.4.2. Experimentări pilot privind realizarea de articole tehnice din bazalt prin sinterizare	239
Capitolul 5 Concluzii.....	251
Bibliografie.....	261

Capitolul 1. Interacțiuni între componenții sistemului Me^I-Me^{II}- Al- Si- O

(Me^I = K,Na; Me^{II} = Ca,Mg,Fe)

1.1 Principalele categorii de interacțiuni în sisteme oxidice.

Sistemele formate din doi sau mai mulți oxizi, în condiții termodinamice favorabile, pot prezenta în funcție de natura componenților toată varietatea de interacțiuni caracteristice compușilor anorganici, de la reacția chimică propriu-zisă până la cea de formare, 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 adiție a unuia din componenți la o soluție solidă) pot fi grupate în următoarele categorii [1]:

1.1.1. Formarea de topituri eutectice.

Cazul cel mai simplu și mai general 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-terosi, formarea topiturilor eutectice este singura interacțiune sesizabilă (excluzându-se eventuala formare a unor soluții solide parțiale, ca de exemplu în sistemul CaO - MgO, după cum arată Doman [2], unde soluțiile solide se formează atât pe bază de CaO cât și de MgO. Concentrația limită a MgO în CaO, soluție solidă la 2370°C (temperatura eutecticului) este de 17% masă, concentrația limită de CaO în MgO soluție solidă la aceeași temperatură reprezintă 7,8% masă.

Domeniul soluției solide se îngustează brusc cu micșorarea temperaturii astfel că la temperaturi sub 1600°C solubilitatea este neînsemnată [2].

1.1.2. Reacții de substituție izomorfă.

Având un singur anion, relațiile de izomorfie în sisteme oxidice sunt condiționate exclusiv de mărimea relativă a cationilor.

Substituția izomorfă a unei particule a rețelei cu o altă particulă este condiționată de dimensiunea lor (diferența să nu depășească 15%) și de proprietățile lor de polarizare. Dacă particulele sunt identice sau foarte apropiate din punctul de vedere al acestor proprietăți, substituția nu modifică tipul structural.

Pentru sistemele oxidice, sunt caracteristice:

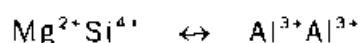
■ **Substituția simplă** reprezintă înlocuirea unei particule printr-o altă particulă de aceeași valență și dimensiuni apropiate [1].

Grupele de particule care prezintă proprietatea de-a se substitui reciproc alcătuiesc serii izovalente, iar structurile corespunzătoare formează serii izomorfe, izovalente. Exemplul de serie izovalentă este Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , la care îi corespunde seria izomorfă, izovalentă a olivinei Me_2SiO_4 (unde $Me = Fe^{2+}$, Mg^{2+} și Mn^{2+}) importantă pentru rocile magmatice în general și a bazaltelor olivinice în special [3].

■ **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[3].

Pentru ca o substituție cuplată să ducă la o serie izomorfă este necesar ca perechile să fie astfel alcătuite, încât ionul cu sarcină mai mică dintr-o grupă să se poată substitui izomorf cu ionul cu sarcină mai mare din grupa cealaltă sau ca volumul perechilor să fie aceeași [1,3].

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



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

■ **Substituția aditivă** este o substituție simplă cuplată cu introducerea unor particule suplimentare în golurile rețelei.

■ **Substituția substractivă** ("substractiv" adică prin scădere). Prin substituție numărul pozițiilor cationice ocupate scade, ceea ce formal corespunde evacuării unor cationi din structură.

■ **Substituția de divizare** : Prin divizare se înțelege un fenomen de defect structural caracterizat prin faptul că un număr de particule condiționate stoichiometric sunt repartizate pe un număr mult mai mare de poziții reticulare. Tot prin substituție de divizare se formează cele două structuri spinelice (normal și invers) dacă substituția se realizează între două rețele aparținând la tipuri diferite, ca de exemplu la substituirea Al^{3+} cu Fe^{3+} în cadrul seriei izomorfe MgAl_2O_4 (spinel normal) - MgFe_2O_4 (spinel invers).

Substituția unei particule de către o altă particulă în rețeaua unui cristal mixt se poate realiza prin două moduri diferite : 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 întâlnită la toate sistemele oxidice.

Substituția ordonată este condiționată de diferențe ceva mai mari (decât limitele substituției izomorfe) în 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 compuşilor 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 compuşilor oxidici.

Din acest motiv considerăm că este mai oportun și important de a prezenta pe scurt câteva idei și date acumulate în ultimul timp [4,5] privind corelarea intensității interacțiunilor chimice cu diferența de bazicitate dintre diferiți reactanți, oxizi și/sau compuși oxidici.

Conform noului concept de bazicitate și scară a bazicității elaborată de Baltă și colaboratorii săi [5], bazicitatea unui compus oxidic sau a unui material oxidic se calculează cu ajutorul formulei:

$$pB = \sum_i pB_i \quad C_i \quad (1.1)$$

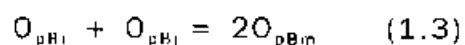
în care pB_i este bazicitate oxidului i iar C_i concentrația acestuia în fracții de greutate.

Ponderea bazicității pB ține seama de cifrele de oxidare (CO) ale ionilor și se ia în considerare numărul de coordinare (NC); în diferiții compuși (în sticlă) este redată în relația (1.2).

$$\log pB = 1,9(CN_c)^{0,02} - 0,023P_{ic}/CN_c \quad (1.2)$$

Valorile rezultate sunt exprimate în procente, bazicitatea de 100% corespunde ionului O^{2-} "liber", care are cea mai mare putere donoare de electroni.

O reacție între oxizi sau compuși oxidici poate fi considerată ca o interacțiune dintre diferite specii de oxigen. Definind atomii de oxigen prin bazicitatea lor, o astfel de reacție se poate scrie :



Atomii de oxigen aparținând unor compuși oxidici cu bazicități diferite interacționează, rezultând compuși oxidici cu valori intermediare ale bazicității, de fapt o distribuție de valori pB . Este evident că intensitatea reacției depinde de diferența de bazicitate (ΔpB) dintre reactanți [5]. Constanta de echilibru poate fi exprimată pe baza entalpiei libere de reacție:

$$\ln K = - \Delta'G_{298} / RT \quad (1.4)$$

Comparând unele valori ale $\Delta'G$ și ΔpB s-a găsit o corelație simplă între aceste mărimi, de forma:

$$- \Delta'G_{298} = a \cdot \Delta pB + b \quad (1.5)$$

Astfel ecuația (1.4) se poate scrie în funcție de ΔpB , iar dependența intensității reacțiilor chimice între oxizi și compușii oxidici de ΔpB , în coordonate semilogaritmice se reprezintă printr-o dreaptă [5].

Bazicitatea exprimată ca pB , se dovedește a fi un instrument util pentru corelarea și chiar prezicerea proprietăților sticlelor, iar în domeniul interacțiunilor chimice, un mod de interpretare a comportării sticlelor și compușilor oxidici [5,6].

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 [1,7,8].

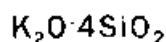
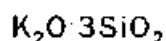
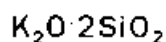
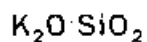
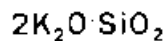
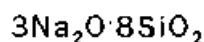
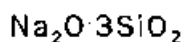
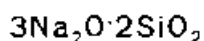
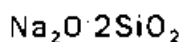
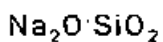
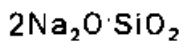
În comparație cu sărurile, oxizii micști, deseori se diferențiază prin aceea că în structura lor nu apare un anion complex care printr-o interacțiune oarecare poate să fie trecut într-un alt compus.

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.

Tipurile structurale ale oxizilor dubli se denumesc de obicei după mineralul, faza reprezentativă pentru mulțimea fazelor cu aceeași structură, respectiv pentru care structurile prezintă un grad de înrudire cristalochimică pronunțată, adică provin una din alta printr-o deformare minimă a rețelei [1,7].

În cazul sistemului polinar $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2$ sunt posibile toate interacțiunile prezentate (1.1.1 ÷ 1.1.4). Prezența celor patru componenți puternic bazici K_2O , Na_2O , MgO și CaO , conferă prioritate interacțiunilor de tip acido-bazic. Desigur, scăderea acidității unui sistem complex, ca urmare a formării unor compuși, poate duce la interacțiuni de tip eutectic cu K_2O și/sau Na_2O , dar aceasta de obicei numai după o saturare prealabilă a oxidului acid. În acest mod se explică numărul mare al compușilor care se formează.

De exemplu în sistemele binare Na_2O-SiO_2 respectiv K_2O-SiO_2 (formate dintr-un oxid acid tipic și un oxid bazic tipic) sunt cunoscuți 6 silicați de sodiu respectiv 5 silicați de potasiu



Acțiunea fondantă bine cunoscută a oxizilor alcalini (Na_2O și K_2O) asupra SiO_2 conferă sistemelor binare $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ și $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ o importanță deosebită pentru interpretarea proceselor din sistemul polinar complex $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})-(\text{MgO}, \text{CaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ în care acestea apar ca sisteme.

Pentru a compara rolul fondant al oxizilor alcalini Li_2O , Na_2O și K_2O în figura 1.1. se prezintă curbele lichidus și eutecticele în domeniul acid al sistemelor $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ și $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

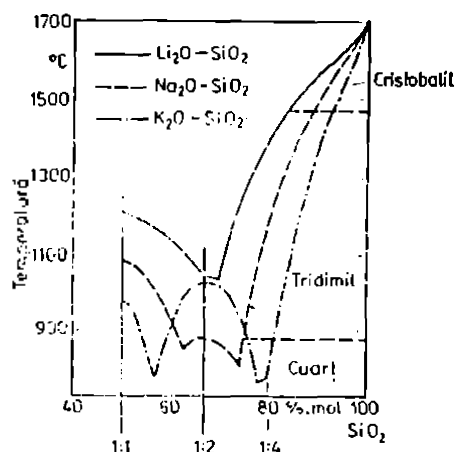


Figura 1.1. Acțiunea fondantă a oxizilor alcalini Li_2O , Na_2O și K_2O asupra SiO_2 .

Se observă că acțiunea fondantă a oxizilor alcalini asupra SiO_2 crește în ordinea $\text{Li}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$. Cel mai energic fondant dintre oxizii alcalini este K_2O , ceea ce înseamnă că pentru a atinge același efect fondant sunt necesare proporții mai mici de K_2O . Această comportare se explică pe baza razei ionice care crește în ordinea $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$.

Intercalarea cationilor alcalini în rețeaua silicatică determină reducerea stabilității rețelei, iar acest efect este cu atât mai pronunțat cu cât raza cationului este mai mare [1,7].

Comparând sistemele binare ale silicaților alcalini și alcalino-pământoși se constată și aici corelația între stabilitatea termică a silicaților alcalino-pământoși și razele cationice după regula semnalată la sistemele de silicați alcalini ($\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ și $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$). Efectul fondant crește în ordinea $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$ astfel ionii cu rază mică (Mg^{2+}) dau structurile cu cea mai ridicată stabilitate termică, iar ionii cu raza mare (Ba^{2+}) dau structurile cu cea mai redusă stabilitate termică [1,7].

1.2 Interacțiuni între componentii sistemului (Na_2O , K_2O) - (MgO , CaO) - Al_2O_3 - SiO_2

Ca și în sistemele binare, echilibrele în sisteme mai complexe (ternare, cuaternare, etc) corespund tipurilor de interacțiuni fundamentale între componentii descriși anteriori.

Dintre particularitățile generale ale 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 unuia din interacțiunile de mai jos [7]:

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

Diversitatea mare a sistemelor și subsistemelor care fac parte din sistemul complex $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})-(\text{MgO}, \text{CaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ne-au impus în mod

inevitabil o anumită selecție, accentul punându-se pe subsistemele și paragenezele caracteristice bazaltelor naturale și sintetice.

1.2.1 Interacțiuni între componenții sistemului $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Sistemul aluminosilicaților de sodiu și potasiu include mai multe subsisteme caracterizate prin apariția unor soluții cuaternare ca urmare a relației de homeomorfie între Na_2O și K_2O [7].

Dintre aceste subsisteme cele mai importante pentru studiul bazaltelor sunt :

seria $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albit) - KAlSi_3O_8 (ortoză) figura 1.2

- seria NaAlSiO_4 (nefelin) - KAlSiO_4 (kaliofilit) figura 1.3

și subsistemul $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (nefelin)- $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (kaliofilit) figura 1.3. A.

Diagrama sistemului albit-ortoză (figura 1.2) evidențiază formarea unor soluții solide și un proces de deazmestecare la temperaturi mai joase.

Trebuie subliniat că o asemenea evoluție a sistemului cu temperatura corespunde unor viteze de răcire foarte mici caracteristice proceselor naturale mineralogenetice. De fapt în intervale determinate de temperatură feldspații alcalini prezintă patru serii izomorfe distincte [4,7,8]:

α - albit - sanidin de temperatură ridicată;

α - albit - sanidin de temperatură joasă;

β - albit - ortoză;

β - albit - microclin.

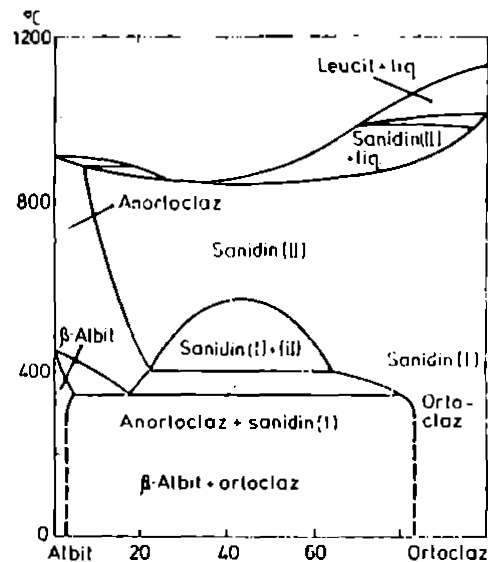


Figura 1.2. Diagrama de faze a sistemului $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albit) - KAlSi_3O_8 (ortoză) (J.V.Smith) [9].

Prima serie reprezintă o soluție solidă continuă în interiorul căreia există o trecere de la simetria triclinică (anortoze) la simetria monoclinică.

Seria a doua reprezintă soluții solide discontinui, iar termenii compozițiilor intermediare constau din două faze separate [10].

Asemenea mase caracterizate prin aceea că, cristalele mixte ale feldspatilor naturali au structura deranjată prin dezamestecare (separarea unor componente sub formă lamelară) se numesc "pertite".

Ele se topesc la temperaturi mai scăzute decât cea a cristalelor mixte omogene de aceeași compoziție. În cazul acestei serii separarea se realizează la scară submicroscopică (textură cripto-pertitică) [9,10].

Celelalte două serii prezintă un domeniu de soluții solide mai restrâns, iar separația de faze este vizibilă la microscop (micro - pertite) sau chiar vizibile cu ochiul liber (macro - pertite).

În figura 1.3 este prezentată diagrama de faze a sistemului NaAlSiO_4 (nefelin)- KAlSiO_4 (kaliofilit), în care :

L-topitură; Cg-carnegeit; Ks-calsilit; Ne_r -nefelin de temperatură ridicată; Ne -nefelin de temperatură joasă;

O_1 - KAlSiO_4 ortorombic; H_4 - $\text{K}_3\text{NaAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ (tetracalsilit).

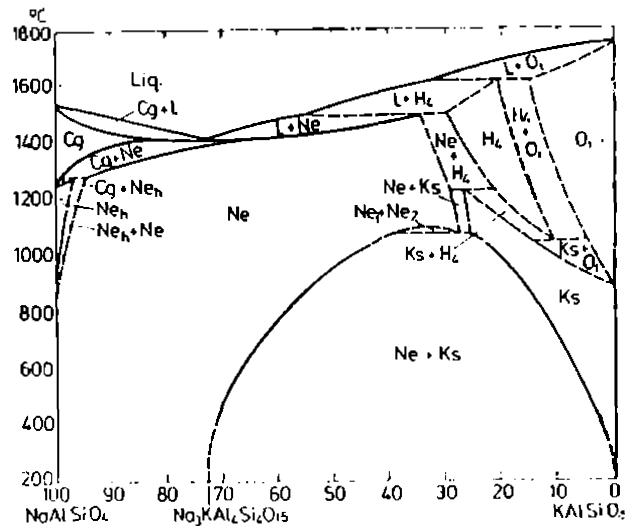


Figura 1.3 Diagrama de faze a sistemului NaAlSiO_4 (nefelin) - KAlSiO_4 (kaliophililit) [1,7].

Prin polimorfismul componentilor sistemul $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ prezintă particularități remarcabile în formarea soluțiilor solide. Astfel la temperaturi ridicate se caracterizează prin existența a două soluții solide, SS-carnegieit sodic, respectiv potasic, iar la temperaturi mai joase modificările polimorfe stabile (nefelin și kaliophililit) formează o soluție solidă continuă [1,7].

În figura 1.3.A este prezentată diagrama ternară SiO_2 -nefelin-kaliophililit.

Sistemul se împarte în patru subsisteme ternare. Subsistemele I, III, IV lipsite de eutectice ternare, au câte o curbă limită, fiind sisteme ternare complexe cu izomorfie completă în cadrul unui sistem binar. Subsistemul II este un sistem ternar elementar cu eutectic ternar E_2 , la 1042°C .

Sistemul nefelin-kaliophililit- SiO_2 prezintă interes, întrucât lămurește problema feldspaților alcalini naturali, folosiți ca materie primă fondantă (în ceramică) [7].

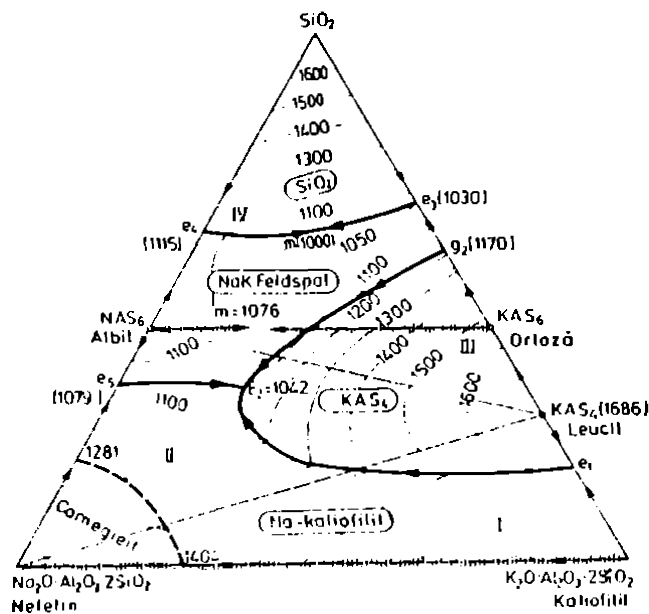


Figura 1.3.A Diagrama de faze a sistemului nefelin-kaliofilit-SiO₂[11].

În natură, se găsesc feldspați alcalini micști din seria ortoclaz sodic-anortoclaz, având de obicei ca și gangă un conținut variabil de cuarț; alteori cuarțul se adaugă drept componentă în masele ceramice sintetice [11,12].

Feldspații naturali se plasează în subsistemul IV. Este de observat că, curba eutectică $e_3 - e_4$ a acestui triunghi prezintă un minim în punctul **m**, la 1000°C, fiind amestecul cel mai ușor fuzibil din întreg sistemul. De aici se deduce rolul fondant al cuarțului față de feldspat. Proprietățile fondante cele mai bune nu le oferă ortoza sau albitul pur, ci feldspatul mixt de K și Na cu conținut apreciabil de cuarț (circa 50% feldspați + 50% cuarț) în așa fel ca prin combinația globală să corespundă punctului minim **m**.

Sistemul Na₂O-K₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ cuprinde cele două grupe mari (și importante) de feldspați naturali : plagioclazi și ortoclazi.

Feldspații plagioclazi corespund în mod riguros subsistemului cuaternar $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [9,10].

1.2.2. Interacțiuni între componentii sistemului $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Tetraedrul paragenazelor sistemului $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ este redat în figura 1.4, conform studiilor efectuate de Green și Rogue [13].

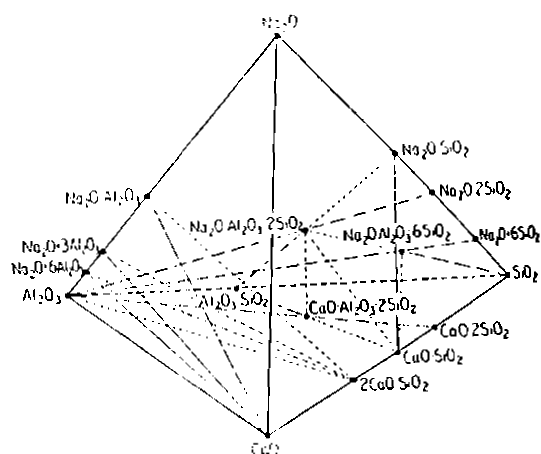


Figura 1.4 Tetraedrele de paragenază în sistemul $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [13]

Diagrame de faze importante din sistemul $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ publică în anii 1950-57, Bowen împreună cu Tuttle [14] și Schairer [15], care pun în evidență în subsistemul binar $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ și în pseudosistemul ternar $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$, o serie izomorfă naturală continuă, deosebit de importantă pentru studiul bazaltelor, (dar nu numai) aceea a feldspaților plagioclazi.

Plagioclazii sunt feldspații calcosodici din seria izomorfă continuă albit $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ - anortit $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, termenii intermediari formându-se prin substituția cuplată;



Relația de izomorfie reprezintă cel mai înalt grad de înrudire cristolochimică [7].

Feldspații plagioclazi reprezintă o soluție continuă între anortit și albit (figura 1.5).

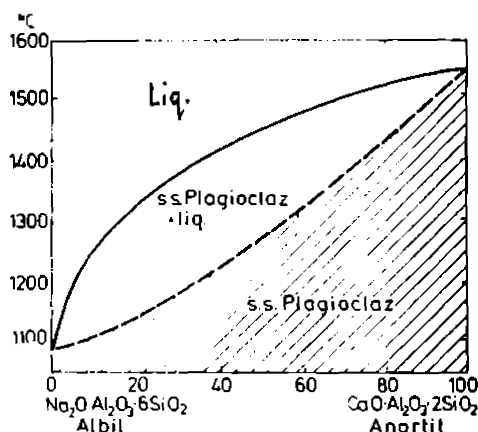


Figura 1.5 *Diagrama de faze a sistemului albit - anortit (Bowen) [14,16].*

Termenii intermediari cu raporturi determinate între albit (Ab) și anortit (An), $R = \text{Ab}/\text{An}$ se consideră faze minerale distincte cunoscute sub denumirile : oligoclaz ($R = 4/1$), andezin ($R = 3/2$), labrador ($R = 2/3$), bytownit ($R = 1/4$). Acești termeni intermediari ar reprezenta deci fazele cuaternare ale sistemului $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [1,7,16].

Cunoașterea chimismului plagioclazilor este foarte importantă pentru studiul și clasificarea rocilor magmatice în general și a celor bazaltice în special, întrucât compoziția chimică caracterizează destul de precis condițiile fizico-chimice de consolidare a rocilor magmatice și chimismul general al acestora [17,18].

Plagioclazii rocilor vulcanice și subvulcanice, în special hipoabisice prezintă frecvent o structură zonală datorită variației compoziției chimice a zonelor de la centru la periferie. Determinarea conținutului în anortit al zonelor ajută să se estimeze condițiile de consolidare a rocilor, în sensul că la temperaturi mai ridicate a cristalizat un termen mai anortitic și la temperaturi mai joase unul mai albitic [19].

Pentru determinarea conținutului în anortit (An) a plagioclazilor se pot utiliza următoarele metode și parametri: analiza chimică; greutatea specifică (care crește cu conținutul în An); indicii de refracție (figura 1.6), unghiurile de extincție.

În tabelul 1.1 se prezintă principalele caracteristici fizico-chimice ale plagioclazilor.

Tabelul 1.1 Seria izomorfă a feldspaților calcosodici.

Mineralul	Compoziția chimică	Greutatea specifică(g/cm ³)	Punct de topire(°C)
Albit (Ab)	Na[AlSi ₃ O ₈]	0-10% An	1180
Oligoclaz	Ab ₄ An ₁	10-30% An	1320
Andezin	Ab ₃ An ₂	30-50% An	1358
Labrador	Ab ₂ An ₃	50-70% An	1435
Bytownit	Ab ₁ An ₄	70-90% An	1489
Anortit(An)	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	90-100% An	1532

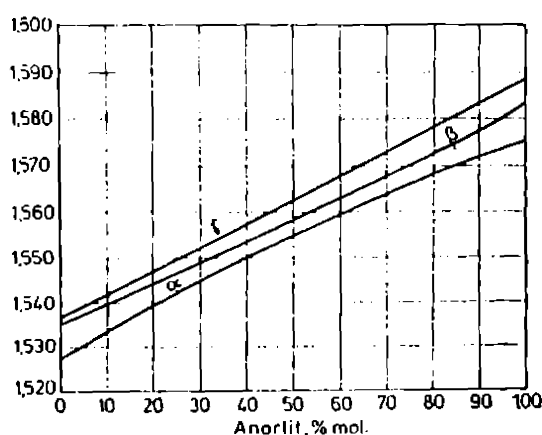


Figura 1.6. Dependența indicilor de refracție, de compoziție în seria feldspaților plagioclazi [1].

Cristalizarea de echilibru.

Diagrama de faze albit (Ab) - anortit (An) este prezentată în figura 1.7. și permite stabilirea fazelor care stau în echilibru cât și determinarea raportului cantitativ al fazelor;

$[XAb]_s/[XAb]_l$ (unde $[XAb]$ = fracții de greutate) și $Ab/(An + Ab)$ la o anumită temperatură [17].

Procesul de solidificare în sistemele binare cu izomorfie continuă are loc pentru toate topiturile binare posibile într-un "interval de temperatură".

Ca exemplu pentru un proces de solidificare într-un astfel de sistem, este descrisă în continuare solidificarea topirii BC cu compoziția $An_{60}Ab_{40}$.

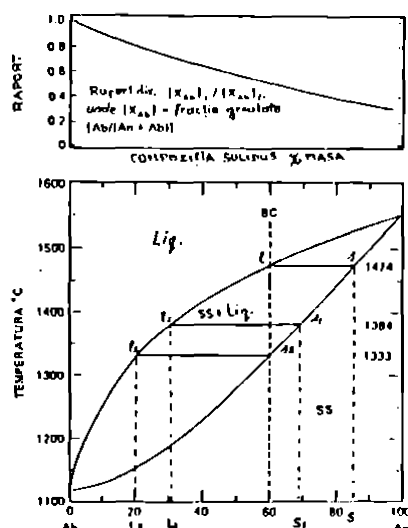


Figura 1.7. Cristalizarea în sistemul albit (Ab) - anortit (An).

Procesul solidificării începe la atingerea temperaturii de 1474°C izoterma care trece prin I (intersecția ordonatei punctului BC cu curba lichidus).

Primele cristale care se depun au compoziția (S) $An_{86}Ab_{14}$, (dată de proiecția pe abscisă a punctului s). Deoarece compoziția acestor cristale este mai bogată în anortit (An) decât a topiturii din care se formează, topitura devine prin depunerea cristalelor tot mai bogată în albit (Ab). În același timp, cum o arată și diagrama, o creștere de Ab în lichid necesită o creștere a albitului în cristale. Există un raport Ab_s/Ab_l care este întotdeauna mai mic decât 1 și care variază uniform de-a lungul

diagramei. Variația raportului $[XAb]_s / [Xab]$, pentru compoziția solidus este prezentată în partea superioară a figurii 1.7.

La coborârea temperaturii, de exemplu la 1384°C lichidul va avea compoziția L_1 ($An_{31}Ab_{69}$) cu această topitură stau în echilibru, după stabilirea acestuia, cristale mixte cu compoziția S_1 ($An_{69}Ab_{31}$).

Concluzia este că în timpul solidificării se modifică nu numai compoziția topiturii ci și a cristalelor mixte. [7,8].

Schimbarea compoziției totale cristaline spre valori din ce în ce mai mari în Ab, aceasta ca să se mențină echilibrul cu lichidul, necesită ca, cristalele calcice formate la început să reacționeze cu lichidul și să varieze spre cristale mai sodice [8,17].

Aceasta implică substituția $Al^{3+} \Leftrightarrow Si^{4+}$ în rețeaua spațială tetraedrică și schimbul $Ca^{2+} \Leftrightarrow Na^+$, în ochiurile rețelei, iar pentru menținerea echilibrului, temperatura sistemului trebuie să scadă suficient de lent ca să permită difuzia intracristalină [17].

Cursul de echilibru al cristalizării presupune deci o interacțiune permanentă a cristalelor cu lichidul având loc în etape infinitezimale de mici pe măsură ce temperatura scade în etape infinitezimale de mici. Acesta este un exemplu de așa numit traseu termodinamic reversibil [8,17].

Separarea cristalelor și modificarea concomitentă a compoziției lor se încheie la atingerea temperaturii de 1333°C , (în exemplul ales de noi) când cristalele ating compoziția inițială a topiturii $An_{50}Ab_{50}$ (adică compoziția globală a amestecului), ceea ce nu este posibil decât după solidificarea completă a sistemului. Ultima picătură * de topitură înaintea terminării procesului de solidificare are compoziția $An_{25}Ab_{75}$ (Lx.). Orice scădere ulterioară a temperaturii (sub 1333°C) duce doar la răcirea masei cristaline de compoziție $An_{50}Ab_{50}$.

Solidificarea topiturii BC a început deci la 1474°C și s-a terminat la 1333°C (realizându-se într-un interval de temperatură). Se observă că în

tot timpul solidificării, odată cu scăderea temperaturii, lichidul își schimbă compoziția după curba lichidus, iar cristalele mixte după curba solidus.

La orice temperatură sunt în echilibru, în timpul solidificării, două faze (faza lichidă și faza cristalelor mixte); conform regulii fazelor ($2 + V = 2 + 1$), echilibrul este univariant ($V = 1$). Aceasta arată că solidificarea se face într-un interval de temperatură lipsit de un punct invariant.

În timpul solidificării, cristalele mixte au față de topitură întotdeauna un conținut mai mare de anortit (An), care prin adăugarea lui în sistem duce la ridicarea temperaturii de topire a amestecului [7]

Topirea de echilibru urmează reversul traseului cristalizării de echilibru. Pentru cristalele $An_{60}Ab_{40}$, topirea începe, la încălzire la temperatura de $1333^{\circ}C$ cu producerea unui lichid de compoziție $An_{20}Ab_{80}$.

Cu încălzirea în continuare și topitura și cristalele își modifică compoziția spre An de-a lungul curbelor lichidus și respectiv solidus, iar procesul se încheie la $1474^{\circ}C$, când lichidul atinge compoziția $An_{60}Ab_{40}$ și ultimul cristal dispărut are compoziția $An_{86}Ab_{14}$. Dacă s-ar examina sistemul instantaneu în orice moment, ar fi imposibil de precizat dacă este o topire sau o cristalizare [17,18].

Cristalizarea fracționată a plagioclazilor.

În natură în unele roci eruptive se întâlnesc feldspații calcosodici cu o structură zonală, adică cu centrul mai bogat în An, iar spre margine cristalele apar constituite din straturi din ce în ce mai bogate în Ab. Cristalizarea fracționată prin zonare s-au îndepărtarea fizică a cristalelor (probabil prin plutire sau scufundare) nu este probabil un proces de echilibru în natură, dar se poate apropia de echilibru, iar modelul perfect idealizat este verificat prin tratament termic și deci util ca model limitativ [17,18].

Exemplificând pe o topitură de compoziție $An_{60}Ab_{40}$ cristalizarea începe din nou la $1474^{\circ}C$. În cazul cristalizării fracționate aceste cristale nu mai reacționează cu lichidul, ci sunt izolate, iar cu scăderea temperaturii următorul lot de cristale este ușor mai sodic decât primul, dar se poate întâmpla și să reacționeze cu lichidul. În orice moment cristalele abia formate au compoziția de echilibru dată de curba solidus, deci cristalizarea fracționată este un proces ce implică echilibrul termodinamic la o scară microscopică [18].

Îndepărtarea fracționată a cristalelor constituie compoziția solidă instantanee (ISC) iar localizarea ISC cu timpul și temperatura în scădere este curba solidus, (care este un traseu ISC). Izolarea ISC previne desfășurarea reacției de schimb $NaSi \leftrightarrow CaAl$. Eșecul acestei reacții determină conservarea Na, Si (sau Ab normativ) în lichid și duce la epuizarea maximă posibilă a Ca, Al (sau An normativ) în lichid. Compoziția solidă totală (TSC) rezultată din cristalizarea fracționată, este o construcție numerică a cărei valoare este dată de suma tuturor ISC produse până acum. TSC se poate determina grafic aplicând regula pârghilor. Important de observat este că TSC rămâne întotdeauna în urma ISC [18].

Când lichidul a atins temperatura și compoziția de-a produce cristalele de An_{60} , compoziția solidă totală este cu mult mai calcică decât aceasta. Deoarece compoziția solidă totală este mai calcică decât compoziția de bază, este clar că rămâne o cantitate destul de mare de lichid având compoziția An_{20} , în timp ce în procesul de echilibru ultima picătură de lichid chiar dispărea din compoziție. Continuând cristalizarea fracționată perfectă, se produc din ce în ce mai multe cristale sodice în echilibru cu lichid sodic (din ce în ce mai mult), până când și lichidul și cristalele ating compoziția albitului, punct în care lichidul este consumat [13,17].

Compoziția solidă totală din acest proces este An_{60} , dar cristalele actuale au produs un șir de la An_{80} până la An_0 într-o astfel de distribuție încât să producă o compoziție medie de An_{60} .

Compoziția lichidului în timpul procesului s-a modificat de la An_{60} la An_0 . Lichidul a scăzut continuu în cantitate iar fracțiunile foarte bogate în Ab au devenit o mică parte din cea inițială.

De asemenea abundența în cristale bogate în Ab sau zone bogate în Ab este puțin comparabilă cu cristalele sau zonele intermediare și calcice.

Dacă s-ar extrage o probă de lichid și s-ar izola, ar rezulta o cantitate finită de rocă bogată în albit.

Cristalizarea fracționată este astfel capabilă să producă un domeniu larg de lichide, de la compoziția inițială a topiturii până la albit pur, deci rezultatul este clar diferit de cel al cristalizării de echilibru.[13,17].

Prezența unui plagioclaz foarte bogat în albit, în straturile interstițiale din rocile bazaltice înseamnă că procesul cristalizării fracționate operează cu eficiență în natură [17,19,20].

Utilizarea regulii pârghiei la cristalizarea și topirea fracționată necesită cunoașterea compoziției solide totale (TSC), compoziția de bază BC și compoziția lichidului (L în cristalizare, TLC în topirea fracționată).

În cristalizarea fracționată TSC nu este dată direct de diagrama de faze, iar în topirea fracționată nu este dată TLC. Problema utilizării regulii pârghiei la aceste procese fracționate, deci se reduce de fapt la a găsi TSC sau TLC [18]. În figura 1.8. în cadrul diagramei de faze albit anortit este prezentată cristalizarea fracționată a compozițiilor An_{40} și An_{60} . Traseele TSC (compoziția solidă totală) își au originea în compozițiile solidus. Traseele TSC sunt reprezentate grafic pe baza valorilor lui R (din graficul de deasupra diagramei de faze). Topirea fracționată a compoziției de bază An_{60} este prezentată prin traseul TLC cu originea în lichidul inițial $An_{20,5}$. Acest traseu este reprezentat grafic pe baza valorilor lui R' (din graficul de deasupra diagramei de fază).

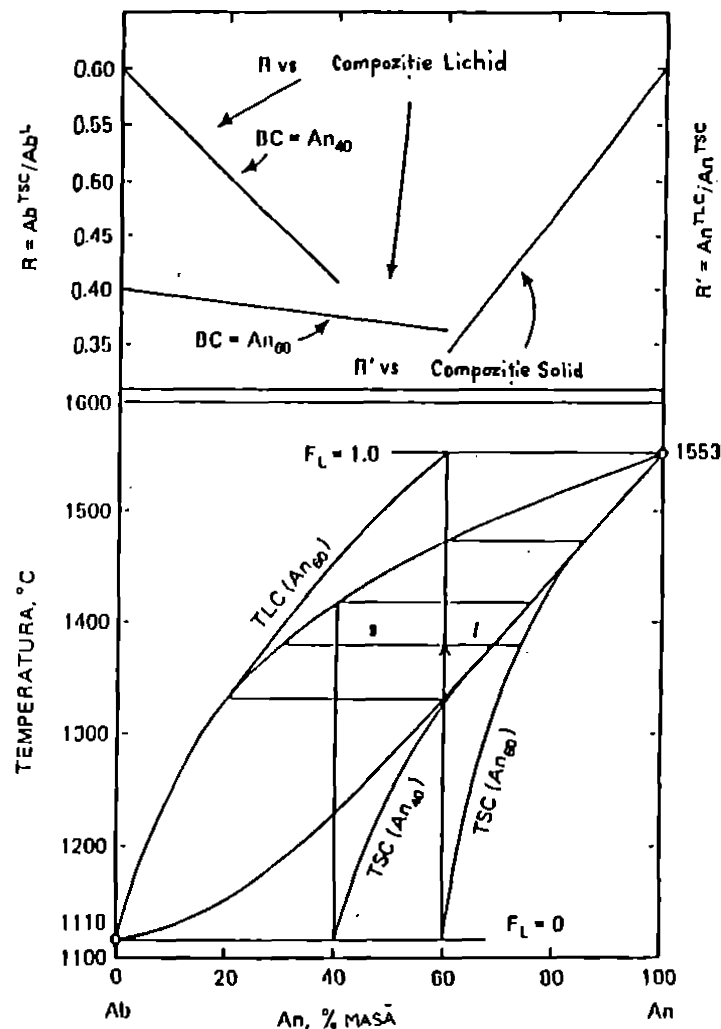


Figura 1.8. Diagrama de faze a feldspaților plagioclazi [18].

Am ales cazul cristalizării fracționată pornind cu o compoziție de bază An_{60} . Se cunosc punctele inițiale și finale pe traseul TSC, prima este compoziția solidă $An_{65.5}$ iar ultima este compoziția de bază An_{60} , (deoarece totalul cristalelor produse trebuie să fie egal cu compoziția de bază). TSC final este atins doar la $1118^{\circ}C$, temperatura cristalizării finale. Traseul TSC pentru cristalizare fracționată trebuie să fie între solidus inițial și compoziția de bază la $1118^{\circ}C$. Pentru simplificare vom considera: $Ab \equiv X_{Ab}$ și fracția în greutate $Ab / (An + Ab)$.

Raportul între Ab în compoziția solidă totală și Ab în lichid este:
 $R = Ab^{TSC} / Ab^L$. O soluție independentă pentru R va da compoziția solidă totală asociată cu orice lichid. Pentru fazele inițială și finală, presupunând o compoziție de bază An_{60} , vom avea:

	Ab^{TSC}	Ab^L	R
inițial	0,145	0,40	0,363
final	0,40	1,00	0,400

Este suficient să presupunem că variația lui R cu compoziția lichidului este liniară (Morse, 1976) [18]. Partea superioară a figurii 1.8. prezintă variația liniară a lui R pentru compoziția de bază An_{60} . Alegem valori arbitrare ale lui Ab^L și calculate a lui Ab^{TSC} din relația $Ab^{TSC} = R (Ab^L)$.

Valorile lui Ab^{TSC} sunt apoi reprezentate grafic la temperaturile corespunzătoare date de curba lichidus pentru valorile arbitrar alese a lui Ab^L . Traseul TSC obținut astfel este notat TSC (An_{60}) în figura 1.8.

Având traseul TSC este o problemă simplă să obținem fracțiunea de lichid F_L prin regula pârghiei sau prin relația:

$$F_L = (Ab^{BC} - Ab^{TSC}) / (Ab^L - Ab^{TSC})$$

Pentru exemplul dat, în figura 1.8. rezultă $F_L = 0,31$ la temperatura de $1380^\circ C$.

Se dă un la doilea exemplu în figura 1.8. pentru An_{40} . În acest caz, R variază de la 0,41 la 0,60, iar traseul TSC trece de la An_{76} pe solidus spre An_{40} la $1118^\circ C$, urmărind îndeaproape curba solidus la început.

Topirea fracționată.

În cazul topirii fracționate, se utilizează traseul TLC, traseul TSC fiind curba solidus. Din nou se cunosc punctele inițial și final, primul fiind pe curba lichidus, iar ultimul punct fiind compoziția de bază la temperatura de $1153^\circ C$ (deoarece suma tuturor lichidelor produse trebuie să fie egală cu compoziția de bază chiar în momentul în care ultima picătură de lichid este formată la $1553^\circ C$). Traseul TLC între punctele inițial și final se află formând raportul $R' = An^{TLC} / An^{TSC}$, (unde An este fracția greutate X_{an}) care variază ca funcție liniară a compoziției solidus, (după cum este prezentat de linia din dreapta în partea superioară a

figurii 1.8.). Se găsesc apoi soluții pentru An^{TLC} , dând valori arbitrare pentru An^{TSC} și reprezentând grafic la temperatura solidus corespunzătoare. Curba TLC pentru compoziția de bază An_{60} își are originea în $An_{20,5}$ și se ridică la An_{60} (figura 1.8.). Din această curbă se pot obține compoziția de bază și solidus, iar F_L cu regula pârghiei sau cu relația:

$$F_L = (An^{TSC} - An^{bc}) / (An^{TSC} - An^{TLC}), \quad [18,21]$$

În anul 1975 Moir și Glasser [22] reiau studiile experimentale în zona silicioasă a sistemului $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$, respectiv subsistemele cuaternare prezentate în figura 1.9.

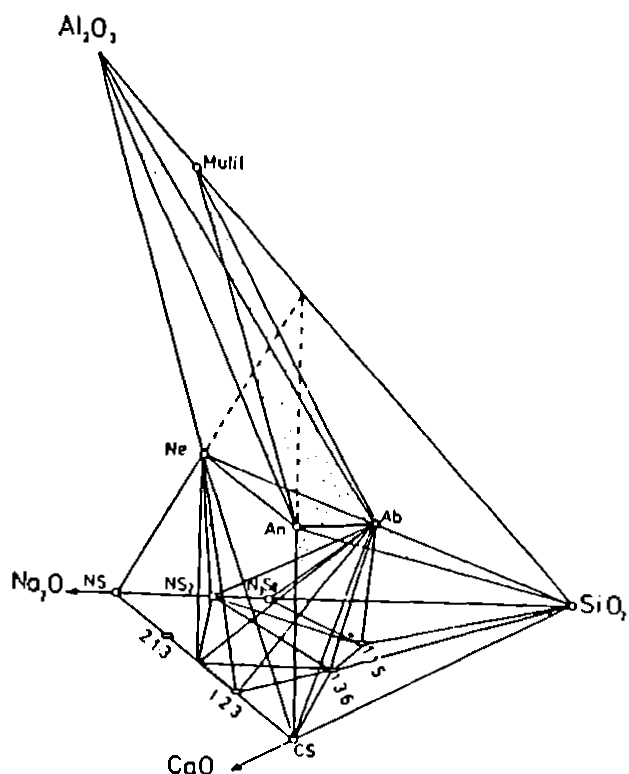
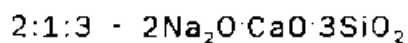
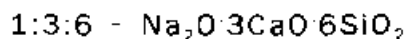


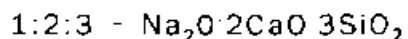
Figura 1.9. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ zona silicioasă (Moir, Glasser)[22].



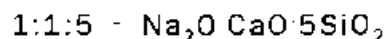
Ab - albit



An - anortit



Ne - nefelin



Lucrările lui Moir și Glaseer au verificat patru subsisteme:

I. PI (NAS_6 - CAS_2) - A_3S_2 - S

II. PI (NAS_6 - CAS_2) - CS - S

III. NC_3S_6 - NAS_6 - CS - S

IV. PI (NAS_6 - CAS_2) - A_3S_2 - A

(PI - plagioclazi soluție solidă)

Concluziile care s-au desprins se pot sintetiza astfel :

- trebuie luată în considerare compatibilitatea dintre NAS_6 -CS determinată de Foster [23], în consecință nu pot exista subsisteme concomitent cu plagioclaz și NC_3S_6 ;

- nu există în zona silicioasă a sistemului $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ subsisteme cuaternare cu SiO_2 și cu anortit, ci numai cu soluția solidă a plagioclazilor ($\text{NAS}_6\text{-CAS}_2$).

1.2.3. Interacțiuni între componentii sistemului $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Acest sistem încadrează feldspații naturali plagioclazi și ortoclazi cu multiplele lor relații de izomorfie. Cele două serii de soluții cuaternare feldspatice pot asimila în structura lor K^+ , respectiv Ca^{2+} (5 ÷ 10% molare exprimate ca ortoză respectiv anortit) rezultând soluții solide cu cinci componente oxidici [1.7].

Compoziția tuturor acestor soluții solide cu cinci componente oxidici poate fi redată prin intermediul triunghiului de bază al sistemului anortit - albit - ortoză (figura 1.10).

Sistemul anortit ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) - albit ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$) - ortoză ($\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$) este un sistem ternar cu două sisteme binare cu izomorfie completă (seriile anortoclazilor și plagioclazilor) și un sistem binar cu izomorfie parțială.

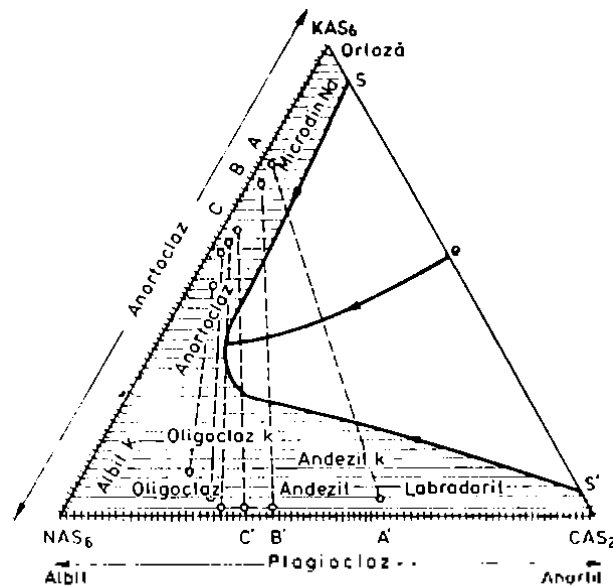


Figura 1.10. Diagrama de faze a sistemului $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 - K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 - CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [24].

În diagramă apare o gamă de varietăți de feldspați a căror compoziție variază treptat : oligoclaz - oligoclaz potasic - andezit potasic - labradorit - labradorit potasic - albit - albit potasic - anortoclaz - sanidin sodic - microclin sodic - ortoclaz sodic etc.

Varietățile de feldspați sunt mai numeroase dacă se ține seama de pertitizarea din seria anortoclazilor. Liniile punctate AA', BB', CC' sunt conode care arată coexistența diferitelor forme de cristale mixte de feldspați, dată de echilibrele termice [16]. Din diagramă rezultă că solubilizarea reciprocă a feldspaților alcalini și calco-sodici are loc, datorită caracterului celor trei serii izomorfe, îndeosebi în domeniul albitului.

Valoarea tehnică a unui feldspat depinde de compoziția chimică a acestuia, de conținutul în alcalii și alcalino-pământoase, dar și de textura

mineralogică. Astfel un feldspat constituit din elemente cristaline omogene (un singur tip de cristal mixt) se topește la temperatură mai ridicată decât un feldspat pertitizat, care se topește eutectic la o temperatură mai coborâtă.

Intervalul de topire și vâscozitatea topiturii de feldspat sunt de asemenea funcție de compoziția chimică constituind elemente importante pentru caracterizarea sa tehnică [16].

Importanța sistemului albit-ortoză-anortit (figura 1.11.) pentru geneza rocilor magmatice este deosebită.

Pe fața, ortoză (Or) - anortit (An) relațiile de topire sunt de tip eutectic (ABCD), în timp ce pe fața albit (Ab) - anortit (An), ele formează un "ochi alungit" de soluție solidă (CFGH). Pe fața Or-Ab presiunea de vapori ridicată a redus temperatura de topire atât de mult încât minimul "m" (din figura 1.3.A) este înlocuit de un eutectic la I. Intervalele de topire pe fețele laterale sunt reprezentate prin hașurare.

Suprafața lichidus este marcată prin curbe la fiecare 50°C de unde se poate constata că este un câmp larg în care plagioclazul este prima fază care cristalizează cu scăderea temperaturii. Acest câmp este separat de câmpul feldspatului alcalin primar prin granița BJI, având cele două eutectice binare în B și I.

Curbele MK și LN reprezintă curbe limită de izomorfie în sistemul Ab-Or, asemănător ca și curbele OE și PD în sistemul Or-An. Domeniul cristalelor mixte ternare este delimitat de aceste curbe plus linia MP care reprezintă limita de temperatură joasă a soluției solide de K în plagioclazi.

Cu creșterea temperaturii, domeniul soluțiilor solide se lărgeste și se îndoaie (cutează) către interior formând o suprafață curbă pentru limita plagioclazului și un "picior" pentru feldspatul - K. Curba solidus care delimitează (marchează) începutul topirii, încorporează linia dreaptă DE și suprafața curbă AEL (linia EL nu este prezentată); linia dreaptă LK și

suprafața curbă KQRDCHG. Linia KQRD este asimptotică la planul din spate al diagramei.

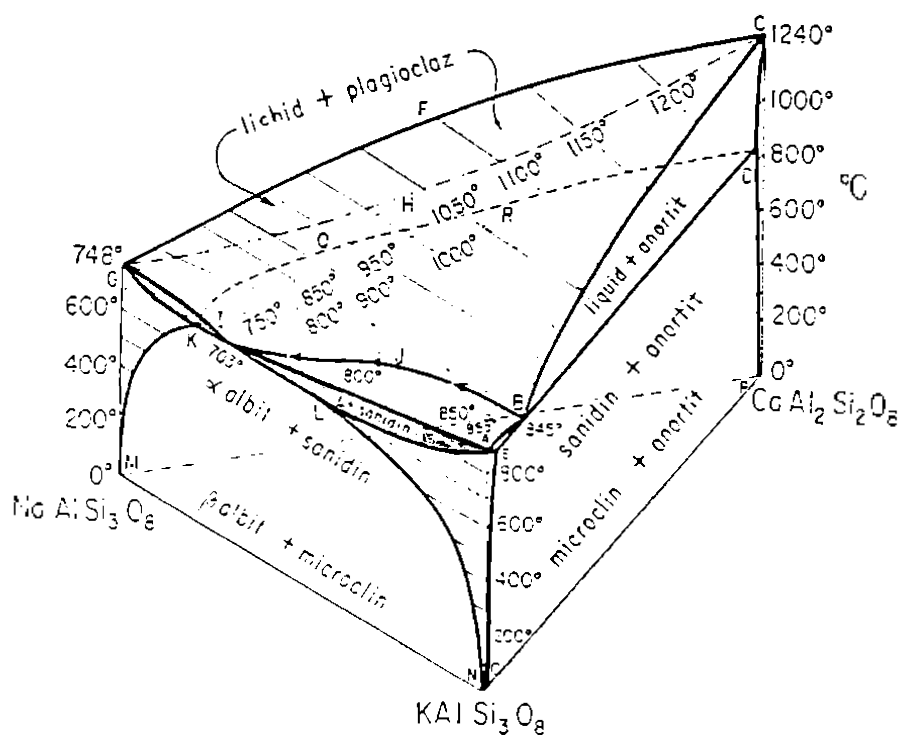


Figura 1.11. Diagrama (temperatură - compoziție) a sistemului albit ($NaAlSi_3O_8$) - ortoză ($KAlSi_3O_8$) - anortit ($CaAl_2Si_2O_8$) pentru o presiune de vapori apropiată de 5000kgf/cm^2 [10].

Cristalizarea de echilibru va avea ca rezultat fie un plagioclaz, fie un feldspat alcalin, cristalizarea din lichid depinzând de compoziția de bază. Cu scăderea temperaturii, feldspatul și lichidul ar trebui să își schimbe compozițiile și în final compoziția de bază va fi reprezentată prin amestecul mecanic de doi sau trei feldspați [10].

Din diferite motive, incluzând persistența metastabilă a feldspatului cristalizat înainte, cristalizarea feldspaților naturali, de obicei are loc în afara echilibrului. În general asemenea cristalizări de neechilibru tind să producă lichide reziduale lângă temperatura minimă sau cea eutectică a joncțiunii Ab-Or și zona chimică complexă a feldspaților.

Cristalizarea actuală a feldspatilor în roci este complicată de prezența altor constituenți în compoziția de bază a rocii care în general, tinde să scadă temperatura de începere și terminare a topirii. Presiunea tinde să ridice temperatura de solvatare cu câteva grade/1000 kgf/cm², în timp ce presiunea de vapori reduce temperatura de topire cu sute de °C/1000 kgf/cm². Presiuni foarte mari cauzează invertirea feldspatului în minerale mai dense cum ar fi jadeitul Na(Al,Fe²⁺)Si₂O₃ plus cuarț sau coesit din albit [10].

1.2.4. Interacțiuni între componentii sistemului

Na₂O - K₂O - CaO - MgO - Al₂O₃ - SiO₂

Sistemul polinar Na₂O - K₂O - CaO - MgO - Al₂O₃ - SiO₂ stă la baza studiului rocilor magmatice în general și a bazaltelor în special mai ales dacă suplimentar se completează cu FeO și Fe₂O₃ [25,26,27,28].

În acest context este necesar a face câteva referiri la sistemul de bază cuaternar CaO - MgO - Al₂O₃ - SiO₂, sistem care a fost studiat prin intermediul a peste 40 secțiuni, ceea ce a permis elucidarea echilibrelor fazale complexe și care au dus la certitudinea absenței oricărui compus cuaternar [1,25,28].

Fazele cristaline ale sistemului - oxizi componentii, compuși binari și ternari respectiv soluții solide binare, ternare și cuaternare sunt redate în diagrama cuaternară din figura 1.12 [21,29].

Dintre cele două serii de soluții solide cuaternare (melilita și piroxenii) interes pentru studiul bazaltelor prezintă îndeosebi piroxenii conținând alumina. Seria de soluții solide piroxenice (figura 1.13) se extinde de la MgO·SiO₂ spre CaO·SiO₂ (aproximativ la 63% CaO·SiO₂), având un conținut de 5-13% Al₂O₃, în funcție de conținutul în CaO [7,30].

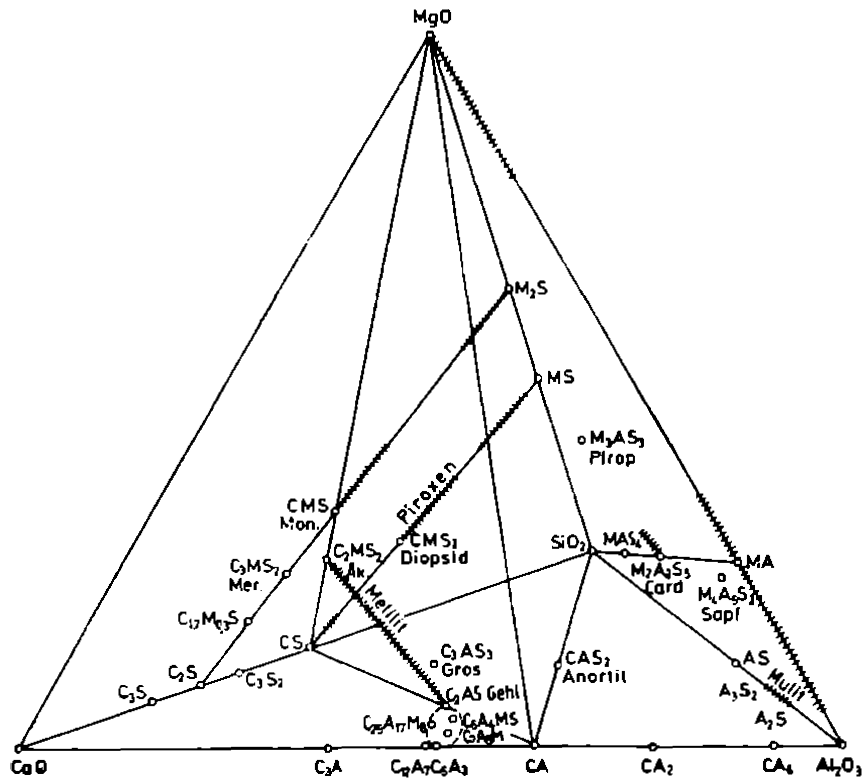


Figura 1.12. Diagrama fazelor cristaline în sistemul CaO - MgO - Al₂O₃ - SiO₂.

În continuare ne vom ocupa de sistemul complex CaO MgO 2SiO₂ (Di) - Na₂O Al₂O₃ 6SiO₂ (Ab). Relațiile de faze diopsid (Di)-albit (Ab) au fost studiate de Schairer și Yoder [31], rezultatele fiind prezentate într-o diagramă T-X (figura 1.14).

Acesta nu este un sistem binar ci numai o "hartă a drumurilor" T-X a relațiilor de fază întâlnite de-a lungul liniei compozițiilor Di-Ab [30,31]. Natura pseudobinară este rapid relevată de către anumite caracteristici interesante ale acestor diagrame.

Deși curbele lichidus se intersectează mai mult sau mai puțin, joncțiunea lor constituie un eutectic izobar, deoarece rămâne un domeniu substanțial de cristal + lichid sub acest punct.

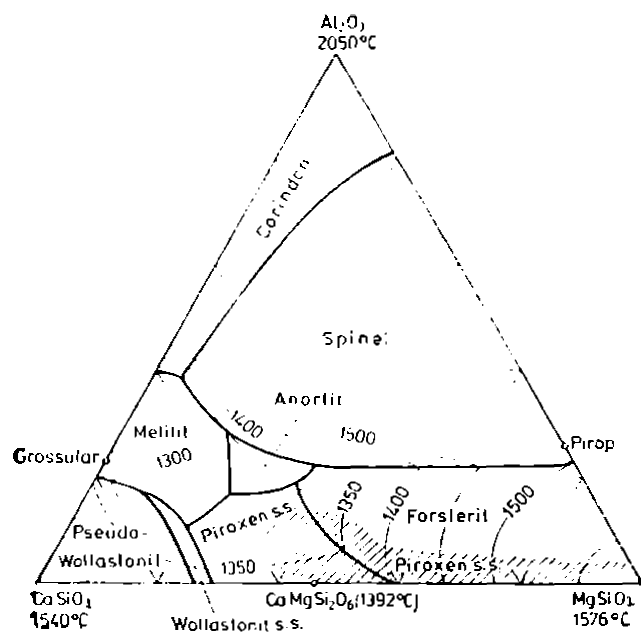


Figura 1.13. Diagrama de faze a sistemului $CaO \cdot SiO_2 - MgO \cdot SiO_2 - Al_2O_3$ [30].

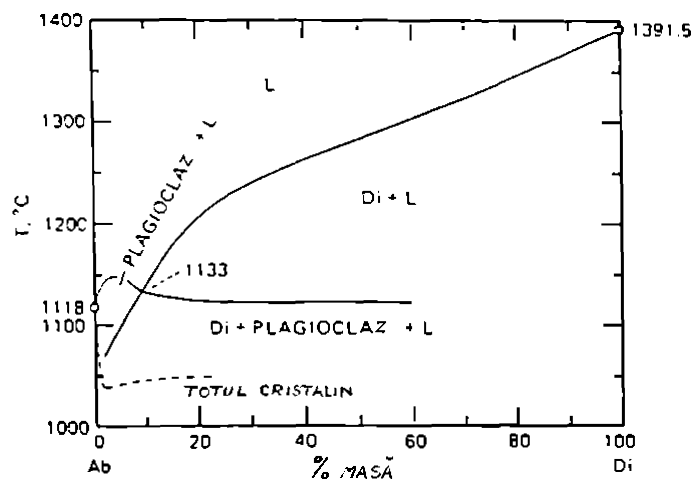


Figura 1.14 Sistemul $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ (Di) - $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (Ab) după Schaller și Yoder [31].

În porțiunea bogată în albit din diagramă lichidul plagioclaz apare din cel al albitului pur (1118°C) până la maximum 1148°C și apoi trece în $Ab_{91}Di_9$ la 1133°C (unde întâlnește lichidul diopsidului). Apoi lichidul plagioclazului continuă să scadă ca temperatură, în domeniul diopsid lichid.

Din studiul diagramei de faze Di-Ab se constată următoarele [17,31]:

- În cazul compoziției de $Ab_{75}Di_{25}$, la răcire cristalele de Di apar la 1226°C, iar acestea întâlnesc la 1122°C cristalele de plagioclaz, solidificarea completă având loc doar în apropierea temperaturii de 1050°C.
- În cazul compoziției $Ab_{91}Di_9$ (amplasată în stânga compoziției $Ab_{91}Di_9$) la răcire apar cristalele de plagioclaz (la 1148°C) și sunt însoțite la 1096°C de cristalele de diopsid, solidificarea completă având loc doar la 1028°C.

Pentru a lămurii interacțiunile din cadrul sistemului diopsid-albit, Schairer și Yoder au considerat în primă fază setul minim de componente: **N** (Na_2O), **C** (CaO), **A** (Al_2O_3), **M** (MgO), **S** (SiO_2), suficienți pentru descrierea sistemului [17].

În loc de a lucra numai cu oxizi, este convenabilă alegerea combinațiilor de oxizi (unde se poate) restrângând spațiul compozițional în CAMSN la domeniul de interes pentru studiul bazaltelor. Nu prezintă nici un interes de exemplu compoziții foarte apropiate de CaO sau MgO .

Se va putea reprezenta ansamblul $CaSiO_3$ - $MgSiO_3$ prin $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ (Di), în locul $CaSiO_3$ - Al_2O_3 reprezentăm $CaAl_2SiO_6$ (CaTs), iar în locul $CaSiO_3$ - Al_2O_3 - SiO_2 reprezentăm $CaAl_2Si_2O_8$ (An).

Componentii de bază devin în acest caz următorii: $CaSiO_3$; $MgSiO_3$, Na_2O , Al_2O_3 și SiO_2 . Cei cinci componente se reprezintă spațial. Un colț al tetraedrului va conține Na_2O și Al_2O_3 , reprezentând doi componente separat sau împreună, după cerință [17].

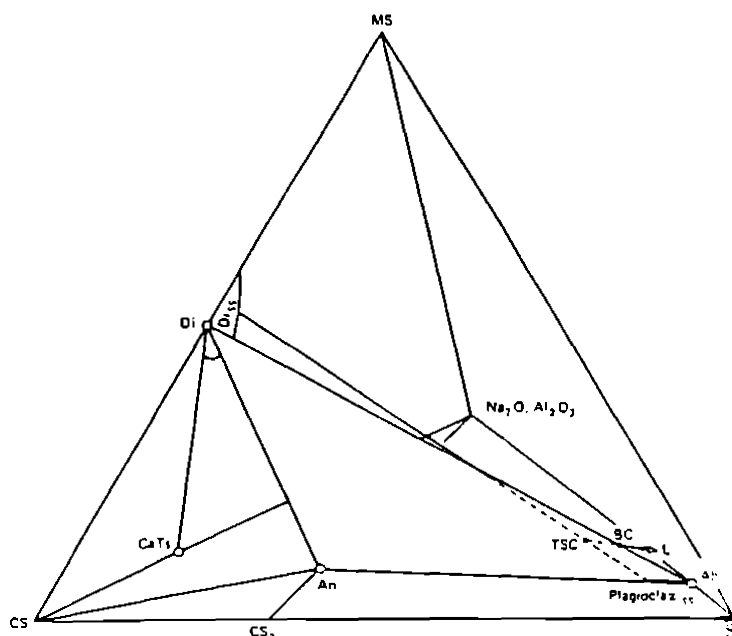


Figura 1.15 Analiza grafică a vectorului lichid de la diopsid și plagioclaz. Vectorul de la BC la L indică spre dreapta (privitorului) din spatele planului Di - Ab - An.

În figura 1.15 este prezentat spațiul chemografic rezultat, care ne permite să vizualizăm interacțiunile dintre lichid și componentii sistemului Di-Ab.

Fazele Di, CaTs, Ab sunt amplasate pe muchiile tetraedrului, iar An este pe bază.

Ansamblul Di-Ab este reprezentat cu o linie de-a lungul interiorului tetraedrului.

Printr-o linie îngroșată se reprezintă o cantitate arbitrară de soluție solidă de la Ab spre An.

În suprafața $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ se reprezintă o regiune arbitrară plauzibilă de soluție solidă în jurul Di. De-a lungul liniei care leagă o compoziție de Diss de linia îngroșată a plagioclazului de lângă Ab, se așteaptă să se situeze compozițiile solide totale (TSC). Compoziția solidă presupusă (TSC), când este legată la compoziția de bază (BC), implică faptul că lichidul este situat în prelungirea liniei TSC-BC, conform indicației săgeții L. Această săgeată este probabil vectorul în spațiul $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ [17].

Pentru o tratare cantitativă a problemei, după Morse [21] trebuie cunoscute compozițiile reale ale cristalelor de piroxeni și plagioclaz, experimental. Acest lucru nu s-a putut realiza prin difracție de RX și nici prin metode optice, cristalele fiind prea mici. Se pot crește cristalele mai mari prin supraîncălzirea topiturilor (distrugând potențialii nucleatori) și răcind încet lichidele.

Cristalele mai mari pot fi analizate cu ajutorul microsondei electronice, iar datele obținute pentru o varietate de compoziții de bază și de temperaturi vor permite calcularea vectorului L (lichid) pentru diferite stadii de solidificare [17,21].

Schairer și Yoder [31] nu a găsit alte faze decât piroxen diopsidic și plagioclaz considerați a fi complet cristalizați.

Sistemul diopsid-albit formează o parte importantă pentru modelul bazaltic, tetraedrul bazaltic fiind o parte a planului critic al subsaturării în silice, care este sistemul ternar diopsid(Di)-forsterit(Fo)-albit(Ab). Planul critic, este numit așa deoarece împarte cele două regiuni ale rocilor model subsaturate, conform clasificării bazaltelor după Yoder și Tilley [32].

Schairer și Yoder consideră planul critic o barieră termică, deoarece la adăugarea unor cantități mici de componente cu nefelin sau silice, temperaturile lichidus scad, iar cristalizarea fracționată trebuie să îndepărteze lichidele de acest plan [31]. Mai mult, cristalizarea completă a unor astfel de amestecuri prezintă faze cristaline de nefelin sau de o modificare de silice, aceasta depinzând dacă amestecul a fost sub sau suprasaturat. Experimental deci Di-Ab este o barieră termică, iar Di-Ab-Fo poate fi de asemenea una. [31,32].

Partea experimentală nu este în concordanță deplină cu studiile teoretice efectuate de Morse [17,18,21] care sugerează că, compoziția de bază în sistemul Di-Ab trebuie să producă lichide bogate în Na_2O și SiO_2 . Dacă studiul teoretic este corect, bariera termică, trebuie să fie cea care include piroxenul conținând CaTs ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$) și plagioclazul conținând An.

mai degrabă decât Di și Ab puri. Kushiro și Schairer susțin imperfecțiunea diopsid - plagioclaz ca o barieră termică [33].

Sistemul $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$.

Sistemul diopsid (Di) - anortit (An) - albit (Ab) ne permite studierea modelului bazaltic (un model mult mai apropiat de realitate decât cele prezentate anterior), conținând diopsid și un plagioclaz intermediar.

Sistemul diopsid - anortit - albit (figura 1.16) după Bowen [34] și Solacolu [16] este un sistem ternar cu izomorfie continuă în cadrul sistemului binar An-Ab. Sistemele binare, Ab-Di și An-Di nu prezintă izomorfie.

Sistemul Di - An - Ab nu are un eutectic ternar, ci prezintă o curbă eutectică e_1e_2 [35].

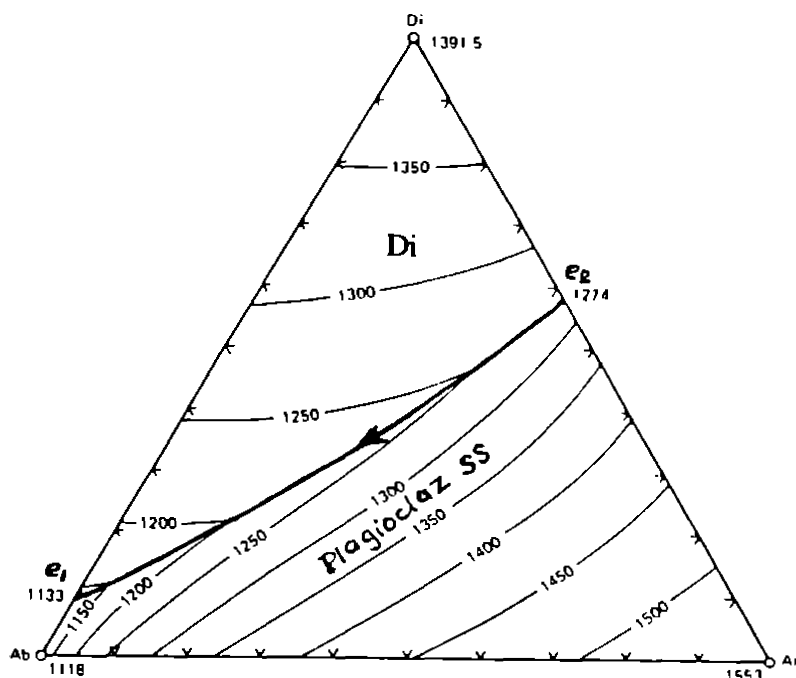


Figura 1.16 Sistemul albit - diopsid - anortit [34].

În acest sistem nu există cristale mixte ternare. Apar doar cristale mixte binare (plagioclazi SS) ale sistemului binar An-Ab în echilibru cu cristalele de $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ [35].

Suprafața lichidus este formată din două suprafețe curbe : 1553 - e_1 - e_2 și 1391,5-1118- e_2 - e_1 care se întâlnesc de-a lungul curbei eutectice e_1 - e_2 (figura 1.17).

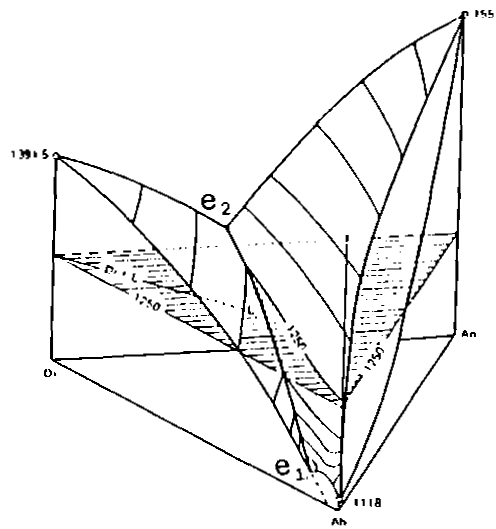


Figura 1.17. Diagrama de faze spațială a sistemului diopsid (Di) - anortit (An) - albit (Ab). Intersecția celor două suprafețe lichidus, cu planul izotermel de 1250°C (hașurat). (Kushiro) [36].

Proiecția curbei eutectice e_1 - e_2 împarte triunghiul de bază a diagramei sistemului Di-An-Ab în două compartimente de cristalizare primară (figura 1.18) : $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, (Di) și plagioclaz SS [20,35].

O suprafață solidus nu există, nefiind cristale mixte ternare. Apare însă o curbă solidus a cristalelor mixte binare (plagioclaz) a căror proiecție se găsește pe latura Ab-An a triunghiului de bază.

Sistemul este lipsit de eutectic ternar; toate amestecurile ternare se solidifică respectiv se topesc într-un interval de temperatură [35].

În figura 1.18 este prezentată diagrama de faze a sistemului Di-An-Ab după Bowen. Latura Di-Ab a fost revizuită în anul 1960 de Schairer și Yoder [31] iar latura Di-An de către Osborn și Tait (încă din anul 1952).

Întregul sistem a fost verificat experimental și revizuit în 1973 de Kushiro [36].

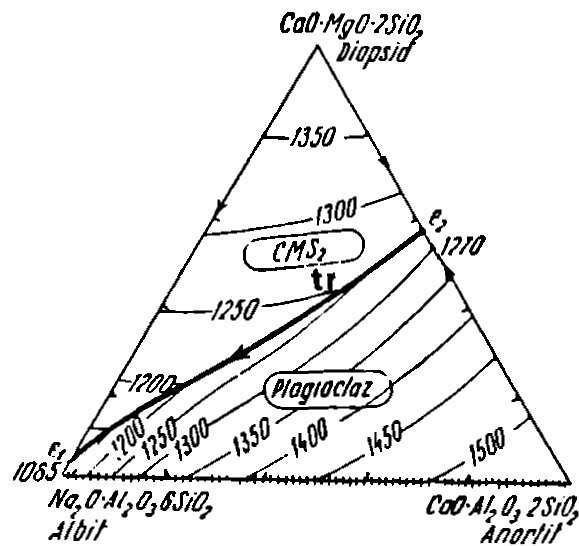


Figura 1.18. Diagrama de faze al sistemului Di - An - Ab [36].

Din punct de vedere al mecanismului de solidificare, amestecurile ternare din acest sistem se împart în două grupe [35]:

- Amestecuri din câmpul de cristalizare primară a cristalelor mixte binare SS (plagioclaz);
- Amestecuri din câmpul de cristalizare ale diopsidului (Di).

Solidificarea unui amestec din compartimentul de cristalizare primară a plagioclazului SS.

Topitura începe să se solidifice cu depunerea acestor cristale. Continuându-se răcirea, topitura depune tot mai multe cristale mixte binare care își modifică compoziția devenind tot mai bogate în Ab. În același timp topitura își schimbă compoziția devenind tot mai bogată în Ab. Raportul cantitativ între cele două faze se poate determina cu ajutorul regulei pârghiei. Perioada 1 se termină la atingerea temperaturii t_r , când compoziția topiturii este marcată de un punct (intersecția izotermei t_r cu curba eutectică) de pe curba e_1e_2 .

În perioada 2 încep să se depună alături de cristale mixte SS (plagioclaz) și cristale ale diopsidului. În această perioadă compoziția topiturii se modifică după curba eutectică (în sensul coborâtor).

După terminarea procesului de solidificare sistemul este format din cristale mixte binare SS (plagioclazi) și cristale de diopsid.

■ Solidificarea unui amestec din compartimentul de cristalizare primară a diopsidului (Di).

Solidificarea topiturii are loc în două perioade. În prima perioadă se depun cristale de diopsid (Di), iar topitura își modifică corespunzător compoziția. În perioada a doua traseul de solidificare urmează curba eutectică e_1e_2 , cristalizând simultan cristale de diopsid și cristale mixte SS de plagioclaz.

Trebuie precizat că dacă răcirea nu este suficient de lentă, cristalele mixte primare mai bogate în An, nu-și mai modifică compoziția și cristalele mixte care se depun în timpul solidificării au compoziții diferite (cristalizare zonală) [35].

Kushiro în lucrarea sa [36] a arătat utilitatea revizuirii proprietăților sistemului Di-An-Ab, adică secțiunile complete ale izotermelor care indică variația a două, trei câmpuri de fază. Aceste secțiuni devin deosebit de importante în interpretarea și aplicarea rezultatelor experimentale. [17].

În figura 1.19 este prezentată închiderea câmpului lichidus în patru secțiuni izotermale (A, 1300°C; B, 1250°C; C, 1225°C; D, 1175°C) ale sistemului Di-An-Ab [17,36].

Acestea ilustrează în alt mod procesul de cristalizare la echilibru, discutat anterior.

Pentru temperaturi mai mari de 1274°C (eutecticul Di-An) regiunea L (lichidus) este o bandă care traversează diagrama, separând regiunea Di + L, de regiunea Plagioclaz + L. (figura 1.19.A.).

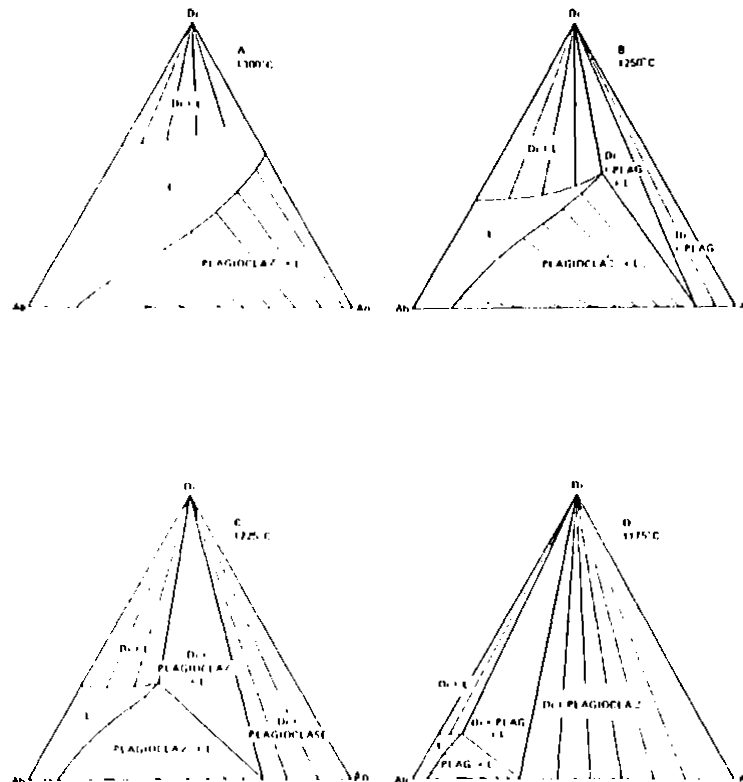


Figura 1.19. Cele patru secțiuni izoterme în sistemul Di–An–Ab [17].

La temperaturi mai mici de 1274°C , regiunea lichidului se termină într-un punct al demarcației câmpului care este deasemenea un vârf al triunghiului de trei faze Di + PLAG + L (figura 1.19.B.).

Un alt vârf al acestui triunghi trifazic este plasat în colțul Di, și al treilea vârf la intersecția cu linia plagioclazului.

Regiunea lichidului (L) este o regiune cu o singură fază. Triunghiul trifazic este o regiune de trei faze (Di + PLAG + L), și acolo se mai întâlnesc trei regiuni de două faze care indică pe de o parte echilibrul solid - lichid (Di + L , PLAG + L) sau echilibrul solid - solid (Di + PLAG).

Secțiunea celor trei izoterme din figura 1.19. B-D prezintă imaginea triunghiului trifazic de-a lungul diagramei așa cum pivotează (se rotește)

în vârful Di cu scăderea temperaturii. Vârful L al triunghiului urmărește curba eutectică prezentată în diagrama lichidus din figura 1.18.

Determinarea experimentală a secțiunii izoterme ajută la construcția diagramelor sumare ca și diagrama lichidus. [17,36].

Sistemul forsterit ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) - diopsid ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) - anortit ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$).

Modelele noastre pentru bazalt au fost tratate până acum., cu plagioclaz și piroxeni, cele două minerale predominante în majoritatea bazaltelor [17]. Am ignorat olivinele și piroxenii săraci în calciu, dar acestea sunt minerale de importanță fundamentală în orice schemă de clasificare a bazaltului și constituie obiectivul central în tetraedrul bazaltic

Este cunoscut faptul că sistemul $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ se caracterizează prin prezența a doi compuși cristalini; $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ - ortosilicatul de magneziu (forsterit) și $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ - metasilicatul de magneziu (enstatit). În natură silicații de magneziu apar în primul rând sub formă de cristale mixte pe care le formează cu silicații de fier și calciu [16]:

- olivinele (sunt ortosilicații) din seria izomorfă forsterit ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$)-fayalit ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$);
- piroxenii (sunt metasilicații) din seria izomorfă $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ - $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ respectiv $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

În continuare vom aborda diagrama de faze a sistemului $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ (Fo) - $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (Di) - $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (An) conținând olivina fără fier, adică $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ (Fo), pentru a clarifica câteva principii importante ale genezei rocilor. [17,37,38].

Se poate observa că deocamdată, nu abordăm diagramele de fază care conțin fier, aceasta din două motive [17]:

Majoritatea rocilor bazaltice conțin mai mulți moli de Mg, decât de Fe, și componenții cu Mg de la capătul seriilor soluțiilor solide feromagneziene sunt de aceea mult mai potriviți ca modelele bazaltice în primă aproximație.

Al doilea motiv este că Fe, având două importante stări de oxidare, necesită o tratare teoretică și experimentală specială, pe care o vom aborda în cadrul sistemului polinar $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Pentru o mai bună înțelegere și explicare a interacțiunilor între componentii sistemului $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ în figura 1.19 este prezentat în perspectivă tetraedrul $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ în interiorul căruia este plasat sistemul Fo-Di-An. Acest sistem este o parte a planului $\text{CS}_2-\text{Fo}-\text{A}_2\text{S}$ ($\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).

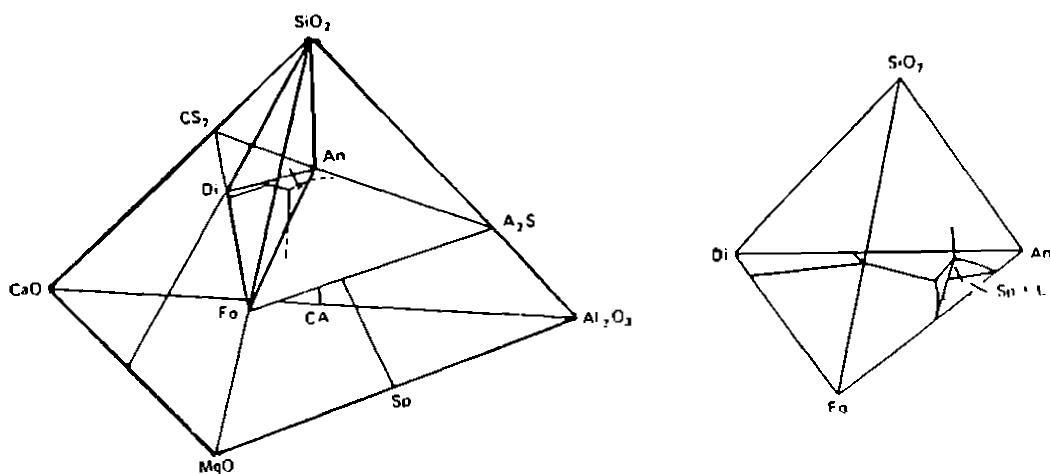


Figura 1.19A. Poziția planului Fo - Di - An în tetraedrul $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ [37].

Compoziția Sp (spinelului) se situează pe latura $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, cu mult în afara planului sistemului Fo-Di-An. Îndepărtarea Sp dintr-un lichid în acest plan va conduce, la mutarea lichidului din planul Fo-Di-An în volumul Fo-Di-An- SiO_2 (care apare ca un tetraedru distorsionat în figura 1.19 A) [37]. Diagrama de faze a sistemului Fo-Di-An (figura 1.20.) a fost studiată în 1952 de Osborn și Tait.

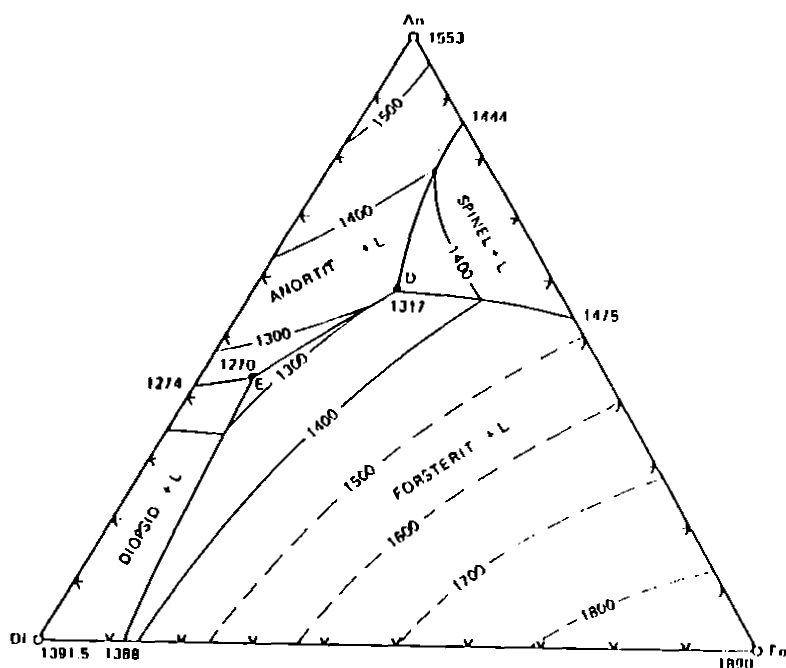


Figura 1.20 Diagrama de echilibru a sistemului forsterit (Fo) - diopsid (Di) - anortit (An) [38].

Punctul ternar E (1270°C) nu este un punct eutectic real datorită incorporării Al în diopsid sub forma $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CaTs). Compoziția Di nu poate fi reprezentată în planul Fo - Di - An, deci nici lichidul E nu poate fi așezat în acest plan [17,38].

Într-o primă aproximație totuși sistemul se comportă ca un sistem cu eutectic ternar (și noi îl vom trata ca atare în prezenta lucrare). În figura 1.20. sunt prezentate 4 câmpuri primare: Fo+L, Di+L, An+L, și Sp+L (Sp = spinelul $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

Diagrama de faze Fo - Di - An poate fi divizată în două părți; cu spinel și fără spinel. Partea lipsită de spinel este așa numita "regiune bazaltică".

În figura 1.21 sunt prezentate: "regiunea bazaltică" și "regiunea spinelică" în sistemul Fo - Di - An. [38].

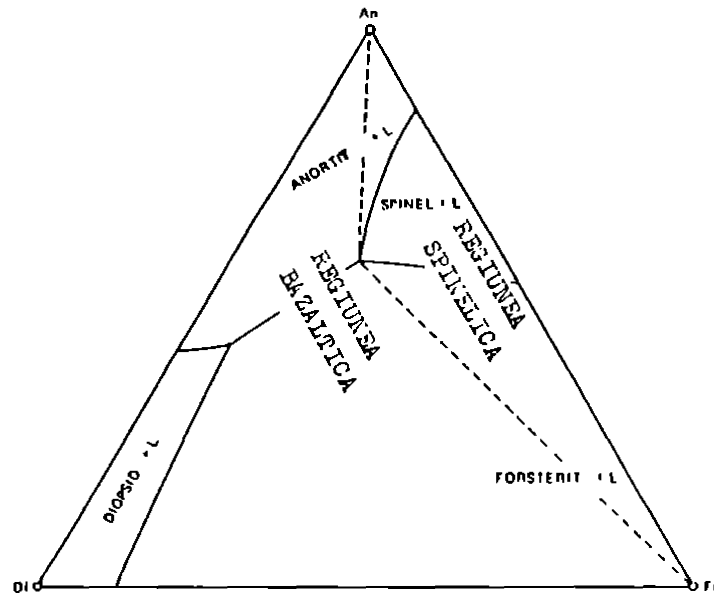


Figura 1.21. Sistemul Fo - Di - An cu “regiunea bazaltică” și “regiunea spinelică” despărțite prin linia punctată [38].

■ **Cristalizarea de echilibru.** Pentru a ilustra procesul cristalizării considerăm compoziția punctului G ($Fo_{30}Di_{30}An_{40}$) în câmpul Fo+L (figura 1.22.). Cristalizarea Fo începe, la răcire, la temperatura de $1450^{\circ}C$ și determină variația compoziției lichidului după prelungirea dreptei Fo-G, păstrând astfel un raport constant între Di și An. Lichidul ajunge la granița câmpului cu An la $1290^{\circ}C$, unde lichidul are o compoziție de $Fo_{13}Di_{37}An_{50}$. În acest punct An începe să cristalizeze, generând triunghiul trifazic An + Fo + L. Lichidul, acum se “mișcă” într-un echilibru monovariant ($V=4-F, F=3, V=1$), de-a lungul curbei eutectice spre eutecticul E, cristalizând An + Fo. Lichidul în final atinge E, $1270^{\circ}C$ și în acest moment Di începe să cristalizeze [38]. Legea fazelor ne arată că echilibrul cuaternar Di + Fo + An + L este invariant ($V = 0$) izobar. Evident, cristalele trebuie să se formeze exact în proporția Fo : Di : An din compoziția lichidului E, până când cristalizarea este completă.

Traseul lui TSC pentru acest proces de cristalizare este prezentat în figura 1.22.

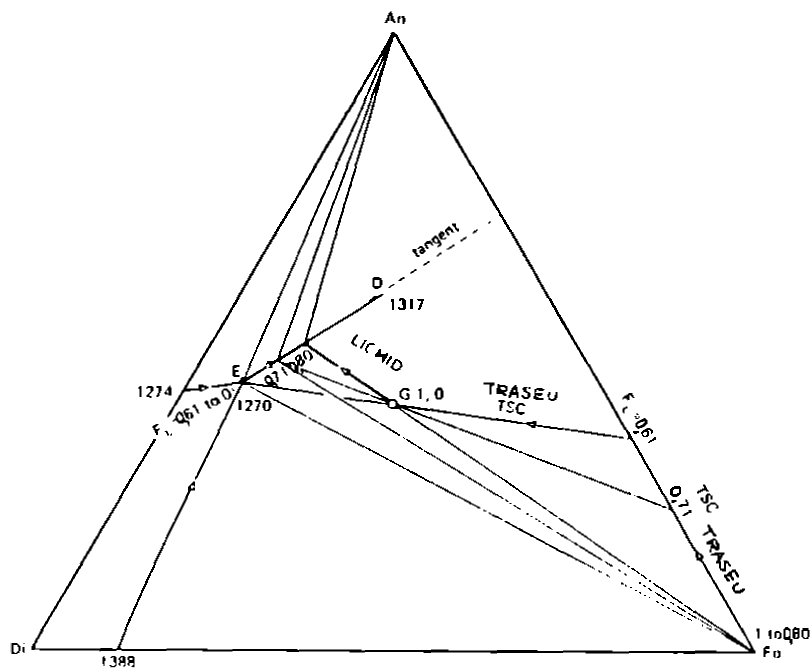


Figura 1.22. Cristalizarea la echilibru a compoziției $G(Fo_{30}Di_{30}An_{40})$. $F_L = 1$ când compoziția lichidului este în G și $F_L = 0$ când TSC atinge G . Linia îngroșată este traseul lichidului.

TSC este staționar la Fo pe măsură ce lichidul se deplasează din G spre granița câmpului și $F_L = 0.80$. Deci 20% din sistem a cristalizat ca forsterit, deasupra acestui punct. Când lichidul trece pentru prima oară pe granița câmpului materialul "fictiv" separat din lichid are proporția $Fo_{29}An_{71}$ dat de tangenta la traseul lichidului (granița câmpului). Cristalele de anortit acum încep să se acumuleze în TSC, care apoi se mută spre An de-a lungul liniei colaterale. Acest proces continuă până când lichidul atinge punctul E, la care TSC (linia trasată de la lichid prin punctul G), este situat la $Fo_{65}An_{35}$, conform regulii pârghiei, fracția de lichide este $F_L = 0.61$ [17,37].

Acum sistemul este constituit din lichid 61%; cristale de Fo , 25% și cristale de An, 14% masă. Roca este mafică (olivino-plagioclastică). La răcirea în continuare, TSC se deplasează direct spre E pe măsură ce Fo ,

Di și An cristalizează, până când TSC coincide cu G la desăvârșirea cristalizării.

Cristalizarea fracționată. Figura 1.23 prezintă procesul cristalizării fracționate pentru un lichid de compoziție G.

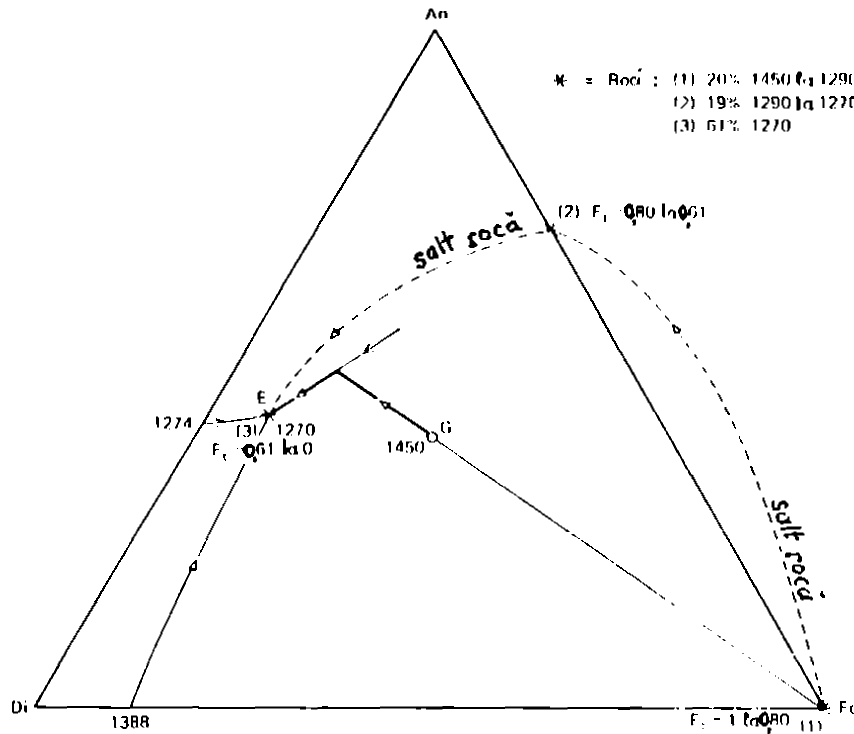


Figura 1.23. Cristalizarea fracționată a compoziției G, din regiunea bazaltică a sistemului Fo - Di - An.

Traseul rocii este discontinuu și este dat oricând de tangenta la traseul lichidului. Traseul TSC este același ca și în cazul echilibrului și produce aceeași fracțiune de lichid rămas F_L . Astfel de la $F_L = 1$ la 0,80 este produs un **dunit**, compoziția rocii este formată exclusiv din Fo [37]. De la $F_L = 0,80$ la 0,61, compoziția rocii este cea a unui **allivalit** (punctul 2, figura 1.23.) conținând cca. 70% An și 30% Fo. Schimbarea de la dunit la allivalit, la $F_L = 0,80$ este o "săritură a rocii" instantanee. La $F_L = 0,61$ are loc o nouă "săritură a rocii" când lichidul atinge E. Compoziția rocii "sare" acum la E și se produce gabro olivină.

Rocile naturale ca acelea din (2) figura 1.23. poartă cu ele plagioclazi intermediari (purtători de Na sau Fe^{2+}) și olivine, fiind numite **troctolite**. Olivina din troctolit este, de obicei, idiomorfă, bogată în fier (și transformată în mare măsură în antigorit). Plagioclazul fiind un andezin sau chiar oligoclaz [19,39].

Tranziția de la troctolite la gabro - olivine este bruscă și este o "săritură a rocii" precis discontinuă ca saltul între (2) și (3) din figura 1.23 [37].

Sistemul Fo - Di - An este un model interesant de bazalt pentru că conține punctul E, cu patru faze (Fo+An+Di+L) care este foarte aproape de proporția **olivin: augit : plagioclaz** a multor bazalte naturale cu olivină.

Se deduce că, exemplele naturale pot atinge această proporție printr-o cristalizare fracționată moderată, dacă au compoziții apropiate de punctul E.

Sistemul Fo-Di-An servește ca model pentru discuția despre traseele de cristalizare și topire în sistemele eutectice ternare fără soluții solide, și se poate constata că aceste trasee sunt mai simple decât acelea din sistemele în care soluțiile solide joacă un anumit rol [37,38].

Sistemul $2MgO.SiO_2$ - $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ - SiO_2 .

Sistemul ternar forsterit (Fo) - anortit(An) - SiO_2 este unul din cele mai utile pentru a ilustra importanța mediului asupra reacției olivinei în petrologia vulcanică [40]. În acest context sistemul Fo-An- SiO_2 a fost des folosit ca bază de discuții al originii complexelor tholeitice (stratificate) bazice, vulcanice [40,41].

Sistemul ternar Fo - An - SiO_2 determinat de Anderson (1915) apoi revizuit și completat de Irvine (1975) este prezentat în figura 1.24 [42].

Aceasta conține trăsăturile reminiscente ale sistemelor Di-Fo-An și Fo- SiO_2 , în mod particular câmpul spinel + L, câmpul cu două lichide între En (enstatit) și SiO_2 , respectiv invertirea cristobalit - tridimit [17,42].

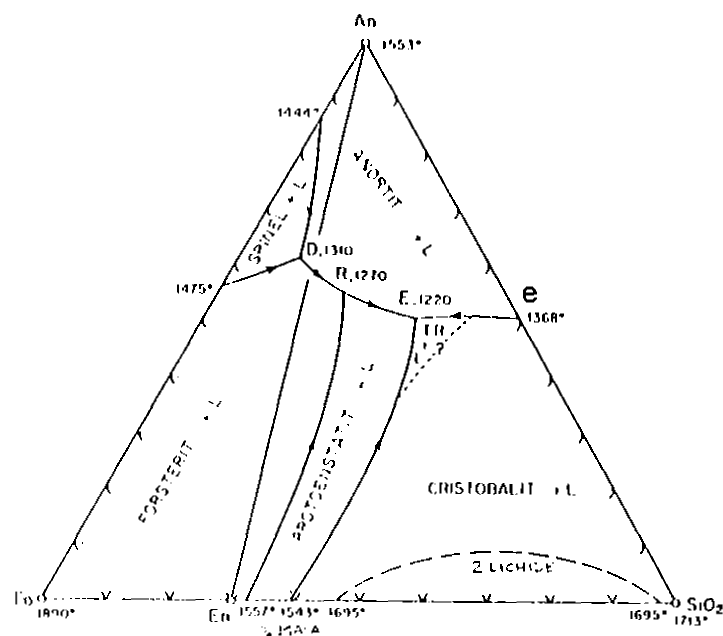


Figura 1.24. Diagrama de faze a sistemului Fo - An - SiO₂.

Nu este nici o surpriză să găsim câmpuri largi de forsterit, anortit și SiO₂ polimorf adiacente la colțurile respective. Pe curba RE se întâlnesc câmpurile de cristalizare anortit - protoenstatit iar pe curba eE câmpurile anortit - cristobalit. Folosind notația convențională aceste curbe ar putea fi desemnate L (Fo,An) și respectiv L (An,Tr) unde Tr = tridimit. A treia pereche Fo+SiO₂ este împiedicată să existe datorită intervenției componentului intermediar enstatit (En), care probabil cristalizează ca protoenstatit (Pr) în câmpul său de fază primară. Această fază se formează împreună cu An pe L (An,Pr) eutectic și cu SiO₂ pe L (Pr,SiO₂ polimorf) [17]. Spinelul se formează departe de planul compoziției sistemului (Fo-Di-An), astfel că domeniul lichidului în echilibru cu Sp este situat în afara planului (figura 1.23). Punctul D este un punct de reacție la care, dacă se menține un echilibru continuu, lichidul se reîntoarce la planul Fo-An-SiO₂ pe măsură ce tot spinelul este consumat în reacție.

Punctul E (figura 1.24) este un eutectic ternar izobaric, temperatura sa, 1220°C este destul de scăzută față de cel din sistemul Fo-Di-An

(1270°C), fiind în domeniul temperaturii lavelor naturale, care sunt de obicei mai mici datorită prezenței și al altor componenți de exemplu Fe și alcalii [42].

La acest punct converg trei curbe univariante izobare, toate eutectice, iar cristalizarea oricărei compoziții din jumătatea dreaptă a diagramei (strict în dreapta liniei de la An la En) va conduce lichidele la una din aceste curbe și deci la E, ca în orice sistem ternar cu eutectic.

Cristalizarea de echilibru. Vom face aprecieri privind cristalizarea celor opt compoziții (P, Q, S, T, U, V, W, X) indicate în figura 1.25.

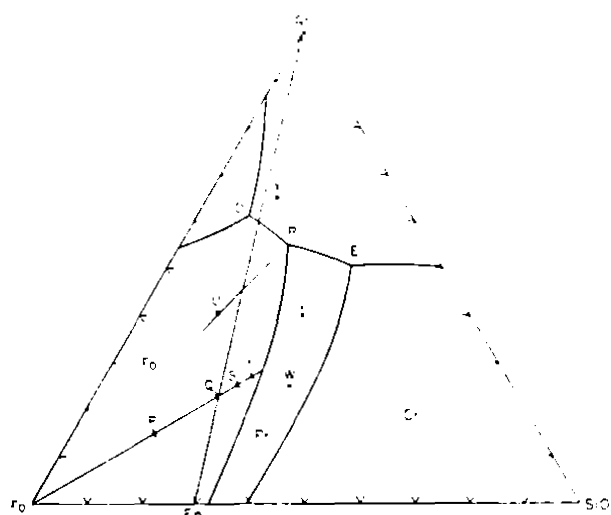


Figura 1.25. Poziția celor opt compoziții, din sistemul Fo - An - SiO₂ studiate de Anderson și Bowen [43,44].

Compozițiile P, Q, S și T cuprind domenii de la subsaturați în silice (P), prin saturație (Q) până la suprasaturație (S,T) [17,43,44].

Compoziția P, la sfârșitul cristalizării de echilibru, se va regăsi într-un amestec de Fo, An și Pr; compoziția Q ca un amestec de An + Pr iar compozițiile S și T ca un amestec de An + Pr + Tr [17].

Analizând punctele invariante R și E, este evident din marcajele domeniului că lichidul R coexistă cu Fo, An, Pr, în timp ce lichidul E coexistă cu An, Pr, Tr (Cr, cristobalitul, nu este întâlnit niciodată în ansamblul final deoarece este transformat în tridimit). În conformitate cu

cele arătate, putem presupune că atunci când rămâne olivină în TSC, lichidul final va fi R, iar când este tridimit în TSC, lichidul final va fi E.

Cristalizarea de echilibru a compoziției P este prezentată în figura 1.26. P fiind în câmpul de cristalizare primară a forsteritului, lichidul se va îndepărta întâi de Fo, până ajunge la granița L(Fo,Pr) a curbei peritectice.

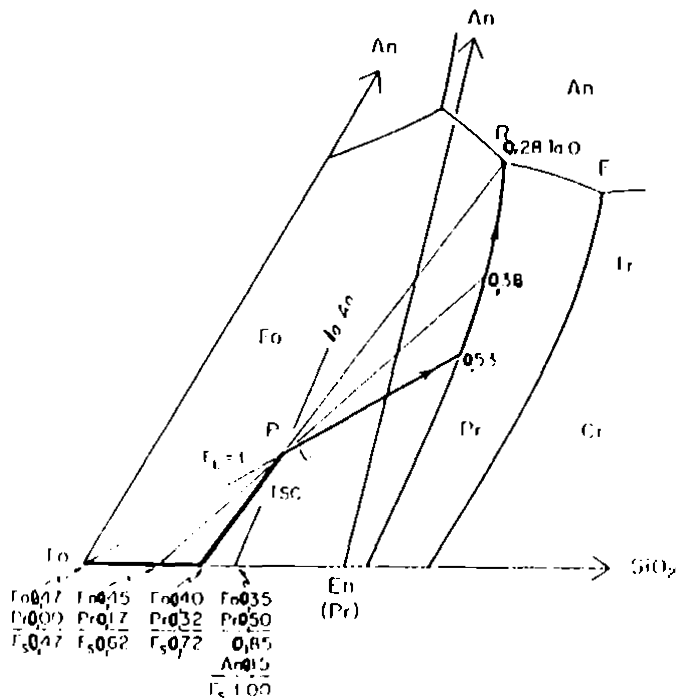


Figura 1.26. Cristalizarea de echilibru a compoziției P

În acest moment, $F_L = 0,53$, $F_S = 0,47$, TSC fiind exprimat ca și cristale de Fo. Acum cristalizează Pr, conform marcajelor din domeniu, iar lichidul este constrâns la univarianță de granița domeniului [17]. Se observă că toate tangentele la curba peritectică L (Pr, Fo) se situează în afara segmentului Fo-Pr (deci întradevăr curba este peritectică).

Pe măsură ce lichidul se îndreaptă spre R, cristalele de Pr sunt formate prin resorbția Fo iar TSC se mută spre Pr de la Fo. Brațele pârghiei la traseul TSC sunt prezentate la $F_L = 0,38$ și $0,28$ iar raportul celor două faze solide este dat la capătul TSC al acestor pârghii [17].

La $F_L = 0,28$ lichidul a atins R, un punct invariant, izobaric. TSC atinge acum R și P simultan, pe măsură ce An și Pr cristalizează, iar Fo se consumă.

Cristalizarea încetează când TSC egalează compoziția P. Compoziția acestuia poate fi exprimată în termenii celor trei faze solide Fo, Pr, An (Fo = 0,35; Pr = 0,50; An = 0,10; Fs = 1,00) conform figurii 1.26.

Ca o confirmare a naturii continuu peritectice a reacției cu olivina și piroxen, se observă că fracția de greutate a Fo scade continuu de la 0,47 la 0,35 (conform aplicării regulii pârghiei în figura 1.26).

Toate lichidele având compoziția în stânga lui UR vor cristaliza An înainte de a ajunge la punctul de reacție R. Cele din dreapta lui UR se vor comporta ca și P, Q, S, T [17].

Lichidul W (figura 1.27) cristalizează Pr doar până la $F_L = 0,68$, când Tr însoțește solidele și lichidul este constrâns la eutectic.

FE întotdeauna tangent la traseul lichidului, își formează propriul traseu pe En-SiO₂.

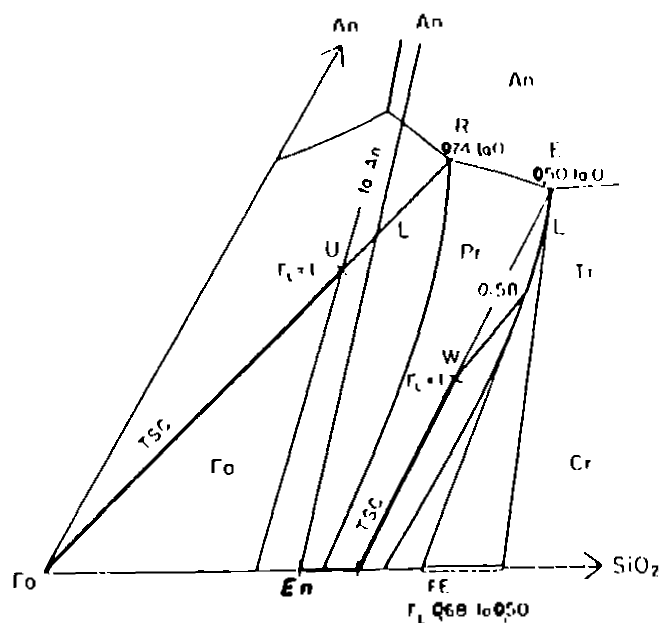


Figura 1.27. Cristalizarea de echilibru a compozițiilor U și W.

Aceasta este o reacție de echilibru, FE fiind între fazele Pr și SiO₂. TSC se deplasează spre FE tot timpul și este prezentat traseul său spre Tr de la Pr. La $F_L = 0,50$ lichidul a ajuns la E, acum și FE este de asemenea situat la E, iar TSC se deplasează în direcția E după W.

Cristalizarea compoziției X, figura 1.28, prezintă cazul unui lichid care ajunge la cotecticul L (An, Fo) înainte de a atinge punctul R. La $F_L = 0,82$ Fo începe să cristalizeze alături de An, iar TSC începe să se deplaseze de-a lungul liniei An-Fo. Lichidul atinge punctul R la $F_L = 0,65$ și rămâne acolo până când $F_L = 0,39$, în timp ce TSC se deplasează direct spre R. Acum tot Fo este resorbit și lichidul se duce spre E cu producerea de An + Pr. Lichidul ajunge la E ($F_L = 0,12$) și își termină cristalizarea acolo. Roca produsă este un norit ușor suprasaturat în anortit (rămășițe ale olivinelor consumate în reacție) [17].

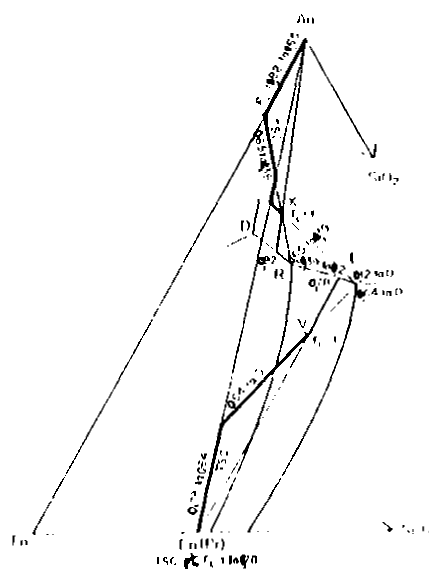


Figura 1.28. Cristalizarea de echilibru a compozițiilor V și X.

Cristalizarea de echilibru a lichidului V este de asemenea redată în figura 1.28. putându-se verifica ușor traseele pentru lichid și TSC, la această compoziție.

Cristalizarea fracționată. Există diferențe importante, calitative și cantitative între cristalizarea fracționată și de echilibru a oricărei compoziții. În procesele fracționate toate olivinele produse rămân în solidele acumulate, iar lichidele ating întotdeauna E [17,38].

Pentru compoziția P, figura 1.29. lichidul urmează traseul punctat cu cristalizarea fracționată. La $F_L = 0,53$, lichidul ajunge la granița câmpului cu Pr, dar nu este constrâns la graniță deoarece Fo este izolat din reacție. În consecință lichidul se îndepărtează de Pr până când atinge eutecticul L (Pr, An) care urmează traseul spre E, pe care îl atinge la $F_L = 0,20$.

Cele patru ISC (compoziții solide instantanee) produse în acest proces sunt Fo, Pr, un amestec de Pr și An apropiat de raportul 43:57 și un amestec de Pr, An și Tr în proporția de la E.

Rocile naturale analoage ar fi dunit, bronzitit, norit, și (presupunând ceva Na și K) cuarț monzonit. [45].

Raportul mineralelor în aceste roci (de model) poate fi calculat cu ajutorul traseului TSC. Acestea întotdeauna se îndreaptă spre ISC, în acest caz de la Fo spre Pr, apoi spre Pr și An respectiv spre E. Valorile fracțiunilor ISC pentru fiecare compoziție; P,Q,S și T sunt prezentate în figura 1.29.

Același traseu de lichid este urmat de toate aceste compoziții, fiecare dintre ele în schimb produc (destul de firesc) mai puțin Fo și mai mult Pr, Pr+An și compoziții E.

Trebuie subliniat faptul că , cantitatea de lichid rezultat E este mult mai mare în cazul cristalizării fracționate, creșterea fiind proporțională cu cantitatea utilizată în reacția peritectică în condiții de echilibru [17].

Sistemul Fo-An-SiO₂ conține reprezentanți din toate cele trei minerale ale bazaltului: plagioclaz, piroxen și olivin [19]. De asemenea conține un mineral, silice ce poate fi găsit în natură sub formă de cuarț, și demonstrează incompatibilitatea olivinei magneziene și cuarțului în prezența unui lichid [17,39].

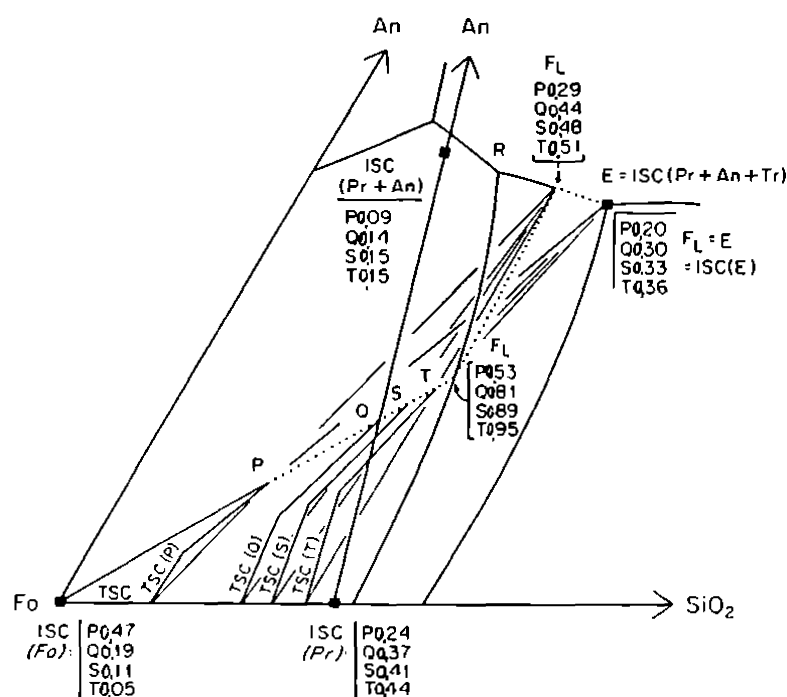


Figura 1.29. Cristalizarea fracționată a compozițiilor P, Q, S și T.

Linia Fo-An este o analogie a planului critic de subsaturație în tetraedrul bazaltului, (figura 2.2) iar linia de legătură En-An este o analogie la planul saturării în siliciu.

Prin nici un fel de proces, lichidele reprezentate pe una din diagramele de fază Fo-An-SiO₂, nu se pot fracționa (la presiunea atmosferică) spre planul critic când cristalizează Fo sau Pr.

În situație opusă sunt toate lichidele care produc olivină și care se vor fracționa prin planul saturat în silice și ajung la E, un eutectic bogat în silice. Principiile exemplificate prin diagramele de fază sunt direct pertinente cu cristalizarea tholeiților olivinici, noriți (în special noriți lunari) bazalte cu hipersten, tholeite, bazalte cu cuarț și gabrouri cuarțifere [17,46,47].

În particular afinitatea reacției olivinilor cu lichide în L (Pr,Fo) sau la R este comparabilă cu cea observată în tholeiții olivinici naturali, care

prezintă frecvent și devreme cristale de olivine pe margini cu reacții ortopiroxenice, oriunde se produce olivină în apropiere de un lichid suficient de suprasaturat în silice [17].

Sistemul forsterit-anortit-SiO₂ este în mod special indicat studiului anortitului și rocilor vulcanice plutonice înrudite care sunt alcătuite în principal din plagioclaz și hipersten, și doar local în cantități mai reduse de olivină și cuarț [40,43].

Sistemul 2MgO·SiO₂- CaO·MgO·2SiO₂- SiO₂. Piroxenii și reacțiile lor.

Sistemul forsterit-diopsid-silice (Fo-Di-SiO₂ sau "FDS") este unul din cele mai elocvente sisteme din petrologia bazaltului, dar și unul din cele mai complexe [17]. Ca și sistemul Fo-An-SiO₂, acest sistem "FDS" ilustrează afinitățile de reacție ale olivinelor și piroxenilor, dar în acest caz există 3 varietăți de piroxeni, toți implicați în reacții cu olivine și unul cu celălalt. Acești piroxeni sintetici reprezintă toate varietățile de piroxeni existenți în rocile bazaltice saturate în silice:

(Ca,Mg,Fe,Al,Ti)₂[(Al,Si)₂O₆] augit;

(Mg,Ca)(Mg,Fe²⁺,Al)[(Si,Al)₂O₆] pigeonit;

(Fe,Mg)₂[Si₂O₆] hipersten,

iar sistemul Fo-Di-SiO₂ formează o bază pentru înțelegerea multor relații complexe între acești piroxeni în natură [19,48].

Sistemul "FDS" la presiunea atmosferică, poate fi aplicat unor largi varietăți de roci bazaltice naturale, iar la presiuni ridicate, furnizează câteva modele interesante și relativ simple pentru generarea spectrului clasic de tipuri de magmă bazaltică [17,46].

Compuși ternari: olivine și piroxeni. Singurii compuși stoechiometrici, invariabili ai sistemului sunt formele polimorfe ale silicei; tridimitul și cristobalitul [17]. Forsteritul prezintă un domeniu îngust de soluție solidă spre Ca₂SiO₄ (monticelit), până la maximum 1,6% (masă) din acel component, când Fo₉₅ coexistă cu Di₅.

Diopsidul prezintă o soluție solidă spre Fo_{ss} , precum și un domeniu larg de soluție solidă spre $MgSiO_3$, analog în natură cu domeniul compoziției augitului. Compoziția Di_{ss} este variabilă cu temperatura și cu natura fazelor coexistente. Domeniul compoziției Di_{ss} descoperit în 1972 de Kushiro, la $1390^{\circ}C$ este prezentat în figura 1.30 [49]. Această temperatură este foarte apropiată de punctul lichidus a diopsidului pur.

Faza Di_{ss} ocupă un câmp lenticular spre intersecția laturilor Fo-Di și En-Di, iar la temperaturi mai scăzute, acest câmp este alungit spre $MgSiO_3$ pentru a include linia de conjuncție En-Di [17,49].

Piroxenii întâlniți de-a lungul și lângă linia de întâlnire Di-En sunt de trei tipuri: soluție solidă de diopsid (Di_{ss}) cristalizând monoclinic; "pigeonit fără fier (Pig) cristalizând monoclinic; și soluția solidă protoenstatit (Pr_{ss}), care se transformă la răcire în enstatit [17,49,50].

Sistemul Fo-Di- SiO_2 (figura 1.31) a fost studiat de Bowen și apoi completat cu lucrările lui Greig (1927) care a studiat domeniul celor două lichide bogate în silice [17]. Reinvestigarea modernă a sistemului s-a extins pe o perioadă de mai mult de 10 ani, începând cu cercetarea limitei piroxenilor săraci în Ca- Di_{ss} de către Schairer și Yoder (1962), continuând prin studiile lui Kushiro și Schairer (1963), descoperirea pigeonitului fără fier de Kushiro și Yoder (1970) și definitivarea reviziei fiind făcută de Kushiro (1972) [51,52].

Diagrama de faze prezentată în figura 1.31 se caracterizează prin domeniul larg al Fo_{ss} acoperind aproape toată lungimea liniei En-Di, curbele univariante R'QRM de lichid în echilibru cu olivine și un piroxen, și curbele univariante ESTmM' de lichid în echilibru cu piroxen și o modificare polimorfă de SiO_2 [52].

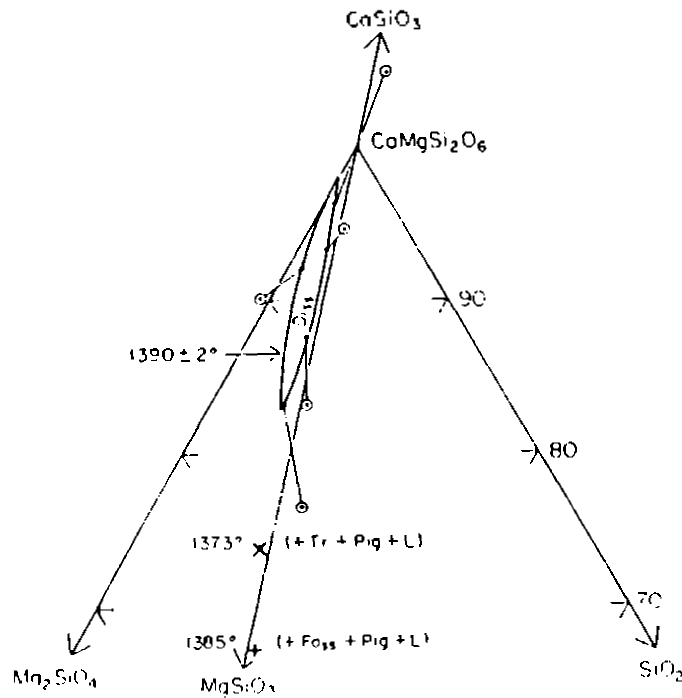


Figura 1.30. Domeniul compoziției soluției solide de diopsid (Di_{55}) după Kushiro [52]. Prescurtări; Fo_{55} -forsterit soluție solidă; L-lichid; Pig-pigeonit; Tr- tridimit; \bullet Di_{55} ; \circ Lichid; X, + Di_{55} , sau solvus.

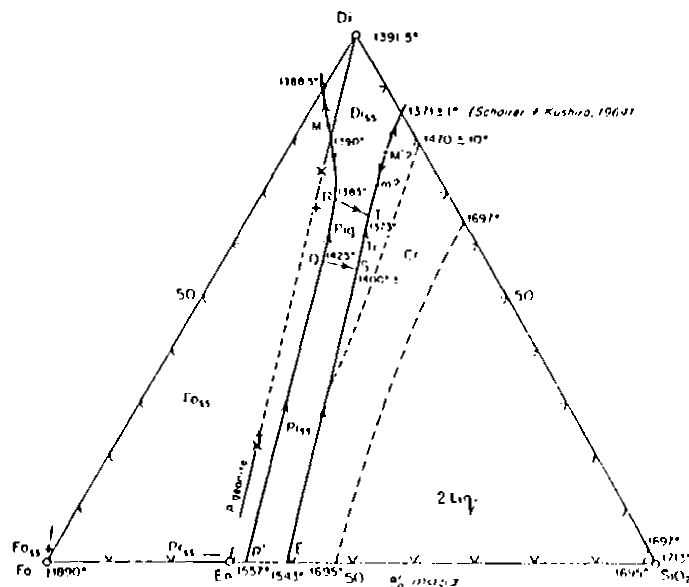


Figura 1.31 Diagrama de faze a sistemului Fo-Di-SiO₂ după Bowen, revizuită de Kushiro [52,53]. + compoziții de piroxeni în echilibru cu lichid R, x compoziții de piroxeni în echilibru cu lichid T.

Ignorând domeniile; cu două lichide și cristobalitul, neinteresante din punct de vedere geologic, sunt cinci domenii de faze primare:

Diss, Foss, Tr, Pig și Prss. Domeniul pigeonitului este mic, dar toate lichidele trebuie să îl atingă, doar dacă compoziția masei nu este așa de restrictivă încât să se obțină doar Prss sau Diss cu olivină sau silice [17]. Toate celelate lichide ating și apoi părăsesc domeniul Pig în cristalizarea fracționată.

Curba QS este o curbă de reacție peritectică, iar punctele Q, R, S și T sunt puncte invariante [17,52].

Cristalizarea de echilibru. Vom analiza cristalizarea compoziției 1 din figura 1.32. lichidul este în domeniul de cristalizare primară al Fo și la început se îndepărtează de Foss în timp ce olivina cristalizează.

Lichidul ajunge la limita domeniului Pig la notația $F_L = 0,64$ când Pig începe să cristalizeze. Acum TSC se deplasează de la Foss spre Pig, (după cum este prezentat în desenul A) pe măsură ce lichidul se deplasează spre R. Reacția este evident izolată (și ciudată) $L = \text{Pig-Foss}$, deoarece tangenta la traseul lichidului este în prelungirea liniei de legătură Foss-Pig ; traseul lichidului este deci peritectic (varianta izobarică $V = 1$).

Când L atinge R, sunt patru faze; Diss, Foss, Pig, L ($V = 0$). Rămânem cu cristale de olivină (în parte resorbite și reacționate cu pigeonit), pigeonit și diopsid soluție solidă, ultima fază tinde să umple spațiile dintre agregatele de olivină și pigeonit.

În desenul B se prezintă poziția relativă ale celor patru faze, din reacția de echilibru.

Lichidul nu are cum să producă cantități pozitive ale tuturor celor trei faze solide simultan deoarece se situează în afara triunghiului compozițional (format de cele trei faze) și nu se poate depărta de acolo. Deci lichidul trebuie să reacționeze cu una dintre ele, iar faza cu care

acesta reacționează trebuie să fie așezată pe linia de legătură între celelalte două faze (de exemplu trebuie să fie Foss).

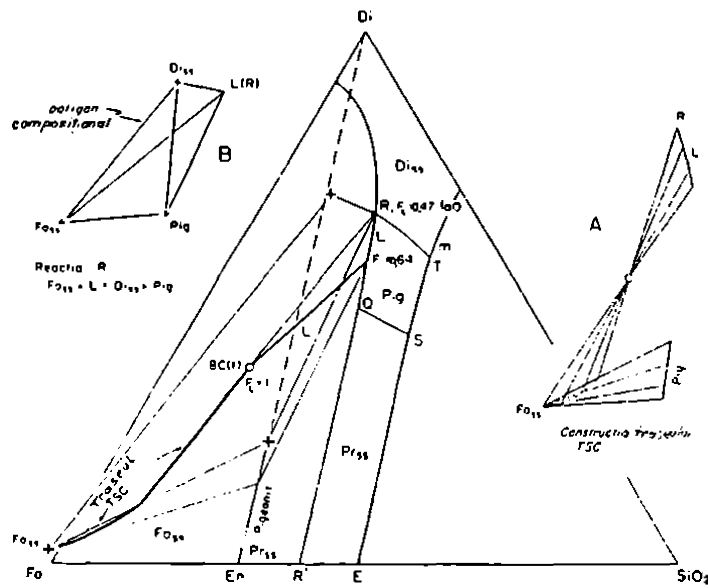
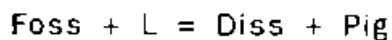


Figura 1.32 Diagrama de faze Fo - Di - SiO₂, cristalizarea de echilibru a compoziției 1.

Reacția se poate scrie astfel:



Dacă o compoziție este situată exact pe linia de legătură Diss+Pig, rezultatul final va fi Diss+Pig, fără exces de L sau Foss. Dacă compoziția este de oricare parte a acestei linii de legătură, în final va exista un exces de fază spre partea în care se situează, în acest caz Foss.

Din cele prezentate, este evident că, cristalizarea de echilibru este un proces complex, în acest sistem (Fo-Di-SiO₂). Olivina este parțial sau total consumată în reacția de-a lungul curbei peritectice R'QR, iar Prss poate fi de asemenea consumat de reacția de-a lungul QS [52,53]. Cu ajutorul triunghiurilor sau poligoanelor compoziționale se poate stabili dacă reacțiile sunt întâmplătoare (ocasionale) sau de echilibru [17,53].

Traseele TSC în cristalizarea de echilibru pot fi :

- directe spre orice lichid invariant;
- curbate, când reprezintă un amestec de două sau mai multe faze

solide;

- de-a lungul liniei de joncțiune piroxenică (atunci când TSC este alcătuit din piroxeni)[17].

Cristalizarea fracționată. Pentru a înțelege principiile cristalizării fracționate în sistemul Fo-Di-SiO₂, vom exemplifica prin compoziția BC [17] prezentată în figura 1.33. Lichidul se îndepărtează de Foss, apoi de Pig peste domeniul Pig, de-a lungul unui traseu foarte ușor curbat până atinge RT limita Diss. Lichidul este constrâns la această curbă eutectică de cristalizare Diss + Pig, (ultimul în cantitate nesemnificativă). Când lichidul atinge T, reacția este prevenită prin fracționare, iar lichidul își continuă drumul de-a lungul eutecticului Tm, pe care, odată cu cristalizarea Diss și a Tr, el se mută spre minimumul m, unde cristalizarea este completă.

ISC	Roca	%
1	Dunit	36
2	Pig.	12
3	Pig. - diopsidit	24
4	Tr. - diopsidit	28
		100

Observăm că lichidul în acest exemplu, este "forțat" spre două limite (Diss - Pig și Diss - Tr) și trece rapid prin punctul invariant T, ajungând în final la m, care se spune că este "invariant prin restricție" (deoarece el este situat pe o linie între o compoziție specială a Diss și SiO₂)[17]. Pentru acest echilibru, sistemul poate fi descris în termenii acestor componente singure și $V = 0$ (când $F = 2 + 1 = 3$).

ISC produse în timpul procesului de cristalizare fracționată, prezintă un interes special, fiind modele de roci care ar putea fi produse prin asemenea procese în natură.

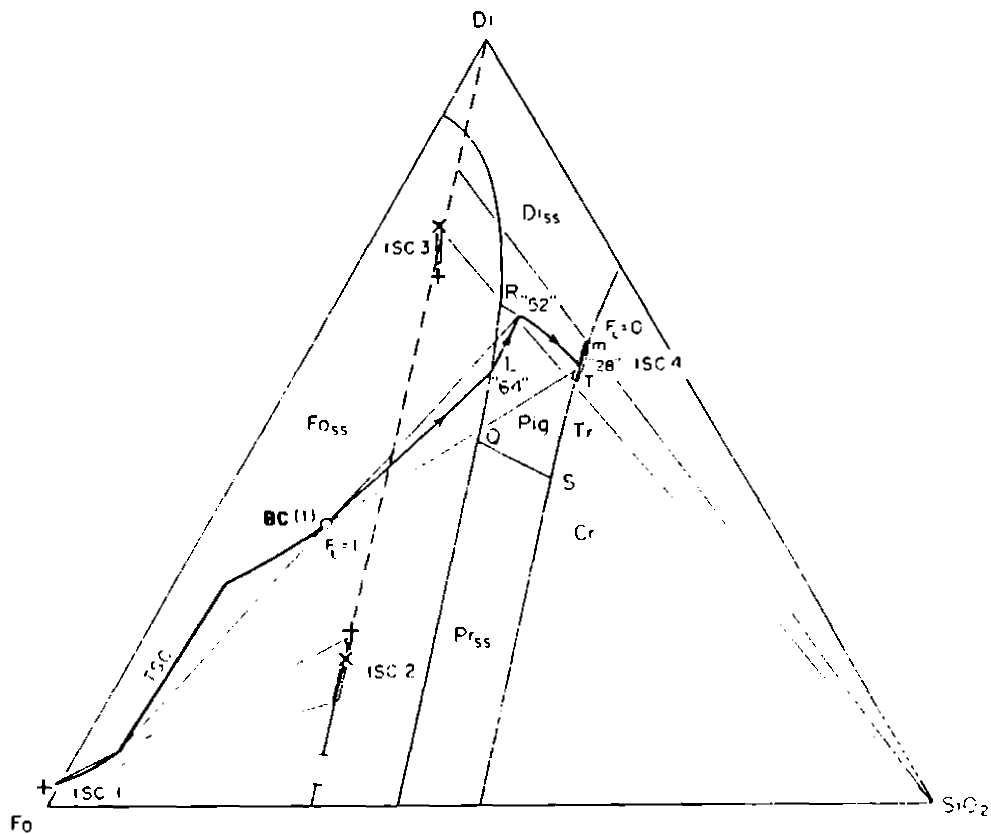


Figura 1.33. Cristalizarea fracționată a compoziției BC [17] (ISC-compoziția instantanee a solidului).

Toate lichidele reziduale și compozițiile solide instantanee (ISC) sunt suprasaturate în SiO_2 și servesc drept modele (brute) pentru lichidele granitice și rocile produse prin cristalizarea fracționată a lichidelor ultramafice, bazaltice și intermediare [17,53].

Deși sistemele naturale sunt de obicei bogate în Fe, făcând astfel insuficientă comparația cu sistemul Fo-Di-SiO_2 , analogia este probabil validă ca o considerație provizorie. [52].

Caracteristica principală a sistemului Fo-Di-SiO_2 , ca model pentru roci naturale, este întâlnită în regiunea bazaltică (figura 1.21) [17]. S-a evidențiat deja faptul că reacția olivinei cu Pr_{55} și Pig este un fenomen frecvent în rocile naturale [52].

Reacția între Prss și Pig, modelată de echilibrul de-a lungul QS a fost intens dezbătută [51,52]. Din nou (desfășurarea) succesiunea naturală este aceeași, dar existând mult fier, se stabilizează pigeonit (Pig) în loc de soluție solidă de protoenstatit (Prss). Oricum îmbogățirea în fier are loc cu scăderea temperaturii și poate fi doar un simplu efect paralel [17]

O trăsătură caracteristică a rocilor naturale este aceea că, desfășurarea reacțiilor are loc în prezența constantă a augitului (presupuse de sistemul Fo-Di-SiO₂) [1,52]. Trebuie precizat însă că scăderea temperaturii la cristalizare de către Fe²⁺ și alți componenți ai magmelor naturale, influențează echilibrul lichid - cristal în soluția diopsid - piroxen sărac în Ca, și stabilizează diopsidul în echilibru cu lichidul și alte faze mafice. Astfel se poate imagina o relație eutectică între fazele sărace în Ca (inclusiv olivina), lichid și diopsid, în companie cu relații peritectice între fazele sărace în Ca [17,52].

Reacția dintre olivină plus lichid până la piroxen este particularitatea bazaltelor tholeitice. Această reacție are loc pentru toate lichidele de-a lungul R'Q (figura 1.32), deci pentru toate compozițiile din triunghiul Foss - Q - R'.

Reacția olivinei plus lichid la pigeonit este (complet) echivalentă cu reacția pe QR. Traseul lung de la R' pe Fo-SiO₂ la R în sistemul ternar garantează că reacția va avea loc în orice situație apropiindu-se de cristalizarea de echilibru pentru aproape orice lichid cu afinitate tholeitică [17].

În cristalizarea fracționată pură, se va constata succesiunea olivină - piroxen sărac în Ca, dar în procesele naturale limita teoretică a cristalizării fracționate nu poate fi menținută, astfel că rocile naturale prezintă o reacție de-a lungul marginii corodate a unui cristal olivinic [52,53].

Sistemul Fo-Di-SiO₂ a fost utilizat des de Irvine și Smith [54,55] pentru interpretarea intruziunilor tholeitice stratificate formate prin cristalizarea fracționată (pe scară largă) și prin depunerea cristalelor.

Diagrama experimentală este un model mai degrabă calitativ decât "exact" al proceselor naturale [17]. Se pot utiliza metode moderne de analiză pentru a construi și simula versiuni (asistate de calculator) ușor modificate ale sistemului experimental cu detalii subtile ale compozițiilor piroxenilor și reacțiilor, pentru fiecare rocă în parte.

Rocile din grupa bazaltelor sunt cele mai răspândite roci vulcanice de pe suprafața Pământului [17,18,23].

Având în vedere interesul deosebit teoretic și mai ales practic de valorificare a rocilor bazaltice, în capitolul următor vom prezenta principiile caracteristici fizico-chimice și mineralogice împreună cu modelul de studiu al acestora.

Capitolul 2. Tetraedrul bazaltic , un model pentru studiul bazaltelor naturale, modificate și sintetice

2.1 Considerații generale privind utilitatea tetraedrului bazaltic.

Yoder și Tilley (1962) au realizat o schemă de clasificare a rocilor bazaltice în conformitate cu normele CIPW utilizând un "tetraedru bazaltic" (figurile 2.1 și 2.2). Acesta reprezintă un model propus pentru studiul bazaltelor naturale, modificate și sintetice [56].

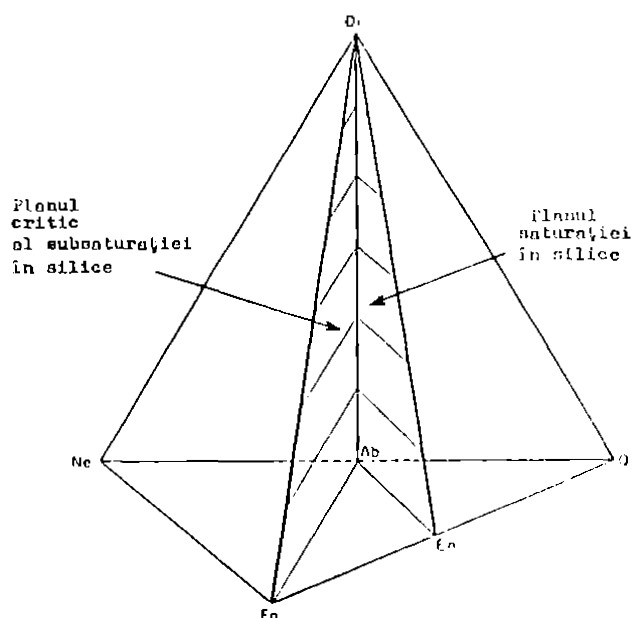
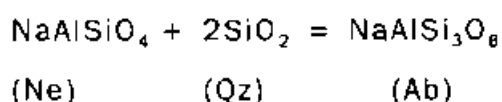


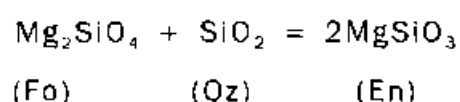
Figura 2.1. Tetraedrul bazaltic fundamental al lui Yoder și Tilley [56], în care $Di - En - Ab$ reprezintă planul saturației în silice, iar $Di - Fo - Ab$ reprezintă planul critic al subsaturației în silice.

"Tetraedrul bazaltic" este de fapt sistemul cuaternar diopsid (Di) forsterit (Fo) - nefelin (Ne) - cuarț (Oz), un grup de minerale care servesc.

într-o primă aproximație, ca model pentru bazalte. Feldspatul plagioclaz este reprezentat de albit (Ab) care este situat pe linia nefelin (Ne) - cuarț (Qz); în virtutea reacției (existând silice, nefelinul va reacționa formând albitul):



Piroxenul este reprezentat de diopsid (Di) la un colț al tetraedrului și enstatit (En) care este situat între forsterit (Fo) și cuarț (Qz); în virtutea reacției (olivina magneziană nu este stabilă în prezența excesului de silice):



Olivina este reprezentată de colțul forsteritului (Fo) cuarțul prin colțul cuarțului (Qz), iar feldspatoidul de către colțul nefelinului de la tetraedru.

Tetraedrul bazaltic fundamental (figura 2.1.) este împărțit de două plane. Un plan critic al subsaturării în silice (Fo - Di - Ab) care separă zona rocilor subsaturate critic spre nefelin, de zona rocilor subsaturate și saturate spre cuarț. Rocile aflate exact în planul critic (Fo - Di - Ab) sunt numite roci subsaturate critic conform normei CIPW. Celălalt plan important este planul saturării în silice (En - Di - Ab), care separă zona rocilor subsaturate în silice spre planul critic de zona rocilor suprasaturate în silice spre cuarț [26].

Deși lipsit de fier, sistemul diopsid-forsterit-nefelin-cuarț (tetraedrul bazaltic fundamental) ia în considerare majoritatea fazelor importante ale bazaltelor [17,56]. În figura 2.2. este prezentat tetraedrul generalizat al bazaltului conceput de Yoder și Tilley [56], denumit astfel datorită faptului că plagioclazul, olivina, augitul și hiperstenul sunt în general substituenți pentru termenii puri de capăt: albit, forsterit, diopsid și hipersten [17]. Acest lucru implică luarea în considerare (în plus) a FeO alături de Na₂O, CaO, MgO, Al₂O₃ și SiO₂, oxizii necesari formării tetraedrului bazaltic fundamental (figura 2.1.) precum și condiția necesară ca Al₂O₃ și CaO să

fie proiectați astfel încât să furnizeze anortit [17,56].

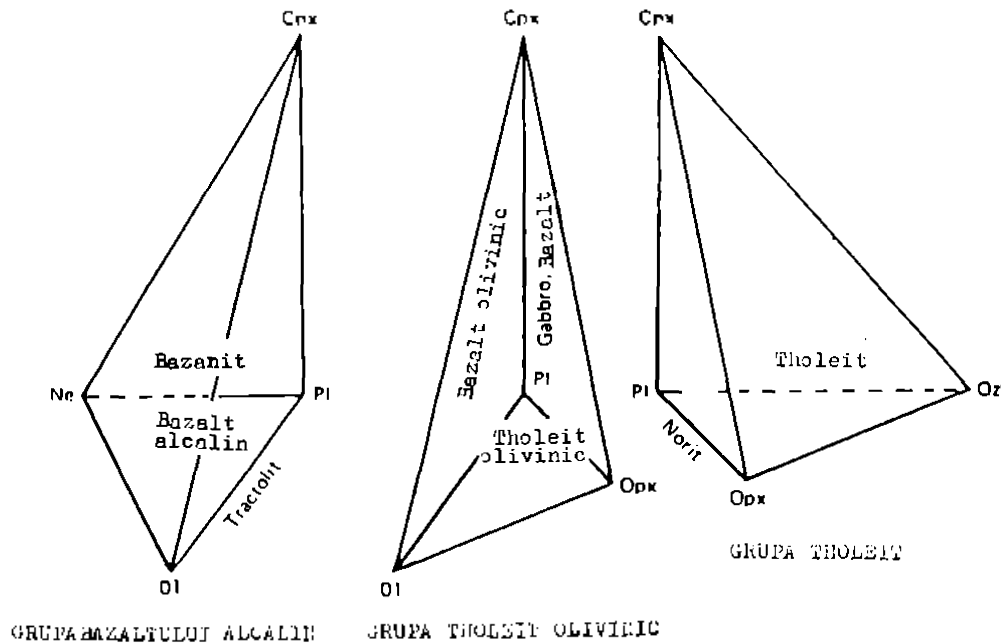


Figura 2.2. Tetraedrul bazaltic generalizat a lui Yoder și Tilley [56].

Qz- cuarț; Ne- nefelin; OI- olivin; PI- plagioclaz; Cpx- clinopiroxen; Opx- ortopiroxen.

Tetraedrul generalizat oferă un mod convenabil de însumare a caracteristicilor esențiale ale rocilor bazaltice în funcție de proprietățile lor chimice [17].

S-au stabilit cinci grupe unice de bazalte, conform compozițiilor normative CIPW [17]. Trei dintre acestea ocupă volume în tetraedru, iar celelalte două se întind pe planele saturației și subsaturației critice [56].

Cele cinci grupe unice de bazalte (conform normelor CIPW) se prezintă astfel :

1. Tholeit (suprasaturat): zona din dreapta planului saturării în silice;

2. Bazalt hypersten (tholeit saturat): în planul saturării în silice (există suficient SiO_2 , ca să formeze hypersten, dar insuficient pentru a se forma cuarț liber);

3. Tholeit olivinic (subsaturat): zona din stânga planului saturării în silice;

4. **Bazalt olivinic:** în planul critic al subsaturării în silice;

5. **Bazalt alcalinic:** zona din stânga planului critic al subsaturării în silice.

Tetraedrul bazaltic este doar un model și nu satisface toate caracteristicile bazaltelor naturale, modificate și sintetice [17]. În particular se ignoră apatita și oxizii de Fe - Ti. În plus, formalizează mineralele silicice prin norma artificială CIPW.

Totuși este un model conceptual util pentru începerea studiului bazaltului și multe din neajunsurile sale aparente pot fi eliminate sistematic extinzând modelul ca în figura 2.2.

Tetraedrul bazaltic va fi utilizat în cadrul tezei de doctorat (ca un schelet de bază prin care să expunem ideile și rezultatele studiilor și cercetărilor experimentale legate de bazalt) în paralel cu examinarea și folosirea sistematică a diagramelor de faze.

În acest context un model teoretic bun pentru studiul bazaltelor naturale, modificate și sintetice îl poate constitui sistemul cuaternar $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (Di)- $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (Fo)- $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (An)- SiO_2 prezentat în figura 2.3 [57].

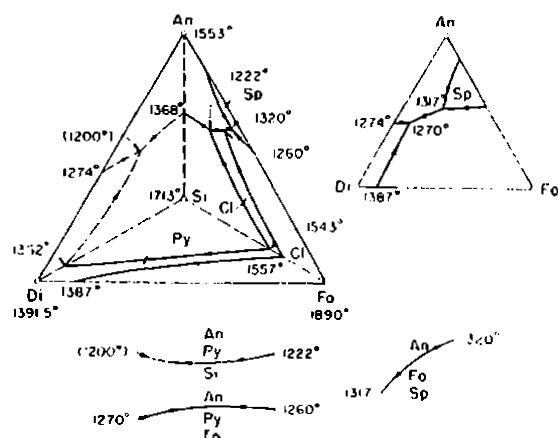


Figura 2.3. Sistemul cuaternar $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ - $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - SiO_2 , Cl- clinoenstatit; Py-piroxeni; Sp-spinel.

Sistemul este prezentat într-un tetraedru regulat cu fața frontală modificată, redusă în mărime și redată în dreapta acestuia [57]. Poziția componentelor și a curbelor care le delimitează sunt indicate pe față. În partea inferioară a figurii sunt prezentate trei linii univariante care trec prin tetraedru și reprezintă schematic trei faze cristaline care există în echilibru împreună cu lichidul de-a lungul liniei. Temperatura de 1200°C prezentată în paranteză este aproximativ punctul eutectic metastabil al cristobalitului, diopsidului și anortitului [58].

2.2. Chimia și mineralogia bazaltelor.

Bazaltul este o rocă eruptivă extrusivă, neovulcanică [17,48,59]. Denumirea rocii este de origine etiopiană (înseamnă rocă neagră cu conținut de fier), basaltos = piatră neagră [20,59]. Bazaltele prezintă culori cenușii, cenușii - brune, brune sau negre [19,20,59].

Rocile din grupa bazaltelor, (îndeosebi cele calco-alkaline) sunt cele mai răspândite roci vulcanice de pe suprafața Pământului, rezultate ale erupțiilor foarte frecvente în Terțiar [17,19,48]. Din acest motiv, precum și din altele, mulți petrografi au crezut că magmele bazaltice reprezintă materialul primar din care au derivat celelalte magme (dar nu neapărat toate) [46,60,61].

Bazaltele prezintă o structură holocristalină până la hipocristalină sau complet vitroasă și o textură masivă [59,61]. În general au o masă granulară fină în care se disting fenocristale de plagioclaz, piroxeni și olivină.

Bazaltele constituie de cele mai multe ori, pânze și curgeri de lavă, uneori pe suprafețe de sute de mii de kilometri pătrați și în grosimi de mii de metri (Podișul Deccan din India, Islanda, Groenlanda, Siberia, Platoul Central Francez etc.) [46,48,59].

Curgerile bazaltice submarine prezintă structuri și forme caracteristice și sunt denumite pillow-lava [46,59].

Unele curgeri bazaltice înglobează fragmente de roci întâlnite în drumul lor ascensional sau rupte din pereții canalului prin care urcă magma. Fragmentele sunt numite xenolite spre deosebire de hialoclastite care sunt alcătuite din sticlă mafică rezultată din lava bazaltică răcită brusc în contact cu pânzele de apă meteorică sau de zăcământ întâlnite în drumul său [2]. De asemenea apar fragmente rupte din roci de adâncime din care au rezultat însăși topiturile bazaltice [17,48].

Cantitatea de lavă bazaltică emisă de erupțiile prin fisuri este enormă [19]. După Daly citat de [46] lavele bazaltice întrec de cinci ori celelalte tipuri de revărsări de lave de pe suprafața Pământului, luate la un loc [19,20].

Se pune întrebarea dacă o magmă atât de abundentă, atât de răspândită și de uniformă în compoziție este primară?. Bazaltele cu olivină se întâlnesc de regulă, în zone oceanice [17]. Magma din care provin ele, are o răspândire mai mare decât a bazaltelor de platou și este ceva mai bazică [19,20]. Conuri vulcanice uriașe sunt întâlnite în Hawaii și în multe alte insule ale oceanului Pacific [20,46].

Marea majoritate a petrografilor [17,20,46,48] susțin că magma bazaltelor de platou ar putea deriva din magma bazaltelor cu olivină prin asimilare de silice și alcalii din scoarța granitică [19].

Există și o anumită legătură între erupțiile de lave și unele fenomene geologice. Astfel revărsările de lave bazaltice sunt legate de mișcările orogenice din zonele geosinclinale, iar bazaltele de platformă sunt legate de mișcările epirogene [20,46,48].

În afară de aceasta, diferitele condiții geologice în care s-au produs erupțiile au imprimat trăsături petrografice și chimice specifice ducând și la asociații caracteristice cu alte roci [20,59].

Compoziția chimică a rocilor bazaltice în general este foarte variată, datorită faptului că într-un anumit bazin magmatic putem considera că sunt prezente aproape toate elementele sistemului periodic.

După Morse, Clarke și Washington [17] componentele (reprezentate sub formă de oxizi) care intervin cu o pondere mai importantă 99,1% (masă) sunt : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 . Restul componentelor reprezintă doar 0,9%(masă) [48,60].

Compoziția chimică a bazaltelor variază în general în următoarele limite [5]:

43-50% SiO_2 ; 1-3% TiO_2 ; 12-16% Al_2O_3 ; 1-4% Fe_2O_3 ; 7-9% FeO ; 7-9% MgO ; 9-10% CaO ; 2-4% Na_2O ; 0,4-2% K_2O .

În tabelul 2.1. sunt prezentate limitele minime, maxime și media compozițiilor oxidice pentru roci bazaltice din terțiar comparativ cu datele lui Chayes (citată după [17]) care reprezintă media a 2413 analize chimice individuale după norma CIPW, respectiv datele lui Daly (citată după [46]).

Tabelul 2.1 Compoziții chimice limite și medii ale bazaltelor.

Compoziția oxidică	Conținut (% masă)				
	Minim	Maxim	Mediu *	Mediu după Chayes* { 17 }	Mediu după Daly* { 46 }
SiO_2	29,40	55,26	45,21	47,65	49,06
Al_2O_3	11,11	18,39	14,04	15,28	15,70
TiO_2	1,06	3,09	2,23	2,14	1,36
Fe_2O_3	2,26	9,50	5,48	3,57	5,38
FeO	0,55	8,05	5,28	7,54	6,37
CaO	6,92	21,50	10,86	9,91	8,95
MgO	2,66	13,51	9,03	7,52	6,17
Na_2O	1,04	5,09	3,05	2,98	3,11
K_2O	0,62	4,91	1,36	1,23	1,52
H_2O	-	-	-	1,51	1,62
P_2O_5	-	-	-	0,44	0,45
P.C.	0,73	3,15	1,89	-	-

* Diferența până la 100% o constituie oxizii de mangan și de sulf prezenți în proporții mici.

După conținutul în SiO_2 se deosebesc următoarele grupe de roci eruptive și anume: acide (care conțin peste 65% SiO_2), semiacide (65-60% SiO_2), intermediare sau neutre (60-52% SiO_2), bazice (52-42% SiO_2) și ultrabazice (cu un conținut mai mic de 42% SiO_2) [61,62,63].

Cunoscând compozițiile medii ale bazaltelor se poate calcula cu oarecare aproximație modulul de aciditate. Menționăm că aproximația se referă la faptul că în formula clasică, pentru modulul de aciditate S, intră în calcul numai patru componenți și anume : SiO_2 , Al_2O_3 , CaO și MgO .

Relația (2.1) prezintă modulul simplu S care exprimă gradul de aciditate [63].

$$S = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO}+\text{MgO}) \quad (2.1)$$

În realitate bazaltele conțin, în afară de cei patru componenți, și TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , Na_2O și K_2O .

Unul dintre modulii care permit o caracterizare mai aproape de realitate a bazaltelor este modulul de vâscozitate molar (m_M) [63].

$$m_M = (\text{SiO}_2+2\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{TiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) \quad (2.2)$$

În funcție de compoziția chimică și mineralogică, bazaltele sunt împărțite de geologi în trei grupe mari [17,20,59]: tholeite, bazalte olivinice, bazalte alcaline (tabelul 2.2).

După alți autori [19,46] compoziția chimică a bazaltului tholeitic și a bazaltului cu olivină ar fi datele prezentate în tabelul 2.3.

Cercetările efectuate asupra celor mai variate roci bazaltice au arătat că rocile cu compoziție chimică diferită au și compoziții mineralogice diferite, însă nu întotdeauna rocile cu compoziție chimică identică au aceeași compoziție mineralogică [61,64].

Tabelul 2.2. Compozițiile chimice ale principalelor grupe de bazalte.

Compoziția oxidică % (masă)	Bazalt					
	Tholeitic			Olivinic	Alcalin	
	Westfield Massachusetts USA	Karoo Trap Africa de Sud	Platoul Deccan India	Kilauea Hawaii	St. Helena Islanda	Uganda Africa de Est
SiO ₂	51,6	52,25	50,67	49,43	47,62	44,75
Al ₂ O ₃	14,1	14,60	13,30	12,92	16,27	11,74
TiO ₂	1,0	1,10	2,52	2,85	3,57	2,58
Fe ₂ O ₃	4,4	0,84	3,52	3,14	3,87	2,06
FeO	8,4	9,89	10,34	8,34	8,17	8,95
MnO	0,2	0,45	0,19	0,18	0,11	0,16
MgO	6,4	6,95	6,00	9,24	6,33	13,32
CaO	9,3	9,71	10,15	11,02	8,65	10,24
Na ₂ O	3,2	2,21	2,40	2,22	3,82	2,54
K ₂ O	1,2	0,96	0,60	0,52	1,14	2,92
P ₂ O ₅	0,2	0,22	0,31	0,26	0,45	0,62

Tabelul 2.3 Compoziția chimică (%) ale unor bazalte naturale.

Tipul bazaltului	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Bazalt tholeitic	50	13	13	5	10	2,8	1,2
Bazalt cu olivină	45	15	13	8	9	2,5	0,5

O corespondență între compoziția chimică și cea mineralogică se poate stabili numai pentru bazaltele care s-au consolidat în condiții de temperatură și presiune apropiate. Când condițiile de cristalizare sunt diferite, bazaltele cu aceeași compoziție chimică vor prezenta structură, textură și compoziție mineralogică diferită [17,48,61].

Compoziția mineralogică. Principalele minerale cristaline (dacă neglijăm mineralele rare și accesoriile) de importanță majoră ale rocilor bazaltice sunt următoarele:

Feldspații.

Feldspații pot fi descriși în termeni de trei membri finali: feldspat potasic, $K[AlSi_3O_8]$; feldspat sodic $Na[AlSi_3O_8]$; feldspat calcic, $Ca[Al_2Si_2O_8]$. La temperaturile de cristalizare din magme se produce o substituie completă a K^+ de către Na^+ , în seria feldspaților alcalini, și a perechii Na^+Si^{4+} de către $Ca^{2+}Al^{3+}$ în seria plagioclazilor. La temperaturile mai joase, substituie izomorfă este limitată, în special în feldspații alcalini, dar dezamestecul se poate produce, dând concreșteri de două faze. Aceste concreșteri sunt denumite **pertite** atunci când pot fi deosebite prin mijloace microscopice obișnuite. Feldspații omogeni din punct de vedere optic pot fi identificați ca, concreșteri de două faze numai prin cercetări cu raze X și sunt denumite **criptoperite**. Se cunosc forme de temperaturi joase și ridicate ale tuturor celor trei termeni finali ai seriei feldspaților. Probabil că trecerea de la formele de temperatură joasă la cele de temperatură ridicată implică deranjarea rețelei în ceea ce privește poziția ionilor Al^{3+} și Si^{4+} în coordinare tetraedrică [46].

În rocile vulcanice există două serii de feldspați obișnuți:

1. Seria sanidîn anortoclaz: feldspați alcalini variind de la tipurile monoclinice până la tipurile sodice triclinice (anortoclaz); varietățile intermediare sunt criptopertite sanidinice (monoclinice) și criptopertite anortoclazice (triclinice); planul optic axial este perpendicular pe (010) în întreaga serie. Sanidînul de temperatură înaltă, cu planul axial paralel cu (010) se formează din sanidîn sau ortoclaz prin încălzire peste $1000^{\circ}C$. Sanidinele vulcanice naturale asemănătoare sunt rare. Faza sodică din criptopertitele vulcanice este albitul de înaltă temperatură.

2. Seria plagioclazilor: feldspați triclinici calcosodici, de la albit până la anortit. Studiul cu raze X a arătat că plagioclazii vulcanici nu formează o serie unică de înaltă temperatură, comparabilă cu plagioclazii formați prin sinteză uscată în laborator [64]. Ei reprezintă mai degrabă diferite stări de inversiune de la formele de temperatură ridicată la cele de temperatură joasă [65].

Piroxenii.

De obicei se descriu în funcție de patru termeni finali:

diopsid- $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$; hedenbergit- $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$; enstatit- MgSiO_3 ; ferosilit- FeSiO_3 . În majoritatea piroxenilor monociclici, Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} și Ti^{4+} înlocuiesc Mg^{2+} , Fe^{2+} și Si^{4+} ; există o serie de piroxeni de la egirin, $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, până la augit diopsidic $(\text{Ca},\text{Na},\text{Fe})(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe},\text{Ti})[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Piroxenii din rocile vulcanice se împart în 5 serii: [8,66].

1. Augiți $(\text{Ca},\text{Na},\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Ti},\text{Al})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6]$ piroxeni monociclici aluminosi, de la varietăți diopsidice până la feroaugitele bogate în $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ [8,19].

2. Hipersteni -piroxenii nealuminosi ortorombici, cu compoziția aproximativă $(\text{Mg},\text{Fe})[\text{SiO}_3]$. Sunt forme de temperatură joasă, care se transformă ușor în alte forme prin încălzire uscată la temperaturi peste 955°C (hiperstenul bogat în fier), până la 1140°C (enstatitul). Limitele superioare ale stabilității hiperstenului, care sunt probabil sub acest interval de temperatură, nu se cunosc; la fel nici relațiile de stabilitate ale formelor de temperatură înaltă protoenstatit și hipersten - clinoenstatit [64].

3. Pigeonite și feropigeonite - $(\text{Mg},\text{Ca})(\text{Mg},\text{Fe}^{3+},\text{Al})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6]$ - piroxeni monociclici care se apropie de clinohipersten $(\text{Mg},\text{Fe})[\text{SiO}_3]$ cu substituție limitată a Mg^{2+} prin Ca^{2+} . Se admite că pigeonitul se formează numai la o răcire bruscă, în bazalt; la o răcire lentă se formează hipersten, iar augitul cristalizează separat; de aceea pigeonitul este considerat ca mineral semistabil [19,66]

4. Augiți subcalcici cu compoziție intermediară între augiți și pigeonite. Augiții subcalcici au fost interpretați ca un echivalent metastabil al augitului plus pigeonit sau augit hipersten, considerându-se că există probabil un interval de temperatură la care cristalizează majoritatea magmelor bazaltice [48]. Formarea augiților subcalcici este favorizată de răcirea rapidă de la temperaturi ridicate [46]. Ei au, de aceea, ocurență destul de limitată și pot fi găsiți în principal, în pasta rocilor bazaltice.

5. Egirin, $(\text{Na}, \text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ și egirin - augite $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Al})[(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6]$, intermediar între egirin și augite.

Olivinele.

$(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$; Formează o serie izomorfă, componenții ei variind de la forsterit Mg_2SiO_4 la fayalit Fe_2SiO_4 . Olivina cristalizează din topiturile de silicați de magneziu și fier care nu conțin siliciu necesar pentru formarea enstatitului [19]. Olivinele obișnuite din rocile bazice și ultrabazice sunt bogate în magneziu. Fayalitul Fe_2SiO_4 este cunoscut în trahite și bazaltele cu olivină [20].

Feldspatoizii:

Feldspatoizii cuprind câțiva aluminosilicați alcalini (în principal sodici) constituenți ai rocilor magmatice, mai săraci în silice decât feldspatii alcalini corespunzători. Sunt prezenți numai în rocile bogate în Na_2O sau K_2O , comparativ cu SiO_2 [20,48].

1) leucitul $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ prezent numai în rocile vulcanice;

2) nefelinul $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, cu substituirea K prin Na.

Silicea cristalină (SiO_2) în rocile bazaltice se găsește sub formă de cuarț comun sau tridimit și cristobalit (mai puțin frecvent) metastabile.

Pentru a evidenția influența pe care o are conținutul de silice al magmei asupra paragenzei magmatice, Shand [20] face deosebire între mineralele care sunt saturate și cele care sunt nesaturate cu silice.

Mineralele saturate sunt acelea care sunt compatibile cu exces de silice în condiții magmatice și deci asociate de obicei cu cuarțul. Printre acestea se numără feldspatii, piroxenii, amfibolii, miclele, magnetitul, ilmenitul și un număr mare de alte minerale accesorii obișnuite.

Mineralele nesaturate, adică cele incompatibile cu excesul de silice în condiții magmatice, sunt olivina, feldspatoizii și melilitele. Asocierea mineralelor nesaturate, cu cuarțul (de exemplu olivina cuarțiferă în pasta unor bazalte sau leucitul cuarțifer în unele lave fonolitice) se datorește neputinței cristalelor și topiturii de a atinge o stare de echilibru în decursul răcirii rapide în condiții vulcanice. Astfel de grupări neechilibrate,

ca de exemplu mineralele metastabile unice, sunt criteii ale cristalizării în condiții vulcanice, net diferite de cele plutonice [46,64].

Oxizii de fier și titan sunt reprezentați în rocile bazaltice prin:

1) hematit - Fe_2O_3 , ilment $(\text{Fe},\text{Mg})\text{TiO}_3$ și compuși intermediari.

2) magnetit - Fe_3O_4 , ulvospinel - Fe_2TiO_4 și compuși intermediari, de obicei nestoechiometrici, cu substituție parțială a Fe prin Mg, Al și Cr.

3) rutil - TiO_2 [46,48].

Se cunoaște faptul că atunci când lava bazaltică este răcită brusc, se solidifică formând sticla bazaltică [48,65]. În cazul când răcirea lavei bazaltice este lentă, aceasta cristalizează mai mult sau mai puțin complet dând naștere unui ansamblu de minerale [8,65].

Interpretarea mineralogică a analizelor chimice se face de obicei (dar nu numai, vezi metoda Niggli, metoda Zavaritki, metoda celulei standard etc.) după metoda (americană) numită **metoda normativă** sau **sistemul CIPW** după numele petrografilor: Cross, Iddings, Pirsson și Washington [17,20].

Conform acestei metode se calculează compozițiile mineralogice potențiale care s-ar putea forma dacă roca cristalizează complet în condiții idealizate. Mineralele calculate sunt minerale normative, iar cele ce se găsesc în roci sunt **minerale reale** [17,19,20]. Metoda normativă CIPW se bazează pe principiul recalculării analizelor chimice pentru a obține totalul mineralelor normative standard din tabelul 2.4 [17,20,46]:

1. Mai întâi se vor stabili valorile mineralelor accesorii. Astfel: din Cr_2O_3 formăm cromitul, adăugându-i și FeO în raport de 1:1. De asemenea, cantitatea totală a fosforului se va transforma în apatit.

2. După aceea, la Na_2O adăugăm Al_2O_3 în raport 1:1, pentru a forma albitul sau nefelinul. Dacă, eventual, mai rămâne Na_2O , atunci, prin adăugarea Fe_2O_3 în raport de 1:1, formăm acmitul. La plusul de Fe_2O_3 adăugăm în raport de 1:1 FeO pentru magnetit.

Tabelul 2.4. Mineralele standard din componența rocilor eruptive după sistemul CIPW.

	Mineralul	Formula chimică	Simbol
I. Grupa mineralelor salice			
	cuart	SiO ₂	q
	corindon	Al ₂ O ₃	c
Feldspați, F	ortoză	K ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂	or
	albit	Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂	ab
	anortit	CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	an
Feldspatoizi, f	leucit	K ₂ O.Al ₂ O ₃ .4SiO ₂	le
	nefelin	Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	ne
	kaliofilit	K ₂ O.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	ks
II. Grupa mineralelor femice			
Piroxeni, P	Wollastonit	CaO.SiO ₂	wo
	acmit	Na ₂ O.Fe ₂ O ₃ .4SiO ₂	ac
	diopsid	CaO.MgO.2SiO ₂	di
	hedenbergit	CaO.FeO.2SiO ₂	he
	enslatit	MgO.SiO ₂	en
	ferositit	FeO.SiO ₂	fs
	hypersten	FeO.MgO.2SiO ₂	hy
Olivine, O	forsterit	2MgO.SiO ₂	fo
	fayalit	2FeO.SiO ₂	fa
Minerale opace, M	magnetit	FeO.Fe ₂ O ₃	mt
	hematit	Fe ₂ O ₃	hm
	ilmenit	FeO.TiO ₂	il
	titanit	CaO.TiO ₂ .SiO ₂	ti
	rutil	TiO ₂	ru
	cromit	FeO.Cr ₂ O ₃	cm
Apatit, A	apatit	3(3CaO.P ₂ O ₅).CaF ₂	ap

Excesul de Al₂O₃ se va combina cu CaO (1:1) pentru a forma anortit, iar dacă mai rămâne Al₂O în exces formăm corindonul. La excesul de CaO cu SiO₂ formăm wollastonitul, iar din surplusul de MgO+FeO se formează hiperstenul, respectiv olivinul.

3. Combinarea SiO₂: -din SiO₂ se poate forma:

-în proporții de $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	anortitul
-în proporții de $\text{CaO} \cdot (\text{MgO}, \text{FeO}) \cdot 2\text{SiO}_2$	diopsidul
-în proporții de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	acmitul
-în proporții de $2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	olivinul
-în proporții de $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	wollastonitul
-în proporții de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	nefelinul
-în proporții de $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	ortoclazul

Respectiv, dacă SiO_2 nu este deajuns, atunci în locul ortoclazului calculăm leucitul. Dacă însă, după calcularea ortoclazului mai rămâne un exces de SiO_2 , atunci partea corespunzătoare a nefelinului o transformăm în albit; în cazul surplusului pe mai departe transformăm olivinul în hipersten, iar perowskitul în titanit. Dacă, eventual, mai avem un surplus de SiO_2 , atunci îl transformăm în cuarț liber.

Valorile obținute prin metoda normativă corespund aproape cu compoziția reală a rocilor abisice. Totuși, sunt anumite diferențe între normă și compoziția reală, deoarece la normă se calculează întotdeauna mineralele cu gradul cel mai mare de silicifiere, iar pe de altă parte norma nu ia în considerare mineralele cu conținut de apă, ca de exemplu hornblenda și biotitul [17,20].

În rocile bazaltice mineralele obișnuite sunt, feldspații plagioclazi, piroxenii, olivinele, ilmenitul, magnetitul, apatitul și uneori nefelinul sau cuarțul [17,48].

Primele trei grupuri de minerale, care sunt soluții solide, se calculează în termenii membrilor de capăt, astfel compoziția feldspatică normativă se calculează ca procente de An, Ab și Or; compozițiile piroxenice normative în termenii de Wo, En și Fs respectiv compoziția olivinică normativă în termeni de Fo și Fa.

Diopsidul poate fi calculat în componenții săi Wo, En, Fs (hiperstenul dacă există este întotdeauna calculat pe lângă aceștia).

În rocile eruptive în general, și bazaltice în special, asociațiile de minerale nu sunt întâmplătoare, ci sunt limitate în diversitatea lor de anumite condiții fizico-chimice [48].

Astfel, nu sunt prezente în aceeași rocă cuarțul și nefelinul, sau cuarțul și leucitul, din cauza reacțiilor care exclud posibilitatea coexistenței asociațiilor de minerale de mai sus.

Deci, pe lângă mineralele nesaturate în silice, nu se poate forma în același timp cuarț liber, fiindcă cele două minerale se transformă împreună într-un mineral saturat corespunzător:



leucit cuarț ortoclaz



nefelin cuarț albit

De asemenea, din aceleași motive, foarte rar se întâlnesc în același loc olivinul și cuarțul:



olivin cuarț piroxen

Numai în anumite cazuri, în primele stadii de cristalizare se formează olivinul, ce se poate menține câteodată fără transformări, pentru ca la sfârșitul cristalizării să se separe apoi cuarțul.

Având în vedere că magma bazaltică este foarte răspândită și reprezintă materialul generator din care se dezvoltă alte magme, am considerat că este necesar să schițăm cursul cristalizării sale fracționate în lumina datelor experimentale [46,64].

Olivina, piroxenul, plagioclazul calcic sunt primii silicați care se separă din magma bazaltică. Olivina cristalizează întotdeauna devreme. Prezența frecventă a cristalelor mari idiomorfe de olivină și augit diopsidic în bazaltele sticloase răcite, magmă de tip bazaltic alcalină, indică faptul că aceste două minerale pot cristaliza în paralel, fără a constitui însă o pereche de reacții. În bazalte de tipul magmei tholeitice, olivina este urmată îndeaproape de enstatit sau augit pigeonitic, iar cei doi

componenti alcătuiesc o pereche de reacții. Părerile petrologilor sunt împărțite dacă plagioclazul este precedat normal de piroxen, sau invers. Ambele alternative par posibile [46,66]. Din comportarea la topire a bazaltelor tipice în laborator [64] s-ar putea trage concluzia că în decursul unui mare interval din istoria răcirii magmei bazaltice, olivina, piroxenul și plagioclazul calcic sunt prezenți în mod simultan [46]. O succesiune generală de cristalizare fracționată supusă multor variații minore ar putea fi următoarea :

1. În stadiile timpurii, când cantitatea totală de material cristalin este relativ mică, scufundarea cristalelor mari și grele datorită gravitației este cel mai eficace mecanism de diferențiere. După cum s-a putut observa în sillurile bazice groase, mineralele care se diferențiază în general astfel sunt olivina și piroxenul. Lichidul rezidual se îmbogățește astfel în silice care se poate chiar concentra în exces față de cantitatea corespunzătoare amestecurilor piroxen - plagioclaz. De asemenea, crește și raportul FeO/MgO , căci olivinele și piroxenii timpurii au tendința de a fi mai magnezieni [8,64].

2. Din stadiile mai târzii de cristalizare, când intră în acțiune "presiunea de filtrare" a lichidului rezidual dintr-o masă în mare parte cristalină, compoziția topiturii astfel expulzate depinde de gradul de fracționare atât din seria plagioclazilor cât și din seria piroxenilor. Raporturile FeO/MgO și probabil $(FeO+MgO)/CaO$ se măresc și mai mult sub influența seriei piroxenilor. Pe de altă parte, prin separarea plagioclazului timpuriu format, lichidele finale se îmbogățesc mult în sodiu, potasiu și silice, și sărăcesc în oxid de aluminiu și oxid de calciu.

3. Dacă în stadiile mai târzii concentrația apei devine suficient de mare pentru a permite separarea hornblendei și/sau biotitului, conținutul de silice din reziduu va crește și mai mult căci amândouă aceste minerale sunt bazice [20,46].

Una dintre principalele concluzii la care au ajuns Bowen și colaboratorii săi este că magmele andezitice, riolitice și probabil trahitice

sunt produse posibile ale cristalizării fracționate a magmei bazaltice. De fapt, prin acest proces s-ar putea explica conținutul mineralogic la aproape toate rocile magmatice comune, inclusiv diferitele asociații ca bazalt - trahibazalt - trahit, bazalt - andezit - riolit și gabbrou - ferogabbrou. [17,65]

Totuși, ar fi o greșeală dacă s-ar trage concluzia că, cristalizarea fracționată a magmei bazaltice necontaminate, de-a lungul unor linii divergente de evoluție, este principalul mecanism răspunzător de variația din cadrul rocilor magmatice [46,59,63].

Structura și textura bazaltului. După structura masei fundamentale, se deosebesc următoarele varietăți de bazalte [8,19,63]:

* **bazalte sticloase**, la care masa este formată din sticlă neagră (tachilit și hialobazalt). În masa compactă se observă la microscop globulite, trichite și chiar microlite.

Prin cristalizare masa sticloasă trece în criptocristalină și în ea se observă microlite de olivină, augit și labrador.

** **bazalte hipocristaline**, la care masa fundamentală poate fi:

- predominant sticloasă, în care fenocristalele pot apărea cu totul sporadic (bazalt vitrofiric);

- variolitică, formată din agregate neregulate de sferulite, cu dispoziția radială a microlitelor de plagioclazi din care lipsește sticla (variolitul);

- semicristalină, formată din baghete de plagioclazi și granule de augit, iar sticla este cu totul subordonată (bazalt hialopilitic);

*** **bazalte holocristaline**, la care structura masei fundamentale poate fi :

- microlitică formată din cristale mărunte de feldspat;

- granulară, alcătuită din granule de piroxeni, în care plagioclazii ocupă interstițiile;

- ofitică, formată din plagioclazi cu granule de piroxeni care ocupă interstițiile acestora;

În afară de clasificarea după structură și vârstă a rocilor bazaltice (în bazalte, dolerite, melafire și diabaze) mai există clasificări după alte criterii [19,46].

a) După cantitatea relativă a plagioclazilor și a mineralelor melanocrate:

- bazaltele bogate în minerale melanocrate au primit denumirea generică de **melabazalte**.

- bazaltele relativ sărace în minerale melanocrate se numesc **leucobazalte** sau **plagiobazalte**.

b) După natura mineralului melanocrat se disting:

- bazalte cu hipersten, bazalte cu hornblendă, bazalte cu cuarț etc.

În continuare sunt prezente câteva tipuri de bazalte, grupate după principalii constituenți mineralogici [19,20,66].

Bazalt tholeitic.

Acest bazalt este caracteristic, îndeosebi erupțiilor de platou și zonelor orogenetice și oceanice [64,65].

Structura acestuia variază de la sticloasă la holocristalină;

În compoziția bazaltelor tholeitice plagioclazii intră într-o proporție ce variază între 40-50%, piroxenii între 18-45%, olivinele între 0-7%.

Aceste roci se caracterizează pe de o parte prin predominarea piroxenui pigeonitic, iar pe de altă parte prin pasta acidă, care poate fi sticloasă sub formă de microlite de cuarț și feldspați alcalini. În golurile rocilor se întâlnesc, de asemenea, tridimit și cristobalit [46,67].

Bazalt cu olivină.

În această rocă masa fundamentală prezintă o structură intergranulară și intersertală.

Textura este porfirică. Masa fundamentală este formată din microlite de plagioclazi (al căror conținut în anortit variază între 52-65%) de piroxeni monoclinici, granule mărunte de olivină, magnetit, ilmenit, apatit și sticlă neagră [46,68].

Raportul între microlitele de plagioclazi și cele de piroxeni este de 1:1. Piroxenu este în general pigeonitic [65].

În bazaltele a căror răcire a fost destul de rapidă, cum sunt cele din lavele hawaiene, apar uneori oligoclaz, albit - ortoză sau sanidină[69].

În ce privește fenocristalele, cele de olivină ocupă aproximativ 20% din volumul rocilor, cele de plagioclazi aproximativ 25%, iar cele de augit 15% [39,68].

În bazaltele cu texturi porfirice olivina se prezintă sub formă de cristale idiomorfe larg dezvoltate, iar în cele cu o granulație mai mare ea apare sub formă de granule cu contururi neregulate [19].

În unele bazalte cu olivină apare hipersten, iar cu totul sporadic bronzit și enstatit [17,68].

Cuarțul primar în bazaltele olivinice este extrem de rar, iar când este prezent în cele mai multe cazuri este xenolitic [46,66].

În unele bazalte olivinice, conținutul de SiO_2 scade sub 45%, cum este cazul bazaltelor picritice sau oceanitice. În aceste roci se observă acumulări de fenocristale de olivină în proporție cuprinsă între 20% și 53% din volumul rocii [19,66].

Bazaltul alcalin.

Face parte din categoria rocilor vulcanice ultrabazice și bazice cu conținut mare de alcalii [46]. Mineralele bazaltice (plagioclazul calcic, augitul și olivina în orice combinație) sunt însoțite de un feldspatoid sau de melilit, ori de ambele [19,46].

Din categoria bazaltului alcalin fac parte: bazaltul nefelinic, bazanitul nefelinic, tefritul nefelinic, bazaltul melilitic, limburgitele etc [19,20,64].

2.3 Caracterizarea fizico-chimică și mineralogică a unor bazalte naturale din țară.

În România se cunosc roci din grupa bazaltică în Munții Perșani (jud. Brașov), între Racoșul de Jos (rezervație geologică).și Comăna de Sus (pe o lungime de cca. 18 km.) [59,70].

Bazalte separate în blocuri paralelipipedice hexagonale se întâlnesc în munții Apuseni la Detunata (monument al naturii) iar sub formă masivă și de pânze (figura 2.1) în zona Șanovița - Lucăreț (județul Timiș) [70,71,72].



Figura 2.1. Zăcămintul de bazalt de la Lucăreț (județul Timiș), vedere parțială.

Bazalte se găsesc și în județul Hunedoara la Măgura Sârbi (Branișca), Birtin, Bretea Mureșană în județul Alba, la Poiana Ampoiului (Meteș) și în Masivul Feleceasa la Bucium [71].

Principalele caracteristici fizico-mecanice (determinate pe epruvete) ale bazaltului de Șanovița (județul Timiș) [69,73], Racoș județul Brașov [74] și Măgura Sârbi (județul Hunedoara) [75] sunt prezentate comparativ în tabelul 2.5.

Tabelul 2.5. Caracteristicile fizico-mecanice ale unor bazalte din România.

Caracteristica	UM	Valorile medii ale bazaltului de:		
		Șanovița	Racoș	Măgura Sârbi
Densitatea	kg/dm ³	2,97	3,02	2,73
Absorbția de apă	%	1,14	1,33	0,72
Compactitatea	%	93,26	93,12	96,04
Porozitatea totală	%	6,74	6,88	3,96
Rezistența la compresiune	N/mm ²	180	169	160
Rezistența la șoc mecanic	N/mm ²	3,8	5,5	4,3
Rezistența la uzură prin frecare (Bohme) pe cale uscată cu nisip normal				
U1	g/cm ³	0,10	0,11	0,102
U2	cm ³ /cm ²	0,04	0,04	0,038
U3	mm	0,40	0,40	0,380
Modulul de elasticitate static la compresiune	N/mm ²	69600	75800	68200

Compoziția chimică a rocilor bazaltice din țară variază în următoarele limite (%masă) [69]: 44-52% SiO₂, 14-16%Al₂O₃, 9-14% (Fe₂O₃ + FeO), 9-12%CaO, 7-10% MgO, 3-8% (Na₂O + K₂O), 2-3%TiO₂.

Valorile medii ale compozițiilor chimice ale bazaltului de Șanovița, bazaltului de Racoș și bazaltului de Măgura Sârbi sunt prezentate în tabelul 2.6, iar cele petrografice și mineralogice în tabelul 2.7. [73,74,75].

Caracteristicile petrografice - mineralogice ale rocilor bazaltice prezentate în tabelul 2.7 se referă exclusiv la varietatea compactă.

Bazaltul de Șanovița prezintă trei varietăți: varietatea compactă, varietatea fisurată (cucuruz) și varietatea vacuolară [73].

Tabelul 1.6 Compozițiile chimice medii ale bazaltelor analizate.

Compoziția chimică % (masă)	Bazaltul analizat		
	Bazalt Șanovița	Bazalt Racoș	Bazalt Măgura Sârbi
SiO ₂	47,65	45,53	54,75
Al ₂ O ₃	8,27	17,56	12,25
Fe ₂ O ₃	16,66	3,53	10,19
FeO	*	3,87	*
MnO	0,10	0,15	0,12
TiO ₂	2,30	1,29	1,08
P ₂ O ₅	0,11	0,20	0,11
CaO	8,92	9,66	7,23
MgO	8,80	9,50	6,91
Na ₂ O	3,70	4,56	3,61
K ₂ O	1,80	1,47	2,00
S	0,12	1,00	0,10
CO ₂	1,10	-	1,30
PC	-	0,59	-

* FeO este exprimat sub formă de Fe₂O₃.

Bazaltul de Racoș prezintă numai două varietăți, varietatea compactă și varietatea vacuolară [74]. Zăcămintele de scorii bazaltice de la Racoș au luat naștere din lavele expulzate în aer și răcite brusc, astfel că roca a rămas cu numeroase vacuole [76]. Analiza mineralogică efectuată

semicantitativ cu un difractometru de raze X, tip Dron 3 utilizând radiația $\text{CuK}\alpha$ a confirmat prezența în rocile bazaltice de Racoș a următoarele faze cristaline principale; anortit $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, olivină $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$, magnetit Fe_3O_4 și ilmenit FeTiO_3 (figura 2.2) [77].

În figurile 2.3 și 2.4 sunt prezentate difractogramele unor roci bazaltice colectate din Munții Apuseni, respectiv din Munții Perșani.

Analizând și comparând difractogramele celor două roci bazaltice (figurile 2.3 și 2.4) se constată că principalele faze cristaline comune sunt anortitul, olivina și magnetita. Trebuie remarcată cristalinitatea mai mare a bazaltului din Munții Apuseni precum și prezența în plus al ilmenitului.

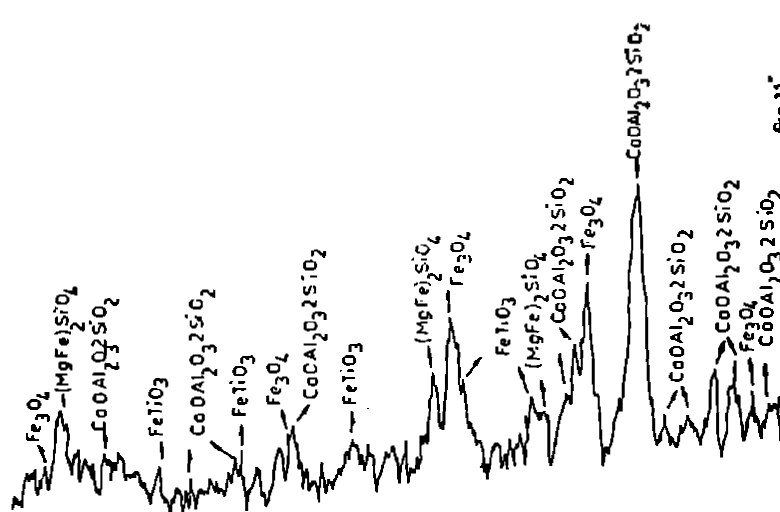


Figura 2.2. Spectrul de difracție RX al bazaltului de Racoș [77].

Tabelul 2.7 Caracteristici petrografice - mineralogice .

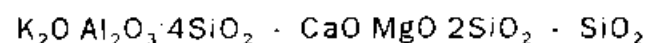
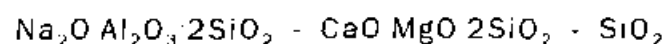
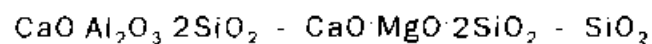
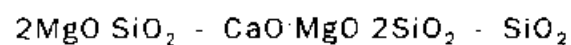
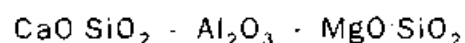
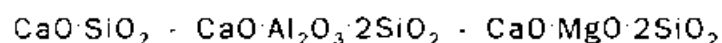
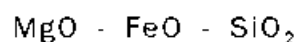
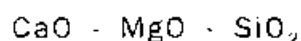
Caracteristici	Roca		
	bazaltică	bazaltică	analizată
	Bazalt de Șanovița	Bazalt de Racoș	Bazalt de Măgura Sârbi
Natura	magmatică - efuzivă	magmatică - efuzivă	magmatică - efuzivă - bazică
Tipul de rocă	bazalt cu olivină	bazalt	bazalt (andezit bazaltoid)
Culoarea	cenușie neagră	cenușie neagră	neagră, neagră cenușie
Aspect	omogen din	punct de vedere	al culorii și compacității
Spărtură	porfirică intergranulară	porfirică	porfirică - ațirică
Textură	compactă	compactă	compactă
Structură	porfirică intergranulară	porfirică	porfirică - ațirică
Componenți mineralogici	fenocristale: 14-38% reprezentate prin: • olivină, 9-30% • piroxeni, 4-16% • feldspat plagioclaz (labrador) 3% cuarț (xenolite) 2%	18 - 38% • olivină, 8-23% • augit 7-18% • feldspat plagioclaz 0-3%	9-23% • olivină, cca.1% • augit 3-15% • hornblendă bazaltică 3-7% • cuarț (xenolite) max. 2%
	pastă: 62-86% constituită din minerale principale: • labrador 30-48% • augit 10-35% • cuarț. sporadic max. 3% • olivină 5%	62-82% constituită din minerale principale: • andezit - labrador • augit • olivină	77-91% constituită din minerale principale: • andezin labrador 43-50% • augit 8-30% • augit-diopsidic 2-15% • hipersten 0-2% cuarț (xenolitic) 0-2%
	minerale accesorii: -apatit, rutil, magnetit, ilmenit sporadic;	minerale accesorii: -apatit, zircon	minerale accesorii: -apatit 1-3% -magnetit 2-5%
	minerale secundare: calcit 10% și limonit 3%	minerale secundare: calcit, oxizi de fier	minerale secundare: oxizi de fier
	sticlă: în proporție de 0-8%	2-4%	4-12%

Capitolul 3. Cercetări experimentale asupra interacțiunilor din subsistemele caracteristice bazaltului

3.1 Procese de solidificare vitroasă și cristalină în sistemele bazaltice.

Datele din literatura de specialitate [78,79,80] referitoare la elaborarea și cercetarea sticlelor piroxenice în general și a celor bazaltice în special [17,53] recomandă utilizarea diagramelor de stare.

Analiza diagramelor de stare care prezintă câmpuri piroxenice evidențiază următoarele sisteme mai importante [17,81,82]:



Câmpurile piroxenice, (și diopsidice) în sistemele enumerate ocupă porțiuni mari [82,83]. În ele remarcăm izoterme și eutectice de temperaturi relativ joase (1200-1300°C), ceea ce creează premise pentru sinteze de sticle cu compoziții piroxenice (bazaltice).

3.1.1. Sinteza unor sticle bazaltice din sistemul polinar $Me^I_2O - Me^{II}O - Al_2O_3 - SiO_2$ ($Me^I=Na,K$, $Me^{II}=Ca,Mg,Fe$).

În scopul elaborării unor compoziții optime de sticle bazaltice s-a studiat în mod succesiv formarea sticlelor cu compoziții din trei pînă la șapte componente oxidice aparținând sistemului complex $Na_2O - K_2O - CaO - MgO - FeO - Al_2O_3 - SiO_2$.

3.1.1.1. Sinteza unor sticle piroxenice din sistemul $CaO - MgO - SiO_2$

Pentru cercetare a fost ales domeniul amplasat în partea superioară a sistemului $CaO - MgO - SiO_2$ (figura 3.1.) în care se găsesc compozițiile care conțin peste 40% SiO_2 [84].

În această parte (domeniul marcat) sunt dispuse câmpurile piroxenului și un larg domeniu de licație (ceea ce este după unii autori de mare perspectivă pentru obținerea vitroceramicii) [78,83].

Domeniul de formare al sticlei la 1400°C, include compoziții care conțin: 35-60% SiO_2 , 20-65% CaO și pînă la 40% MgO [85,86].

Compozițiile experimentale pentru sticlele piroxenice s-au restrâns astfel: 50-60% SiO_2 , 20-40% CaO și 10-20% MgO . Pe baza informațiilor din literatura de specialitate [81,82,83] s-au stabilit șase compoziții oxidice, prezentate în tabelul 3.1.

În vederea realizării amestecurilor s-au folosit ca materii prime: carbonatul de magneziu (p.a.), carbonatul de calciu (p.a.) și SiO_2 sub formă de ultrasil (preferat pentru reactivitatea mai ridicată decît făina de cuarț).

Locul acestor amestecuri (1-6) în sistemul $CaO - MgO - SiO_2$ este prezentat în figura 3.2.

Omogenizarea materiilor prime s-a făcut pe cale uscată într-un mojar de porțelan. Amestecurile obținute s-au topit la temperatura de 1450°C (palier 2 ore) în creuzete din alumină sinterizată (tip Sinterom Cluj - Napoca) utilizând un cuptor electric tip KO II, cu elemente de încălzire din superkanthal. Topiturile obținute au fost răcite brusc prin turnare în apă.

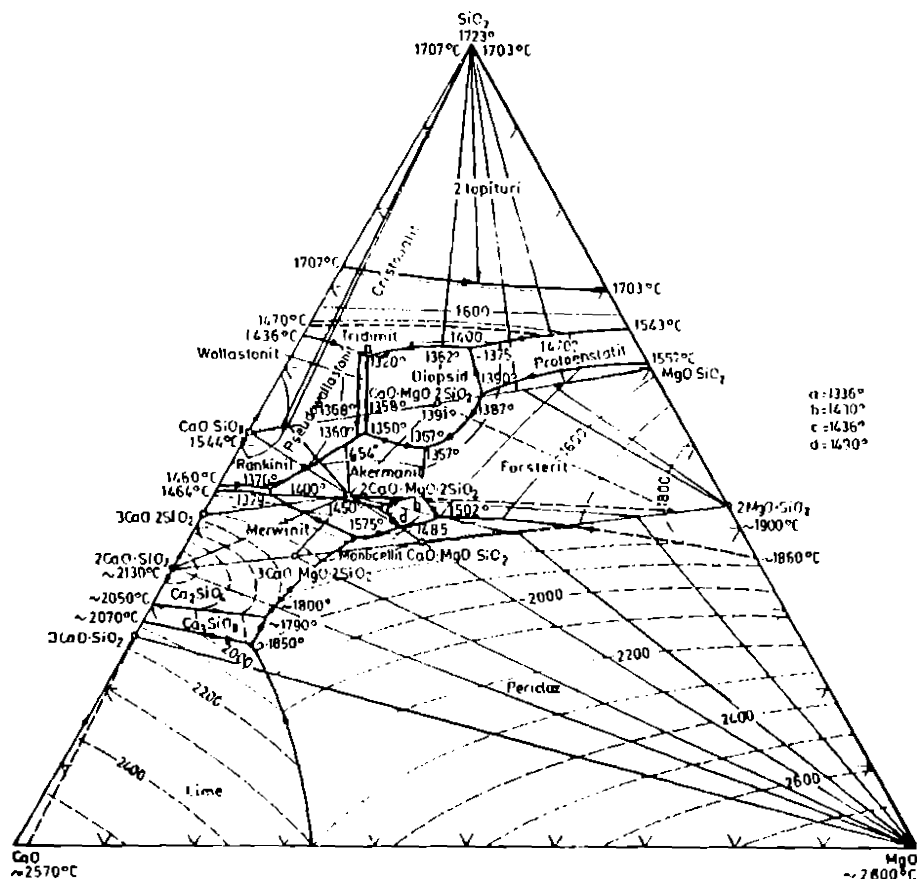


Figura 3.1. Sistemul CaO - MgO - SiO₂, cu domeniul piroxenic, ales pentru elaborarea bazaltului sintetic.

Pentru stabilirea unor reguli generale ale proceselor de cristalizare care au loc la formarea piroxenilor cu complexitate și compoziții diferite, respectiv pentru lămurirea rolului complexului structural diopsidic în procesul de cristalizare, au fost cercetate produsele de cristalizare ale compozițiilor de sticle 1-6.

Tabelul 3.1. Compoziția oxidică % (masă) a amestecurilor experimentale.

Nr. Amestec	SiO ₂ %	MgO %	CaO %	Raportul molar SiO ₂ /(CaO+MgO)
1	60,00	20,00	20,00	1,17
2	60,00	10,00	30,00	1,27
3	55,00	15,00	30,00	0,92
4	55,60	18,50	25,90	1,00
5	50,00	10,00	40,00	0,86
6	50,00	20,00	30,00	0,81

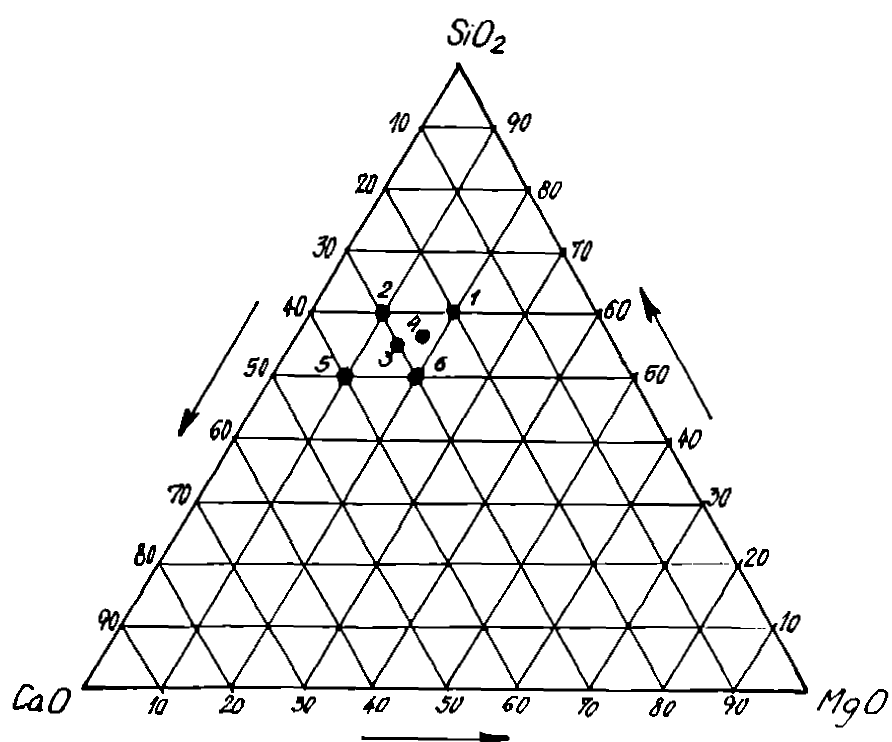


Figura 3.2. Locul compozițiilor experimentale, în sistemul CaO - MgO - SiO₂.

Pe baza datelor din literatura de specialitate [89,91] sticlele elaborate au fost supuse unor tratamente termice individualizate, într-o

singură treaptă, într-un cuptor electric de laborator, mufat, tip TERMOREFRACT Timișoara, având ca elemente de încălzire bare din SiC (dispuse echidistant; patru elemente amplasate sub vatră și trei elemente deasupra bolții). Viteza de încălzire a fost de 3°C/minut, aceeași la toate probele.

Tratamentul termic s-a efectuat în intervalul 850-1050°C. După terminarea palierului de 2 respectiv 4 ore probele s-au scos din cuptor și s-au răcit brusc (în apă) pentru a menține structura cristalină corespunzătoare temperaturii stabilite [91,92].

Evoluția cristalizării a fost urmărită prin intermediul analizelor termice diferențiale, analizelor prin difracție RX, studiilor de microscopie optică precum și prin determinarea modificărilor unor proprietăți ca densitatea și microdurețea.

Majoritatea sticlelor cu trei componente (compozițiile 1-6) încep să cristalizeze de la suprafață la temperatura de 850-900°C.

Studiile de microscopie optică au arătat că în decurs de 2 ore în stadiile inițiale ale cristalizării (850-900°C) apar zone cu cristalizări răslețe și grupări cristaline mai dezvoltate (figura 3.3).



Figura 3.3 Microstructura probei 4 tratată termic la 850°C cu 2 ore palier (320X).

Creșterea temperaturii de tratament termic până la 1050°C și a duratei palierului la 4 ore, a produs o cristalizare avansată a sticlelor sintetizate (figura 3.4).

În toate sticlele experimentale 1-6 (locul compozițiilor prezentate în figura 3.2) în perioada inițială a cristalizării la 850°C se separă o singură fază piroxenică, care corespunde câmpului de stabilitate din diagrama de stare CaO-MgO-SiO₂ (figura 3.1).

Acest lucru este confirmat de existența numai a unui singur efect exotermic pe curbele ATD în intervalul de temperatură 902-955°C în funcție de compoziția sticlei (figura 3.5).

Pe curbele ATD ale sticlelor 3 și 4 (care prezintă un raport molar SiO₂/(CaO+MgO) de 0,92 respectiv 1) există un singur pic exotermic la 913°C respectiv la 955°C, acesta caracterizează separarea unei faze asemănătoare celei diopsidice. Lipsa unui al doilea efect este explicată de unii cercetători [92,93] prin formarea unei cantități neînsemnate de forsterit și de suprapunerea acestui efect peste efectul exotermic al diopsidului.

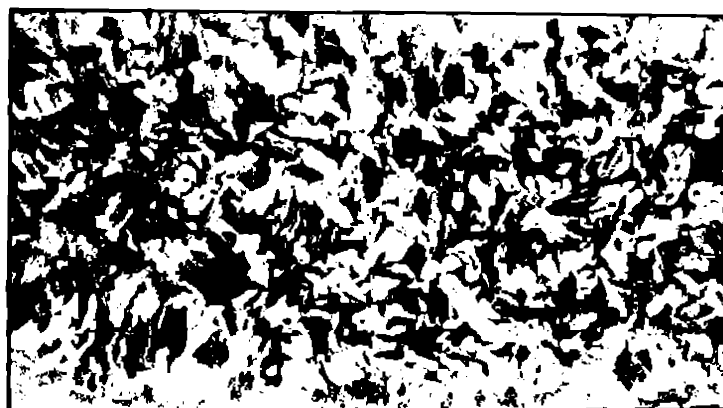


Figura 3.4 Agregate de cristale fibroase de diopsid observate în proba 4 (630X;N+)

Separarea la început a unei faze asemănătoare celei diopsidice se poate explica prin:

- fuzibilitatea relativ ușoară a diopsidului (1391°C) comparativ cu cea a forsteritului sau a cristobalitului;

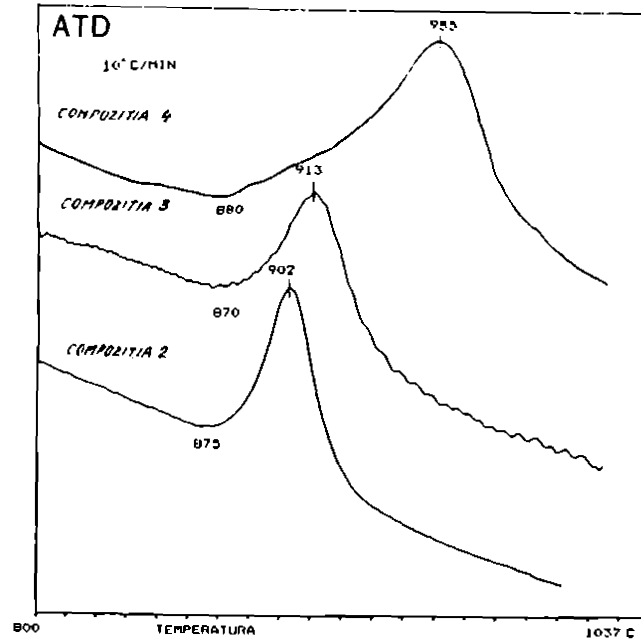


Figura 3.5 Curbele ATD ale sticlelor experimentale (2, 3 și 4)

- particularitatea structurii piroxenice în lanț [92];
- bazicitatea relativ ridicată a topiturii [93].

Prin creșterea temperaturii de tratament termic a sticlelor realizate, aspectul fazei cristaline nu se modifică considerabil, dar intensitatea maximelor din spectrul de difracție Rx crește.

Analizele roentgenografice efectuate pe probele tratate termic la 950°C și 1050°C timp de 2 sau 4 ore au evidențiat tendința mare la cristalizare a compozițiilor analizate. Intensitatea maximelor de difracție, corespunzătoare fazei cristaline diopsidice de echilibru din sistemul CaO-MgO-SiO_2 indică chiar de la două ore de tratament termic la 950°C un avansat grad de cristalinitate al probelor. Gradul de ordonare precum și dimensiunea cristalelor cresc dacă se mărește durata de menținere a palierului (la temperatura de 1050°C) de la 2 la 4 ore.

Analiza fazală RX efectuată cu un difractometru tip DRON 3, utilizând radiația $\text{MoK}\alpha$, a pus în evidență în toate probele tratate termic la temperaturi $\geq 950^\circ\text{C}$, o singură fază a cărei spectru de difracție este, practic, identic cu al diopsidului.

Pentru exemplificare în figura 3.6 sunt prezentate spectrele de difracție RX a probei 4 tratate termic la temperaturile de 850, 950 și 1050°C cu menținerea unui palier de 4 ore.

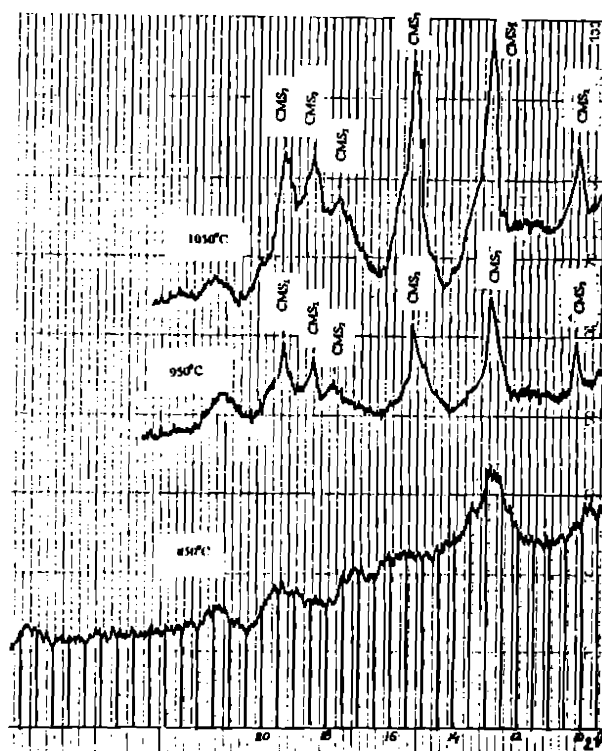


Figura 3.6 Spectrele de difracție RX ale probei 4 la diferite temperaturi de tratament termic (palier 4 ore).

Pe baza rezultatelor analizei fazale a probelor de compoziție diferită, tratate termic la 950°C și 1050°C se pot face următoarele observații:

- în cazul probelor 3 și 4 cu raportul molar $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})=0,92$ respectiv 1, singura fază identificată este CaO.MgO.2SiO_2 ;
- prin creșterea temperaturii la 1050°C se constată o îmbunătățire a cristalinității.

Evoluția gradului de cristalizare este reflectată și în proprietățile urmărite: densitatea și microduratea.

Este cunoscut faptul că densitatea depinde, pentru un anumit sistem compozițional de gradul de cristalizare, de simetria de ordonare a particulelor în rețeaua cristalină, precum și de compactitatea celulei elementare [93,94]. În lucrările experimentale, din cadrul tezei, s-a ales pentru caracterizarea comportării mecanice microduratea Vickers.

Yamane și Mackenzie [95] menționează că în procesul penetrării piramidei intervin ca deformații; curgerea datorită forfecării, deformația elastică datorită compresiunii și două tipuri de densificări, datorită forfecării și compresiunii concomitente, una provocând ruperea legăturilor și alta care nu provoacă această rupere.

Ponderea cu care cele trei procese intervin în formarea amprentei depinde de compoziția și structura materialelor analizate [96].

Microduratea probelor s-a determinat cu ajutorul microdurimetrului PMT-3, cu piramidă de diamant și s-a calculat cu relația $H = \frac{1854 \cdot P}{D^2}$; unde: $H \rightarrow$ microduratea; $P \rightarrow$ greutatea adițională; $D \rightarrow$ diagonala amprentei.

Tabelul 3.2 Variația densității și microduratei în funcție de compoziția sticlei și a tratamentului termic.

Nr. Compoziție	Sticlă		Tratament termic la 1050° C		
	Densitatea (g/cm ³)	Microduratea Vickers (N/mm ²)	2 ore densitatea (g/cm ³)	2 ore Microduratea Vickers (N/mm ²)	4 ore Microduratea Vickers (N/mm ²)
1.	2.67	5020	2,74	7600	8040
2.	2,64	4740	2,71	6950	7240
3.	2.70	4370	2,86	6720	8050
4.	2.71	5130	2,91	8600	9340
5.	2,74	4820	2,81	6150	7960
6.	2,77	5190	2,83	6140	7480

În tabelul 3.2 sunt prezentate valorile determinărilor obținute pentru probele cristalizate (palier de 2 sau 4 ore la 1050°C).

Rezultatele evidențiază creșterea valorilor densităților și microdunităților, pe măsură ce gradul de ordonare crește prin cristalizare.

Se remarcă o creștere a valorilor microdunității pe măsură ce procesul de cristalizare avansează (funcție și de creșterea duratei tratamentului termic) ceea ce evidențiază îmbunătățirea semnificativă a comportării mecanice prin cristalizare.

În concluzie, putem afirma că modificările structurale produse prin cristalizarea unei faze piroxenice de tip diopsid se reflectă în schimbarea proprietăților de material: densitate și microdunitate, rezultatele obținute fiind în deplină concordanță cu cele din literatura de specialitate [86,90].

3.1.1.2. Sinteza unor sticle piroxenice din sistemul

CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ .

După datele lui Junina [92] prin introducerea în compozițiile sticlelor din sistemul CaO-MgO-SiO₂ a 5-10% (masă) Al₂O₃, câmpul piroxenic se extinde considerabil. Prin creșterea în continuare a conținutului de Al₂O₃ câmpul piroxenic se micșorează, iar la 25% Al₂O₃ dispare [92,96].

Rețeaua piroxenică nu permite înlocuirea siliciului cu cationi de tipul Me³⁺ decât până la maximum 50% [93].

În structura diopsidului Si⁴⁺ se substituie ușor cu Al³⁺, acest lucru explicându-se prin rolul cristal structural deosebit al Al³⁺, condiționat de mărimea razei ionice egală cu 0,57 Å, și prin raportul $r_c:r_a=0,43$ (ceea ce îl apropie de limita dintre coordinările 6 și 4).

Datorită poziției la limită, Al poate să participe la construirea structurilor cu coordinare 4 și 6 (respectiv să treacă ușor dintr-o stare structurală în alta).

Ocupând poziția Mg^{2+} în rețeaua diopsidului, Al^{3+} în coordinare 6 este un „acumulator” al altor ioni trivalenți la substituirea lor izomorfă în diopsid. Ionii de Mg^{2+} și Si^{4+} care s-au eliberat își găsesc locul în diopsid prin modificarea raportului ionilor cu coordinare 6 și 8.

În piroxenii (fără alcalii) făcând parte din sistemul $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ cantitatea de Al_2O_3 adăugată izomorf este întotdeauna mai mică de 19%. Astfel cantitatea posibilă din compusul lui Czermac, $CaAl_2SiO_6$ întâlnită în diopsid este de maxim 20%. Considerabil mai mare este cantitatea complexului $MgAl_2Si_4O_{12}$ care se poate regăsi în diopsid [92.93].

Pe baza datelor din literatura de specialitate [97.98.99] s-a determinat domeniul de formare al sticlelor piroxenice în sistemul: $CaO-MgO-SiO_2+xAl_2O_3$, unde $x=4-13$ %(masă) Al_2O_3 .

Segnet [100] a determinat limitele solubilității reciproce (după tipul de soluție solidă) dintre diopsid și unii compuși aluminosi: $CaMgSi_2O_6-Al_2O_3$; $CaMgSi_2O_6-CaAl_2SiO_6$; $CaMgSi_2O_6-MgAl_2SiO_6$.

În tabelul 3.3 sunt prezentate compozițiile experimentale care s-au stabilit pornind de la compoziția 4 (vezi tabelul 3.1) menținându-se raportul molar $SiO_2/(CaO+MgO)=1:1$.

Pentru realizarea amestecului s-au folosit ca materii prime $MgCO_3$ (p.a), $CaCO_3$ (p.a), SiO_2 sub formă de gel de silice cu 96% SiO_2 („REAHIM” Leningrad) și Al_2O_3 sub formă de hidroxid de aluminiu („ALOR” Oradea).

Tabelul 3.3 Compoziția oxidică %(masă) a amestecurilor experimentale

Nr. amestec	SiO_2 %	Al_2O_3 %	MgO %	CaO %	Raport molar $SiO_2/(CaO+MgO)$
4-5	52,96	4,76	17,62	24,66	1,0
4-10	50,54	9,09	16,83	23,54	1,0
4-15	48,35	13,02	16,09	22,54	1,0

Tehnica de lucru a fost identică cu cea prezentată la prepararea și topirea amestecurilor (1-6) în capitolul 3.1.

Sticlele obținute (4-5, 4-10, 4-15) au fost supuse unor tratamente termice de cristalizare între 850-1200°C cu durata de menținere la această temperatură de 2-4 ore.

Evoluția cristalizării a fost urmărită cu ajutorul analizelor termice diferențiale (utilizând un derivatograf tip MOM-Budapesta). Probele de sticlă au fost măcinate în prealabil până la un reziduu de 0,2% pe sita de 0,063.

Curbele ATD obținute la o viteză de încălzire de 10°C pe minut sunt prezentate în figura 3.7.

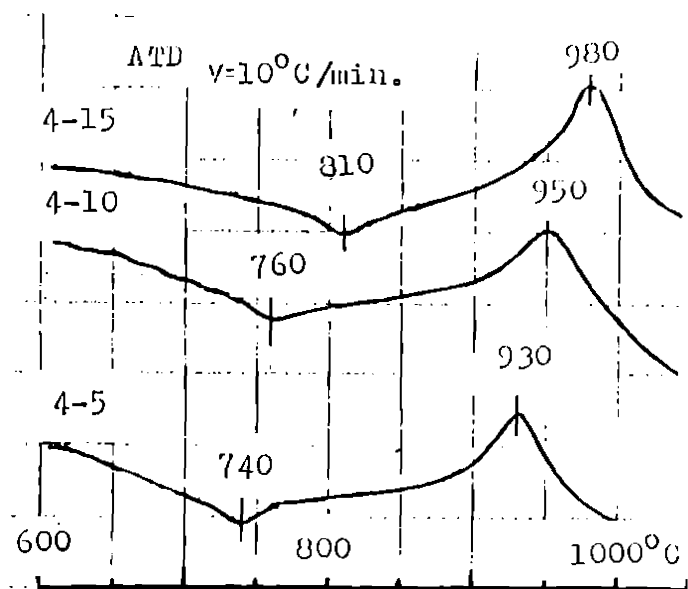


Figura 3.7 Termogramele sticlelor experimentale 4-5, 4-10 și 4-15.

Curbele ATD ale sticlelor experimentale au pus în evidență două efecte termice:

- un efect endotermic corespunzând domeniului transformărilor structurale cuprinse între 740-810° C;

- un efect exotermic indicând cristalizarea unei părți din sticlă.

Se poate remarca că odată cu creșterea conținutului de Al_2O_3 în probe, temperatura la care cristalizarea decurge cu viteză maximă este mai ridicată ($930 \rightarrow 980^\circ\text{C}$).

Prin studii de microscopie optică și electronică s-a urmărit modul în care se prezintă microstructura probelor cristalizate în urma tratamentelor termice aplicate la temperaturile optime de cristalizare.

În figura 3.8 este prezentată microstructura probei 4-10, în urma tratamentului termic la 950°C cu menținerea unui palier de 4 ore.



Figura 3.8 Microstructura definitivă a probei 4-10 (SEM).

Cu ajutorul microscopiei electronice s-a pus în evidență microstructura probei 4-5, evidențiindu-se cristalele de diopsid care se aglomerează în mase relativ mai compacte.

Probele au fost supuse analizei fazale prin difracție RX ($\lambda\text{CuK}\alpha$); evoluția gradului de cristalizare (funcție de temperatura de tratament termic) s-a reflectat și în proprietățile urmărite de noi: densitatea și microdunitatea.

Analiza RX s-a extins pe proba 4-10, supusă unui tratament termic etapizat la temperaturi cuprinse între $850\text{-}1050^\circ\text{C}$ (figura 3.10).

Alura difractogramei RX a sticlei 4.10 are o formă caracteristică de

„boltă” în intervalul $\theta=8-18^\circ$. Această formă se aplatizează pentru proba tratată termic la 850°C (palier 4 ore) dezvoltându-se primele picuri caracteristice diopsidului: $2,99\text{\AA}$, $2,53\text{\AA}$ și $3,33\text{\AA}$.

Picul $3,33\text{\AA}$ probabil acoperă picul $3,34\text{\AA}$ caracteristic α -cuarțului (Q) apărut singular la o probă tratată termic la 800°C .

La 950°C se individualizează relativ bine toate reflexele cu valorile d ($2,99\text{\AA}$, $2,89\text{\AA}$, $2,52\text{\AA}$, $2,56\text{\AA}$) caracteristice diopsidului, menținându-se și un pic al cuarțului ($3,34\text{\AA}$) aceasta fiind în deplină concordanță cu datele din literatura de specialitate [92.97.98].

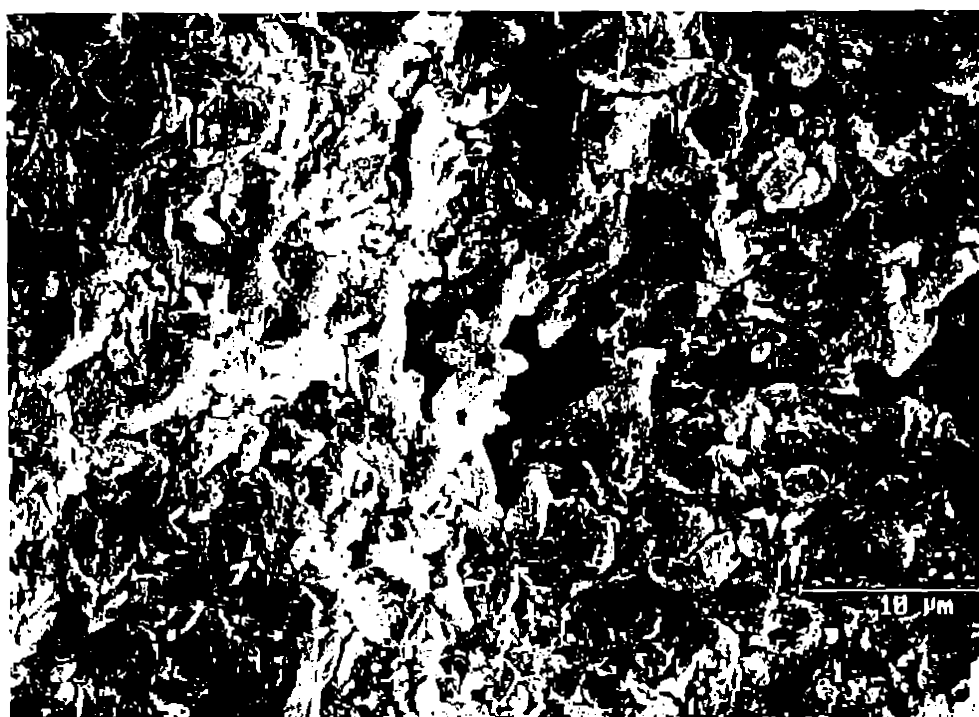


Figura 3.9 Microstructura probei 4-5 (SEM).

Se constată că, creșterea temperaturii de tratament termic până la 1050°C are ca urmare intensificarea reflexelor ce aparțin diopsidului, în paralel cu creșterea cristalinității probei 4-10.

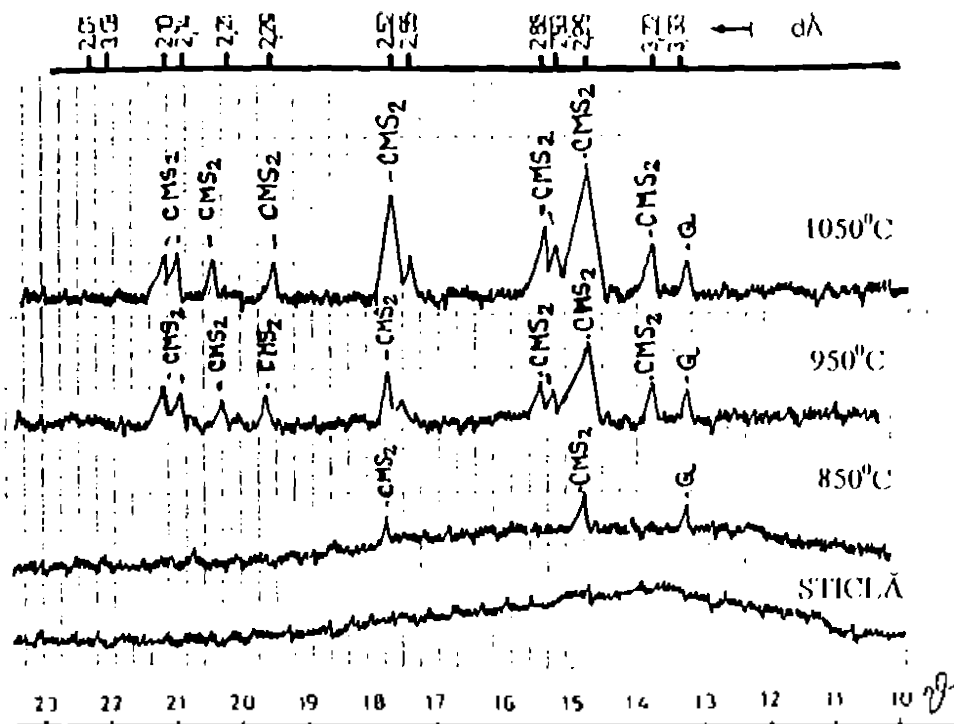


Figura 3.10 Spectrele de difracție RX ale probei 4-10 pentru diferite temperaturi de tratament termic.

Trebuie remarcat totuși capacitatea scăzută de cristalizare a sticlelor studiate 4-5, 4-10, 4-15 (având un conținut de 4,76-13,02% Al_2O_3) făcând parte din sistemul $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ față de sticlele elaborate (1-6) aparținând sistemului CaO-MgO-SiO_2 .

Acest lucru se explică prin mărirea vâscozității topiturii în comparație cu amestecurile cu trei componente, prin capacitatea cationului Al^{3+} de a forma structuri spațiale complexe, proprii stării sticloase, precum și prin condițiile nefavorabile de izomorfism al piroxeniilor la introducerea cationului de aluminiu (trivalent) fără introducerea în paralel a unui cation monovalent (ex: Na^+ , K^+) [86,92,97].

Nesatisfacerea bilanțului electrostatic al rețelei (în cazul prezentat) explică faptul că piroxeni fără alcalii, care conțin aluminiu nu se formează ca minerale de sinestătătoare în natură [1,92].

3.1.1.3 Considerații privind particularitățile structurale ale sticlelor bazaltice.

Sticlele din sistemul $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ prezintă proprietăți cu mult mai bune în comparație cu sticlele cu trei componenți din sistemul CaO-MgO-SiO_2 [82,86]. Introducerea a 1-2 % Na_2O lărgeste considerabil domeniul sticlelor care cristalizează, temperatura limitei superioare de cristalizare fiind de 1220-1250°C [87,89].

Sticlele din sistemul $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-SiO}_2$ au o capacitate de cristalizare mult mai ridicată decât compozițiile cu trei componenți. Prin introducerea până la 7% Na_2O , în produsele de cristalizare apare o fază piroxenică aproape în toate cazurile, indiferent de câmpul unde se găsește compoziția (în afară de compozițiile cele mai ușor fuzibile cu foarte mult calciu din câmpul wollastonitului și akermanitului) [92].

Acest lucru, se poate explica prin aceea că, componenții alcalini micșorează vâscozitatea topiturii și favorizează procesele de difuzie, care asigură formarea unor grupări structurale pregerminate în topitură [92,97]. Cationul de sodiu, având o capacitate de difuzie ridicată, intră izomorf în grupele structurale asemănătoare celei diopsidice ale produselor de cristalizare ale sticlei. În acest fel, în sticlele din sistemul $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ există condiții favorabile pentru izomorfism, ceea ce permite cristalizarea activă a compozițiilor care conțin alcalii cu separarea fazei cristaline piroxenice [92,93].

Introducerea împreună a oxizilor de sodiu și aluminiu în sticlele cu trei componenți din sistemul CaO-MgO-SiO_2 produce o extindere a domeniului compozițiilor, în care cristalizează o fază cristalină asemănătoare celei diopsidice [92].

Cercetările noastre au urmărit în mod deosebit cristalizarea nestimulată (fără agenți de nucleație) în condiții diferite de tratament termic, a bazaltelor sintetice experimentale.

La elaborarea amestecurilor de sticle bazaltice s-a ținut cont de

regulile de structurare a topiturilor silicaticе din sistemul polinar $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\text{-CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, care determină procesele de cristalizare ale rocilor bazaltice.

Proprietățile de cristalizare ale sticlelor bazaltice aparținând acestui sistem complex, sunt determinate de cumuluл interacțiunilor în timpul răcirii a diferitelor grupe de cationi cu anionii de oxigen.

În tabelul 3.4 sunt prezentate principalele caracteristici geometrice și energetice calculate ale cationilor care fac parte din sistemul polinar studiat.

Tabelul 3.4 Valoarea unor proprietăți ale ionilor din compoziția sticlelor bazaltice.

Ionul	Ri (Å)	Numărul de coordinație NC	Energia de disociere pt. un mol oxid (kcal/mol)	Energia de legătură Me-O (kcal)	Intensitatea câmpului $2Z/a^2$ (10^{16}cm^{-2})	Electro-negativitate (eV)	Rolul cationului în structura sticlei bazaltice
Si^{4+}	0,39	4	424	106	3,14	1,8	formator
Al^{3+}	0,57	4	321	80	1,94	1,5	formator
Al^{3+}	0,57	6	321	54	1,69	1,5	modificator
Mg^{2+}	0,78	4	222	55	1,02	1,2	intermediar
Mg^{2+}	0,78	6	222	37	0,92	1,2	modificator
Ca^{2+}	1,06	8	2,57	32	0,69	1,0	modificator
Fe^{2+}	0,83	6	144	36	1,04	1,8	modificator
Na^+	0,98	6	120	20	0,35	0,9	modificator
K^+	1,33	9	115	13	0,27	0,8	modificator

Observație: Ri → raza ionului;

2 și Z → sarcina ionului de oxigen și a cationului;

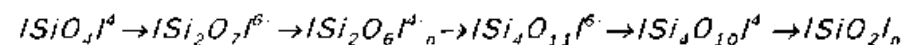
a → distanța dintre cation și anion (în Å).

Este cunoscut faptul că topiturile silicatiche multicomponente care au un conținut ridicat de SiO_2 reprezintă în sine fie rețele tridimensionale (polimerizate superior din tetraedrii $[\text{SiO}_4]^{4-}$), fie corespund structurii silicaților carcasați. Asemenea topituri au tendință de cristalizare scăzută și, de obicei, se întâlnesc sub formă de sticle [84,86].

Pe măsura micșorării conținutului de SiO_2 se produce o desfacere a carcasei de siliciu-oxigen și scade gradul de polimerizare al sistemului [86, 92].

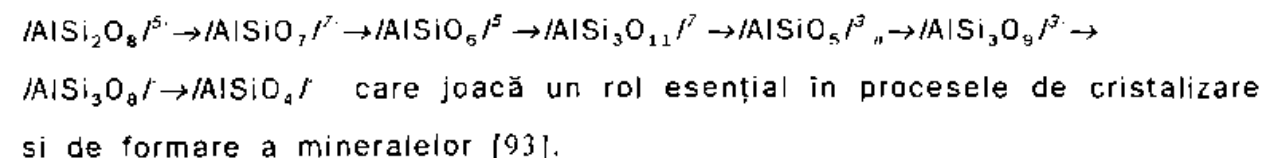
Gradul de polimerizare este cu atât mai mic cu cât crește numărul de anioni de oxigen nepunțați, în topitură. Astfel tendința sistemului de a forma solide cristaline este mai mare datorită ușurinței cu care se formează rupturi în rețeaua complexilor siliciu-oxigen.

Ca rezultat al polimerizării radicalului activ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ în topitură apare întreaga gamă de polianioni complecși:



Sistemele bazaltice reale în majoritatea cazurilor conțin până la 10-15% Al_2O_3 . Cationii de aluminiu la o asemenea concentrație se manifestă în special sub formă de formator de rețea (vezi tabelul 3.4), substituind cationul de siliciu în complecșii siliciu-oxigen.

De aceea, trebuie să se presupună că în topiturile bazaltice (multicomponente) este prezentă de asemenea gama de polianioni:



Gradul legăturii covalente al carcasei structurale polianionice, care determină proprietățile de cristalizare ale topiturii bazaltice se poate aprecia indirect după proporția dintre numărul anionilor de oxigen punțați (O_p^{2-}) și nepunțați (O_{np}^{2-}). Această proporție este determinată de structura topiturii și, prin urmare, poate fi caracterizată de raportul $R=\text{O}/(\text{Si}+0,25\text{Al})$ pentru aluminosilicații simpli sau de mărimea modului piroxenic (Mp) pentru topiturile bazaltice reale [91,93].

În figura 3.11 este prezentat graficul variației raportului $L=O_{np}^2/O_p^2$ în topiturile bazaltice, al vâscozității topiturilor (η) la temperaturile (de omogenizare) 1400-1450°C și al gradului (capacității) de cristalizare (GC) în funcție de mărimea R sau de valoarea Mp [93].

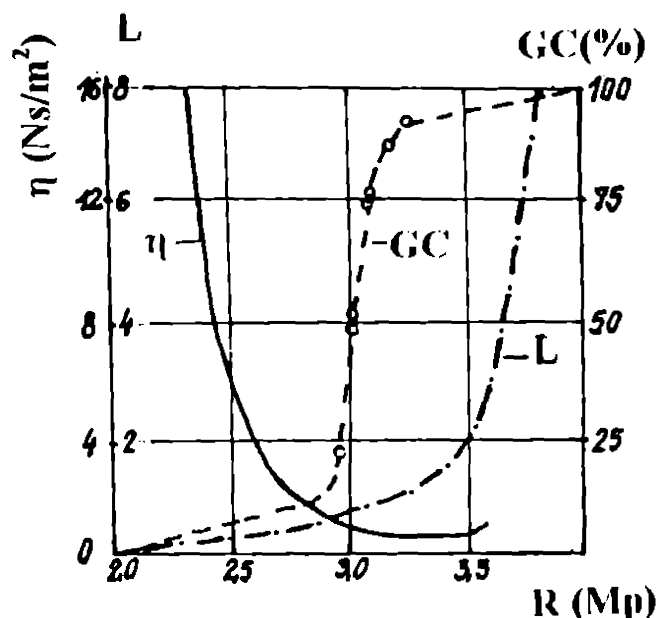


Figura 3.11 Variația mărimii raportului L , vâscozității (η) topiturilor bazaltice și gradului de cristalinitate la răcire (GC) în funcție de mărimea R (Mp).

Analizând datele prezentate în graficul din figura 3.11 se pot trage următoarele concluzii:

- Pentru $R(\text{Mp})=2$, valoarea raportului L este egală cu zero, iar vâscozitatea topiturii tinde spre infinit, adică probabilitatea cristalizării acestei topituri este infimă.
- Dacă $R(\text{Mp})=4$, atunci mărimea raportului L tinde spre infinit, adică o asemenea topitură corespunde compoziției ortosilicaților și va poseda o capacitate de cristalizare ridicată (în condiții obișnuite de răcire).
- Pentru $R(\text{Mp})=3$, raportul $L=1$. Probabilitatea formării în sistem a stării vitroase sau cristaline în condiții identice este aproximativ aceeași. De aceea topiturile bazaltice la care valoarea R sau Mp este apropiată de 3,

în funcție de condițiile termice de răcire pot să-și modifice ușor cantitatea de fază sticloasă și cristalină [92,93].

În acest fel, analiza concomitentă a indicilor care, caracterizează structura unei topituri bazaltice (valorile vâscozității și a capacității de cristalizare), ne permite să abordăm în mod științific problema obținerii unui bazalt sintetic având compoziția oxidică identică sau foarte apropiată cu compoziția medie a bazaltului de Șanovița, județul Timiș.

În tabelul 3.5 sunt prezentate compozițiile oxidice % (masă) și mărimea modulului piroxenic (Mp) concepute pentru sinteza unui bazalt artificial din sistemul polinar $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Tabelul 3.5 Compoziția oxidică % (masă) a amestecurilor experimentale.

Nr. Compoziției	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO'	Na ₂ O	K ₂ O	Mp
4-10A	48,00	10,00	18,00	16,00	6,00	2,00	-	3,25
4-11A	50,00	11,00	16,00	12,00	6,00	3,00	2,00	3,14
1B	51,00	10,00	18,00	13,00	5,00	2,00	1,00	3,09
2B	52,00	10,00	18,00	13,00	5,00	2,00	-	3,08
3B	53,00	10,00	16,00	13,00	5,50	2,50	1,00	3,01
4B	54,00	12,00	16,00	12,00	5,50	0,50	-	3,00
5B	55,00	10,00	17,00	12,00	5,00	1,00	-	2,98

Calculul modulului piroxenic s-a făcut cu relația:

$$Mp = \frac{2SiO_2 + 3Al_2O_3 + 3Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + 2TiO_2}{60,06 + 101,94 + 159,68 + 56,08 + 40,32 + 61,98 + 94,20 + 79,90} \cdot \frac{SiO_2 + 2 \cdot 0,25Al_2O_3}{60,06 + 101,94}$$

în care oxizii sunt exprimați în % masă iar FeO' a fost recalculat sub formă de Fe₂O₃.

În figura 3.11 s-a reprezentat variația gradului de cristalinitate la

răcire (GC) funcție de mărimea modului piroxenic calculat pentru compozițiile din tabelului 3.5.

În vederea realizării amestecurilor s-au folosit ca materii prime: $MgCO_3$, $CaCO_3$, $FeCO_3$, Na_2CO_3 , KNO_3 , $Al(OH)_3$, (ALOR Oradea) și SiO_2 sub formă de gel de silice (REAHIM Leningrad), iar ca agent suplimentar de oxidare NH_4NO_3 .

După dozare, materiile prime s-au omogenizat uscat într-un mojar de porțelan. Amestecurile de materii prime s-au încărcat în creuzete de alumină sinterizată tip SINTEROM Cluj-Napoca, (având următoarele caracteristici tehnice: absorbția de apă 0,06%, porozitatea totală 0,21%, iar densitatea $3,45 \text{ g/cm}^3$).

Topirea amestecului s-a realizat la 1400°C într-un cuptor electric tip KO II, cu elemente de încălzire din superkanthal.

Pentru a studia interacțiunile ce au loc între componentii sistemului în timpul procesului de topire, răcire și tratament termic în vederea cristalizării (fără introducerea unor agenți de nucleație) s-au utilizat următoarele metode de cercetare:

- analiza termică diferențială, executată cu un derivatograf tip MOM - Budapesta;
- metoda picnometrică și determinarea durtății cu durimetrul PMT-3 pentru a urmări modificările de densitate respectiv microdurtate în funcție de modul de obținere, compoziție și tratamentele termice la care au fost supuse sticlele bazaltice experimentale;
- microscopie optică și microscopie electronică (JEOL-YSM) pentru studiul microstructurii probelor bazaltice;
- metoda difractometrică, cu ajutorul unui difractometru de raze X tip DRON 3 pentru determinarea compozițiilor fazale.

În cele ce urmează, ne vom limita la prezentarea în mod sintetic al rezultatelor obținute.

În urma răcirii bruște a topiturilor bazaltice sintetizate (având compozițiile oxidice prezentate în tabelul 3.5) au rezultat sticle omogene

de culoare brun închis-neagră.

Toate probele (fără excepție) răcite brusc prezintă o structură vitroasă confirmată de rezultatele analizelor roentgenografice, și de microscopie optică.

Rezultatele analizelor de difracție RX indică pentru toate sticlele experimentale prezența unei singure faze, amorse.

Probele de sticlă obținute au fost supuse tratamentului termic de cristalizare controlată, diagramele de ardere fiind stabilite în funcție de rezultatele măsurătorilor ATD.

După cum se știe, termograma unei sticle simple poate pune în evidență mai multe efecte termice: un efect endoterm în așa numitul domeniu al transformărilor structurale, un efect exotermic în cazul când sticla cristalizează relativ ușor, iar la o temperatură mai mare, un efect endotermic corespunzător topirii [86,91,92].

În figura 3.12 sunt prezentate comparativ curbele ATD (la o viteză de 10°C/minut) pentru sticlele 3B, 4B și 5B. Specificăm că toate probele de sticlă au prezentat granulometrii foarte apropiate (o finețe de măcinare de 0,1-0,2 % pe sita de 0.063).

Sticlele experimentale au prezentat un efect endotermic (nucleație) în intervalul 650-750°C și un efect exotermic (creșterea cristalelor) în intervalul 750-980°C.

Prin lucrările efectuate s-a urmărit influența compoziției și a condițiilor de tratament termic asupra tendințelor de cristalizare în corelație cu structura și proprietățile sticlelor experimentale.

Starea de oxidare a fierului în topiturile experimentale (bazaltice) s-a dovedit a fi un important factor ce influențează nucleația și mărimea cristalelor care se dezvoltă în urma tratamentului termic. Din acest motiv, pentru a obține o stare avansată de oxidare a sticlelor experimentale (la un raport $Fe_2O_3/FeO > 1$ se produce o creștere a numărului nucleelor sau a centrelor de cristalizare) s-a utilizat ca agent de oxidare suplimentar NH_4NO_3 în proporție de 5% (pentru toate amestecurile realizate

experimental)[85,86].

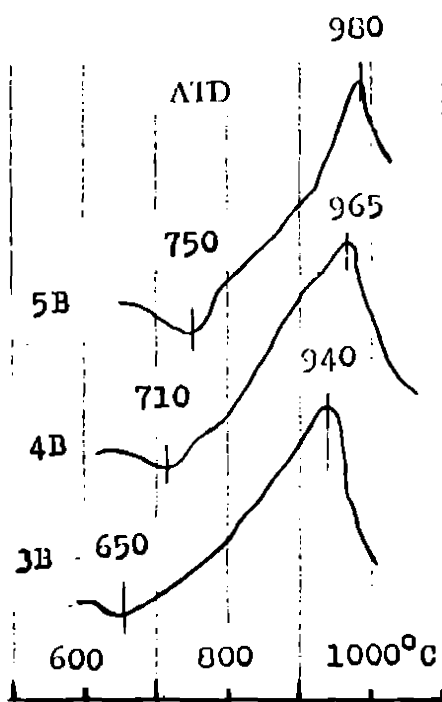


Figura 3.12 Curbele ATD ale sticlelor experimentale 3B, 4B și 5B din sistemul polinar $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-FeO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$.

Domeniul de temperatură 650-700°C în care are loc nucleația sticlelor experimentale corespunde formării fero-spinelidelor cu compoziție simplă sau complexă [92,93]. Nucleele de magnetit $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ pot servi ca și germeni de cristalizare și creștere a cristalelor de piroxeni ca soluții solide [79,80,93].

În paralel cu studiul transformărilor ce au loc în sticlă în urma tratamentului termic (viteza de încălzire a probelor fiind de 4°C/minut cu menținerea a câte unui palier de 4 ore la temperatura de nucleație și de cristalizare optimă) s-au evidențiat și schimbările survenite în valorile densității și microdurtății, rezultatele fiind prezentate în tabelul 3.6.

În figurile 3.13; 3.14 și 3.15 sunt prezentate microstructurile probelor de sticlă având compozițiile 3B, 4B și 5B (fără aportul agenților

nucleatori) supuse tratamentului termic de cristalizare.

Principalele faze cristaline identificate prin difracție cu raze X sunt piroxenul,(cristale mixte derivate de la diopsid $\text{CaO}(\text{MgO},\text{FeO})_2\text{SiO}_3$) și magnetita.Feldspatul plagioclaz nu a apărut decât la tratamente termice de cristalizare de peste 1000°C .

Tabelul 3.6 Variația densității și microdurității în funcție de compoziția sticlei și a tratamentului termic.

Nr. Compoziție	Sticlă		Temperatura optimă de cristalizare($^\circ\text{C}$)	Tratament termic, pârca de ore la 1 optim de cristalizare	
	Densitatea (g/cm^3)	Microduritatea Vickers(N/mm^2)		Densitatea (g/cm^3)	Microduritatea Vickers(N/mm^2)
4-10	2,709	5240	970	2,865	7720
4-11	2,670	5110	960	2,790	7650
1B	2,684	5130	940	2,805	7050
2B	2,668	5090	940	2,780	6960
3B	2,647	5110	950	2,810	7140
4B	2,625	5160	965	2,880	7820
5B	2,639	5090	980	2,795	7680



Figura 3.13 Microstructura probei 3B (SEM)



Figura 3.14 Microstructura probei 4B (SEM)

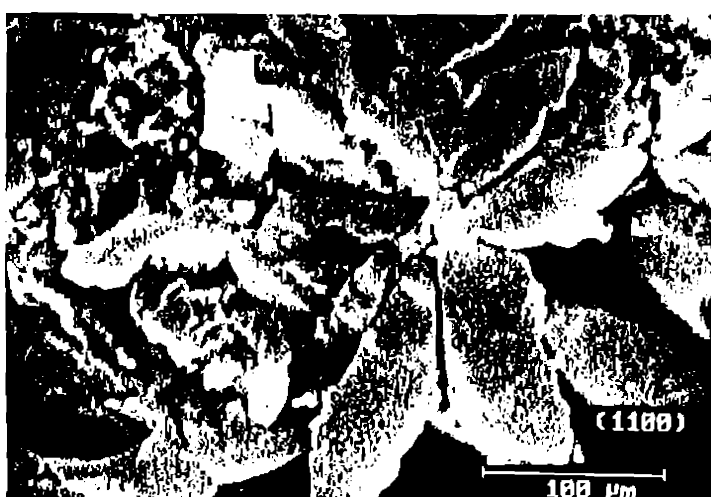


Figura 4.15 Microstructura probei 5B (SEM)

Evoluția etapelor de cristalizare a componentilor din proba 4B identificați prin analiză fazală RX au pus în evidență (pentru probele supuse tratamentului termic) apariția unei faze cristaline piroxenice (începând de la 890°C)- $\text{CaO}(\text{MgO},\text{FeO})_2\text{SiO}_3$. Creșterea temperaturii de tratament termic până la 1100°C produce mărirea conținutului de fază cristalină care are ca rezultat creșterea valorilor proprietăților fizico-mecanice.

Rezultatele cercetărilor întreprinse de către noi privind formarea sticlelor bazaltice și a cristalizării nestimulate sunt în concordanță deplină cu informațiile din literatura de specialitate [92.98.100] și au dovedit că, în privința capacității de cristalizare topiturile (bazaltice) sintetizate trebuie

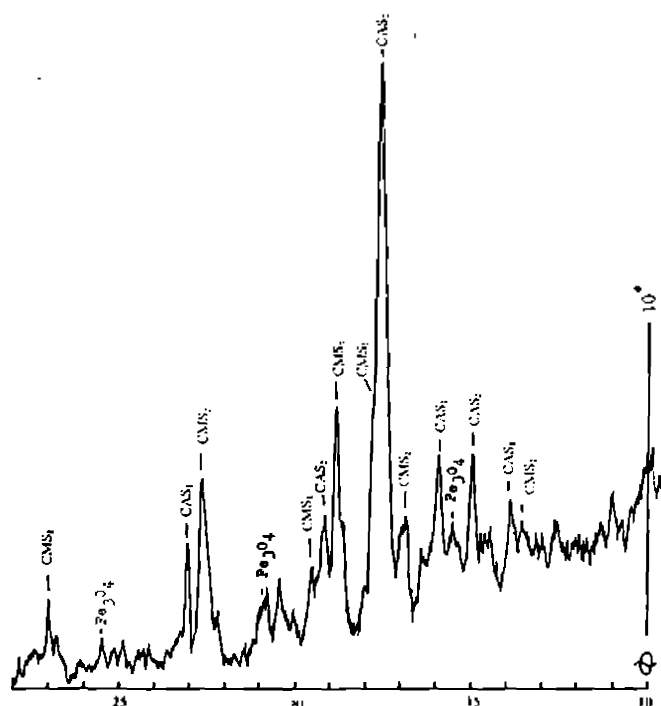


Figura 3.16 Spectrul de difracție RX al sticlei experimentale 4B supusă la diferite temperaturi de tratament termic (palier 4 ore)

să fie privite din punct de vedere al posibilității de formare a piroxenului monoclinic, plecând de la compoziția chimică a amestecurilor aparținând sistemului $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-CaO-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$.

Capacitatea de formare a structurii cristaline la răcirea topiturilor silicatică crește pe măsura simplificării structurii topiturii și a micșorării gradului de polimerizare al complexilor siliciu-oxigen [101.102.103]. Topiturile silicatică la care raportul $L=O_{np}^2/O_n^2$ este apropiat de unitate (figura 3.11), posedă o probabilitate egală de formare la întărire a fazelor, sticloasă și cristalină [104.105]. În acest caz raportul R sau Mp este apropiat de trei (în concordanță cu valorile compozițiilor experimentale din tabelul 3.5) adică mineralul de bază rezultat la întărirea topiturii în

condiții reale (de neechilibru) va fi piroxenu monoclinic, capabil de substituții izomorfe largi [92.93.106].

Având în vedere rolul cationilor modificatori (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) în structura topiturilor aluminosilicatică multicomponente, structura prestabilită și compoziția fazală a sticlelor (bazaltice experimentale) poate fi asigurată prin menținerea valorii modului piroxenic în limitele 2,9-3,2 atunci când compozițiile sticlelor sunt în limitele de % (masă): 49-55 SiO_2 ; 10-12 Al_2O_3 ; 0,5-5 ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$); 5-6 FeO iar restul de 22-35,5 revine ($\text{CaO}+\text{MgO}$).

3.1.2 Influența diferitelor adaosuri asupra structurii sistemelor vitroase bazaltice aparținând sistemului polinar

$\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Există o mare diversitate de sisteme vitroase artificiale și naturale. Diversitatea se referă la natura chimică, la structuri și proprietăți conexe, dar și la căile pe care asemenea sisteme pot fi generate.

Prin sistem vitros înțelegem un sistem necristalin caracterizat prin dezordine topologică și/sau chimică într-o rază critică maximă de acțiune de 10-20Å care se manifestă generalizat, în întregul sistem; acesta este termodinamic metastabil și cinetic persistent, iar natura particulelor constitutive, a interacțiunilor dintre acestea ca și ruta pe care sistemul a fost generat, nu sunt condiții restrictive[107.108].

În condiții experimentale adecvate aceste sisteme manifestă așa-numita „tranziție vitroasă” [86.108].

Am întreprins o serie de cercetări privind influența adaosurilor de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O și K_2O asupra structurii sticlei bazaltice, acest lucru prezentând importanță pentru înțelegerea și explicarea interacțiunilor ce au loc atunci când utilizăm bazaltul natural ca materie primă pentru obținerea de:

- produse din bazalt topit;

- frite și glazuri bazaltice;
- vitroceramică din bazalt modificat;
- produse bazalto-ceramice de tip gresie.

3.1.2.1 Caracterizarea fizico-chimică și mineralogică a bazaltului de Șanovița, județul Timiș, utilizat în cadrul cercetărilor experimentale.

În zona Șanovița-Lucareț se găsesc zăcăminte de bazalte compacte, fisurate și vacuolare.

În cadrul secției Șanovița (S.C. EXTRACERAM S.A. Timișoara) se exploatează zăcămintul de bazalt care se prelucrează în instalații specifice obținându-se următoarele produse de carieră [109]:

- piatră brută;
- piatră spartă;
- criblură;
- nisip de concasaj;
- bazalt granulat pentru vată minerală;
- bazalt măcinat pentru produse ceramice și glazuri.

În cadrul cercetărilor de laborator, probele de bazalt au fost reprezentate de nisipul de concasaj, provenit în urma operațiilor de concasare, granulare și sortare a rocilor de bazalt la stația de concasare de la Șanovița.

Principalele caracteristici fizice și petrografice ale bazaltului de Șanovița sunt prezentate în tabelul 3.7.

Bazaltul sub formă de nisip (dublu) concasat are dimensiunea granulelor cuprinsă între 0-3 mm, din care circa 80% sunt reprezentate de granule între 0,2-1 mm.

Compozițiile oxidice determinate prin analize de laborator pe probe de bazalt provenite de la concasarea criblurii și a pietrei de bazalt sunt prezentate în tabelul 3.8.

Tabelul 3.7 Caracteristicile fizico-petrografice ale bazaltului de Șanovița.

Nr. Crt.	Caracteristica	
1.	culoarea	cenușie
2.	aspectul	omogen
3.	spărtură	colțuroasă, forme prismatice ușor neregulate
4.	textură	compactă, slab vacuolară
5.	structură	porfirică
6.	densitate	2,94 g/cm ³
7.	compactitate	93,5%
8.	absorbția de apă	1,08%
9.	porozitatea totală	6,5%
10.	rezistența la compresiune	147N/mm ²
11.	rezistența la uzură prin frecare (la 440rot/min.) în stare uscată	0,07g/cm ²

Tabelul 3.8 Compoziția oxidică a probelor de bazalt.

Proba de bazalt	Compoziția oxidică % (masă)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PC
Nisip de concasaj bazalt criblură	48,03	13,20	0,70	12,39	10,64	8,60	3,45	1,72	1,00
Nisip de bazalt, piatră	55,31	17,05	0,13	9,77	7,01	8,36	1,02	0,33	1,02
Criblură de bazalt măcinată	61,65	12,50	0,17	9,71	7,15	5,07	1,16	0,56	2,03

În cadrul cercetărilor s-a acordat o atenție deosebită comportării la tratament termic a diferitelor sorturi de bazalt. Rezultatele studiilor efectuate la microscopul cu masă încălzitoare tip Leitz sunt prezentate comparativ în tabelul 3.9

Tabelul 3.9 Caracteristicile termice ale diferitelor sortimente de bazalt (Șanovița).

Caracteristica termică	Nisip de concasaj, bazalt criblură	Nisip de bazalt, piatră	Criblură de bazalt măcinată
Temperatura de înmuiere (sinterizare) T_E ($^{\circ}$ C)	1200	1220	1180
Temperatura de topire T_H ($^{\circ}$ C)	1240	1240	1200
Temperatura de curgere T_F ($^{\circ}$ C)	1260	1270	1220

Fazele de topire ale unei probe de bazalt sortul nisip de concasaj, macinat până la o finețe de 1% pe sita de 0.063 sunt prezentate în figura 3.17.

În ce privește caracteristicile termice ale bazaltelor se menționează în literatura de specialitate [63.84.86.103] următoarele trepte în procesul de topire:

- punctul de înmuiere (T_E), respectiv temperatura la care apar primele semne de schimbări superficiale la muchiile probelor;
- punctul de semisferă (T_H), reprezentând temperatura la care proba de sticlă (bazaltică) capătă o formă de semisferă;
- punctul de curgere (T_F), este temperatura la care proba de sticlă (bazaltică) se întinde și devine fluidă;
- domeniul de topire (T_S), este considerată diferența $T_F - T_H$.

În legătură cu aceasta Kaswant [110] a stabilit ca punct de topire pentru un bazalt 1212 $^{\circ}$ C, corespunzător lui T_H , iar ca punct de curgere 1344 $^{\circ}$ C corespunzător lui T_F .

Date apropiate a găsit și Voldan [111] pentru probe de bazalt: ca interval de înmuiere 1135-1180 $^{\circ}$ C și pentru domeniul de topire 1180-

1220°C. Aceste date sunt în deplină concordanță cu rezultatele obținute de noi pentru bazaltul de Șanovița.

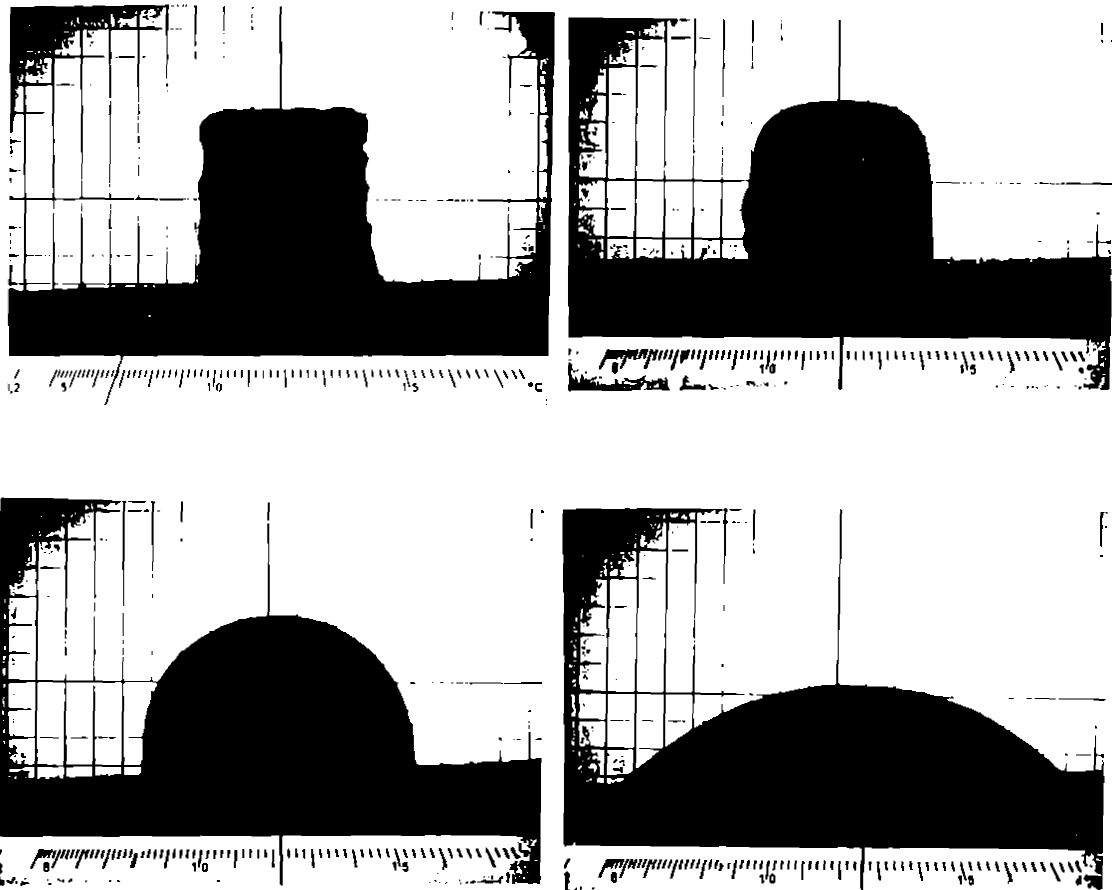


Figura 3.17 *Principalele faze de topire ale bazaltului măcinat, sortul nisip de concasaj.*

În general se constată pentru toate sortimentele de bazalt cercetate, un interval de temperatură mic, între temperatura de sinterizare și topire, fapt care are influență asupra întregii comportări la tratament termic al bazaltului, evidențiind proprietatea sa de fondant.

Variația caracteristicilor bazaltului cu creșterea temperaturii s-a urmărit și pe epruvete cilindrice, presate din pudră de bazalt, tratate termic într-un cuptor electric cu bare de silită la temperaturi cuprinse între 900-1200°C (palier 1 oră).

Pe epruvetele tratate termic s-au urmărit: variația culorii, capacitatea de absorbție a apei, contracția totală și duritatea.

Variația capacității de absorbție a apei și a contracției, cu creșterea temperaturii este prezentată în figura 3.18

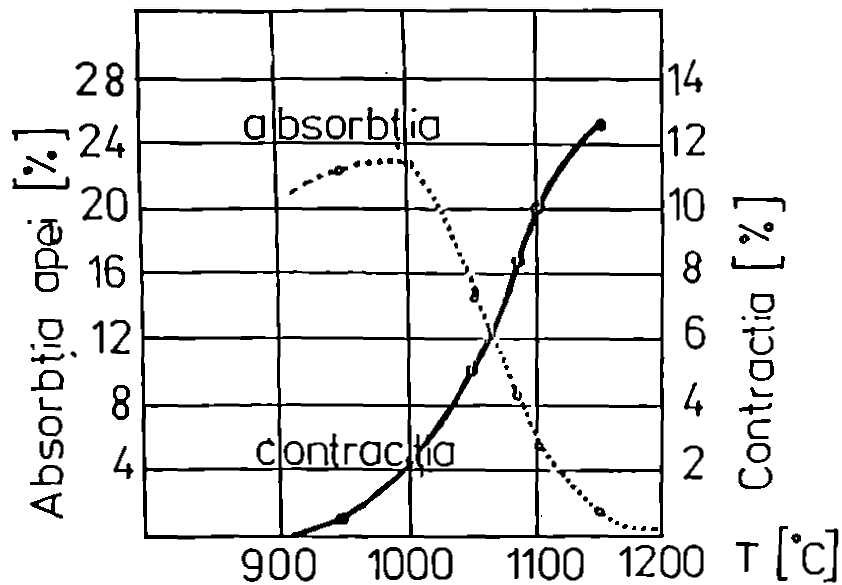


Figura 3.18 Variația caracteristicilor bazaltului cu creșterea temperaturii.

Epruvetele de bazalt după ardere au prezentat o modificare a culorii de la ocru-bej (900°C) până la negru-brun (1200°C).

Duritatea probelor a crescut odată cu temperatura de ardere, prezentând valori de 7-8 (duritate Mohs) la temperaturi > 1150°C.

Studiul comportării la încălzire al bazaltului (nisipului de criblură) măcinat s-a completat cu ajutorul analizelor termice. În figura 3.19 este prezentată derivatograma probei de bazalt analizată.

În intervalul 120-140°C se constată un efect endoterm cu pierdere de masă, corespunzând îndepărtării apei higroscopice. Pe măsura creșterii temperaturii, la 550°C are loc un proces de modificări structurale însoțit de un efect endoterm.

Intervalul 1150-1160°C marchează înmuierea bazaltului (efect endoterm) urmată de un maxim exoterm la 1270°C care corespunde unui

proces de recristalizare (al piroxenilor). Pierdere totală de greutate a fost de 1,8%.

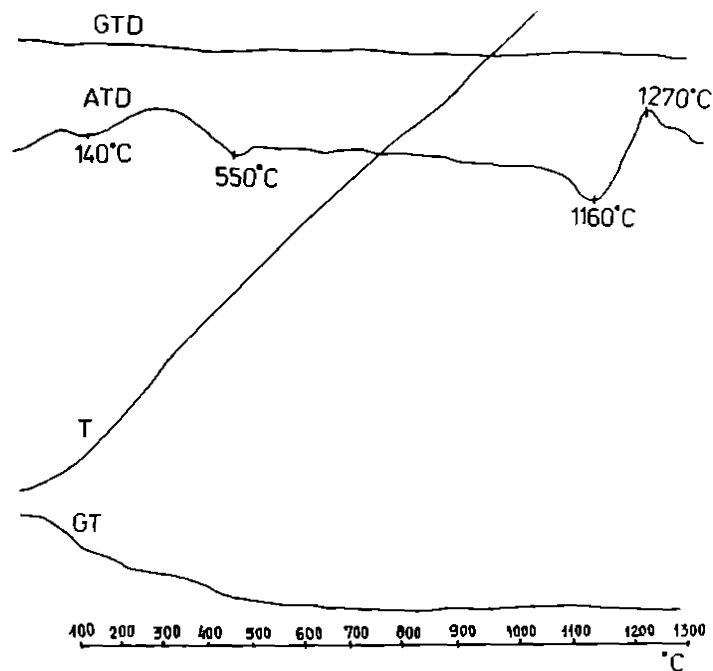


Figura 3.19 Derivatograma bazaltului (nisip de concasaj).

Coeficienții de dilatare termică ai bazaltului pentru diferite temperaturi s-au determinat cu ajutorul dilatometrului Leitz pe epruvete sub formă de baghete presate din nisip de bazalt provenit de la criblură.

Valorile obținute ale coeficienților de dilatare sunt următoarele:

$$\alpha_{20}^{100} = 5,80 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad \alpha_{20}^{400} = 7,12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_{100}^{20} = 6,35 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad \alpha_{400}^{20} = 7,25 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Rezultatele sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate [111] și atestă faptul că dilatarea termică a bazaltului este practic liniară cu creșterea temperaturii, acesta fiind un aspect pozitiv în utilizarea bazaltului ca materie primă în industria ceramică.

Compoziția mineralogică a fost evaluată prin determinări roentgenografice (figura 3.20).

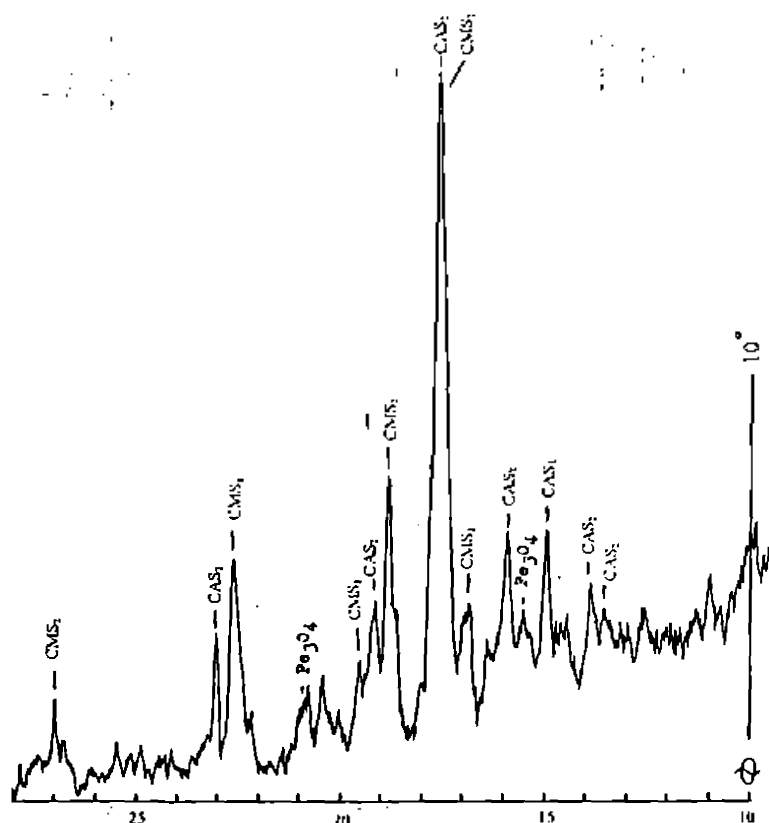


Figura 3.20 Spectrul de difracție RX al probei, nisip de bazalt criblură.

Principalele faze cristaline identificate sunt: feldspați plagioclazi cca. 50%, piroxeni cca. 30%, magnetită 2-3 % restul de cca. 15% fiind reprezentat de faza vitroasă.

3.1.2.2 Studiul influenței unor oxizi formatori, modificatori și intermediari asupra structurii sticlelor bazaltice.

În cadrul cercetărilor s-a utilizat un bazalt de Șanovița reprezentând sortul nisip de (dublu) concasaj criblură. Bazaltul (având compoziția oxidică prezentată în tabelul 3.8) a fost măcinat într-o moară planetară de laborator, până la un reziduu de 1,0% pe sita de 0.063.

Compozițiile oxidice ale principalelor materii prime utilizate ca adaosuri de corecție în scopul studierii influenței acestora asupra structurii sticlei bazaltice sunt prezentate în tabelele 3.10 și 3.11.

Tabelul 3.10 Compoziția oxidică a principalelor materii prime utilizate ca adosuri de corecție.

Materia primă	Compoziția chimică, oxidică % (masă)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P.C.
Dolomită Măgureni	1,13	0,53	0,31	31,37	20,11	-		46,55
Aplit Baia-Mare	61,35	16,15	0,90	3,30	2,20	3,80	1,75	10,55
Cioburi sticiă	70,76	0,91	0,35	5,32	3,96	18,45	0,25	
Caolin Hargita	55,20	29,06	1,27	0,75	1,15	0,18	2,19	10,20

Tabelul 3.11 Compoziția chimică ale materiilor prime aportoare de oxizi, utilizate ca adaosuri.

Adaosul oxidic principal	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Materia primă aportoare de oxid principal	Na ₂ CO ₃ p.a.	K ₂ CO ₃ p.a.	CaCO ₃ p.a.	MgCO ₃ p.a.	Al(OH) ₃ Oradea	Reahim Leningrad
Compoziția % (masă)	41,51	31,84	44,00	52,19	34,50	4
P.C.						
SiO ₂	-	-	-	-	-	96
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	64,79	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	0,21	-
CaO	-	-	56,00	-	-	-
MgO	-	-	-	47,81	-	-
Na ₂ O	58,49	-	-	-	0,31	-
K ₂ O	-	68,16	-	-	-	-

Din bazaltul măcinat s-au realizat un număr de 31 amestecuri cu diferite adaosuri de materii prime, astfel calculate și dozate gravimetric încât să respecte proporția de adaosuri oxidice % (masă.) respectiv de materii prime % (masă) din tabelul 3.12.

Cioburile de sticlă și aplitul bulgări au fost zdrobite în prealabil și apoi măcinate în laborator în mori cu bile până la un reziduu de 0,5-1% pe sita de 0.063.

Amestecurile au fost omogenizate în mojarie de porțelan și încărcate în creuzete de alumină sinterizată tip SINTEROM Cluj-Napoca.

Topirea bazaltului de Șanovița și a amestecurilor realizate s-a efectuat la temperaturi de 1350-1400°C într-un cuptor electric tip KO II cu elemente de încălzire din superkanthal. Topiturile bazaltice obținute au fost răcite brusc în apă obținându-se astfel sticle necristalizate de culoare neagră.

În prima etapă a cercetărilor noastre s-au calculat principalii parametrii structurali ai sticlelor bazaltice rezultate în urma răcirii bruște a bazaltului topit singur sau cu diferite adaosuri (conform tabelului 3.12).

Parametrii structurali ai sticlelor bazaltice experimentale luați în calcul, conform datelor din literatură [10].102.103] au fost:

- numărul mediu al oxigenilor puntați (**Y**);
- numărul oxigenilor care revin pentru un ion formator (**R**);
- volumul de sticlă raportat la un ion de oxigen (**V_o**)

Volumul de sticlă care revine pentru un ion de oxigen (**V_o**) s-a calculat conform relației:

$$V_o = \frac{100}{\rho \cdot N \cdot O^*}$$

în care: ρ → densitatea sticlei (g/cm³);

N → numărul lui Avogadro, $N=6,023 \cdot 10^{23}$

O^* → numărul mediu de ioni de oxigen care revin la 100g sticlă

Frecvent, coeziunea (rigiditatea) rețelei vitroase se exprimă prin numărul mediu de ioni de oxigen care revin pentru un cation formator de

Tabelul 3.12 Compoziția amestecurilor sticlelor bazaltice experimentale.

Simbol sticlă	Compoziția amestecului	Densitatea sticlei (g/cm ³)
B	Bazalt	2,864
B-3N	Bazalt+3%(masă) Na ₂ O	2,866
B-5N	Bazalt+5%(masă) Na ₂ O	2,868
B-7N	Bazalt+7%(masă) Na ₂ O	2,867
B-2K	Bazalt+2%(masă) K ₂ O	2,865
B-3K	Bazalt+3%(masă) K ₂ O	2,866
B-4K	Bazalt+4%(masă) K ₂ O	2,866
B-6C	Bazalt+6%(masă) CaO	2,865
B-8C	Bazalt+8%(masă) CaO	2,832
B-10C	Bazalt+10%(mol) CaO	2,828
B-6M	Bazalt+6%(masă) MgO	2,891
B-8M	Bazalt+8%(masă) MgO	2,902
B-10M	Bazalt+10%(masă) MgO	2,915
B-6A	Bazalt+6%(masă) Al ₂ O ₃	2,890
B-8A	Bazalt+8%(masă) Al ₂ O ₃	2,893
B-10A	Bazalt+10%(masă) Al ₂ O ₃	2,897
B-6S	Bazalt+6%(masă) SiO ₂	2,905
B-8S	Bazalt+8%(masă) SiO ₂	2,916
B-10S	Bazalt+10%(masă) SiO ₂	2,923
B-5CH	Bazalt+5%(masă) Caolin Harghita	2,918
B-10CH	Bazalt+10%(masă) Caolin Harghita	2,926
B-15CH	Bazalt+15%(masă) Caolin Harghita	2,931
B-5ABM	Bazalt+5%(masă) Aplit Baia Mare	2,853
B-10ABM	Bazalt+10%(masă) Aplit Baia Mare	2,849
B-15ABM	Bazalt+15%(masă) Aplit Baia Mare	2,860
B-5D	Bazalt+5%(masă) Dolomit Măgureni	2,867
B-10D	Bazalt+10%(masă) Dolomit Măgureni	2,872
B-15D	Bazalt+15%(masă) Dolomit Măgureni	2,871
B-5CS	Bazalt+5%(masă) Cioburi sticlă	2,812
B-10CS	Bazalt+10%(masă) Cioburi sticlă	2,790
B-15CS	Bazalt+15%(masă) Cioburi sticlă	2,781

rețea (**R**) și se calculează ținând seama de compoziția chimică a sticlei conform relației:

$$R = \frac{O^*}{Si + B + Al + \dots}$$

În care: O^* → numărul mediu de ioni de oxigen care revin la 100g sticlă;
 $Si + B + Al + \dots$ → numărul ionilor formatori de rețea care revin la 100g sticlă.

Cunoscând **R** se poate calcula numărul mediu al ionilor de oxigen puntați (**Y**) conform relației:

$$Y = 8 - 2R.$$

În literatura de specialitate [101,102,103] se menționează faptul că pentru sticlele silicatică (inclusiv bazaltice) și borosilicatică între volumul de sticlă care revine pentru un ion de oxigen (V_o) și numărul de ioni de oxigen care revin pentru un cation formator de rețea (**R**), se constată o relație de liniaritate:

$$V_o = aR + b + c + d;$$

În care: a,b,c,d sunt constante care depind de compoziția chimică a sticlei [103,104,105,106].

În calculele noastre am utilizat valorile constantelor (a,b,c,d) menționate în „Szilikát ipari kezikönyv” [103].

Calculul principalilor parametri structurali (V_o , **R** și **Y**) ai sticlelor bazaltice experimentale (cu diferite adaosuri oxidice prezentate în tabelul

3.12) s-a făcut pe baza compoziției chimice și a densității (determinată prin metoda picnometrului).

Corelația parametrilor structurali V_0 și Y este prezentată în figura 3.21

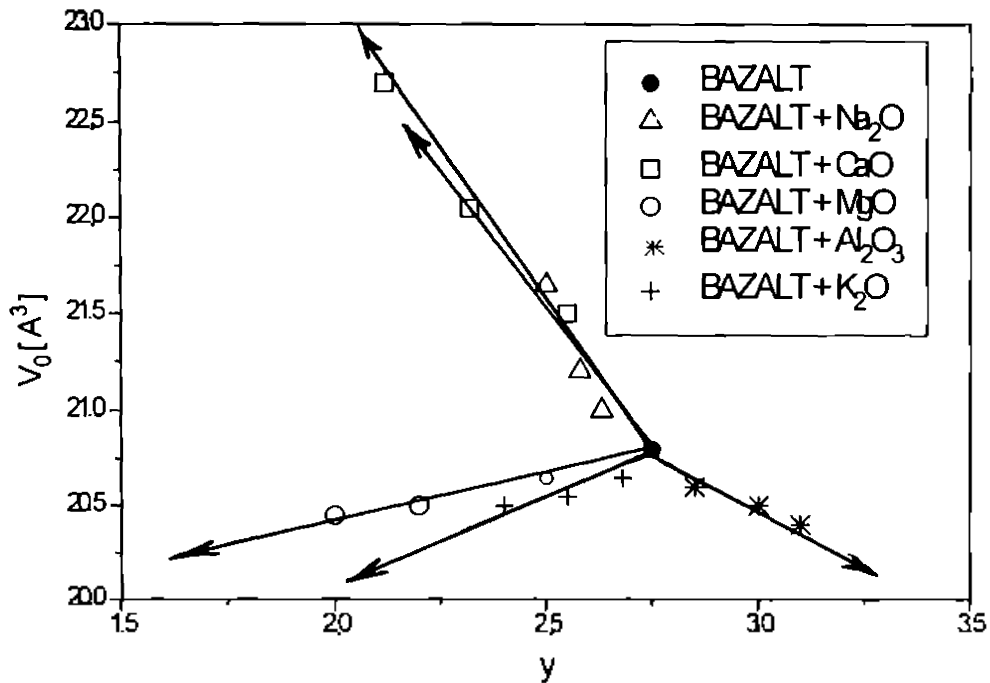


Figura 3.21 Dependența parametrilor structurali V_0 și Y de natura și cantitatea adaosurilor oxidice în sticla bazaltică B.

Pe baza diagramelor prezentate în figura 3.21 se pot stabili următoarele:

- adaosurile de SiO_2 , Al_2O_3 , MgO și K_2O produc o creștere a coeziunii (rigidității) rețelei vitroase bazaltice;
- adaosurile de Na_2O sau CaO au un efect invers, producând o scădere a coeziunii rețelei vitroase bazaltice.

Aceste concluzii sunt în concordanță cu diferitele ipoteze, teorii și date experimentale prezentate în literatura de specialitate [86,101,103, 104]

Rețeaua vitrosă bazaltică rezultată în urma topirii și răcirii rapide (în apă) a bazaltului de Șanovița (B), prezintă goluri în care pot fi încorporați cationi metalici, ca de exemplu Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Introducerea acestor ioni modificatori de rețea s-a făcut sub formă de oxizi, ceea ce are drept consecință creșterea numărului de oxigeni, respectiv apariția unor ioni de oxigen nepunțați (O_{np}).

În acest context cationii metalici implementați în sticla bazaltică B prin intermediul Na_2O și/sau CaO au ca rezultat creșterea numărului de ioni de O^{2-} . Ionii de O^{2-} în exces (aduși de Na^+) vor fi legați la un singur ion formator de rețea, deci vor fi oxigeni nepunțați (O_{np}), prin aceasta accentuând caracterul discontinuu al rețelei vitroase (prin creșterea numărului de legături rupte).

Astfel adaosul de Na_2O ca urmare a ruperii punților Si-O-Si produce o scădere a coeziunii (rigidității) rețelei vitroase bazaltice.

La introducerea de CaO în rețea, lucrurile se petrec asemănător, dar Ca având valența 2+ se va lega mai bine decât Na^+ de rețeaua vitrosă, în consecință scăderea coeziunii rețelei va fi comparativ mai mică [86.101].

Influența asemănătoare a adaosurilor de Na_2O și CaO este explicată de unii autori [102.103.104] prin razele ionice apropiate ale Na^+ (0,98Å) și Ca^{2+} (1,06Å) .

Este cunoscut și dovedit experimental [86.103.104] caracterul de ion intermediar (condițional) al Mg^{2+} , care poate adopta coordinația 4 sau 6 în funcție de compoziția sticlei bazaltice respectiv bazicitatea ei (pB).

Într-o sticlă bazaltică bazică MgO (introdus de noi sub formă de MgCO_3) probabil se comportă ca un oxid acid, Mg^{2+} adoptând coordinația patru [MgO_4], deci în acest caz are rol de formator de rețea (ținând astfel să restabilească simetria norului electronic) [104.105.106].

Într-o sticlă bazaltică acidă (polarizarea O între atomii de Si și Al este mai puțin asimetrică decât în cazul anterior). MgO în cazul sticlelor B-5D, B-10D și B-15D se comportă ca un oxid bazic, Mg adoptând

coordinația șase $[MgO_6]$ ceea ce determină labilizarea rețelei vitroase (întrucât simetria norului electronic al O, era asigurată de Si^{4+} și Al^{3+}) [105,106].

Rezultate asemănătoare cu cele obținute de noi (prezentate în figura 3.21) privind influența adaosurilor de SiO_2 , Al_2O_3 , MgO și K_2O care produc creșterea coeziunii rețelei vitroase bazaltice, sunt explicate de diferiți autori [101,103,105] pe baza razei ionice (și polarizarea ionilor) ale Si^{4+} (0,39Å), Al^{3+} (0,57Å), Mg^{2+} (0,78Å) și K^+ (1,33Å) și stările de coordinație ale acestora.

În figura 3.22 se poate constata între V_0 și Y (și implicit și între V_0 și R) o relație de liniaritate.

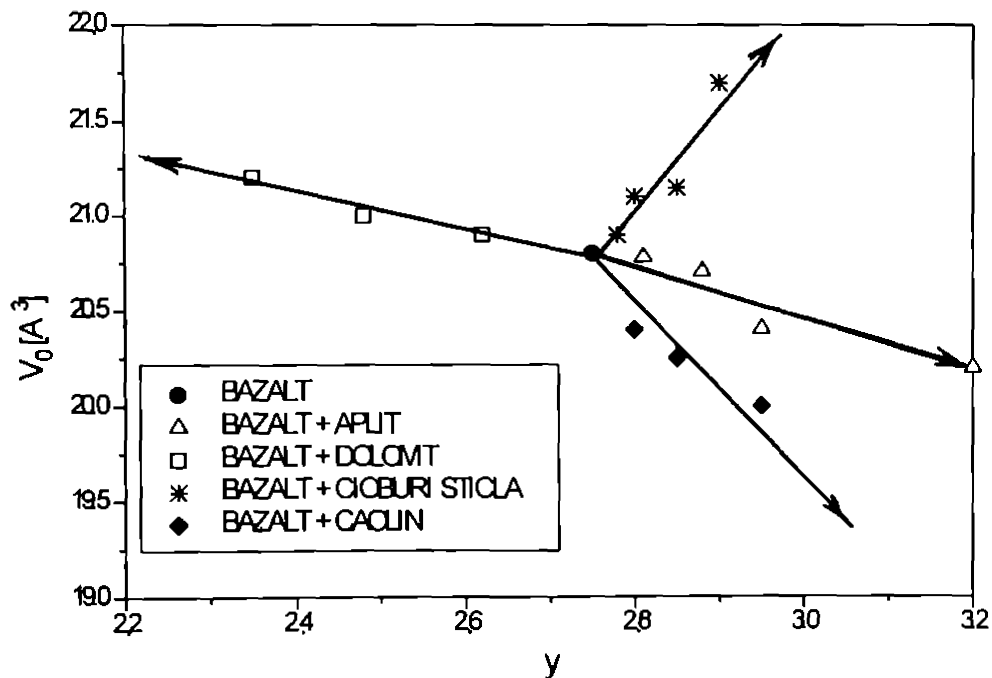


Figura 3.22 Dependența parametrilor structurali V_0 și Y de natura și cantitatea diferitelor adaosuri de materii prime în sticla bazaltică.

Aceste date prognozează atât pentru topitura de bazalt B cât și pentru topiturile de bazalt realizate cu diferitele adaosuri de materii

prime(vezi tabelul 3.12) în condițiile unei răcirii bruște, formarea unei structuri vitroase.

Studiile și cercetările noastre au evidențiat următoarele:

- adaosurile de cioburi de sticlă și/sau dolomită au un efect de slăbire a coeziunii (rigidității) rețelei vitroase bazaltice, acest lucru datorându-se creșterii conținutului de Na_2O respectiv CaO (MgO comportându-se în acest caz, probabil, ca un oxid bazic, Mg^{2+} adoptând coordinația șase);
- adaosurile de caolin și apilit au un efect de creștere a coeziunii rețelei vitroase bazaltice datorită creșterii conținutului sistemului în oxizi de siliciu și aluminiu;

Este cunoscut și confirmat faptul că atunci când Al^{3+} se găsește alături de ioni formatori ca Si^{4+} , poate substitui izomorf ionii de Si^{4+} din rețeaua silicioasă, comportându-se ca formator de rețea. Acest lucru se întâmplă în special când Al^{3+} este introdus în cantitate mică respectiv când raportul $(\text{Me}_2\text{O}+\text{MeO})/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$.

În cazul când raportul este subunitar, Al^{3+} se comportă ca ion modificador [103,104,106].

Concluzia noastră este că influența diferitelor adaosuri oxidice care produc creșterea sau scăderea coeziunii rețelei vitroase în domeniul $R=2-3$ depinde nu numai de natura și cantitatea oxidului, dar și de structura inițială a rețelei bazaltice.

Bineînțeles, aceste influențe ale adaosurilor asupra structurii vitroase le vom considera numai ca niște tendințe caracteristice structurii sticlelor bazaltice.

Rezultatele obținute ne dau posibilitatea să facem prognoze respectiv ne dau indicații prețioase în modul de abordare în continuare a cercetărilor noastre.

3.2. Cristalizarea dirijată în mase bazaltice.

Obținerea unei vitroceramici pe baza de bazalt.

Vitroceramicile sunt solide, polimicrocristaline obținute prin cristalizarea controlată a produselor vitroase fasonate [114]. Fazele cristaline rezultă în întregime printr-un proces de cristalizare a unei faze sticloase omogene, ceea ce le deosebește de ceramicile tradiționale în care fazele cristaline sunt fie preexistente în compoziția ceramicii care se prepară, fie se formează în timpul procesului de ardere.

Materialele vitroceramice comportă un prim stadiu, în care produsul este fasonat din topitura de sticlă (după tehnicile analoge celor utilizate pentru sticlele tradiționale) și un al doilea stadiu, de cristalizare, în cursul căruia obiectul de sticlă fasonat este încălzit la temperaturi moderate, care favorizează nucleația și creșterea fazelor cristaline [114, 115].

Realizarea unor noi tipuri de materiale din materii prime nedeficitare este actuală atât din punct de vedere tehnic dar mai ales din punct de vedere economic.

Sursa cea mai accesibilă de materii prime nedeficitare destinată obținerii materiilor vitroceramice piroxenice o constituie rocile naturale în general și bazaltul în special [92, 115].

Vitroceramica pe bază de bazalt se remarcă prin rezistențe mecanice și la abraziune (uzură) ridicate și o bună stabilitate chimică [116, 117].

Studiile noastre preliminare asupra interacțiunilor dintre componentii sistemului $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ cu accent pe paragenezele caracteristice bazaltului, au evidențiat posibilitatea obținerii de vitroceramică pornind de la bazaltul de Șanovița, județul Timiș, cu adaosuri de unul sau mai mulți oxizi [117, 118].

Atingerea performanțelor ridicate fizico-mecanice și chimice ale materialelor vitroceramice este condiționată în cel mai înalt grad de microstructură. Pentru aceasta, este necesară respectarea a două principii [114, 116, 118]:

- realizarea unui raport optim fază cristalină / fază vitroasă (peste 85 % fază cristalină);

- obținerea de microcristale (cu dimensiuni de până la 1 micron), distribuite cât mai uniform în volumul produsului.

Scopul determinărilor experimentale l-a constituit stabilirea corelației - condiții de sinteză - proprietăți pentru vitroceramicile obținute utilizând ca materie primă bazaltul de Șanovița (județul Timiș) cu adaosuri adecvate.

În acest scop au fost parcurse următoarele etape:

- alegerea unor compoziții oxidice optime;
- găsirea unor nucleatori adecvați;
- stabilirea regimului optim de tratament termic;
- determinarea proprietăților fizice și caracterizarea structurală a vitroceramicilor obținute.

3.2.1. Considerații privind elaborarea compozițiilor optime pentru sinteza vitroceramicii din bazalt de Șanovița (județul Timiș).

Compoziția oxidică a bazaltului utilizat în % (masă) este prezentată în tabelul 3.13 (proba SB); compoziția mineralogică în % (masă) a bazaltului a fost următoarea: piroxen-30; feldspat plagioclaz-15; hematit-7; fază vitroasă-45; alte minerale-3. Pentru obținerea unor compoziții optime s-au practicat adaosuri în proporții reduse, de dolomită și/sau calcar precum și agenți de nucleație.

3.2.1.1. Alegerea compozițiilor oxidice optime.

Datele din literatura de specialitate [92,114,115,119,120] subliniază în mod unanim că faza cristalină prezentă în vitroceramicile pe bază de bazalt este cea piroxenică, soluție solidă metasilicatică $(Ca,Mg,Fe)SiO_3$.

Ideea care a stat la baza alegerii compozițiilor, amestecurilor a fost realizarea unui raport molar SiO_2/MeO variabil, dar apropiat de 1/1, și urmărirea cantității de fază cristalină formată în vitroceramicile obținute și

a proprietăților mecanice ale acestora ($\text{MeO}=\text{CaO},\text{MgO},\text{FeO}$). Compozițiile amestecurilor studiate sunt prezentate în tabelul 3.13.

Tabelul 3.13 Compoziția oxidică % (masă) a amestecurilor studiate.

Simbol probă	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	TiO_2
SB	52,21	12,33	9,55	14,29	10,29	1,18	0,15
BD	46,39	10,98	8,45	21,00	11,42	1,65	0,11
BVM	50,82	12,05	9,28	15,48	11,08	1,14	0,15
1	54,00	10,00	6,00	17,00	12,00	0,85	0,15
2	52,00	10,00	6,00	18,00	13,00	0,85	0,15
3	55,00	10,00	6,00	16,00	12,00	0,85	0,15
4	51,00	14,00	5,00	16,00	12,00	1,85	0,15
5	53,00	11,00	7,35	16,00	12,00	0,50	0,15
6	53,00	10,00	5,00	18,00	13,00	0,85	0,15
7	52,00	12,35	7,00	16,00	12,00	0,50	0,15

Se impune precizarea că Fe_2O_3 din tabelul 3.13 în compoziția oxidică a fost recalculat în FeO , fiind inclus în MeO .

Pentru a permite o corelație rațională între compoziție, cantitatea de fază cristalină (piroxenică) teoretic posibilă și proprietățile vitroceramicilor obținute, amestecurile studiate au fost reprezentate în diagrama ternară a metasilicaților: $\text{CaSiO}_3\text{-FeSiO}_3\text{-MgSiO}_3$ (figura 3.23).

În acest scop, s-au luat în considerare cei patru oxizi care apar în triunghiul metasilicaților (CaO , FeO , MgO , SiO_2), iar ceilalți oxizi (Al_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, TiO_2) s-au eliminat.

Acest mod de lucru este obligatoriu pentru a permite încadrarea compozițiilor în triunghiul metasilicaților, dar trebuie precizat că este și justificat prin faptul că în afara fazei cristaline în masa vitroceramicii rămâne și o fază vitroasă în care se poate admite includerea oxizilor eliminați în calcul. Desigur că faza vitroasă poate conține și o parte din cei patru oxizi (CaO , FeO , MgO , SiO_2) [119,120,121].

În tabelul 3.14 este prezentată compoziția amestecurilor (nr. de moli). De asemenea, s-a calculat și raportul molar SiO_2/MeO .

Tabelul 3.14 Compoziția molară a amestecurilor studiate.

Proba	Număr moli				Suma nr. moli MeO	Raportul molar SiO ₂ /MeO
	SiO ₂	FeO	CaO	MgO		
SB	0,870	0,119	0,225	0,257	0,631	1,378
BD	0,773	0,106	0,375	0,285	0,766	1,009
BVM	0,847	0,116	0,276	0,277	0,669	1,266
1	0,900	0,075	0,304	0,300	0,679	1,325
2	0,867	0,075	0,321	0,325	0,721	1,202
3	0,917	0,075	0,286	0,300	0,661	1,387
4	0,850	0,063	0,286	0,300	0,649	1,309
5	0,883	0,093	0,286	0,300	0,678	1,302
6	0,883	0,063	0,321	0,325	0,709	1,245
7	0,867	0,087	0,286	0,300	0,673	1,288

Un alt argument care susține modul de calcul aplicat este acela că practica a demonstrat că faza cristalină din vitroceramicile pe bază de bazalt este reprezentată de piroxeni (metasilicați de Ca, Mg și Fe) [92,117,118,119].

În tabelul 3.15. sunt prezentate compozițiile amestecurilor studiate recalculat pentru încadrarea în diagrama ternară MS - CS - FS.

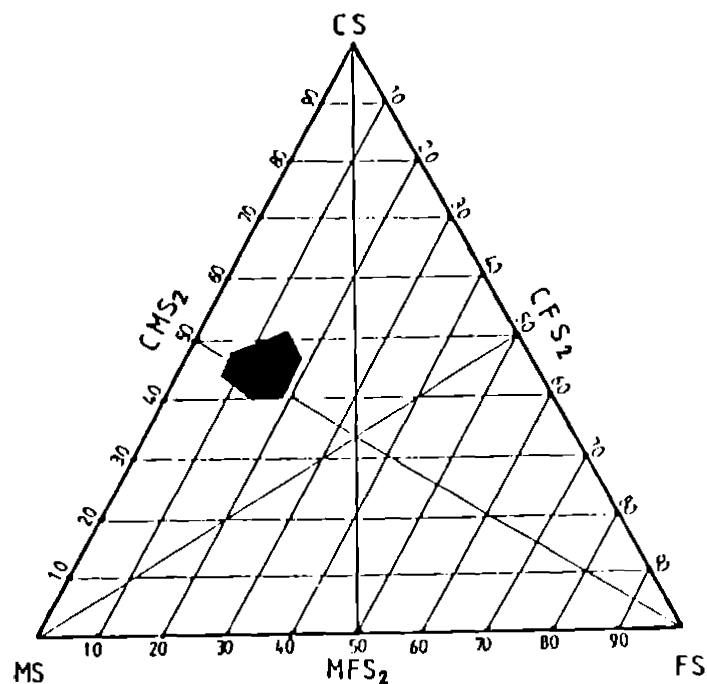
Tabelul 3.15 Compozițiile amestecurilor studiate, recalculat pentru încadrare în diagrama ternară MS - CS - FS.

Proba	%(mol)			Cantitatea%(masă) de fază cristalină (C,M,F)S calculată
	CS(CaO.SiO ₂)	FS(FeO.SiO ₂)	MS(MgO.SiO ₂)	
SB	40,41	18,86	40,73	71,07
BD	48,96	13,84	37,20	85,99
BVM	41,26	17,34	41,40	75,07
1	44,76	11,04	41,20	75,11
2	44,52	10,04	45,08	79,68
3	43,37	11,35	45,38	73,04
4	44,07	9,71	46,22	71,39
5	42,18	13,57	44,25	75,25
6	45,27	8,88	45,84	78,03
7	42,50	12,93	44,57	74,69

Ținând cont că în metasilicații $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (CS), $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ (MS), $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ (FS), respectiv $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (CMS_2), $\text{MgO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (MFS_2), $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (CFS_2) raportul molar $\text{MeO}/\text{SiO}_2=1/1$ înseamnă că din acest punct de vedere ar fi recomandabile acele compoziții în care ΣMeO ($\text{FeO}+\text{CaO}+\text{MgO}$) în număr moli ar fi egal cu număr moli SiO_2 din compoziție. Aceste compoziții sunt apte pentru a dezvolta o cantitate maximă de fază cristalină (piroxeni). Restul oxizilor eventual prezenți în compoziție se vor regăsi în faza sticloasă.

Desigur, însă, că mai intervin și alte criterii în elaborarea compozițiilor oxidice, care nu permit atingerea dezideratului amintit mai sus.

Se observă că în toate amestecurile raportul molar SiO_2/MeO ($\text{MeO}=\text{CaO}, \text{MgO}, \text{FeO}$) este supraunitar sau altfel spus SiO_2 se găsește în exces în raport cu stoechiometria metasilicațiilor. În proba BD acest „exces” de SiO_2 este cel mai mic.



(% molare)

Figura 3.23 Locul (domeniul) amestecurilor experimentale în diagrama ternară a metasilicațiilor.

În figura 3.23. se observă că domeniul înnegrit, care delimitează compozițiile studiate se caracterizează printr-un raport molar CS/MS apropiat de 1/1, iar conținutul de FS este relativ redus (8,88-18,86%).

La alegerea acestor compoziții s-au avut în vedere datele din literatura de specialitate [92,119,121], care subliniază că sticlele bazaltice cu compoziție apropiată de cea a diopsidului (CMS_2) prezintă o bună capacitate de cristalizare, cu formare de piroxeni monoclinici.

Deși utilitatea acestor compoziții molare între metasilicați este doar orientativă, ea este totuși susținută de compoziția fazală a probelor studiate determinată prin difracție RX și care evidențiază o singură fază $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (CMS_2), respectiv soluție solidă piroxenică în care Fe^{2+} poate substitui Mg^{2+} .

Compozițiile molare din tabelul 3.15 sunt obținute admitând legarea completă a CaO, MgO și FeO sub formă de metasilicați. Desigur că în condițiile unui raport molar $\text{SiO}_2/\text{MeO} > 1$ o parte din SiO_2 trebuie admis că intră în faza sticloasă.

Premizele utilizate în calculele anterioare permit și stabilirea cantității de fază sticloasă teoretică din fiecare probă; ea va crește odată cu creșterea raportului molar SiO_2/MeO . (figura 3.24.)

Afirmația privind valoarea orientativă a încadrării compozițiilor în diagrama ternară a metasilicaților se referă, desigur, la faptul că în faza sticloasă poate fi inclusă o parte din oxizii MeO (CaO, MgO, FeO în special), ceea ce nu se prevede în calcule. Pe de altă parte și în faza cristalină pot fi incluse unele cantități din oxizii considerați ca intrând în sticlă ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, Al_2O_3 și TiO_2).

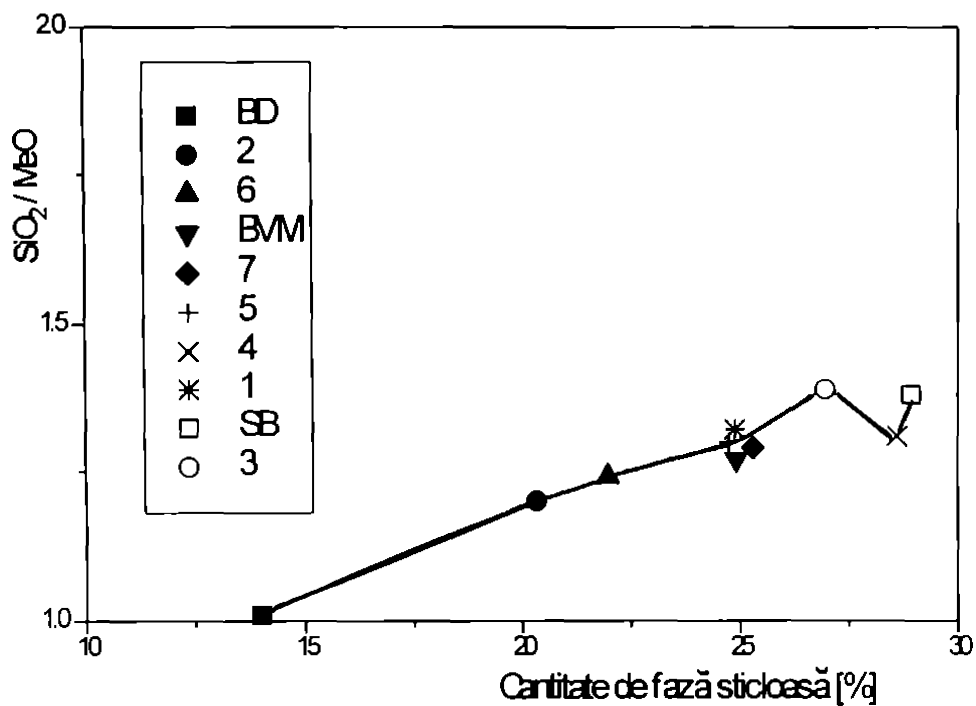


Figura 3.24 Variația cantității de fază sticloasă % (masă) în funcție de raportul SiO_2/MeO .

Ne permitem chiar să afirmăm că unele indicații din literatura de specialitate [118,119] privind importanța raportului MgO/CaO sau MgO/FeO sunt nejustificate. Esențial considerăm că este raportul molar SiO_2/MeO care trebuie să fie cât mai apropiat de 1/1 (dar supraunitar) pentru a obține vitroceramici cu conținut maxim de fază piroxenică.

Cu toate acestea se poate afirma cu certitudine că modul de abordare a problemei descrise anterior oferă indicații importante privind alegerea compoziției oxidice în vederea obținerii în final a unor vitroceramici cu un conținut maxim de fază cristalină piroxenică [121,122].

În privința oxizilor auxiliari, generatori de sticlă se poate afirma că suma lor trebuie să fie cât mai mică, iar natura și raportul lor să permită topirea în condiții avantajoase economic și dacă se poate să dizolve (în sticlă) o cantitate cât mai mică de SiO_2 , CaO , FeO , MgO oxizi pe care îi dorim în faza cristalină.

3.2.1.2 Nucleatori.

Pe baza datelor din literatura de specialitate [123,124,125,126,127] și al experienței noastre [117,128,129] privind obținerea de produse vitroceramice piroxenice, au fost studiați următorii agenți de nucleație: TiO_2 , ZrO_2 , cuplul $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ și CaF_2 . Aceștia au fost adăugați în proporții diferite (conform datelor din tabelul 3.16.) la unele din amestecurile studiate (BVM, BD, SB).

Amestecurile experimentale au fost preparate pornind de la bazaltul de Șanovița (măcinat până la un reziduu de 1% pe sita de 0.063) la care s-au adăugat cantitățile necesare de dolomită și/sau calcar pentru obținerea compozițiilor oxidice din tabelul 3.13. De asemenea, s-au adăugat agenți de nucleație conform tabelului 3.16. Precizăm că aceștia sunt indicați în % (masă) peste 100%.

După omogenizare, amestecurile au fost încărcate în creuzete din alumină sinterizată și supuse topirii într-un cuptor electric cu bare din SiC, cu un palier de 2 ore la 1350°C . După răcire în aer, epruvetele din sticla bazaltică au fost supuse tratamentului termic în vederea cristalizării.

Tabelul 3.16 Agenții de nucleație (cristalizare) experimentați

Simbol probă	TiO ₂		ZrO ₂		CaF ₂	
	Indicativ	Cantitate	Indicativ	Cantitate	Indicativ	Cantitate
BVM	T1	1%	Z2	2%	F3	3%
	T2	2%	Z3	3%	F5	5%
	T5	5%	Z4	4%	F8	8%
	T8	8%	Z5	5%	F10	10%
	T10	10%	Z6	6%		
	T20	20%	Z8	8%		
			Z10	10%		
BVM	T5+Z2	5%		2%		
BD	T5	5%			F3	3%
	T8	8%			F5	5%
	T10	10%			F8	8%
					F10	10%
BD	T5+Z2	5%		2%		
BD	T10+Z2	10%		2%		

3.2.1.3. Stabilirea regimului de tratament termic .

Condițiile optime ale tratamentului termic au fost stabilite pe baza curbelor ATD (figurile 3.25, 3.26, 3.27, 3.28, 3.29). Aceste curbe evidențiază în toate cazurile desfășurarea celor două procese:

- nucleația (proces endoterm);
- creșterea cristalelor (proces exoterm).

Temperaturile la care cele două procese se desfășoară cu viteza maximă depind de natura și proporția agenților de nucleație adăugați.

În figura 3.25 sunt prezentate curbele ATD ale probelor derivate din compoziția BVM prin adaos de TiO₂ în proporții variabile (1-20%).

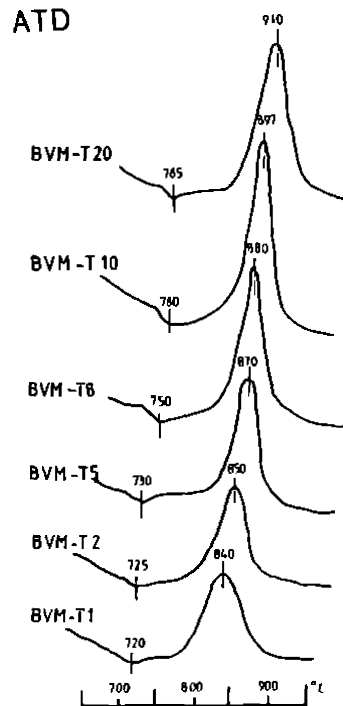


Figura 3.25. Curbele ATD ale probelor BVM cu adaosuri de TiO_2 .

După părerea lui Junina și altor autori [92, 93, 125, 126] care au studiat procesul de cristalizare pe sticle din sistemul $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, dioxidul de titan se separă sub formă de particule dispersate care îndeplinesc rolul de centrii de cristalizare din rutil sau alți compuși ai titanului (fassaitul titanian) pe care cristalizează faza de bază - diopsidul și alți reprezentanți ai piroxenului.

Se observă că odată cu creșterea conținutului de TiO_2 , procesele de nucleație și cristalizare se deplasează spre temperaturi mai ridicate: de la 720 până la 765°C, respectiv de la 840 până la 910°C.

În figura 3.26. sunt prezentate curbele ATD ale probelor derivate din compoziția BVM prin adaos de ZrO_2 în proporții variabile (2-10%).

În acest caz procesele de nucleație și creștere a cristalelor se desfășoară la temperaturi relativ mai ridicate decât în probele similare cu conținut de TiO_2 . Odată cu creșterea conținutului de ZrO_2 se constată însă o ușoară scădere a temperaturilor la care cele două procese se desfășoară cu viteză maximă. Este important de remarcat însă că

intervalul de temperatură între procesul de nucleație și cel de creștere a cristalelor este sensibil mai larg în probele cu conținut de ZrO_2 .

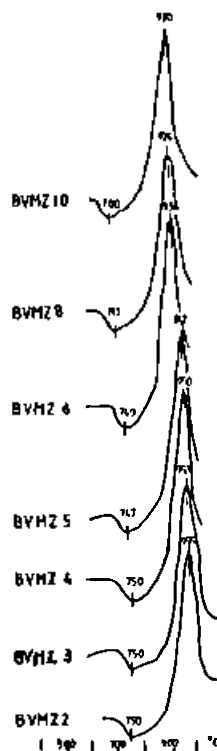


Figura 3.26 Curbele ATD ale probelor BVM cu adaosuri de ZrO_2 .

În figura 3.27. sunt prezentate curbele ATD ale probelor derivate din compoziția BVM prin adaosul cuplului de agenți de nucleație TiO_2+ZrO_2 , comparativ cu probele care conțin separat cei doi agenți de nucleație.

În figura 3.28 sunt prezentate curbele ATD ale probelor derivate din compoziția BD prin adaos de CF_2 în proporții variabile. În acest caz nucleația și creșterea cristalelor se desfășoară la temperaturi mai joase decât în probele cu adaos de TiO_2 , ZrO_2 respectiv TiO_2+ZrO_2 .

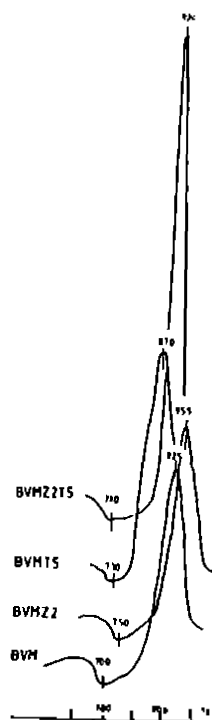


Figura 3.27. Curbele ATD ale probelor BVM cu adaosul cuplului TiO_2 și ZrO_2 .

Folosirea fluorurilor ca și catalizatori de cristalizare se bazează pe faptul că pătrunderea fluorului în rețeaua structurală a sticlei (bazaltice), poate substitui ionul de oxigen. Dimensiunile ionilor de fluor și oxigen fiind foarte apropiate ($1,36\text{\AA}$ respectiv $1,40\text{\AA}$), nu sunt piedici (geometrice) în substituirea unui anion cu altul. Ca rezultat al unei astfel de substituirii se produc ruperi ale legăturilor puternice Si-O-Si ale tetraedelor de $[SiO_4]$.

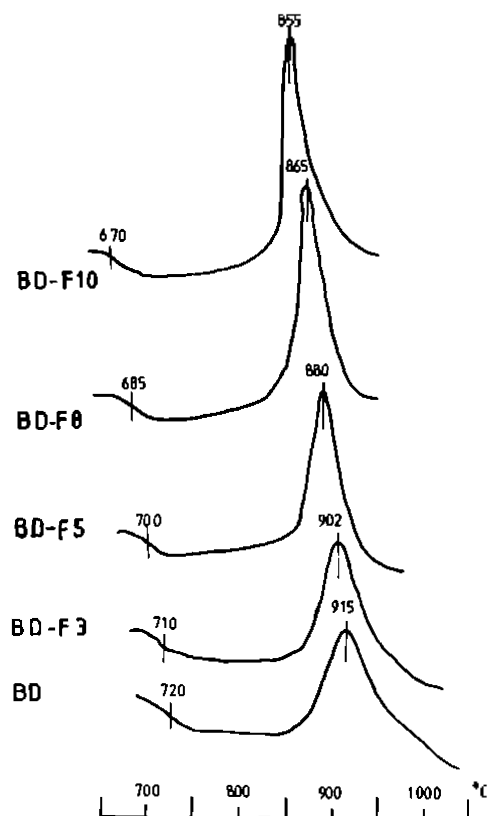


Figura 3.28 Curbele ATD ale probelor BD cu adaos de CaF_2 .

și apariția unor legături slabe de Si-F care determină izolarea (decuplarea) parțială sau totală a tetraedrilor vecini.

În acest mod fluorul produce o slăbire a rețelei sticlei, iar acest lucru are drept consecință scăderea temperaturi de înmuiere, topire și a vâscozității sticlei bazaltice (prin aceasta favorizându-se cristalizarea) [93,125,126].

Asemenea modificări în structura sticlelor, care conțin fluor determină separarea unei faze cristaline primare, influențând procesul de cristalizare a sticlei bazaltice. Constatăm o scădere a temperaturii picurilor endo- și exotermice pe curbele ATD (corespunzătoare temperaturilor de germinare și creștere a cristalelor) pe măsura creșterii cantității de nucleator CaF_2 .

În figura 3.29. sunt prezentate curbele ATD ale probelor derivate din compoziția BD prin adaos de TiO_2 , respectiv cuplul $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ în proporții

variabile. Se constată că în aceste probe procesele de nucleație și creșterea cristalelor se desfășoară la temperaturi puțin mai joase decât în probele similare derivate din compoziția BVM.

În ansamblu, curbele ATD ale probelor cu compoziție și agenți de nucleație diferiți, stabilite pentru fiecare caz în parte stau la baza alegerii tratamentului termic optim în vederea obținerii produselor vitroceramice.

În continuare s-a trecut la obținerea unor vitroceramici, prin aplicarea de tratamente termice individualizate în două etape:

- etapa 1 cu palier de două ore la temperatura optimă de nucleație;
- etapa a 2-a cu palier de două ore la temperatura optimă de creștere a cristalelor.

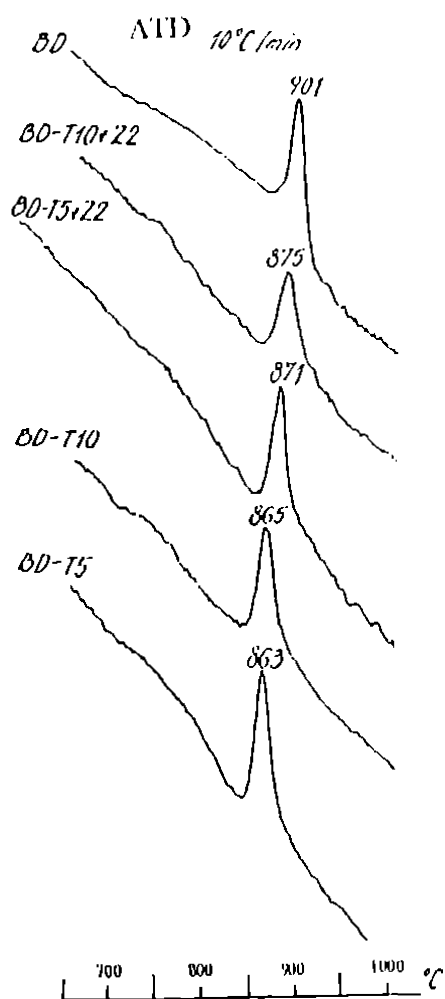


Figura 3.29. Curbele ATD ale probelor BD cu adaos de TiO_2 , respectiv cuplul TiO_2+ZrO_2 .

Viteza de încălzire a fost aceeași la toate probele, 4°C/minut. Răcirea probelor s-a făcut liber în cuptor.

3.2.2. Corelații între compoziție - condiții de sinteză-structură (textură) - proprietăți ale vitroceramicii pe bază de bazalt.

După răcire, vitroceramicile obținute au fost supuse determinării densității (metoda picnometrică) și microdurității Vickers (durimetru PMT-3). valorile obținute sunt prezentate în tabelul 3.17.

Tabelul 3.17. Caracteristicile roentgenografice ale unor piroxeni monoclinici

Fișa ASTM 11-654 Diopsid $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$			Fișa ASTM 25-160 Hedembergite-magnezian $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$			Fișa ASTM 24-205 Diopsid-hedembergite $\text{CaO}(\text{MgO} \cdot \text{FeO})2\text{SiO}_2$		
d(Å)	1/10	hkl	d(Å)	1/10	hkl	d(Å)	1/10	hkl
3,23	25	220	3,26	30	220	3,253	20	220
2,991	100	221	2,995	100	221	2,993	100	221
2,893	30	311	2,890	30	311	2,897	25	311
2,566	20	131	2,568	30	131	2,574	35	131
2,528	40	002,202	2,528	80	002,202	2,530	75	002
2,304	16	311	2,321	30	311			
2,218	14	112	2,223	30	112	2,224	17	112
2,200	12	022,222	2,203	15	022,222	2,200	9	022,222
2,134	16	331	2,142	25	331			
			2,114	20	421	2,114	9	421
2,043	14	041	2,053	25	0,41			

Caracterizarea structurală a vitroceramicilor obținute s-a făcut prin analiză fazală prin difracție RX și microscopie electronică (microscop tip-JEOL-YSM). În figurile 3.30, 3.31, și 3.32. sunt prezentate spectrele de

difracție RX ale unora dintre vitroceramicile obținute. S-a utilizat un difractometru DRON-3, cu radiația MoK_α .

Este esențial de remarcat că în toate probele se evidențiază o singură fază cristalină și anume cea piroxenică - $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$.

Se impune precizarea că datorită înrudirilor cristalochimice cunoscute între diopsid, hedembergite și diopsid-hedembergite, acești metasilicați prezintă caracteristici roentgenografice foarte apropiate (tabelul 3.17) ceea ce nu permite o diferențiere a lor în spectrele de difracție RX.

De fapt este unanim acceptat că faza cristalină din această vitroceramică este reprezentată de o soluție solidă a metasilicaților de calciu, magneziu și fier - $(\text{CaO},\text{MgO},\text{FeO})\text{SiO}_2$ reprezentând seria izomorfă a piroxenilor monoclinici. Compoziția oxidică a piroxenilor din masele vitroceramice ca și compoziția oxidică a piroxenilor din rocile magmatice este variabilă în anumite limite, în funcție de compoziția globală a sistemului din care iau naștere; pe lângă CaO , MgO , FeO și SiO_2 faza piroxenică mai poate îngloba și cantități mici din alți oxizi. De exemplu: diopsid-hedembergitul (mineral-natural) caracterizat în fișa ASTM 24-205 a prezentat compoziția (% masă): SiO_2 - 50,54; CaO - 22,24; MgO - 6,89; FeO - 16,66; MnO - 4,03; Al_2O_3 - 0,18; TiO_2 - 0,04.

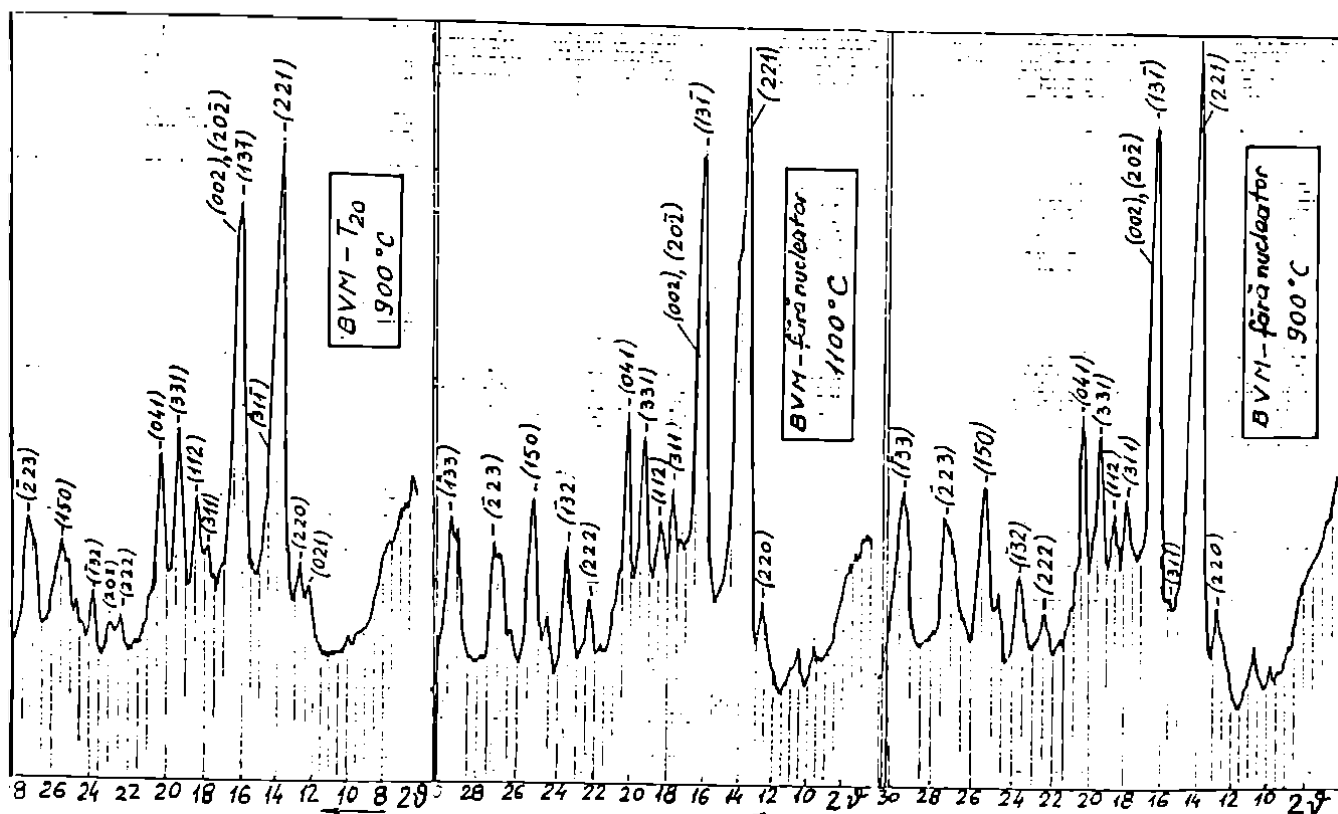


Figura 3.30. Difractogramele Rx ale compoziției BVM tratate termic la 900 și 1100°C.

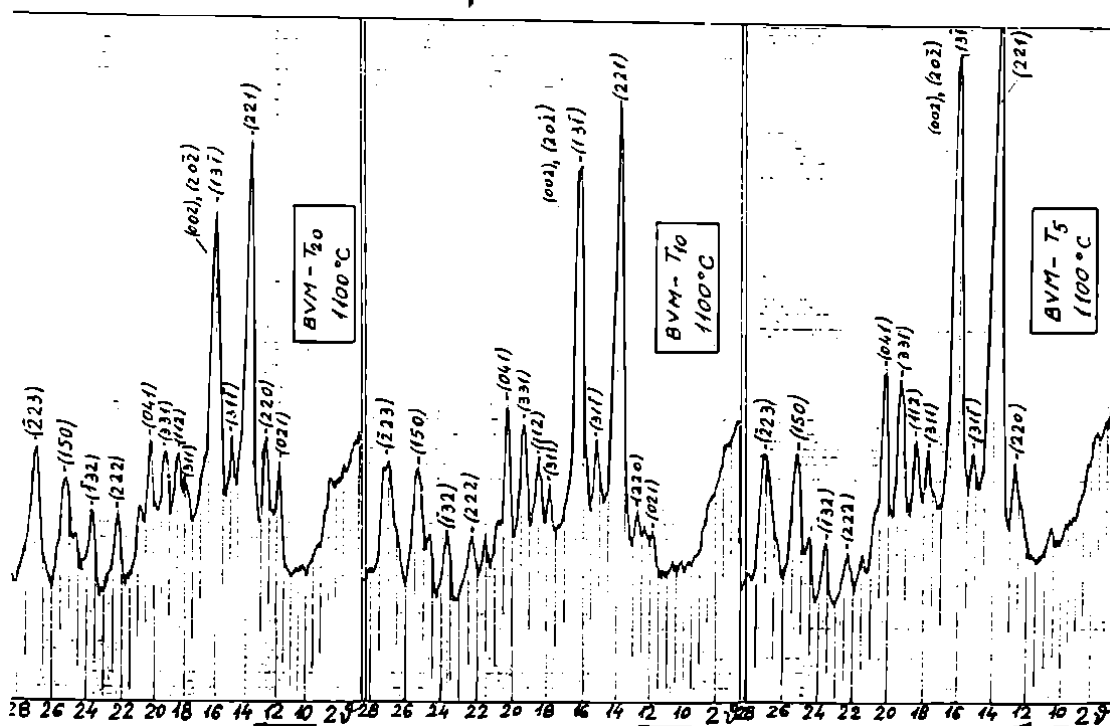


Figura 3.31. Difractogramele Rx ale compoziției BVM tratate termic la 1100°C, cu agent de nucleație TiO_2 , în proporție de 5, 10 și 20%.

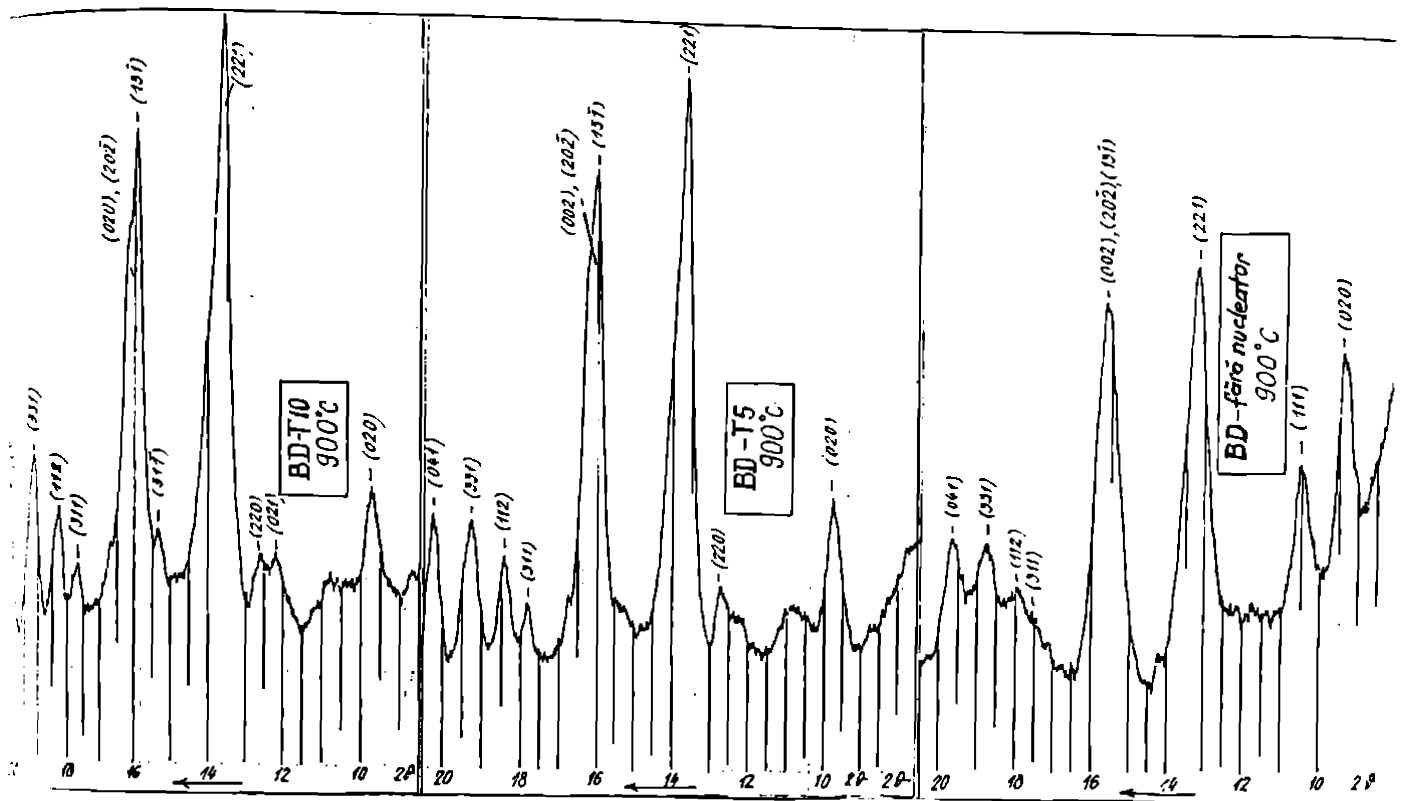


Figura 3.32. Difractogramele Rx ale compoziției BD fără și cu agenți de nucleație.

Între probele fără nucleatori și cele cu nucleatori diferiți și în proporții variate, respectiv între probele supuse tratamentului termic la 950°C și cele la 1100°C nu există diferențe sesizabile ale spectrelor de difracție RX. Această observație corelată cu diferențele mari între microdurițiile probelor (tabelul 3.17.) conduce la concluzia că proprietățile sunt influențate în mod hotărâtor de textura probelor (dimensiunea microcristalelor) care la rândul ei depinde de natura și proporția agentului de nucleație utilizat [112,113,124,125,127].

În privința compoziției fazei piroxenice rezultată în urma tratamentului termic al probelor se poate preciza că ea este mult mai complexă decât cea descrisă de formula $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$.

În literatura de specialitate se menționează frecvent prezența în vitroceramicile din bazalt a unei faze denumită fassait (ASTM 31-249) sau compusul lui Czermac [92] având stoechiometria $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Mai mult, se precizează că între diopsid și fassait există izomorfie parțială. Conținutul

maxim de fassait care poate fi adiționat izomorf la diopsid este de 20% [92,93,129,130].

Rezultatul acestei aditii izomorfe este formarea unei faze piroxenice cu conținut de Al_2O_3 . Aceste cristale mixte sunt rezultatul substituției izomorfe a perechii ($Mg^{2+}+Si^{4+}$) din diopsid, cu perechea ($2Al^{3+}$) din fassait, după regula însumării valențelor.

În literatura de specialitate sunt semnalate și alte faze cu structură înrudită cu cea a fassaitului și anume: $Ca(Mg,Fe,Al)Al_2O_6$ - fassait feros (ASTM 25-1217), $Ca(Ti,Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$ - fassait titanian (ASTM 25-306).

Izomorfia diopsidului cu fassaitul titanian explică includerea titanului în piroxenii naturali [92].

Rolul pozitiv cel mai bun dovedit la utilizarea TiO_2 ca agent nucleator pentru obținerea vitroceramicilor bazaltice poate fi asociat cu posibilitatea includerii titanului în rețeaua cristalină a piroxenilor, determinând o creștere a tendinței de cristalizare a fazei piroxenice [91,94,124].

Tocmai presupunerea acestui mecanism a stat la baza alegerii modului de a introduce agentul nucleator în amestecul supus topirii, rezultând o sticlă bazaltică în care ionii de Ti^{4+} sunt omogen distribuiți.

Faza piroxenică formată în probele cu TiO_2 ca agent de nucleație (BD-T5, BD-T10) se caracterizează printr-o textură microcristalină cu o distribuție foarte uniformă a microcristalelor dovedită de imaginile de microscopie electronică prezentate în figurile 3.33. și 3.34. Precizăm că probele pentru microscopie electronică au fost atacate cu o soluție de HF de concentrație 10%, timp de 10 secunde conform indicațiilor din literatura de specialitate [124,131,132].

Microdunitățile probelor menționate sunt net superioare. Acest mecanism de acțiune a TiO_2 este susținut și de faptul că pe spectrele de difracție RX nu sunt semnalate maximele caracteristice rutilului.

Tabelul 3.18. Principalele caracteristici ale probelor studiate.

Simbol probă	Densitatea (g/cm ³)	Microduratea Vickers HV 0,2 (N/mm ²)	Rezistența la compresiune (N/mm ²)
BVM sticlă bazaltică fără tratament	2,86	4980	310
BVM tratament, fără nucleatori	3,08	8248	412
BVM-T5 tratament și nucleatori	3,17	10175	650
BVM-T10 tratament și nucleatori	3,21	16840	740
BVM-T15 tratament și nucleatori	3,19	12314	712
BVM-T20 tratament și nucleatori	3,18	11218	710
BD sticlă bazaltică fără tratament	2,76	5760	325
BD tratament, fără nucleatori	3,09	8646	430
BD-T5 tratament și nucleatori	3,14	12430	720
BD-T10 tratament și nucleatori	3,21	16935	760
BD-T5+Z2 tratament și nucleatori	3,26	17120	786
BD-T10+Z2 tratament și nucleatori	3,27	17080	754

Imaginile de microscopie electronică a probelor BVM fără nucleatori tratate termic la diferite temperaturi sunt prezentate în figurile 3.35, 3.36, și 3.38 comparativ cu probele BVM-T10 (figura 3.37) și BD-T5+Z2 (figura 3.39).

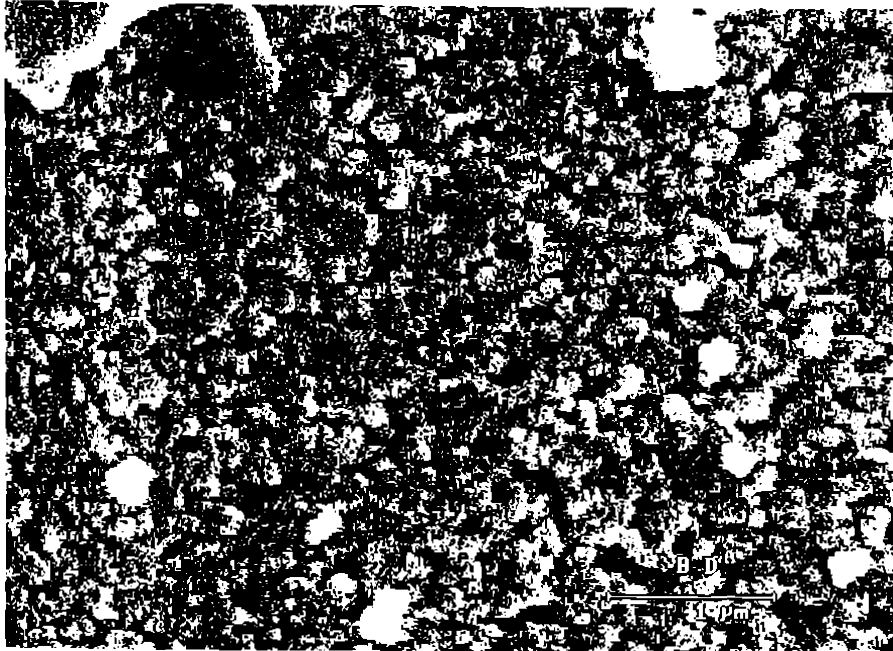


Figura 3.33. Imaginea SEM a probei BD-T5.

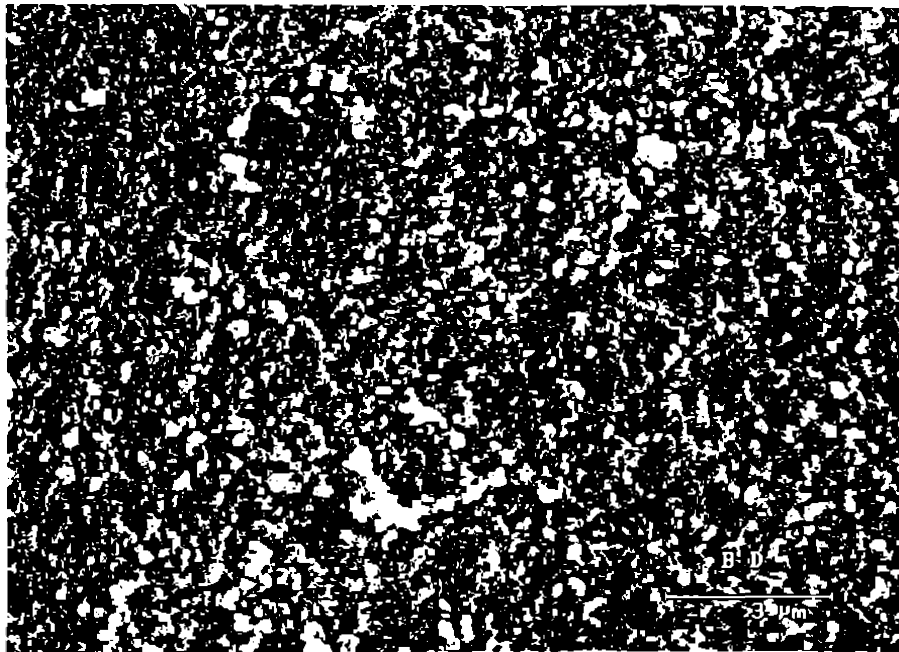


Figura 3.34. Imaginea SEM a probei BD-T10.



Figura 3.35. Imagine SEM a probei BVM fără nucleator (925°C).

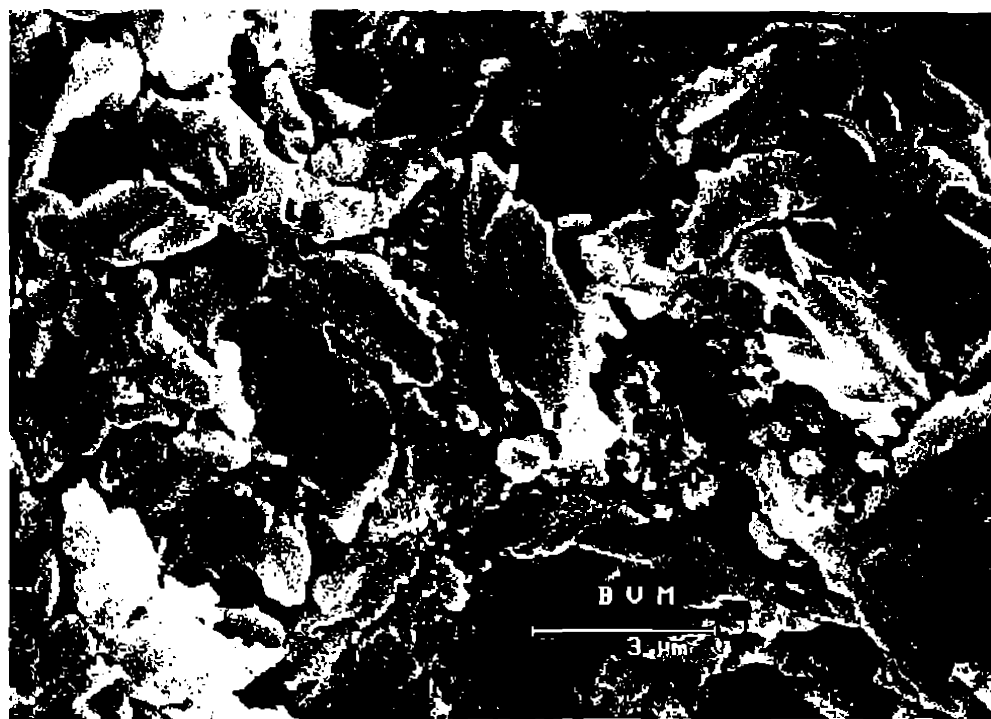


Figura 3.36. Imaginea SEM a probei BVM fără nucleator (1100°C).

În aceste imagini se observă cristale de dimensiuni mult mai mari și neomogen distribuite. Toate aceste probe prezintă microdurități și rezistențe mecanice relativ inferioare.



Fig. 3.37 Imagine SEM a probei BVM - T10; tratament termic la 900°C.

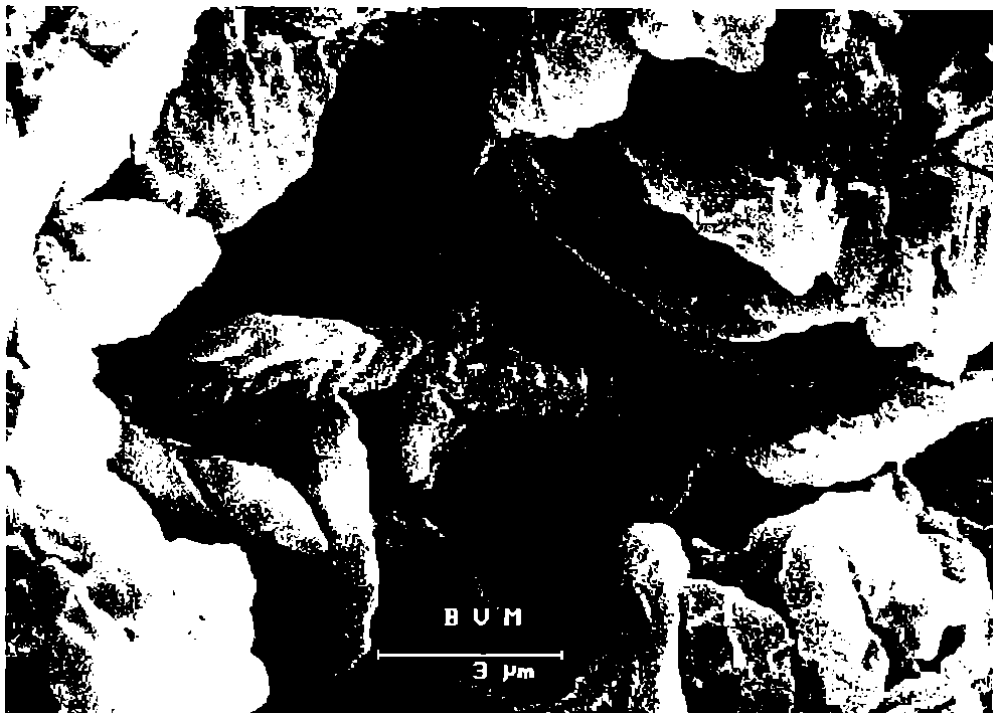


Fig.3.38.Imagine SEM a probei BVM (fără nucleator); tratament termic la 1000°C

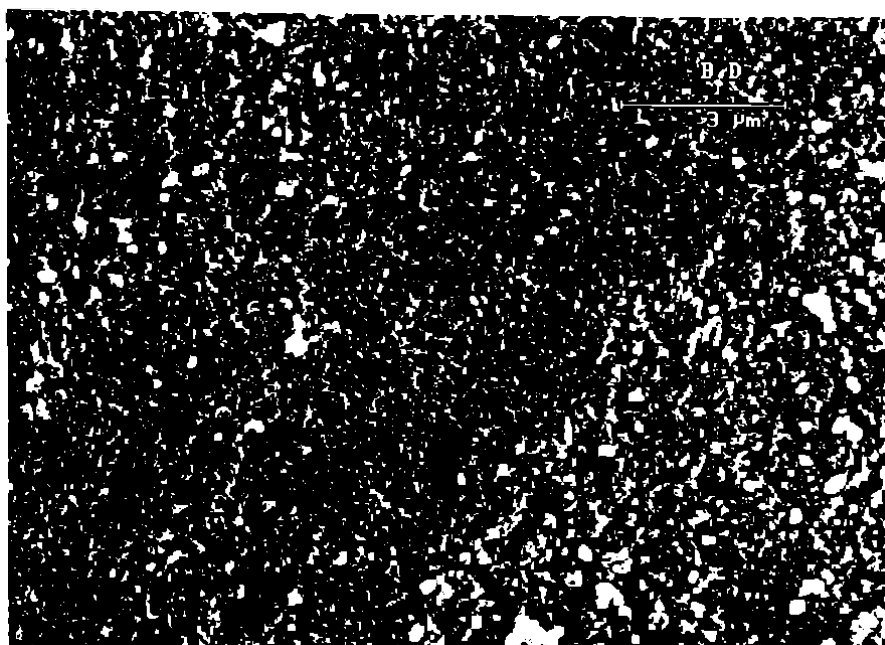


Fig.3.39.Imagine SEM a probel BD-T5+Z2; tratament termic la 900°C

Prin urmare, tratamentele termice aplicate asigură procesul de cristalizare al tuturor probelor, dar obținerea unei texturi omogene cu microcristale piroxenice uniform distribuite presupune utilizarea unor adaosuri optime de agenți de nucleație. Pe această cale se obțin vitroceramici cu microdunități și rezistențe mecanice superioare [125,130,133,134].Cele mai bune rezultate corespund probelor BD-T10 și BD-T5+Z2.

Pe baza rezultatelor obținute în alegerea agentului de nucleație și stabilirea regimului optim de tratament termic lucrând cu probele BVM și BD, în continuare s-au realizat vitroceramici și din celelalte compoziții (SB, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7). În toate aceste probe s-a folosit ca agent de nucleație TiO_2 în proporție de 10%, iar tratamentul termic s-a făcut în aceleași condiții ca și la proba BD-T10 [135,136,137].

Microdunitățile și densitățile obținute sunt prezentate în tabelul 3.19.

Tabelul 3.19. Variația microduratei și densității în funcție de raportul molar SiO_2/MeO .

Simbol probă	Raport molar (SiO_2/MeO)	Microdurate Vickers HV 0,2 (N/mm^2)	Densitate (g/cm^3)
BVM - T10	1,266	16840	3,21
BD - T10	1,009	16935	3,22
SB - T10	1,378	16780	3,12
1 - T10	1,325	16830	3,18
2 - T10	1,202	16890	3,20
3 - T10	1,387	16790	3,13
4 - T10	1,309	16820	3,16
5 - T10	1,302	16835	3,19
6 - T10	1,245	16865	3,20
7 - T10	1,288	16830	3,17

Se observă, că toate microduratele au valori ridicate, ceea ce reflectă repectarea unui agent de nucleație și a unui tratament termic optim. În aceste probe se poate remarca însă, o variație în limite înguste a valorilor microduratei, dar în bună concordanță cu variația cantității de fază cristalină calculată [138,139,140].

Concluzii.

Prin încadrarea compozițiilor studiate în diagrama ternară a metasilicaților ($\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$) s-a reușit delimitarea rațională a unui domeniu îngust de compoziții optime pentru sticlele bazaltice având un raport molar $\text{SiO}_2/\text{MeO}=1/1$ sau puțin supraunitar; $\text{MeO}=(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO})$.

Pe baza curbelor ATD se poate stabili cu suficientă precizie tratamentul termic optim, în două etape, în vederea obținerii vitroceramicii

cu peste 85% fază cristalină (soluție solidă piroxenică)[141.142], pe bază de bazalt de Șanovița modificat.

Dintre agenții de nucleație studiați cele mai bune rezultate s-au obținut cu TiO_2 (10% masă) și cuplul TiO_2 (5% masă)+ ZrO_2 (2% masă).

Vitroc ceramicile obținute în condiții optime (de cristalizare dirijată) prezintă valori excelente ale microduriștilor Vickers (16935-17120 N/mm^2) și rezistențelor mecanice (760-786 N/mm^2), ceea ce le recomandă pentru articole tehnice solicitate la uzură prin abraziune din industria construcțiilor de mașini și a materialelor de construcții.

Capitolul 4. Cercetări experimentale pentru realizarea unor articole tehnice din bazalt

4.1. Experimentări pentru realizarea de articole tehnice vitroceramice din bazalt.

Cercetările de laborator au fost continuate cu experimentări pilot în vederea realizării unor articole tehnice vitroceramice performante din bazalt care pot înlocui piese similare din materiale neferoase, oțeluri speciale sau oțeluri inox.

În figura 4.1. este prezentată schema fluxului tehnologic pentru obținerea de articole tehnice vitroceramice din bazalt de Șanovița modificat [143,144,145].

Unul dintre obiectivele prioritare ale tehnologiei prezentate este realizarea unor articole tehnice vitroceramice din bazalt, capabile să reziste în condițiile cele mai variate de uzură, solicitări mecanice și medii chimice[146,147,148,149].

În acest context ne-am propus asimilarea unor piese de dimensiuni mici și mijlocii, de diferite configurații, cu abateri dimensionale restrânse de circa 0,1mm și cu rugozitatea între 0,4-2,5 microni, componente ale unor utilaje agricole ca de exemplu: rola de ghidare a sârmei de balotat, împingătorul și inelul de la mecanismul de ghidare și trecere a sforii, duze de turbionare de diametre 1,2; 1,6 și 2mm pentru mașinile de stropit etc.

Materiile prime principale destinate realizării articolelor tehnice vitroceramice din bazalt sunt prezentate în tabelul 4.1.

ARTICOLE TEHNICE VITROCERAMICE DIN BAZALT

SCHEMA FLUXULUI TEHNOLOGIC

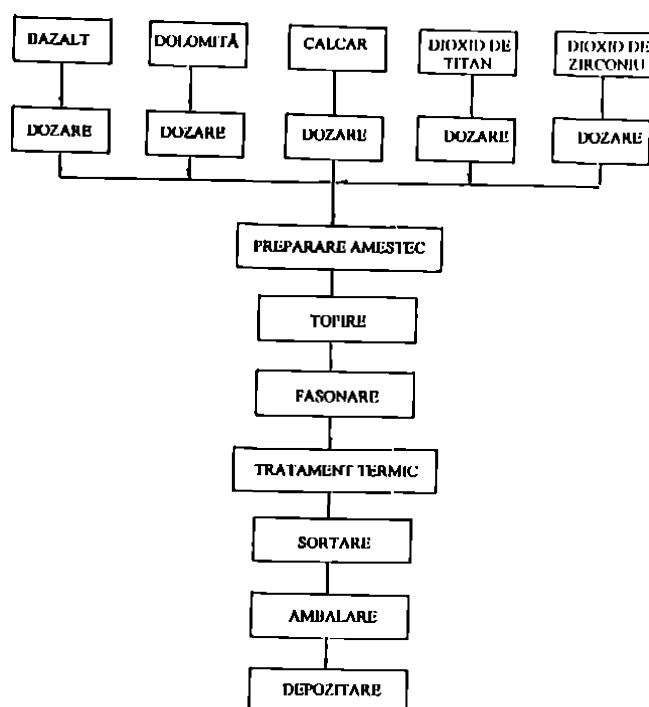


Figura 4.1. Fluxul tehnologic pentru realizarea de articole tehnice vitroceramice din bazalt.

Tabelul 4.1. Compoziția în materii prime ale amestecului BD-5T+2Z.

Nr. crt.	Materia primă	Standard	Compoziția %(masă)
1.	Bazalt Șanovița(0-3mm)	STAS 8075-88	81
2.	Dolomită măcinată de Voșlăbeni	STAS 10161-76	12
3.	Calcar pt.ind.sticlei și ceramicii fine	STAS 266-76	7
4.	Dioxid de titan*	import	5
5.	Dioxid de zirconiu*	import	2
6.	Azotat de amoniu	import	5

* Agenții de nucleație și oxidare s-au introdus în rețetă peste 100% [150,151,153].

Ca agent de oxidare s-a folosit NH_4NO_3 în proporție de 5%, acest adaus în amestec este strict necesar pentru a obține o sticlă bazaltică bine oxidată cu raportul $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} > 1$ [119,120,143,154].

Bazaltul de Șanovița (de granulație 0-3mm) a fost măcinat uscat până la un reziduu de 0.5% pe sita de 0.63, într-o moară cu bile respectându-se un raport material: bile de 1:1,8.

Dozarea materiilor prime s-a realizat gravimetric, în prealabil făcându-se corecțiile de umiditate necesare.

Prepararea amestecului. Omogenizarea intimă a materiilor prime cu agenții de nucleație și adausul de oxidare s-a făcut într-un mojar mecanic timp de 30 min.

Topirea. Pentru a stabili temperatura de topire a amestecului

BD-5T+2Z, s-a studiat la un microscop optic de temperaturi înalte (din dotarea laboratorului CCPR Brașov), evoluția topirii probei în condițiile unei viteze de încălzire de $5^\circ\text{C}/\text{minut}$ (figura 4.2.).

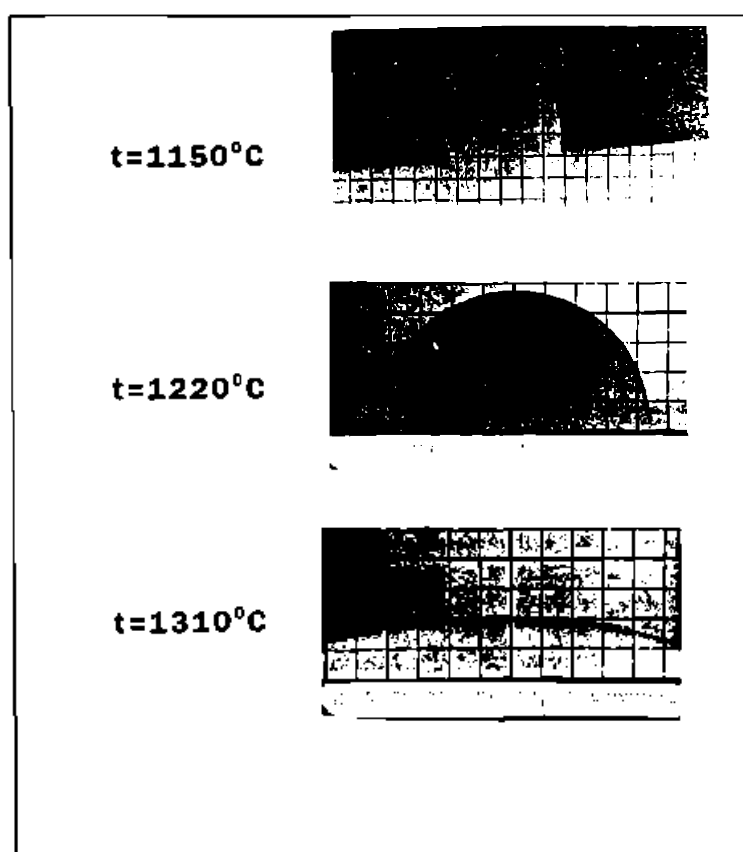


Figura 4.2 Fazele de topire ale amestecului BD-5T+2Z.

Topirile experimentale s-au efectuat în creuzete din alumină sinterizată (SINTEROM Cluj-Napoca) la 1300°C (cu menținerea unui palier de 2 ore) într-un cuptor electric mufat tip TERMOREFRACT Timișoara .

Această temperatură asigură vâscozitatea optimă a topiturii de circa 50 poise (5N.s/m²) necesară unei fasonări în condiții optime [119,144,152].

Fasonarea. Materialul topit s-a turnat și presat în matrițe încălzite în prealabil. În urma fasonării temperatura pieselor vitroceramice a scăzut sub 1000°C și s-au introdus la recoacere într-un cuptor electric cu bare de silită. Produsele s-au răcit controlat cu o viteză de 5°C/minut până la 700°C, conform datelor din literatură [140,146,147].

Tratamentul termic. Piesele fasonate, răcite până la temperatura optimă de nucleație 700°C, s-au menținut la această temperatură timp de 2 ore [153,155].

Sticla bazaltică (BD-5T+2Z) astfel nucleată, s-a încălzit cu o viteză de 4°C/min. până la 870°C, care reprezintă temperatura optimă de cristalizare, la care s-a menținut un palier de 4 ore conform indicațiilor din literatura de specialitate [148,149,150,155] și a experienței noastre [118,128,129].

După terminarea perioadei de cristalizare articolele tehnice vitroceramice s-au răcit liber în cuptor. Con tracția de cristalizare a pieselor a fost de 1,3%.

Sortarea pieselor vitroceramice. S-a făcut manual, conform standardului de firmă S.F.138T/1997 (PROCEMA S.A. Timișoara), controlul final a cuprins: controlul calității suprafeței, a dimensiunilor și a durității [143].

Rezultatele experimentărilor întreprinse pentru obținerea de articole tehnice vitroceramice din bazalt de Șanovița modificat au evidențiat următoarele:

a) atingerea performanțelor fizico-mecanice și chimice ale materialului vitroceramic obținut se datorează microstructurii caracterizate prin prezența

unei singure faze cristaline piroxenice, atingând o pondere > 85% alcătuită din cristale < 1 micron;

b) Întreaga cantitate de oxid de fier a fost încorporată (presupunem) în structura hedenbergitului ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) care a format împreună cu diopsidul o soluție solidă, aspect deosebit de important pentru proprietățile fizico-mecanice și chimice ale pieselor vitroceramice [92,121,122,145];

c) trebuie subliniat faptul că alegerea hedenbergit- diopsidului și în general a piroxenilor ca și component principal al materialului vitroceramic reprezintă un element esențial, dacă ne gândim că în cursul tratamentului termic nu se manifestă transformări polimorfe care să producă deteriorări ale microstructurii [92,156,157,158];

Caracteristicile articolelor vitroceramice realizate din bazalt de Șanovița modificat (rețeta BD-5T+2Z) sunt prezentate în tabelul 4.2.;

d) faza vitroasă cu o pondere < 15% din volumul vitroceramicii, datorită Al_2O_3 , care s-a concentrat în sticlă îmbunătățește considerabil proprietățile mecanice (rezistența la compresiune de 786N/mm^2) și scade valoarea coeficientului de dilatare termică [138,159,160,161];

e) Valoarea durtății de 8 raportată la scara Mohs respectiv microdurtatea Vickers de 17100 N/mm^2 confirmă obținerea unor articole vitroceramice bazaltice performante și în deplină concordanță cu datele din literatură [162,163,164,165];

f) Stabilitatea în medii agresive a vitroceramicii experimentale este o consecință directă a microstructurii definitive rezultate conform celor prezentate la punctele a,b,c și d [99,166,167,168]; valorile rezistențelor la acizi și baze sunt la nivelul unor materiale vitroceramice performante pe plan mondial [169,170,171].

Tabelul 4.2. Principalele caracteristici tehnice ale materialelor vitroceramice experimentale (BD-5T+2Z).

Nr. crt.	Caracteristica	U.M.	Valoarea determinării	Metode de încercare conform STAS
1.	Densitatea absolută	g/cm ³	3,18	319/1-91
2.	Duritatea Mohs	-	8	Scara Mohs Durimetru PMT-3
3.	Microduritatea Vickers 0.2	N/mm ²	17100	
4.	Rezistența la compresiune	N/mm ²	786	6200/5-91
5.	Coefficientul de dilatare termică liniară (20-400°C)	°C ⁻¹	8,7·10 ⁻⁶	320-88
6.	Rezistența la uzură după Bohme	g/cm ²	0,019	6200/9-92
7.	Rezistența la agenți chimici: a) stabilitatea la H ₂ SO ₄ c=30% - la temperatura camerei - la temperatura de fierbere b) stabilitatea la NaOH c=10%	%	99,1 66,2 98,4	3050-68
8.	Dimensiunea cristalelor	μm	<1	Microscopie electronică de baleiaj (SEM)
9.	Faza cristalină; piroxen monoclinic Faza vitroasă	%	>85 <15	

Imagina de electronmicroscopie a suprafeței în spărtură (la rupere prin impact) prezintă o structură granulară uniformă, cu tip de rupere majoritar intergranulară (figura 4.3).



Figura 4.3. Imaginea electronmicroscopică a suprafeței de rupere prin impact a vitroceramicii experimentale BD-5T+2Z.

4.2. Cercetări și experimentări privind sinteza unor frite și glazuri bazaltice.

Pentru ca o rocă să poată fi utilizată la obținerea de glazuri se cer îndeplinite următoarele condiții [172.173]:

- să nu fie solubilă în apă;
- să aibă o refractaritate scăzută sau în amestec cu alți componenți să formeze eutectice de temperatură scăzută;
- să fie ieftină;
- să existe rezerve geologice suficiente.

Bazaltul în general și bazaltul de Șanovița în special îndeplinesc cu prisosință toate aceste cerințe [173.174.175].

În condițiile actuale ale crizei de energie și materii prime, cercetările și experimentările noastre au avut ca scop valorificarea bazaltului ca

materie primă netradițională în ceramică, pentru obținerea următoarelor tipuri de glazuri:

- glazuri bazaltice pentru cahle de teracotă;
- glazuri bazaltice destinate faianței de menaj și decorative;
- glazuri bazaltice destinate produselor sanitare;
- glazuri bazaltice pentru gresie ceramică.

4.2.1 Frite și glazuri ușor fuzibile cu conținut de bazalt.

Glazurile folosite pentru cahle de teracotă, sunt de obicei glazuri frite ușor fuzibile.

În unitățile industriale producătoare de cahle de teracotă, atât în țară cât și în străinătate, se folosesc în general glazuri plumbice frite, care s-au impus prin avantajul legat de acțiunea puternic fondantă a PbO care intră în compoziția acestor glazuri, în medie de la 0.5-0.8 moli (din formula Seger) [176,177].

Dezavantajul cunoscut al acestor glazuri, toxicitatea ridicată a materiei prime (litargă) și a solubilității PbO în sucul gastric, a determinat orientarea într-o măsură tot mai mare spre glazuri borosilicatică alcaline fără plumb [178,179,180].

Cercetările noastre și-au propus stabilirea unor rețete de frite și glazuri din categoria celor borosilicatică alcaline și alcalino-pământoase (fără plumb) utilizându-se ca materie primă bazaltul de Șanovița, sub formă de nisip de dublu concasaj (0-3mm). Compoziția chimică oxidică a materiilor prime utilizate în vederea obținerii fritelor este prezentată în tabelul 4.3. [181,182]. Bazaltul de Șanovița, sortul nisip de (dublu) concasaj a fost amplu caracterizat și prezentat în capitolul 3.1.2.1.

Fuzibilitatea glazurilor la temperaturi joase este asigurată de conținutul în fondanți. Fondanții se caracterizează tehnologic prin comportarea lor la ardere: temperatura de topire, vâscozitatea etc.[183,184,185]

raporturi s-au trasat curbe care evidențiază comportarea la topire a materialului supus determinării [197].

Imaginile observate în timpul topirii bazaltului de Șanovița-nisip de concasaj s-au prezentat în capitolul 3.1.2.1 figura 3.17.

Principalele faze ale topirii feldspatului glazură I.C sunt prezentate în figura 4.4.

Curbele de topire ale bazaltului (curba 1) și feldspatului (curba 2) sunt prezentate în figura 4.5.

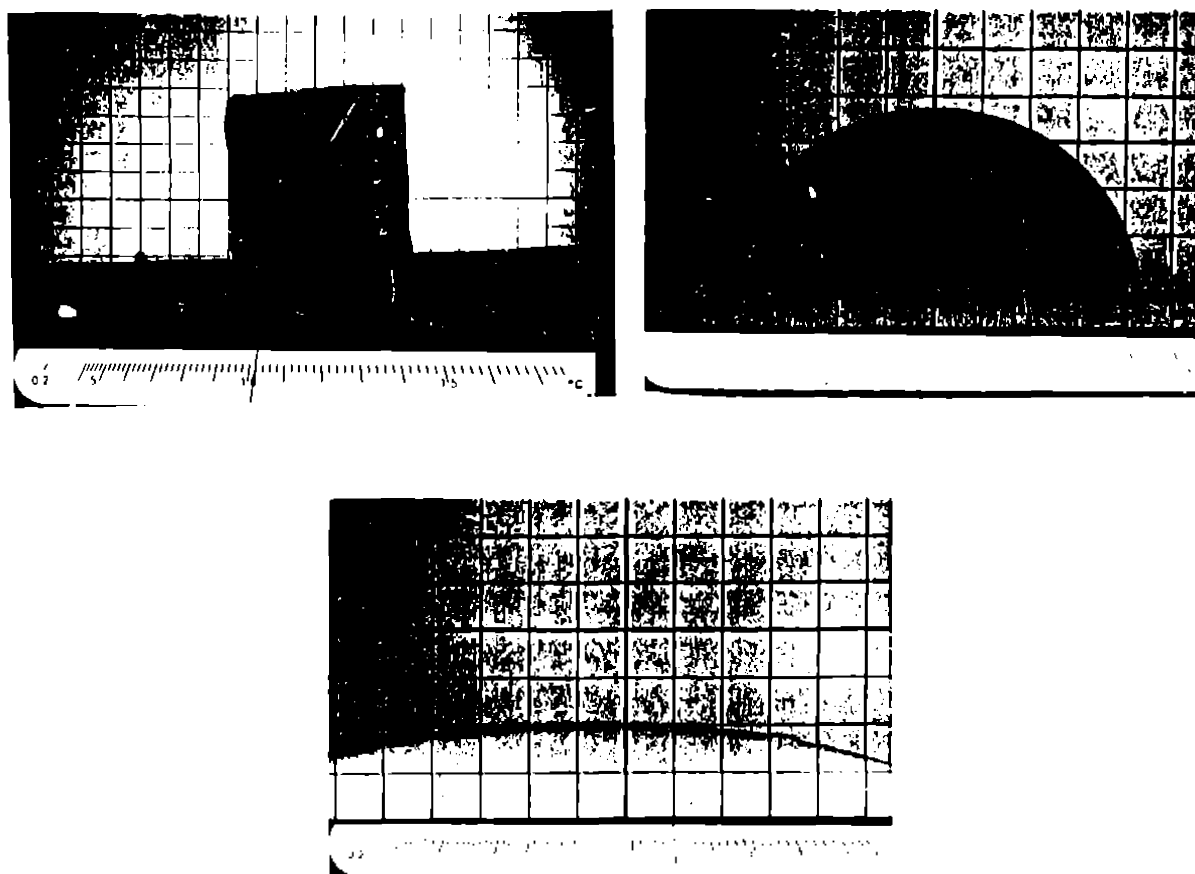


Figura 4.4. Imaginile fotografice în timpul topirii feldspatului glazură I.C.

Tabelul 4.3 Compoziția oxidică a materiilor prime pentru frite %(masă).

Nr. crt.	Materii prime	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	BaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	B ₂ O ₃ %	P.C. %
1	Feldspat glazură IC	68.14	19.16	0.40	1.46	0.45	-	5.89	4.22	-	0.28
2	Borax tehnic	-	-	-	-	-	-	14.54	-	37.25	48.21
3	Marmoră măcinată	-	0.29	0.04	55.49	0.80	-	-	-	-	43.38
4	Carbonat de bariu	-	-	-	-	-	77.77	-	-	-	22.23
5	Acid boric	-	-	-	-	-	-	-	-	53.51	46.49
6	Azotat de potasiu	-	-	-	-	-	-	-	45.91	-	54.09
7	Nisip curțos Vălenii de munte	97.86	1.29	0.24	0.22	0.08	-	-	-	-	0.31
8	Dolomită	0.08	0.25	0.05	30.40	21.42	-	0.11	-	-	46.69
9	Feldspat Orșova	67.30	18.60	0.20	1.50	0.50	-	10.90	-	-	1.00
10	Bazalt Șanovița (0-3mm)	59.44	11.23	8.80	5.80	4.53	-	5.06	2.80	-	2.34
11	Argilă Botești	51.29	30.23	3.15	0.85	0.95	-	0.52	3.13	-	9.88

Glazurile ceramice de asemenea se caracterizează tehnologic prin comportarea lor la ardere: temperatura optimă de topire, intervalul de ardere, vâscozitatea în stare topită, unghiul de udare, etc [186,187,188,189].

În cadrul lucrărilor noastre de cercetare am folosit metoda microscopiei optice de temperatură înaltă pentru caracterizarea comportării la ardere a fondanților (bazaltul de Șanovița, feldspatul glazură I.C) și glazurilor ceramice [190,191,192,193].

În timpul încălzirii (viteza de 5°C/ minut) probelor sub formă de cuburi cu latura de 3mm, (obținute prin presarea pulberii materialului supus determinării) s-au urmărit variațiile dimensionale ale acestora prin fotografierea (din timp în timp) schimbărilor semnificative ale stării fizice a materialului [194,195,196].

Pe baza imaginilor rezultate s-a calculat raportul între înălțimea(i) și lățimea(l) probelor în diferite stadii de încălzire. Cu valorile acestor

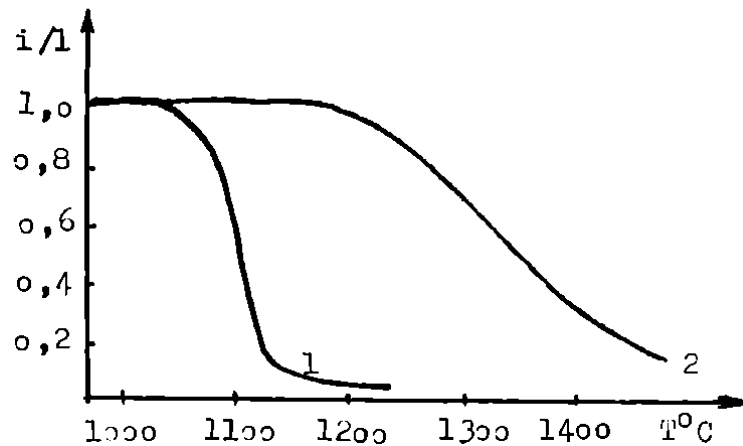


Figura 4.5. Curbele de topire ale bazaltului de Șanovița(1) și feldspatului glazură (2).

Aceste curbe dau ilustrativ caracterul celor doi fondanți. Astfel începutul topirii este semnalat de evaluarea raportului $i/l < 1$ și corespunde imaginii "colțuri rotunjite" ale corpului de probă [197]. Pentru bazalt (proba nisip de dublu concasaj) începutul topirii este de 1190°C iar pentru feldspat este de 1200°C .

Temperatura optimă de topire este semnalată printr-o pantă abruptă a curbei și corespunde imaginii "probă rotunjită"; pentru bazalt temperatura optimă de topire este de 1240°C , respectiv 1310°C pentru feldspatul glazură.

Vâscozitatea topiturii se poate aprecia după panta curbelor, cu cât panta curbei este mai abruptă, cu atât vâscozitatea topiturii este mai mică [197.198].

Ținând cont de indicațiile din literatura de specialitate [178.180.183.184] precum și de condițiile tehnice existente la S.C.EXTRACERAM TIMIȘOARA, s-au elaborat o serie de frite bazaltice având conținutul în bazalt între 26-60% (masă).

Fritele bazaltice experimentale se încadrează în sistemul polinar $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO(MgO.BaO)-Na}_2\text{O(K}_2\text{O)}$ care permit realizarea unor temperaturi de topire joase [176.178.182].

Compoziția în materii prime a fritelor experimentale este prezentată în tabelul 4.4., iar cea oxidică în tabelul 4.5. Materiile prime dozate gravimetric conform rețetelor prezentate în tabelul 4.4. după omogenizare s-au încărcat în creuzete din șamotă aluminosă și s-au topit într-un cuptor electric de laborator (cu bare de silită) la temperaturi de 1200-1250°C, cu menținerea unui palier de o oră. Fritarea s-a făcut prin turnarea topiturilor bazaltice în capsule cu apă. După încercările preliminare de fritare s-au efectuat experimentări în condiții pilot și apoi industriale [181].

Tabelul 4.4. Compoziția în materii prime %(masă) ale fritelor bazaltice experimentale.

Materii prime %(masă)	Simbol frită bazaltică				
	B26	B40	B53	B60	B261
-					
Feldspat Orșova	13	-	11	10	8
Borax	40	52	32	30	30
Marmoră măcinată	5	-	1	-	20
Carbonat de bariu	13	-	3	-	13
Acid boric	3	8	-	-	3
Bazalt de Șanovița (0-3mm)	26	40	53	60	26

Formulele Seger respectiv indicii de aciditate ai fritelor experimentale sunt prezentate în tabelul.4.6.

Tabelul 4.5. Compoziția oxidică %(masă) a fritelor bazaltice.

Nr. crt.	Simbol frită	Conținut in bazalt %	SiO ₂ %	B ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	BaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %
1	B261	26	30.15	17.58	6.53	3.25	15.02	4.63	13.87	8.67	0.30
2	B26	26	33.72	21.94	7.48	3.17	6.15	2.50	13.49	11.31	0.30
3	B40	40	35.38	33.09	6.78	5.04	3.45	2.81	-	12.97	0.48
4	B53	53	49.58	14.27	10.26	5.81	4.85	2.88	2.80	9.03	0.52
5	B60	60	52.64	13.00	10.77	6.40	4.54	3.61	-	8.44	0.60

Tabelul 4.6 Formula molară, caracteristicile fritelor bazaltice.

Nr. crt.	Simbol frită	Formula Seger	Indice de aciditate	Temperatura de topire(°C)	Durata topirii (ore)	
1	B26	0.4101Na ₂ O 1.2611SiO ₂ 0.0072K ₂ O 0.7081B ₂ O ₃ 0.2465CaO 0.1393MgO 0.1969BaO	0.1649Al ₂ O ₃ 0.0445Fe ₂ O ₃	2.08	1250	4
2	B40	0.1636Na ₂ O 0.4606SiO ₂ 0.0040K ₂ O 0.3718B ₂ O ₃ 0.3718CaO 0.4606MgO	0.0520Al ₂ O ₃ 0.0247Fe ₂ O ₃	1.28	1200	3.5
3	B60	0.4350Na ₂ O 2.7978SiO ₂ 0.0204K ₂ O 0.5963B ₂ O ₃ 0.2587CaO 0.2859MgO	0.3385Al ₂ O ₃ 0.1281Fe ₂ O ₃	1.91	1220	4
4	B53	0.4467Na ₂ O 2.5300SiO ₂ 0.0178K ₂ O 0.6281B ₂ O ₃ 0.2652CaO 0.2143MgO 0.0560BaO	0.3087Al ₂ O ₃ 0.1116Fe ₂ O ₃	1.95	1200	5
5	B261	0.2270Na ₂ O 0.8142SiO ₂ 0.0052K ₂ O 0.4098B ₂ O ₃ 0.4346CaO 0.1863MgO 0.1469BaO	0.1039Al ₂ O ₃ 0.0331Fe ₂ O ₃	1.45	1200	4

În acest context s-au preparat șarje de 250kg și/sau 400kg amestec.

Topirea amestecurilor de fritare s-a realizat într-un cuptor rotativ (din cadrul secției de teracotă de la EXTRACERAM Timișoara și MONDIAL Lugoj), la temperaturi cuprinse între 1200-1250°C, cu rotirea cuptorului din 30 în 30 minute.

În tabelul 4.6. sunt prezentate temperaturile și durata topirii în condiții industriale în funcție de compoziția fritelor bazaltice.

Verificarea topiturii supuse fritării s-a făcut prin metoda tragerii firului. Fritarea s-a realizat în condiții foarte bune, fritele au fost fluide, culoarea după răcire a acestora a fost de la maro negricioasă până la neagră [179,181,182]. Fritele bazaltice obținute au constituit materialul de bază în alcătuirea compoziției glazurilor (ca aporor al principalilor oxizi).

Compoziția glazurilor bazaltice experimentale în materii prime este prezentată în tabelul 4.7, iar cea oxidică % în tabelul 4.8.

Tabelul 4.7. Compoziția glazurilor bazaltice în materii prime % (masă).

Nr. crt.	Simbol glazură	Compoziția în materii prime, %(masă)						
		Frita B26	Frita B261	Frita B40	Frita B53	Frita B60	Argilă Botești	Acid boric
1	GB26	89.5	-	-	-	-	9.5	1
2	GB261	-	44.5	45.5	-	-	9.5	1
3	GB40	-	-	89.5	-	-	9.5	1
4	GB45	80	-	9.5	-	-	9.5	1
5	GB53	-	-	-	89.5	-	9.5	1
6	GB60	-	-	-	-	89.5	9.5	1

Prepararea glazurilor s-a realizat prin tehnologia clasică, respectiv măcinare umedă în mori cu bile, la un raport material:bile:apă de 1:1.5:0.6. Glazurile au fost măcinate până la un reziduu de 0.6-0.8% pe

sita numărul 0.063. Greutatea litrică a fost menținută constantă la 1550g/l.

Tabelul 4.8. Compoziția oxidică % (masă) a glazurilor bazaltice pentru cahle de teracotă.

Nr. crt.	Simbol glazură	SiO ₂ %	B ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	BaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %
1	GB261	34.74	23.66	8.86	4.08	8.40	3.46	6.24	9.90	0.66
2	GB26	36.16	20.39	9.58	3.18	5.65	2.32	12.13	10.28	0.31
3	GB40	37.51	30.34	8.92	4.86	3.21	2.59	-	12.10	0.47
4	GB45	35.73	23.83	7.02	3.69	5.42	4.12	11.26	8.34	0.59
5	GB53	50.03	13.53	12.16	5.58	4.45	2.65	2.55	8.25	0.80
6	GB60	51.98	12.19	13.39	6.60	4.14	3.30	-	7.58	0.82

Formula moleculară și indicele de aciditate al glazurilor experimentale (cu rezultate pozitive) sunt redade în tabelul 4.9.

Tabelul 4.9 Formula molară și indicele de aciditate a glazurilor bazaltice

Nr. crt.	Simbol	Formula Seger	Indice de aciditate
1	GB26	0,4081Na ₂ O 0,2312Al ₂ O ₃ 1,4804SiO ₂ 0,0081K ₂ O 0,0490Fe ₂ O ₃ 0,7205B ₂ O ₃ 0,2477CaO 0,1415MgO 0,1946BaO	1,98
2	GB40	0,6070Na ₂ O 0,2721Al ₂ O ₃ 1,9409SiO ₂ 0,0155K ₂ O 0,0945Fe ₂ O ₃ 1,3551B ₂ O ₃ 0,1779CaO 0,1996MgO	1,37
3	GB45	0,4070Na ₂ O 0,2107Al ₂ O ₃ 1,8207SiO ₂ 0,0182K ₂ O 0,0935Fe ₂ O ₃ 1,0561B ₂ O ₃ 0,3658CaO 0,2090MgO	2,61

O diagramă caracteristică a dependenței temperaturii de ardere de compoziția glazurii a fost elaborată de Norton [184]. Diagrama din figura 4.6. ne-a permis aproximarea temperaturii de ardere a glazurilor bazaltice elaborate.

Pentru glazurile bazaltice experimentale GB26 și GB40 s-a făcut un studiu la microscopul optic de temperaturi înalte (viteza de încălzire 5°C/minut) privind evoluția topirii glazurilor odată cu creșterea temperaturii.

Comportarea la ardere a glazurilor este influențată și de caracterul fondanților folosiți la prepararea acestora [197]. Astfel prin înlocuirea (parțială sau totală) a feldspatului glazură cu bazalt în compoziția fritei respectiv a glazurii, temperatura de ardere a glazurii scade.

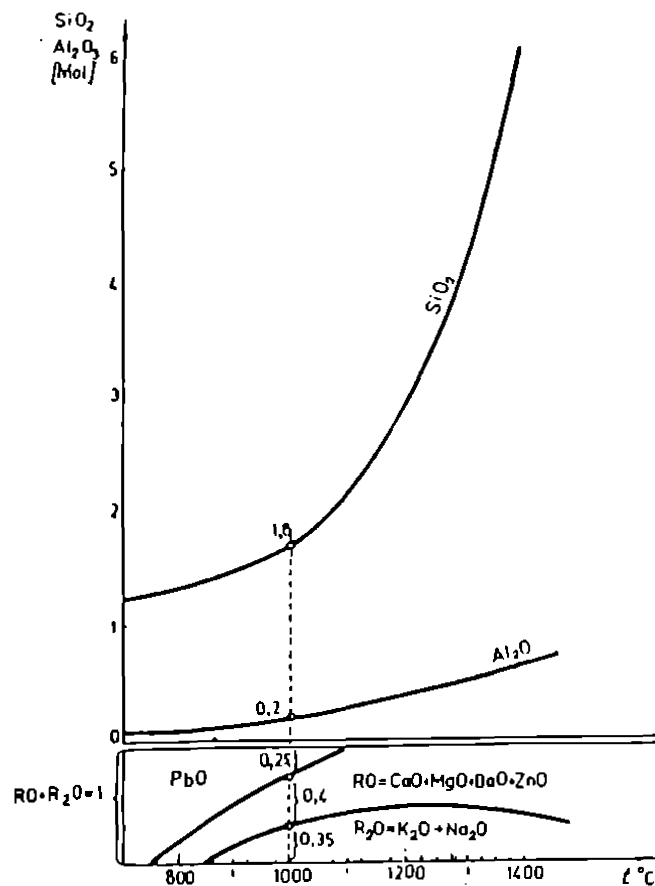


Figura 4.6 Relația cauzală între compoziția glazurilor și temperatura de ardere, după Norton [184].

Prezentăm în continuare principalele faze de topire ale glazurilor bazaltice GB26 (figura 4.7.) și GB40 (figura 4.8.)

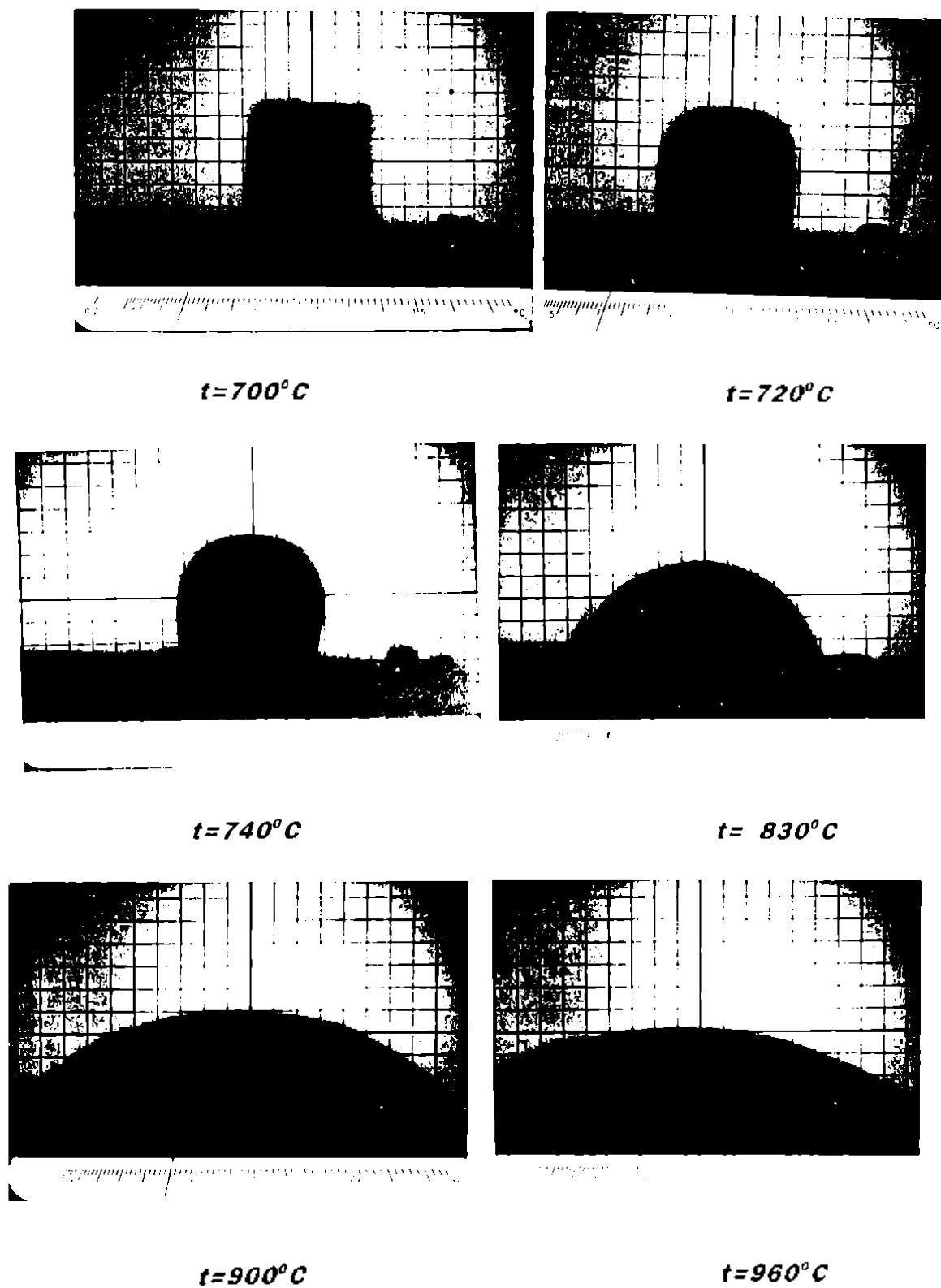
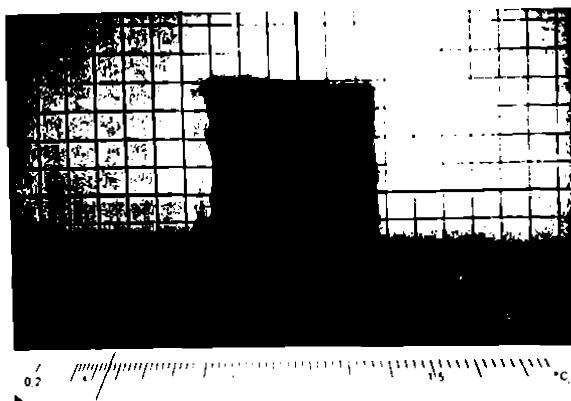
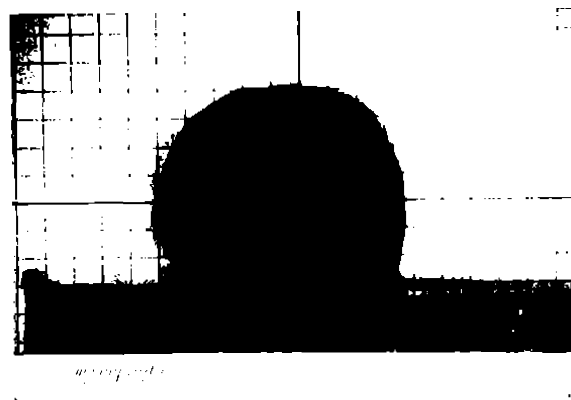


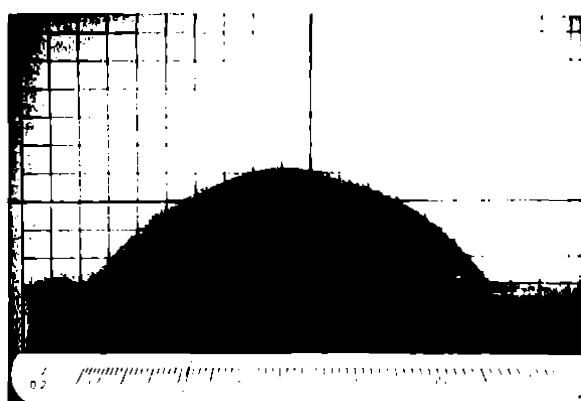
Figura 4.7. Fazele de topire ale glazurii bazaltice GB26



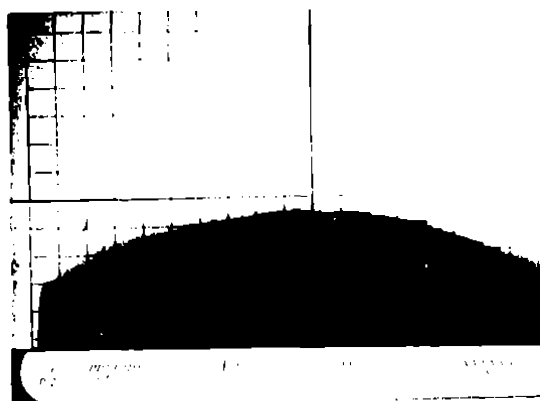
$t=560^{\circ}\text{C}$



$t=720^{\circ}\text{C}$



$t=825^{\circ}\text{C}$



$t=920^{\circ}\text{C}$

Figura 4.8. Fazele de topire ale glazurii bazaltice GB40.

Rezultatele studiului topirii glazurilor experimentale GB26, GB40, GB53, GB60 au evidențiat faptul că temperatura începutului de înmuiere este de $720-740^{\circ}\text{C}$, iar temperatura de topire se situează în intervalul $920-960^{\circ}\text{C}$, funcție de compoziția oxidică respectiv conținutul de bazalt [174,175,178].

Studiul comportării termice a glazurilor bazaltice a fost completat cu determinări privind variația vâscozității după metoda Rinner (figura 4.9.).

Bazaltul conform observațiilor noastre scade mult vâscozitatea

glazurilor în stare topită și implicit intervalul de ardere al acestora.

S-a luat ca bază (probă martor) glazura boroplumbică transparentă simbol E din producția curentă de cahle de la EXTRACERAM Timișoara.

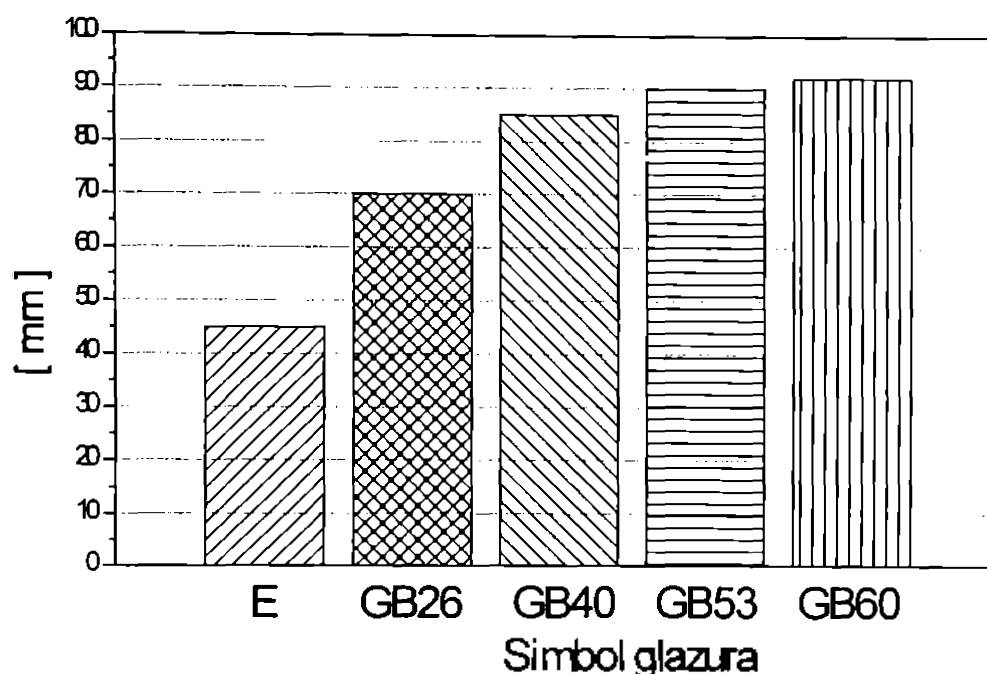


Figura 4.9. Variația vâscozității glazurilor bazaltice după metoda Rinner .

La temperatura de 960°C glazurile bazaltice experimentale au prezentat o vâscozitate bună.

Glazurile bazaltice GB26 și GB40 în timpul arderii au prezentat o topire uniformă și progresivă, unghiul de udare și vâscozitatea fiind corespunzătoare.

Glazurile bazaltice preparate în cadrul experimentărilor au fost aplicate pe cahle crude angobate, din producția curentă de la EXTRACERAM Timișoara. Glazurarea s-a efectuat prin turnare cu canciocul.

Arderea probelor glazurate la temperaturi de $960-980^{\circ}\text{C}$ atât în condiții de laborator (în cuptoare electrice) cât și în condiții industriale (în cuptoare multicanal) în secția de cahle pentru sobe de teracotă (Extraceram Timișoara) au permis următoarele observații:

- glazurile GB26 și GB40 au fost bine întinse, lucioase, transparente de culoare bej, respectiv maron deschis;
- glazura GB53 lisă, semimată, de culoare maro deschis, slab harisată;
- glazura GB60 bine întinsă, mată de culoare maro;
- toate glazurile experimentale au prezentat o aderență bună la ciob, o duritate corespunzătoare și o bună rezistență la șoc termic.

DISCUTAREA REZULTATELOR

În cadrul experimentărilor industriale a glazurilor bazaltice destinate cahlelor de teracotă, rezultatele cele mai bune s-au obținut cu glazurile GB26 și GB40. Caracteristic pentru aceste glazuri este lipsa PbO și topirea la temperaturi de 960-980°C.

Prezența B₂O₃ în compoziția fritelor și glazurilor fără plumb este necesară având în vedere puterea fondantă a acestuia; consecința fiind scăderea temperaturii de ardere a glazurii, reducerea vâscozității și ameliorarea rezistenței la harisare [177,185].

Raportul B₂O₃/SiO₂ s-a menținut în limitele 0,4-0,6 întrucât mărirea raportului peste 0,6 ar micșora mult rezistența chimică a glazurii [177,186].

La elaborarea rețetelor s-a evitat conținutul ridicat de CaO întrucât cantități mari de CaO tind să dea glazuri în stare topită cu fluiditate mărită, respectiv vâscozitate scăzută ceea ce favorizează o serie de defecte ale glazurii. Astfel la glazura B261 datorită conținutului de oxizi CaO (0,4346 moli) relativ ridicat alături de MgO (0,106 moli) și BaO (0,1469 moli) au apărut fenomene de cristalizare.

Glazurile bazaltice cercetate și experimentate prezintă tendință la harisare și aceasta se explică prin conținutul ridicat de oxizi alcalini (peste 0,4 moli) absolut necesari pentru a asigura arderea la temperaturi joase circa 960°C, având în vedere lipsa oxidului de plumb din compoziția acestor glazuri și a conținutului în B₂O₃ limitat.

Coeficienții de dilatare termică a glazurilor experimentale GB26, (figura 4.10.), GB40 (figura 4.11.), GB261 (figura 4.12.), respectiv al

angobei de la EXTRACERAM Timișoara, s-au determinat cu ajutorul unui dilatometru tip Leitz Wetzler.

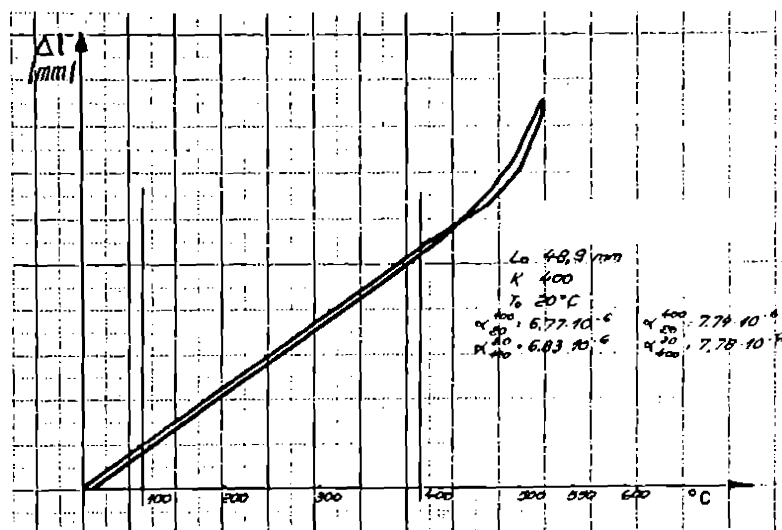


Figura 4.10. Curba dilatometrică a glazurii GB26

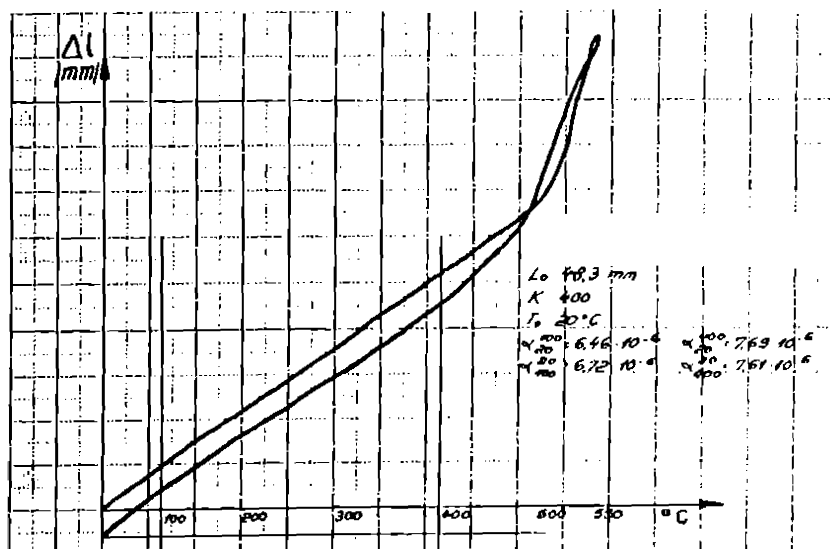


Figura 4.11. Curba dilatometrică a glazurii GB40

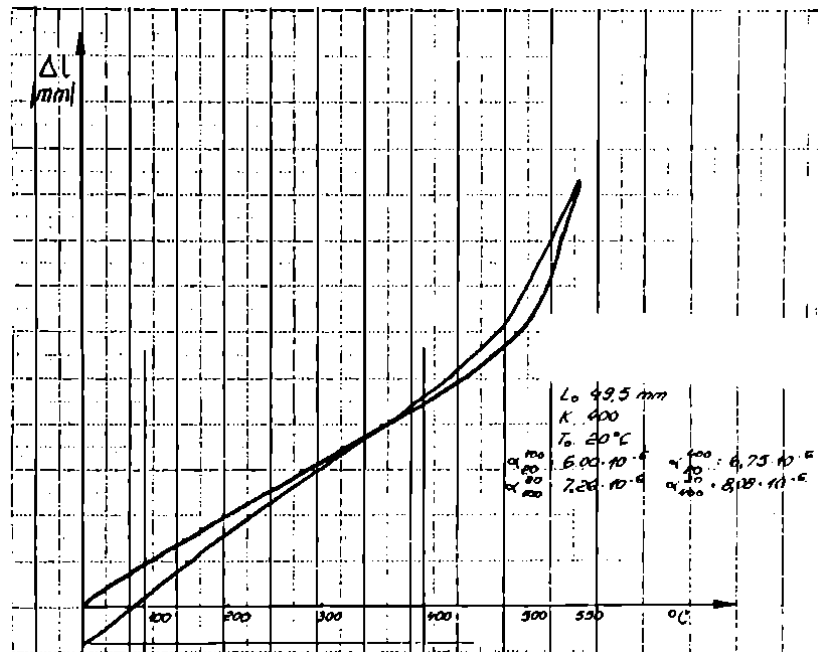


Figura 4.12. Curba dilatometrică a glazurii GB261

De menționat că suportul angobat al caheii a prezentat următorii coeficienți de dilatare:

$$\alpha_{20}^{100} = 4.81 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad \alpha_{20}^{400} = 5.24 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_{100}^{20} = 4.21 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad \alpha_{400}^{20} = 4.89 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Cu toate că există o diferență între coeficienții de dilatare ai glazurilor experimentale și ciob care explică tendința spre harisare, piesele ceramice pentru sobe, glazurate cu glazuri bazaltice corespund condițiilor impuse de STAS 1798/1979 [181,182,187,188].

Rezultatele cercetărilor noastre fac obiectul Brevetului de Invenție numărul 90385 cu titlul "Glazură pentru cahle de teracotă și procedeu de obținere a acesteia " titular EXTRACERAM Timișoara[189].

Cercetările și experimentările întreprinse pentru obținerea de frite și glazuri bazaltice ușor fuzibile făcând parte din sistemul polinar $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO(MgO,BaO)-Na}_2\text{O(K}_2\text{O)}$, destinate cahlelor de teracotă au arătat că [190]:

- se pot obține frite și glazuri ușor fuzibile fără plumb utilizând ca materie primă fondantă și cromoforă, bazaltul de Șanovița în proporție de 26-60%(masă);

- glazurile bazaltice se caracterizează prin aceea că se topesc la temperaturi de 930-980°C, sunt lucioase, transparente și colorate de la bej până la maron (fără adaosuri de pigmenți sau oxizi coloranți) în funcție de conținutul de bazalt din frite;

- tehnologia de obținere a fritelor și glazurilor cu bazalt, din punct de vedere tehnic, este simplă și nu necesită dotări suplimentare pentru agenții economici care au cuptoare de fritare;

- piesele ceramice pentru sobe glazurate cu glazurile bazaltice arse în condiții industriale au un aspect estetic și comercial ridicat, corespunzând condițiilor impuse de STAS 1798/1979.

4.2.2. Glazuri bazaltice destinate faianței de menaj și decorative.

Se cunoaște că, pentru faianța de menaj și decorativă se utilizează glazuri frite (transparente sau opace) borosilicatică[191,192].

Este, de asemenea cunoscută utilizarea de glazuri mixte borofeldspatice, dublu frite și glazuri frite fără bor [184,193,194].

Fritele pentru glazurile destinate faianței de menaj se obțin la temperaturi de 1200-1350°C.

Colorarea glazurilor se realizează prin introducerea în compoziție a unor oxizi, săruri sau pigmenți ceramici. Glazurile frite, colorate, transparente sau opace sunt energo-intensive, iar procedeele de obținere a acestora sunt mai complexe, datorită operației de fritare respectiv utilizării pigmentilor ceramici pentru colorarea glazurii [185,192].

Scopul cercetărilor și experimentărilor noastre a fost stabilirea unor rețete de glazuri (crude) nefritate, transparente sau opace cu o gamă de culori de la crem la brun utilizând ca materie primă bazaltul de Șanovița, sortul fin (0-3mm) rezultat în urma concasării și granulării criblurii. Pe baza datelor din literatura de specialitate [191,192,193] și a experienței noastre [179,181,182] am conceput următoarea compoziție având formula molară:

0,158-0,174	Na ₂ O(K ₂ O)	0,262-0,284	Al ₂ O ₃	3,165-3,223	SiO ₂
0,427-0,437	CaO	0,022-0,045	Fe ₂ O ₃	0-0,139	ZrO ₂
0,153-0,189	MgO				
0,051-0,052	BaO				
0,158-0,201	ZnO				

În continuare prezentăm modul de obținere a glazurii bazaltice **GFT** crude (nefritate) destinată produselor de faianță menaj și decorativă având compoziția oxidică corespunzând formulei molare:

0,174 Na ₂ O+K ₂ O	0,284 Al ₂ O ₃	3,165 SiO ₂
0,427 CaO	0,045 Fe ₂ O ₃	
0,189 MgO		
0,052 BaO		
0,158 ZnO		

Realizarea compoziției mai sus menționate, este posibilă folosind următoarele materii prime:

- 24% bazalt (sub formă de nisip de conacasaj) Șanovița, jud.Timiș;
- 30% feldspat glazură
- 23% nisip cuarțos
- 7% calcar măcinat
- 5% dolomită
- 4% oxid de zinc
- 3% carbonat de bariu
- 4% caolin Popești.

Materiile prime dozate conform rețetei, s-au măcinat pe cale umedă în mori cu bile, raportul material: apă: bilă fiind de 1:0.6:1.5 până la finețea corespunzătoare unui reziduu de 0.10-0.25% pe sita numărul 0.063, greutatea litrică optimă fiind 1550g/l.

Aplicarea glazurii pe produse uscate sau biscuitate din faianță menaj sau decorative s-a făcut prin metodele uzuale.

Arderea produselor glazurate s-a realizat la temperaturi de 1120-1160°C în **atmosferă oxidantă** (într-un ciclu de ardere de circa 24 ore). După ardere, glazura a prezentat o suprafață lucioasă, transparentă de culoare bej.

Cercetările și experimetările noastre au demonstrat și posibilitatea obținerii unei glazuri bazaltice **GFO**, crude (nefritate), lucioasă, opacă destinată produselor de faianță menaj și în special pentru cea decorativă, având compoziția oxidică corespunzând formulei molare:

0,158 Na ₂ O+K ₂ O	0,262 Al ₂ O ₃	3,223 SiO ₂
0,437 CaO	0,022 Fe ₂ O ₃	0,139 ZrO ₂
0,051 BaO		
0,201 ZnO		

Pentru realizarea acestei compoziții s-au folosit următoarele materii prime:

- 13% bazalt Șanovița (sub formă de nisip de concasaj)
- 30% feldspat glazură
- 24% nisip cuarțos
- 8% calcar măcinat
- 5% dolomită
- 8% silicat de zirconiu
- 7% oxid de zinc
- 3% carbonat de bariu
- 4% caolin Popești

Prepararea glazurii, aplicarea și arderea produselor glazurate s-a realizat conform metodologiei prezentate la glazura GFT.

Caracteristicile mai importante ale glazurilor bazaltice realizate sunt prezentate în tabelul 4.10.

Tabelul 4.10. Caracteristicile glazurilor bazaltice GFT și GFO.

Nr. crt.	Caracteristica	Glazura bazaltică GFT	Glazura bazaltică GFO
1	Culoarea	bej	crem
2	Aspectul suprafeței glazurate	lucioasă transparentă	lucioasă opacă
3	Gradul de duritate al suprafeței glazurate (pe scara Mohs)	5	6
4	Indice de aciditate	1,593	1,740
5	Coeficientul de dilatare ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) încălzire 20-500 $^{\circ}\text{C}$ răcire 500-20 $^{\circ}\text{C}$	5,61.10 $^{-6}$ 5,60.10 $^{-6}$	5,40.10 $^{-6}$ 5,23.10 $^{-6}$
6*	Rezistența la șoc termic (150 $^{\circ}\text{C}$)	rezistă fără harise	rezistă fără harise
7*	Rezistența la acid acetic conc.=4%	rezistă	rezistă
8*	Rezistența la detergenți	rezistă la uzură	rezistă la uzură
9*	Permeabilitatea glazurii	impermeabilă	impermeabilă

* Determinările s-au făcut conform STAS 708/I,II/1983.

Rezultatele cercetărilor și experimentărilor noastre fac obiectul brevetului de invenție numărul 93752 cu titlul "Compoziție pentru glazură crudă, transparentă sau opacă și procedeu de obținere a acesteia"[196].

Concluziile cercetărilor noastre privind obținerea de glazuri bazaltice destinate faianței de menaj și decotative sunt următoarele:

- se pot realiza glazuri crude de calitate superioară, colorate de la crem până la brun (în funcție de conținutul de bazalt introdus) fără adaos de oxizi coloranți sau pigmenți ceramici, în condițiile arderii în atmosferă oxidantă la temperaturi de 1120-1160°C;

-se valorifică superior un subprodus industrial, nisipul de concasaj 0-3mm, rezultat în procesul de concasare și granulare a bazaltului în vederea obținerii criblurii.

4.2.3 Glazuri bazaltice destinate obiectelor din porțelan sanitar.

Glazurile pentru produse sanitare au fost concepute în ideea valorificării bazaltului de Șanovița (sortul, nisip de dublu concasaj) rezultat ca subprodus industrial, economisirea silicatlui de zirconiu și a pigmentilor ceramici respectiv ieftinirea glazurilor în condițiile menținerii calității și îmbogățirea paletelor coloristice.

În domeniul glazurilor se știe că bazaltul natural măcinat fin poate fi utilizat ca atare drept glazură naturală la temperaturi de 1140-1200°C fără alte adausuri. Glazurile mate care se obțin sunt de obicei sidefate[175,176]. La temperaturi mai ridicate de 1200°C se obțin glazuri lucioase de culori închise.

Principalele materii prime utilizate în vederea realizării glazurilor bazaltice(destinate obiectelor din porțelan sanitar) sunt prezentate în tabelul 4.11.

În tabelul 4.12. sunt prezentate compozițiile glazurilor bazaltice experimentale în materii prime %(masă).

Materiile prime dozate gravimetric, la balanța tehnică, s-au măcinat umed în mori cu bile respectându-se raportul de măcinare material:bile:apă

1:1,5:0,6. Finețea de măcinare a glazurilor a fost de 0,10-0,15% pe sita numărul 0,063, iar greutatea litrică 1580-1620g/litru.

Tabelul 4.11. Compoziția oxidică %(masă) a materiilor prime utilizate pentru obținerea glazurilor bazaltice.

Materia primă	P.C.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	ZnO
Feldspat glazură	2.54	68.16	18.23	0.40	0.80	0.25	7.40	3.80	-	-
Nisip Văleni	-	98.65	-	0.20	0.10	0.15	-	-	-	-
Calcar Beiuș	42.9	0.64	0.49	0.04	53.8	0.21	1.92	-	-	-
Dolomită	45.5	-	0.32	0.18	32.5	21.5	-	-	-	-
Bazalt Șanovița (0-3mm)	1.04	53.55	11.61	10.84	8.09	7.79	5.65	1.49	-	-
Caolin Harghita	11.0	54.50	32.50	1.50	-	-	-	-	-	-
Oxid de zinc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Carbonat de bariu	22.4	-	-	-	-	-	-	-	77.6	-
Riolit de Parva	5.23	67.15	19.04	1.28	1.78	0.67	1.65	3.20	-	-

În tabelul 4.13 sunt prezentate compozițiile oxidice ale glazurilor bazaltice cercetate, destinate obiectelor sanitare.

Glazurile s-au aplicat pe probe (și obiecte mici) din porțelan sanitar și au fost arse într-un cuptor electric cu bare de silită menținându-se un

palier de 2 ore la 1180°C, precum și în cuptorul tunel al secției de obiecte sanitare de la MONDIAL S.A. Lugoj. Glazurile obținute au prezentat o paletă largă de culori de la bej (S10-S13-S15) la maron deschis (S22-S26), brun (S36-S40-S52) până la negru (S72).

Tabelul 4.12. Compoziția glazurilor bazaltice destinate obiectelor din porțelan sanitar , în materii prime %(masă).

Materia primă	S10	S13	S15	S17	S22	S26	S31	S36	S40	S52	S72
Feldspat glazură	30	36.5	25	35	22	31.1	30	32	.	10	4
Nisip Văleni	25	18.3	33	17.5	31	15.6	25	15	20	21	16
Bazalt 0-3mm	10	13	15	16.7	22	25.9	31	36	40	52	72
Oxid de zinc	5	7	3	6.7	2	5.9	2	2	.	3	.
Carbonat de bariu	3	.	2	.	4	.	3	.	.	3	.
Dolomită măcinată	5	4.4	3	4.2	4	3.7	4	3	.	3	.
Calcar măcinat	8	6.1	10	5.8	11	5.2	.	8	.	.	.
Caolin Harghita	9	1.7	4	1.6	2	1.5	5	2	5	4	.
Silicat de zirconiu	5	13	5	12.5	.	11.1	.	.	.	5	.
Riolit de Parva	35	.	.
Caolin Bojdar	2	.	.	2	.	.	8

În cadrul experimentărilor pilot s-au preparat 3 rețete de glazuri bazaltice și anume S22, S36 și S72. Experimentările pilot privind prepararea glazurilor și arderea s-au realizat în cadrul S.C.MONDIAL S.A. Lugoj.

Tabelul 4.13. Compoziția oxidică % (masă) a glazurilor bazaltice experimentale destinate obiectelor din porțelan sanitar.

Simbol glazură	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	ZnO	ZrO ₂
S10	65.60	13.82	1.35	6.64	1.88	4.92	0.72		2.07	3.00
S13	58.86	9.92	1.65	6.43	1.85	4.34	0.49	-	7.31	9.14
S15	63.67	9.20	1.70	8.25	1.65	3.36	0.51	2.46	2.12	3.00
S17	59.17	10.05	1.78	6.45	2.01	4.25	0.50	-	7.00	8.78
S22	67.08	10.25	2.57	9.78	2.36	0.60	0.83	4.30	2.20	0.09
S26	59.84	10.34	2.62	6.41	2.35	3.98	0.54	-	6.14	7.77
S31	69.26	12.14	3.13	3.81	2.64	4.02	0.59	2.37	2.04	-
S36	64.90	14.72	3.98	7.20	1.57	3.32	2.17	-	2.15	0.05
S40	73.58	12.92	4.39	3.64	2.40	1.27	1.44	-	-	-
S52	66.06	10.13	4.98	4.52	3.45	2.21	0.59	1.58	3.07	3.43
S72	68.13	15.38	7.73	2.40	1.19	3.71	1.46	-	-	-

Prepararea glazurilor s-a efectuat (în stația pilot) prin măcinare pe cale umedă în șarje a câte 40 kg material uscat, la un raport de măcinare; material:bile:apă de 1:1,5:0,5.

Măcinarea s-a realizat în două etape: în prima etapă s-a măcinat bazaltul (cu 40% din cantitatea totală de apă), timp de 16 ore până la un reziduu de 0,4-0,5g rest pe sita 0.063. În etapa a doua s-au adăugat ceilalți componenți ai glazurii (vezi tabelul 4.12) împreună cu 0.1% carboximetilceluloză și 0.15% clorură de sodiu, durata măcinării fiind de 8 ore. Adaosurile tehnologice: carboximetilceluloza și clorura de sodiu

introduse în glazură la sfârșitul măcinării reglează aderența glazurii la ciob, respectiv fluiditatea glazurii.

Glazurile preparate în fază pilot au prezentat următorii parametri tehnologici (tabelul 4.14).

Tabelul 4.14. Parametrii tehnologici ale glazurilor bazaltice destinate obiectelor din porțelan sanitar.

Simbol glazură	Greutatea litrică (g/l)	Reziduu pe sita 0.063 (%)	Fluiditatea Galenkamp(°G)
S22	1670	0,15	290
S36	1670	0,15	280
S72	1660	0,20	300

Glazurarea obiectelor sanitare cu glazurile experimentale s-a realizat prin aplicarea a 3-4 straturi succesive de glazură, prin pulverizare, cu pistoale de glazurare cu aer comprimat. S-au glazurat un număr de 3 garnituri complete.

Piesele glazurate s-au încărcat direct pe vagonetii cuptorului tunel, uscarea realizându-se la temperatura mediului ambiant al halei.

Arderea produselor glazurate s-a realizat în cuptorul numărul 1 (cu flacără directă) din cadrul secției de obiecte sanitare, la un ciclu de ardere de 17 ore și la o temperatură de 1180°C.

Caracteristicile glazurilor bazaltice obținute sunt prezentate în tabelul 4.15.

Cercetările și experimentările privind realizarea glazurilor bazaltice destinate produselor de porțelan sanitar au pus în evidență următoarele:

- se pot obține glazuri bazaltice (având un conținut de bazalt cuprins între 10-72 %masă), reproductibile atât în condiții de laborator cât și la

scară industrială dacă tratamentul termic se realizează în atmosferă oxidantă, în intervalul de temperatură cuprins între 1160-1200°C;

- în funcție de conținutul de bazalt și de cantitatea de silicat de zirconiu micronizat (fără a se recurge la pigmenți ceramici) s-a realizat o paletă de culori de la bej nisip până la negru;

- glazurile bazaltice obținute au un aspect estetic plăcut fiind lucioase sau mate, opace(vezi figura 4.13.) și se încadrează în prevederile STAS 6686-80 în ceea ce privește rezistența la șoc termic și rezistența la acizi și baze;

- aplicarea în producție a glazurilor bazaltice experimentate permite reduceri importante (cu 60-80%) a cheltuielilor cu materii prime și materiale.

Tabelul 4.15. Caracteristicile glazurilor bazaltice experimentale

Simbol glazură	Aderența	Acoperire	Aspectul suprafeței glazurate	Rezistența la șoc termic	Rezistența la acizi și alcalii
S22	bună	bună	muștar, opacă, mată	bună	foarte bună
S36	bună	bună	maron-verzui, opacă, lucioasă	bună	foarte bună
S72	bună	bună	negru, opacă, lucioasă	bună	foarte bună

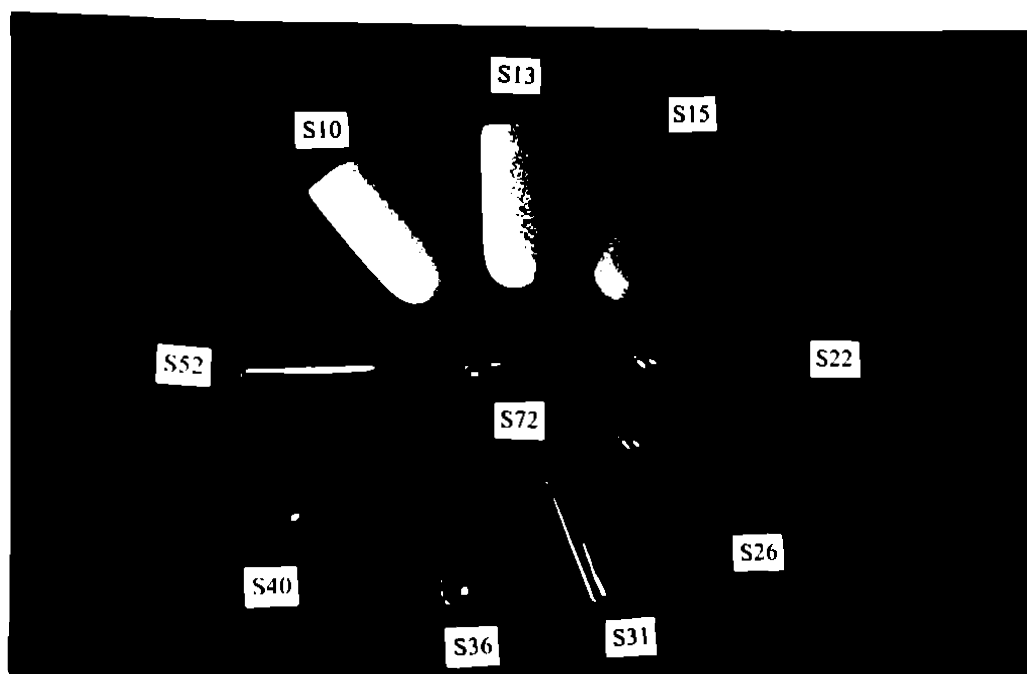


Figura 4.13. Paleta de glazuri bazaltice experimentale realizate (având un conținut de bazalt cuprins între 10-72% masă).

4.2.4 Cercetări experimentale pentru realizarea de glazuri bazaltice destinate plăcilor de gresie ceramică.

Glazurile cu bazalt se pretează foarte bine condițiilor de exploatare a plăcilor de pardoseală, dacă avem în vedere rezistența mare la uzură și duritatea acestora [173,174,176,180].

Fritele și glazurile bazaltice experimentale au fost concepute pentru plăci de pardoseală (având absorbția de apă sub 3%) tip SANEX Cluj Napoca și pentru plăci de pardoseală din producția CESAROM București.

Compoziția în materii prime % (masă) a fritei C1 a fost următoarea: 26% bazalt Șanovița, 7% marmoră, 5% feldspat glazură, 4% oxid de zinc, 10% carbonat de bariu, 12% acid boric, 27% nisip Văleni, 1% dolomită măcinată, 2% alumina calcinată și 6% silicat de zirconiu. Materiile prime pentru frita bazaltică C1 dozate gravimetric conform rețetei, au fost omogenizate uscat și apoi topite în creuzete de alumina sinterizată la

temperatura de 1350°C, cu menținerea unui palier de o oră. Fritarea s-a făcut în apă în capsule de porțelan. Frita obținută (în atmosferă oxidantă) a fost opacă de culoare neagră, datorită ionilor de fier. Agentul oxidant folosit a fost azotatul de amoniu în proporție de 6% introdus în rețetă peste 100% [144,156].

În tabelul 4.16. prezentăm compoziția în materii prime a glazurilor studiate. Materiile prime dozate gravimetric conform rețetelor din tabelul 4.16 au fost măcinate umed în mori cu bile menținându-se un raport material: apă: bile de 1:0,6:1,5. Rezidiul după măcinare a fost de 0,03-0,05% pe sita numărul 0.063. Prezentăm în tabelul 4.17 compoziția

Tabelul 4.16. Compoziția în materii prime %(masă) a glazurilor bazaltice destinate plăcilor de gresie .

Simbol glazură	Frita C1	*Frita B26	Feldspat glazură	Caolin Bojidar	ZnO	Marmoră	Dolomită
CB1	65	-	14	11	5	3	2
CB2	56,52	13,05	12,17	9,57	4,35	2,60	1,74
CB3	48	17	14	11	5	3	2
CB26	-	65	14	11	5	3	2

* frita B26 a fost prezentată în cadrul capitolului 4.2.1

Tabelul 4.17. Compoziția oxidică %(masă) pentru frita C1 și glazurile bazaltice destinate plăcilor de gresie.

Simbol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	ZrO ₂
Frita C1	52.27	9.70	7.68	2.72	6.65	1.82	8.73	4.49	0.93	0.49	-
CB1	50.94	13.36	5.19	1.98	7.00	1.72	5.90	8.19	1.62	1.04	3.06
CB2	48.70	12.55	7.43	2.12	6.87	1.84	6.90	7.08	2.93	0.95	2.60
CB3	47.94	12.99	7.72	2.06	5.21	1.85	6.74	9.78	2.43	1.01	2.20
CB26	39.49	12.74	13.33	2.08	6.76	2.12	8.16	6.21	8.08	1.03	-

Frita C1 prezintă următoarea formulă Seger:

0.0150 Na ₂ O	0.0951Al ₂ O ₃	0.8698SiO ₂	I _{sc} =1.957
0.0052 K ₂ O	0.0170Fe ₂ O ₃	0.1103B ₂ O ₃	
0.1186 CaO		0.0367ZrO ₂	
0.0451 MgO			
0.0552 ZnO			
0.0569 BaO			

În tabelul 4.18. sunt prezentate formulele molare ale glazurilor pentru gresie experimentale.

Din glazurile preparate, s-au glazurat plăcuțe de gresie de dimensiuni 40/40mm. Arderea probelor s-a efectuat într-un cuptor electric de laborator având elemente de încălzire din bare de silită, la temperatura de 1050°C cu menținerea unui palier la temperatura maximă de 2 ore.

Glazurile bazaltice destinate plăcilor de pardoseală tip SANEX Cluj și plăcuțelor tip CESAROM, s-au caracterizat prin aceea că sunt mate, iar suprafețele au prezentat o duritate de circa 6 pe scara Mohs, respectiv o rezistență mărită la abraziune (0.15-0.12g/cm²).

Coefficienții de dilatare liniară determinați cu ajutorul unui dilatometru tip Leitz Werzler au fost :

-pentru glazura CB1	$\alpha=5,06 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
-pentru glazura CB2	$\alpha=5,77 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
-pentru glazura CB3	$\alpha=5,08 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
-pentru glazura CB26	$\alpha=7,59 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
-pentru masa de gresie	$\alpha=4,91 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Aceste valori au asigurat un acord bun cu masa. Excepție a făcut glazura CB26 (acest lucru era de așteptat) care a prezentat harise fiind astfel eliminată.

Fiabilitatea glazurilor bazaltice experimentale depinde de rezistența termică, microduritatea (Vickers cuprinsă între 4500-5400N/mm²) și gelivitatea (peste 35 de cicluri) acestora.

Fiabilitatea glazurilor realizate se explică prin formarea unui strat intermediar bine dezvoltat care compensează tensiunile care se formează în glazură. Această afirmație este confirmată de analiza microscopică (efectuată la ICPMSN-Cluj Napoca) care a pus în evidență în stratul intermediar, în zona dinspre glazură cristale de plagioclaz, ceea ce determină o legare puternică a glazurii de ciob. Interacțiunea între glazura bazaltică și ciob se datorează diferenței dintre indicii de aciditate.

Tabelul 4.18 Formulele Seger și indicii de aciditate ale glazurilor bazaltice destinate plăcilor de gresie.

Simbol glazură	Formula Seger			Indice de aciditate (I_{ac})
CB26	0.2938Na ₂ O 0.0245K ₂ O 0.2715CaO 0.1185MgO 0.1198BaO 0.1719ZnO	0.2814Al ₂ O ₃ 0.0292Fe ₂ O ₃	1.4805SiO ₂ 0.4314B ₂ O ₃	1.436
CB1	0.0759Na ₂ O 0.0320K ₂ O 0.3630CaO 0.1242MgO 0.1120BaO 0.2929ZnO	0.3810Al ₂ O ₃ 0.0361Fe ₂ O ₃	2.4657 SiO ₂ 0.2167B ₂ O ₃ 0.0721ZrO ₂	1.416
CB2	0.1323Na ₂ O 0.0283K ₂ O 0.3426CaO 0.1276MgO 0.1259BaO 0.2433ZnO	0.3443Al ₂ O ₃ 0.0372Fe ₂ O ₃	2.2671SiO ₂ 0.2984B ₂ O ₃ 0.0596ZrO ₂	1.475
CB3	0.1163Na ₂ O 0.0317K ₂ O 0.2754CaO 0.1357MgO 0.3564ZnO 0.0845BaO	0.3772Al ₂ O ₃ 0.0382Fe ₂ O ₃	2.3642SiO ₂ 0.3286B ₂ O ₃ 0.0544ZrO ₂	1.5156

4.3. Contribuții privind valorificarea bazaltului în mase ceramice de tip gresie.

În ultimul timp, din cauza scăderii rezervelor de materii prime ceramice, preocupările cercetătorilor vizează printre altele și valorificarea rocilor de bazalt (asemănătoare cu masele ceramice sintetice) în următoarele grupe de produse [173,198,199,200,201,203]:

- mase ceramice poroase;
- mase sinterizate;
- mase semivitrificate și vitrificate.

În acest capitol prezentăm posibilitățile utilizării bazaltului de Șanovița ca materie primă pentru plăci de gresie, respectiv influența adaosurilor de bazalt în aceste mase.

4.3.1. Cercetări privind influența adaosului de bazalt în masele de gresie.

La alcătuirea compozițiilor maselor de gresie s-au avut în vedere caracteristicile materiilor prime argiloase, a bazaltului de Șanovița, recomandările literaturii de specialitate și tehnologia de fabricație a gresiei [203,204,205,206].

În vederea sintetizării maselor experimentale s-au utilizat ca materii prime plastice: argila de Medgidia și de Botești iar ca fondanți: feldspatul de Căpuș și bazaltul de Șanovița.

Compozițiile chimice oxidice ale materiilor prime utilizate sunt prezentate în tabelul 4.19.

Tabelul 4.19 Compoziția oxidică %(masă) a materiilor prime.

Materia primă	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P.C.
Argilă Medgidia(sortA)	61.38	21.56	2.41	1.79	1.09	0.32	1.81	1.04	8.60
Argilă Medgidia (sort III)	62.66	21.75	2.44	0.80	0.84	0.16	1.65	1.26	8.44
Argilă Botești	55.63	27.64	3.02	0.97	0.60	0.69	0.35	-	11.10
Feldspat Căpuși	68.68	19.13	0.25	0.96	0.29	6.20	3.87	-	0.62
Bazalt Șanovița (nisip de dublu concasaj)	60.22	15.59	8.21	7.32	5.26	0.89	0.35	-	2.16

Principiile avute în vedere la stabilirea compozițiilor maselor de gresie cu bazalt au fost [207.208]:

- creșterea progresivă a adaosurilor de bazalt prin înlocuirea parțială sau totală a feldspatului [198. 209] și a unei părți din argilă, pornindu-se de la o compoziție clasică de gresie roșie (masele M₀ și B₀) considerate etalon;

- obținerea unor mase vitrificate cu caracteristici fizico- chimice superioare față de cele ale gresiei roșii [203. 205].

Au fost sintetizate 2 serii de compoziții de mase de gresie: pentru cele simbolizate cu M s-a utilizat ca materie primă plastică argilă de Medgidia iar la cele simbolizate cu B argilă de Botești [210.211.212].

Compoziția chimică oxidică a maselor de gresie cercetate este prezentată în tabelele 4.20 și 4.21.

Tabelul 4.20 Compoziția oxidică% (masă) a maselor de gresie cu argilă de Medgidia.

Simbol masă	Conținut de bazalt % (masă)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %
M ₀	-	65.31	21.52	6.13	1.24	0.80	1.80	2.32	0.88
M ₁	10	67.46	21.99	2.78	1.91	1.36	1.51	2.10	0.89
M ₂	20	66.68	21.65	3.63	2.60	1.88	0.94	1.73	0.89
M ₃	30	65.90	21.25	4.45	3.67	2.40	0.45	1.40	0.88
M ₄	40	65.32	20.47	5.04	3.84	2.83	0.51	1.23	0.76
M ₅	50	64.76	19.68	5.63	4.39	3.25	0.57	1.08	0.64
M ₆	60	64.19	18.94	6.20	4.95	3.67	0.62	0.91	0.52

Tabelul 4.21 Compoziția oxidică% (masă) a maselor de gresie cu argilă de Botești.

Simbol masă	Conținut de bazalt % (masă)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ +TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %
B ₀	-	61.59	26.58	6.71	1.06	0.54	2.20	1.32
B ₁	10	63.78	27.08	3.31	1.74	1.10	1.90	1.09
B ₂	20	62.96	26.76	4.17	2.45	1.64	1.32	0.72
B ₃	30	62.96	26.24	4.99	3.14	2.18	0.82	0.37
B ₄	40	62.15	24.67	5.50	3.78	2.65	0.83	0.38
B ₅	50	62.06	23.15	6.01	4.44	3.14	0.84	0.36
B ₆	60	61.94	21.64	6.51	5.07	3.61	0.86	0.37

În figura 4.14 este prezentat locul maselor de gresie cu bazalt cercetate alături de gresiile roșii, în cadrul sistemului ternar:

$(CaO+MgO+Fe_2O_3+Na_2O+K_2O+TiO_2)-Al_2O_3-SiO_2$ după Fabbri și Fiori [213].

Masele de gresie s-au preparat în laborator prin tehnologia clasică: măcinarea componentilor în mori cu bile pe cale umedă, la un raport material:bile:apă de 1:1,5:0,5 până la un reziduu de 3-5% pe sita numărul 0.063.

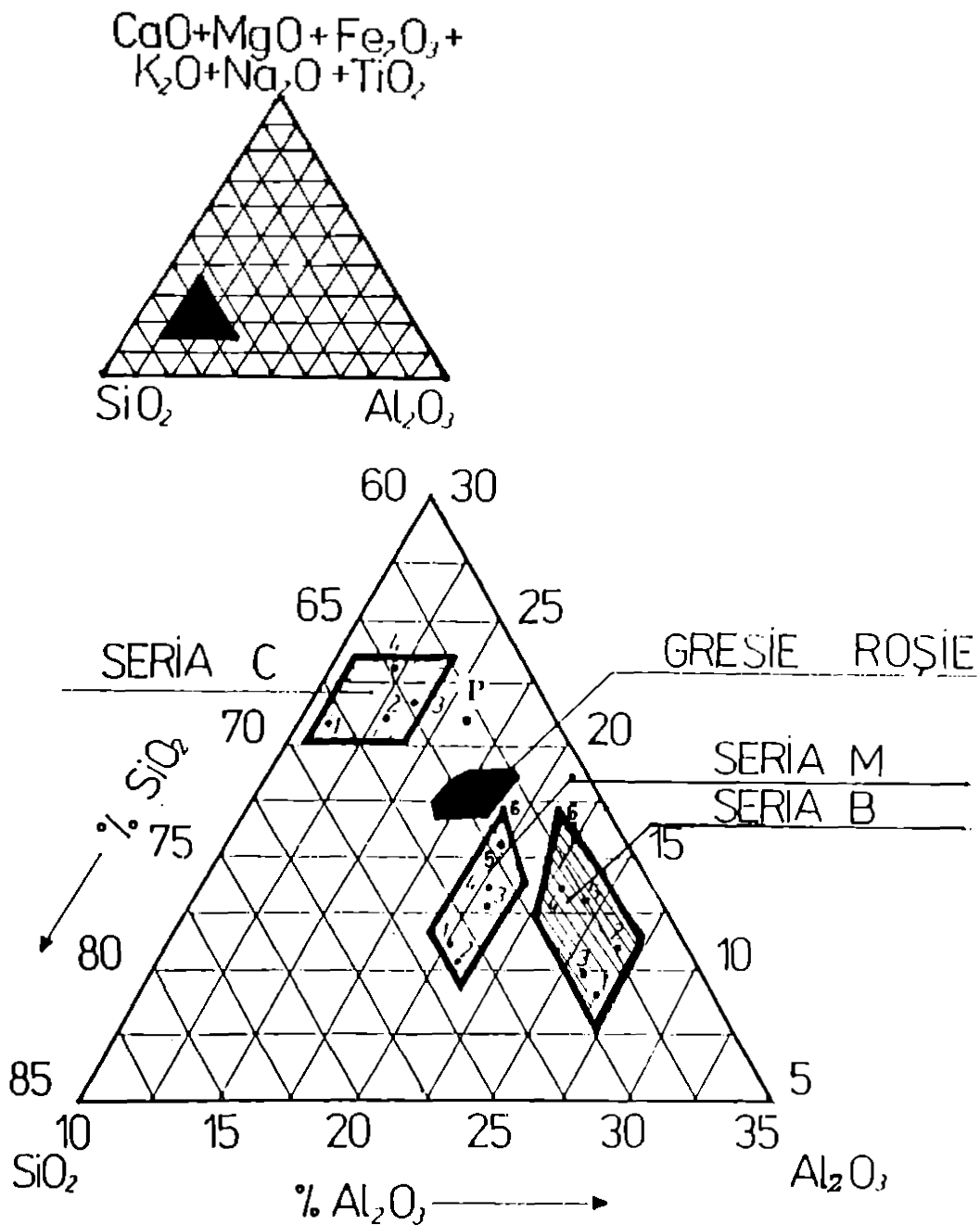


Figura 4.14 Locul maselor de gresie cu bazalt cercetate alături de gresiile roșii în sistemul $(R_2O+RO+Fe_2O_3+TiO_2)-Al_2O_3-SiO_2$.

Barbotina obținută în urma măcinării a fost deshidratată până la o umiditate de 6-7% apoi a fost granulată în vederea presării. Presarea s-a făcut la o presă hidraulică, la o presiune de 25 N/mm².

Tratamentul termic s-a efectuat într-un cuptor electric de laborator cu bare de silită, la temperatura de 1080°C cu menținerea unui palier de o oră și răcire liberă în cuptor.

Principalele caracteristici ceramice ale maselor de gresie cu adaosuri de bazalt sunt prezentate în tabelul 4.22.

Examinând probele tratate termic la 1080°C s-a remarcat la ambele serii un viraj al culorii de la ocru la brun roșcat pe măsura creșterii conținutului de bazalt.

Determinările privind intervalul de vitrifiere au evidențiat faptul că toate masele sintetizate care au un conținut de bazalt de peste 40% au prezentat un interval de vitrifiere redus, respectiv sub 50°C. Micșorarea intervalului de vitrifiere pe măsura creșterii conținutului de bazalt se explică prin mărirea conținutului de oxid de calciu în masă, care are ca urmare scăderea vâscozității topiturii [198,207,208].

Adaosurile de bazalt în masele de gresie studiate au influențat favorabil rezistențele la încovoiere, gradul de duritate și în special rezistențele la uzură și la agenții chimici, care sunt superioare față de ale probelor de gresie etalon M₀ și B₀ (fără bazalt).

Rezultatele cercetărilor noastre [207,214,215,216] au fost pozitive dovedindu-se eficacitatea introducerii bazaltului în masele de gresie colorate, în limitele 10-40% (masă).

Bazaltul de Șanovița sub formă de nisip de dublu concasaj reprezintă o materie primă ceramică netradițională disponibilă în cantități mari, relativ constantă în compoziție și ieftină.

Tabelul 4.22 *Principalele caracteristici ceramice ale maselor de gresie cu bazalt.*

Masa	Densitatea g/cm ³	Absorbția de apă %	Rezistența la încovoiere N/mm ²	Duritatea suprafeței (în scara Mohs)	Rezistența la uzură g/cm ²	Rezistența la agenți chimici% H ₂ SO ₄ c=70% NaOH c=20%
M ₀	2.40	1.85	30.8	5	0.23	95.4 81.3
M ₁	2.45	1.80	31.6	5-6	0.20	99 90
M ₂	2.60	3.03	32.0	6	0.18	99.2 92
M ₃	2.60	3.34	36.6	6	0.18	99.6 93.3
M ₄	2.62	3.42	34.0	6	0.16	99.6 96
M ₅	2.63	4.35	33.2	6	0.16	99.9 90.4
M ₆	2.65	4.40	28.0	6	0.16	99.9 80.5
B ₀	2.50	1.03	35.0	6	0.21	96 84
B ₁	2.65	0.50	45	7	0.16	99.8 92.1
B ₂	2.60	1.40	44.4	7	0.15	99.5 94
B ₃	2.62	2.30	42.3	7	0.14	99.5 98.1
B ₄	2.65	2.19	44.6	7	0.14	99.8 99.4
B ₅	2.70	3.70	32.0	6-7	0.15	100 99.9
B ₆	2.72	3.94	31.5	6-7	0.15	100 100

Adaosurile de bazalt în masele de gresie au influențat următoarele caracteristici:

- culoarea maselor este plăcută și uniformă prezentând un viraj de la ocră la brun roșcat, pe măsura creșterii cantităților de bazalt în masă;
- masele de gresie sintetizate având un conținut de bazalt de peste 40% au prezentat un interval de vitrifiere redus, sub 50°C ceea ce le face improprie pentru ardere în cuptoare industriale;

- introducerea bazaltului în masele de gresie a determinat o creștere a rezistențelor la încovoiere, a durițăților și a rezistențelor la uzură, caracteristici foarte importante pentru plăcile de pardoseală;

- spre deosebire de plăcile de gresie roșie colorate cu oxizi de fier care au rezistențe mai reduse la atacurile agenților chimici, masele de gresie cu bazalt prezintă rezistențe foarte bune la acțiunea acizilor și bazelor, ceea ce le recomandă și pentru placarea incintelor din industrie, cu agresivitate chimică ridicată.

Utilizarea bazaltului ca adaos în masele de gresie colorată nu necesită modificări ale procesului tehnologic de fabricație existent.

4.3.2 Plăci bazalto- ceramice pentru pardoseli interioare.

Producția de placaje ceramice, mai ales pentru pardoseli s-a dezvoltat și diversificat foarte mult ceea ce impune utilizarea unor cantități mari de materii prime [203,204,205].

Cercetările de laborator și experimentările în fază pilot au demonstrat posibilitatea obținerii unor plăci de pardoseală bazalto-ceramice de mare eficiență din materii prime locale: bazalt (nisip de dublu concasaj) Șanovița, argilă de Botești, argilă de Șanovița, cioburi de sticlă [207,214,217]. Compozițiile oxidice ale materiilor prime utilizate sunt prezentate în tabelul 4.23.

Experimentările industriale privind realizarea de plăci bazalto-ceramice glazurate pentru pardoseli interioare s-au efectuat la SANEX Cluj Napoca, secția plăci de gresie.

Masa experimentală a prezentat următoarea compoziție %(masă) în materii prime:

29,75% bazalt Șanovița (nisip de dublu concasaj)

28,10% cioburi de sticlă

28,90% argilă Botești

13,25% argilă Medgidia

Tabelul 4.23 Compoziția oxidică %(masă) a materiilor prime.

Materia primă	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P.C %
Bazalt Șanovița	49.69	15.17	11.00	8.76	6.67	3.30	1.80	0.72	2.34
Argilă Botești	55.63	27.64	3.02	0.97	0.60	0.69	0.35	-	11.10
Argilă Medgidia	60.06	24.86	2.84	0.49	0.78	0.09	1.70	0.90	8.09
Argilă Șanovița	65.74	16.44	5.63	0.85	1.01	0.86	0.15	-	9.32
Cioburi de sticlă	70.78	0.49	0.19	9.69	4.18	14.65	0.03	-	-

Compoziția oxidică %(masă) a masei experimentale **P** a fost următoarea: 62,87% SiO₂, 16,35% Al₂O₃, 4,65% Fe₂O₃, 5,53% CaO, 3,51%MgO, 5,11% Na₂O, 1,34% K₂O, 0,62%TiO₂.

În figura 4.14 este reprezentată și masa experimentală (simbol P) alături de gresiile cu diferite adaosuri de bazalt cercetate.

Tehnologia de fabricație a plăcilor bazalto-ceramice este apropiată de tehnologia de realizare a plăcilor de gresie, având doar unele mici deosebiri.

Prepararea barbotinei s-a făcut în mori cu bile de capacitate mare (13.500 l), încărcarea acestora efectuându-se în două etape:

- în prima etapă s-au încărcat toate materiile prime degresante (bazalt și cioburi de sticlă concasate) împreună cu 10% din totalul de argilă și circa 45% apă;

- în etapa a 2-a s-a încărcat restul de argilă împreună cu fluidifiantii (0,3%tripolifosfat de sodiu, 0,1% silicat de sodiu) și apa necesară;

- parametrii tehnologici de măcinare au fost următorii:

	Etapa 1	Etapa 2
- greutatea litrică (g/l)	1650	1630
- reziduu pe sita 0.063 (g/100cm ³)	9,8	5
- durata măcinării (ore)	14,5	1,5

După terminarea măcinării materiilor prime (total 16 ore) barbotina obținută s-a sitat cu ajutorul unei site vibratoare având 950 ochiuri/cm², după care conținutul morilor s-a golit în bazinul de agitare(omogenizare). Barbotina din agitator a prezentat următorii parametrii tehnologici:

- greutatea litrică	1590 g/l
- reziduu pe sita 0.063	5g/100cm ³
- fluiditatea (duza cu diametrul =4 mm)	t ₁ =12.2s

Barbotina a fost uscată într-un atomizor până la o umiditate(W) de 6.5-8,3%, pudra prezentând o greutate volumetrică de 980 g/dm³ și un domeniu granulometric relativ îngust : 64-68% particule cu diametrul 0,30-0,50 mm și 32-35% particule cu diametrul 0,10-0,30 mm.

În figura 4.15 este prezentată variația granulometriei pudrei (în timpul operației de atomizare) în funcție de umiditate(W) și presiunea de atomizare(P).

Pudra obținută s-a depozitat într-un siloz (timp de 48 ore) în vederea macerării.

Presarea lotului experimental s-a realizat pe presele hidraulice PH 2 și PH 3 pentru formate 150·150 mm și 150·75 mm, plăcile având grosimi de 8,9-9,4 mm. Rezistența medie la încovoiere a plăcilor crude a fost de 0,7 N/mm².

Vagoneții cu plăcile presate au fost lăsați în hală la detensionat circa 24 ore, după care s-au introdus în uscătoarele tunel, unde a avut loc uscarea la o temperatură maximă de 110°C, durata uscării a fost de circa 72 ore.

VARIAȚIA GRANULOMETRIEI PUDREI ÎN
TÎMPUL OPERAȚIEI DE ATOMIZARE

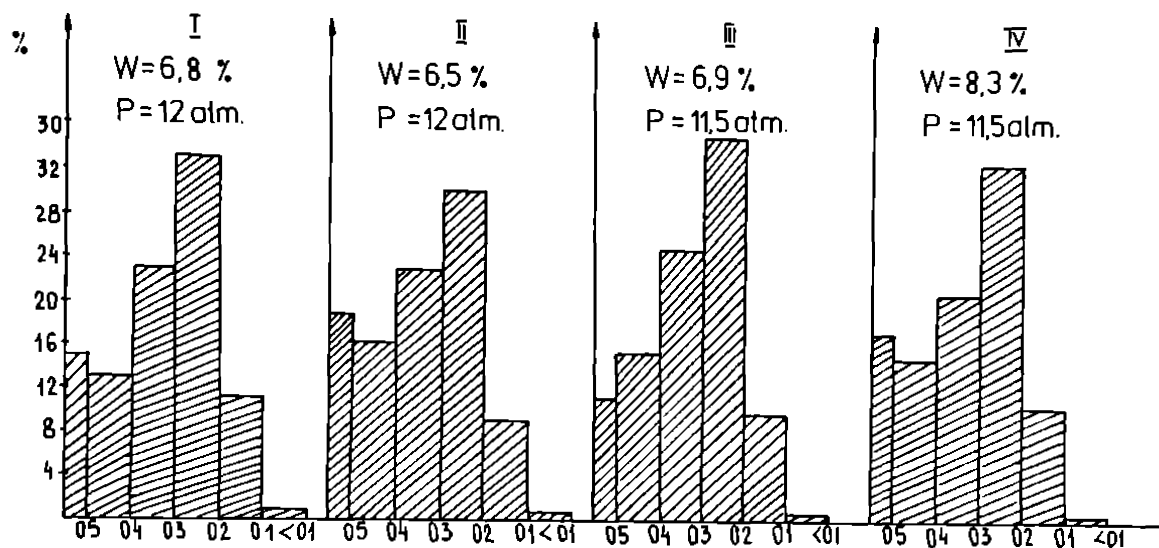


Figura 4.15 Variația granulometriei pudrei în funcție de umiditate(W) și presiunea de atomizare.

Plăcile au prezentat o contracție la uscare de 0.30% și o rezistență la încovoiere în stare uscată de 3,23 N/mm².

S-au efectuat experimentări de ardere a plăcilor bazalto-ceramice în două variante:

- monoardere, în cuptoare tunel cu vagoneti, la 1030-1050°C ;
- dubla ardere, în cuptoare tunel cu vagoneti, biscuitarea efectuându-se la 1080°C și arderea plăcilor glazurate la 1030-1050°C.

În vederea monoarderii, plăcile bazalto-ceramice uscate au fost glazurate pe linia de glazurare a plăcilor de gresie utilizându-se o glazură bazaltică opacă, semimată care s-a stropit cu o glazură albă din producția curentă.

Glazura bazaltică (simbol BII) a avut următoarea compoziție în materii prime:

- frită bazaltică B40 64%
- bazalt, nisip de dublu concasaj 9%

- caolin Harghita	10%
- silicat de zirconiu	10%
- oxid de zinc	7%

Frita bazaltică B40 a avut următoarea compoziția în materii prime:

- feldspat glazură	4%
- borax tehnic	36%
- bazalt, nisip de dublu concasaj	40%
- acid boric	12%
- azotat de potasiu	3%
- nisip cuarțos	5%

Glazura bazaltică destinată glazurării (fond) pe crud a plăcilor a prezentat următoarele caracteristici:

- greutatea litrică	1685g/l
- reziduu de măcinare pe sita 0.063	0,3%
- fluiditatea	t=12s

Plăcile glazurate au fost încărcate în casete refractare speciale destinate monoarderii.

Comportarea la încălzire a masei bazalto-ceramice experimentale(P) s-a urmărit cu ajutorul unei analize derivatografice, prezentată în figura 4.16.

Compoziția fazală (figura 4.17) a masei bazalto-ceramice arse în condiții industriale a fost determinată prin difracție RX, utilizându-se un difractometru DRON-2 (radiația fiind $CuK\alpha$), punându-se în evidență drept constituenți mineralogici: α -cuarț, anortit și faze amorfe și criptocristaline.

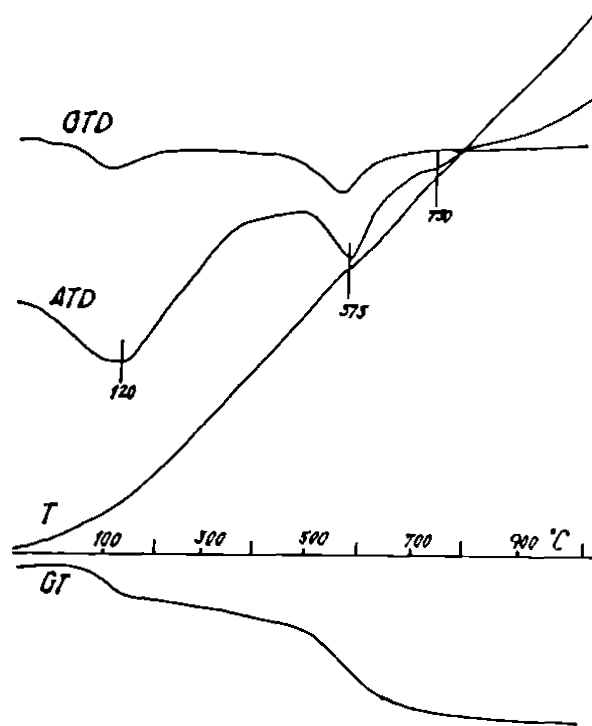


Figura 4.16 Derivatograma masei bazalto-ceramice experimentale(P).

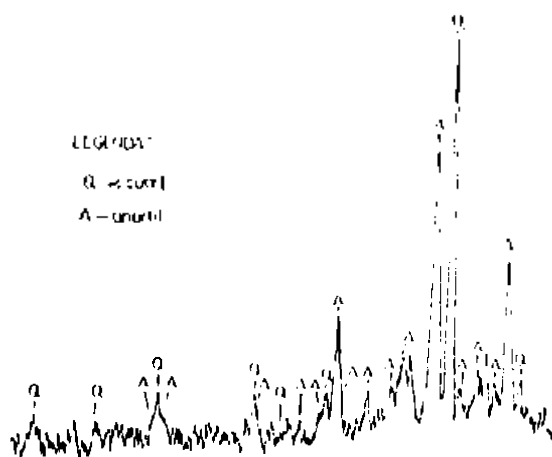


Figura 4.17 Diffractograma masei bazalto-ceramice(P) arsă la 1080°C.

Principalele caracteristici ale plăcilor bazalto-ceramice realizate în condiții industriale sunt prezentate în tabelul 4.24.

Tabelul 4.24 *Principalele caracteristici ale plăcilor bazalto-ceramice experimentale pentru pardoseli interioare.*

Nr. crt.	Caracteristica	Plăci monoarse	Plăci dublu arse
1	Densitatea aparentă (g/cm ³)	2.25	2.30
2	Absorbția de apă, (%) -plăci neglazurate -plăci glazurate	8.50	8.70 7.50
3	Coeficient de dilatare liniară (între 20-100°C) (°C ⁻¹)	6.559 10 ⁻⁶	-
4	Rezistența la întindere prin încovoiere (N/mm ²) - plăci neglazurate - plăci glazurate	24.4	20.1 27.9
5	Duritate glazură (după scara Mohs)	5	6
6	Rezistența la variații bruște de temperatură și aderență la mortar	Rezistă peste 10 cicluri	
7	Rezistența la șoc termic (la 125°C)	rezistă	rezistă
8	Rezistența la agenți chimici (%) la H ₂ SO ₄ conc. 70% la NaOH conc. 20%	99.1 93.3	99.6 96.4

Rezultatele cercetărilor industriale au fost bune, confirmând cercetările de laborator și experimentările în fază pilot.

În urma sortării finale a 300 m² plăci de pardoseală bazalto-ceramice s-a obținut următoarea extracție de calitate:

- calitatea I	77,2%
- calitatea a II-a	10%
- declasate	8,2%
- rebut	4,6%

Adaosul de bazalt din masa experimentală (P) a influențat favorabil următoarele caracteristici:

- culoarea brun roșcată a ciobului plăcilor bazalto ceramic este plăcută și uniformă;

- rezistențele la încovoiere, la uzură și duritatea au crescut comparativ cu plăcile pentru pardoseli interioare tip SANEX.

comparativ cu plăcile de gresie roșie, plăcile bazalto-ceramice glazurate cu glazuri bazaltice prezintă rezistențe foarte bune la acțiunea acizilor și bazelor ceea ce le recomandă și pentru placarea încăperilor din industriile cu agresivitate chimică ridicată.

Calculul de eficiență economică a evidențiat o reducere a cheltuielilor la materii prime și materiale pentru plăcile bazalto-ceramice cu circa 30% față de plăcile ceramice glazurate pentru pardoseli interioare tip SANEX Cluj- Napoca.

4.3.3. Cercetări și experimentări privind obținerea unor mase ceramice cu bazalt pentru plăci de pardoseală arse la temperaturi sub 1000°C.

Placajele ceramice pentru pardoseli, sunt produse semivitrificate sau vitrificate, cu ciob compact, opace colorate natural sau artificial, caracterizate prin rezistențe mari la solicitări statice, rezistente la uzură și la acțiunea agenților chimici [12.114.202.209].

În prezent în compoziția maselor ceramice pentru plăci de pardoseală se utilizează caolinuri, argile plastice argile refractare sau greu fuzibile alături de adaosuri fondante, ca feldspatul, sienitul nefelinic, perlitul, pegmatitul etc. Ca degresanți pot servi nisipul cuarțos, rebuturi de plăci arse sau șamotă fin măcinată [204,212,213].

Sunt cunoscute mase ceramice tip gresie încadrându-se în sistemul $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ destinate placajelor ceramice pentru pereți și pardoseli, tratamentul termic realizându-se la temperaturi de 1000-1080°C prin ardere accelerată în cuptoare de secțiune mare, sau la 1100°C cu ardere rapidă în cuptoare cu secțiune mică [211,212,216].

Pe baza rezultatelor prezentate și a cercetărilor proprii anterioare [207,214,215,217] s-a trecut la stabilirea și experimentarea unor noi rețete de mase ceramice având în vedere următoarele criterii:

utilizarea bazaltului sub formă de nisip de dublu concasaj ca materie primă de bază, având dublul rol, de degresant în fazele de preparare și fasonare respectiv de fondant mediu în faza de ardere;

- introducerea în rețetă a unei argile semirefractare (argilă Botești) alături de o argilă fuzibilă (argilă Șanovița) în vederea creșterii rezistențelor în stare uscată a plăcilor și scăderii temperaturii de ardere, dar cu menținerea unui interval de vitrificare suficient de mare pentru condițiile de ardere industrială;

- utilizarea ca principal fondant a cioburilor de sticlă (deșeuri) silico-calco-sodică având compoziția chimică prezentată în tabelul 4.23.

- adaptarea maselor bazalto-ceramice condițiilor de ardere la temperaturi de 940-960°C în cuptoarele microtunel (destinate arderii plăcilor de faianță glazurate).

În tabelul 4.25 sunt prezentate compozițiile oxidice ale maselor ceramice cu bazalt experimentate în fază pilot cu rezultate pozitive [214,217].

Aceste mase au un conținut de bazalt cuprins în limitele 25-40% (masă).

În figura 4.14. este prezentat locul acestor mase în cadrul sistemului ternar după Fabbri și Fiori [213].

Tabelul 4.25 Compoziția oxidică %(masă) a maselor bazalto- ceramice arse la temperaturi sub 1000°C.

Simbol masă	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %
C ₁	69.18	10.60	8.33	5.99	3.36	6.38	0.38	-
C ₂	66.37	13.18	3.85	6.01	3.35	6.32	0.75	0.17
C ₃	64.91	14.38	3.59	6.08	3.39	6.36	1.03	0.19
C ₄	63.84	11.81	3.69	10.28	3.31	5.10	0.78	0.19

Din considerente tehnice și economice masa C₃ a fost experimentată în condiții industriale, urmând un flux tehnologic clasic pentru plăci de gresie. Rețeta de masă experimentală exprimată în % materii prime a fost următoarea:

- bazalt -nisip de dublu concasaj 24% (masă)
- argilă de Șanovița 9% (masă)
- argilă de Botești 29% (masă)
- cioburi de sticlă 38% (masă)

Prepararea barbotinei s-a făcut în mori cu bile utilizându-se ca fluidifianți tripolifosfat de sodiu 0,8% și silicat de sodiu 0,2%. Măcinarea s-a făcut până la un reziduu de 4-6% pe sita numărul 0.063. Barbotina având o greutate litrică de 1590-1620 g/l a fost trecută printr-un atomizor obținându-se o pudră cu o umiditate de 6-7,5% și un domeniu granulometric relativ îngust prezentat în figura 4.18.

Presarea lotului experimental s-a realizat la o presă de tip SACMI-501, presarea executându-se în două trepte, plăcile obținute având grosimi de 7,5-7,8 mm (plăci de 152 152 mm), o greutate medie de 325 g și o

rezistență medie la încovoiere de $0,98 \text{ N/mm}^2$. Plăcile presate au fost încărcate pe vagonete și lăsate în hală la detensionat 24 ore, după care s-au introdus în uscătorul tunel, uscarea făcându-se într-un ciclu de circa 72 ore.

Plăcile după uscare au avut o umiditate reziduală $< 1,5\%$, și o rezistență la încovoiere de $4,2 \text{ N/mm}^2$.

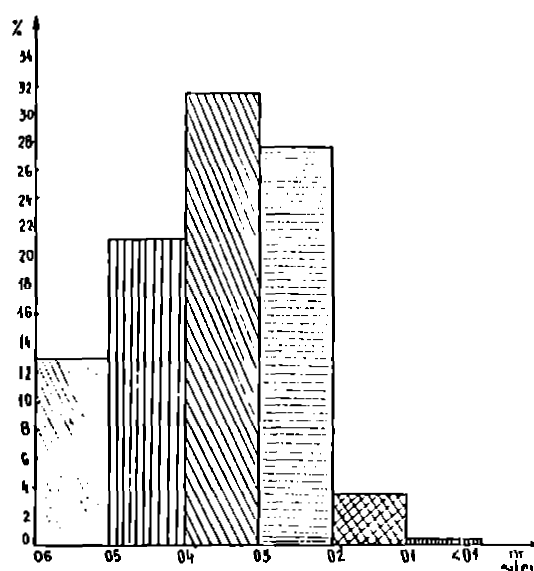


Figura 4.18. Curba granulometrică a pudrei atomizate .

Glazurarea s-a efectuat pe plăci uscate folosind o glazură bazaltică opacă semimată. Compoziția în materii prime % (masă) a glazurii utilizate a fost următoarea:

- frită B26 55,5%
- argilă Botești 6%
- bazalt, nisip de dublu concasaj 25,5%
- silicat de zirconiu tip MO 13%

Timpu de măcinare al glazurii a fost de circa 35 ore și s-a utilizat ca fluidifiant tripolifosfat de sodiu 0,1% (masă) peste 100%. Finețea de măcinare finală a glazurii bazaltice a fost de 0,3% pe sita de 0.063.

Glazurarea s-a făcut pe plăci uscate prin procedeul cu peliculă, glazura având o greutate litrică de 1610-1630 g/l. Cantitatea optimă de glazură depusă pe placă a fost de 19-21 g. Plăcile glazurate au fost încărcate în casele refractare speciale destinate monoarderii.

Experimentările de monoardere accelerată a plăcilor de pardoseală bazalto-ceramice glazurate s-au făcut în cuptoarele microtunel (destinate arderii plăcilor de faianță glazurate) la o temperatură de 960°C, conform curbei de ardere prezentată în figura 4.19.

Comportarea la încălzire a masei bazalto-ceramice (C_3) experimentate s-a urmărit în prealabil cu ajutorul unei analize termice, prezentată în figura 4.20. La 120°C se constată un efect endoterm cu pierdere de masă, corespunzând îndepărtării apei higroscopice. Pe măsura creșterii temperaturii are loc deshidratarea mineralelor argiloase (540°C) însoțită de un efect endoterm pronunțat. Efectul endoterm de la 920°C poate fi atribuit formării fazei spinelice $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, ca rezultat al transformărilor suferite de mineralele argiloase. Nu este exclusă însă și suprapunerea unor procese de cristalizare ale bazaltului din compoziția masei, precum și cristalizarea silicei amorfe rezultată din transformarea mineralelor argiloase. Pierderile totale de masă până la 1000°C au fost de 6,96%. Derivatograma confirmă că temperatura de ardere optimă pentru arderea plăcilor bazalto-ceramice este cea aleasă de 960°C [217.218.219].

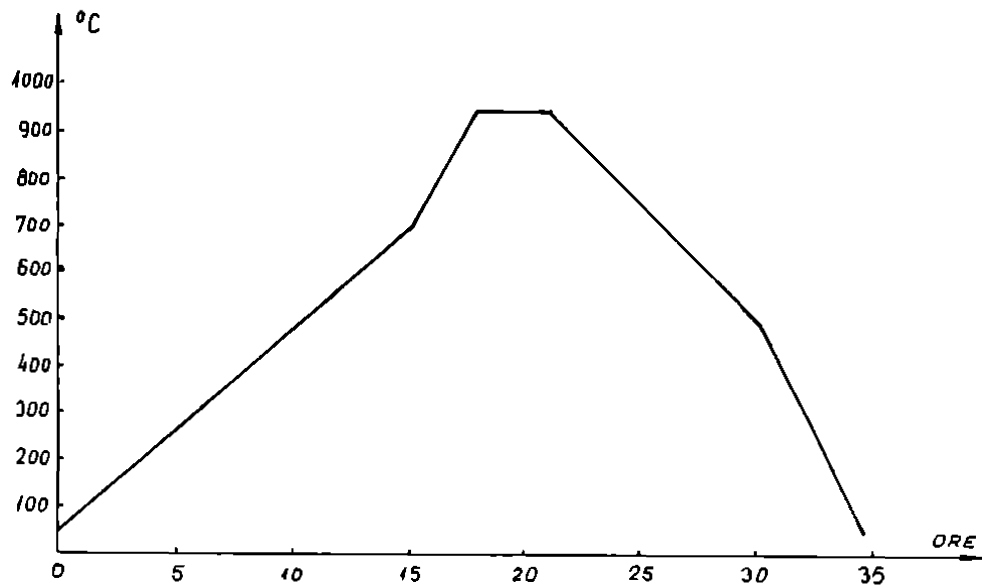


Figura 4.19 Diagrama de ardere a plăcilor bazalto-ceramice.

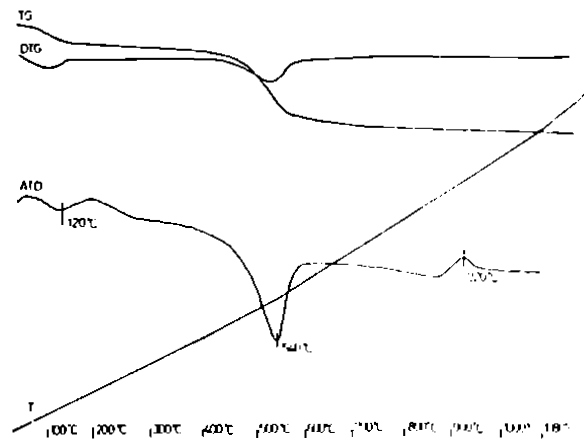


Figura 4.20 Derivatograma masei bazalto-ceramice (C_3).

Studiul principalelor transformări structurale până la 1000°C ale caolinului a format obiectul a numeroase cercetări [220,221,222,223,224]. Rezultatele obținute au pus în evidență diferite mecanisme posibile de restructurare ale metacaolinului după efectul exotermic de la 950°C care conduc de la o fază spinelică ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) [221], la mullit având

crystalinitate scăzută, denumit mullit primar [225,226] și la SiO_2 și $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorf. La peste 1000°C se dezvoltă mullitul secundar ca urmare a recristalizării fazei spinelice.

Nicholson și Fulrath [225] folosind metoda termocalorimetrică diferențial atribuie efectul exoterm de la 950°C ca fiind datorat cristalizării silicei amorfe în α -cristobalit..

Cristobalitul a fost identificat la arderea caolinului la temperaturi de $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ [226,227].

În prezenta lucrare am analizat cauzele formării cristobalitului la temperaturi de ardere sub 1000°C în masa bazalto-ceramică arsă accelerat. Acest fenomen are importanță practică deosebită deoarece mărește coeficientul de dilatare al maselor bazalto-ceramice, respectiv îmbunătățește acordul acestora cu glazurile bazaltice de temperatură joasă.

S-a observat în decursul cercetărilor că masele bazalto-ceramice care conțin sticlă silico-calco-sodică și argilă cu conținut de Fe_2O_3 mai mare de 2,5%, accelerează transformările structurale până la 1000°C prezentate anterior.

Pe masele crude (C_1, C_2, C_3, C_4) s-au cercetat dilatarea și efectele termice prin analiză termică diferențială în domeniul de temperaturi $20\text{-}1000^\circ\text{C}$. Asupra probelor rezultate după ardere s-au efectuat determinări de dilatare pe epruvete de $50\text{-}55$ mm cu un dilatometru Leitz- Wetzlar model Bolenrath.

Silicia amorfă s-a determinat după o metodă diferită de cea utilizată uzual [228]. Principiul metodei a fost următorul:

- înlăturarea oxizilor de fier, aluminiu, titan ca acetat hidrolizabil la cald;
- macerarea rezidului cu o soluție de 20% NaOH, fapt care a permis separarea silicei amorfe.

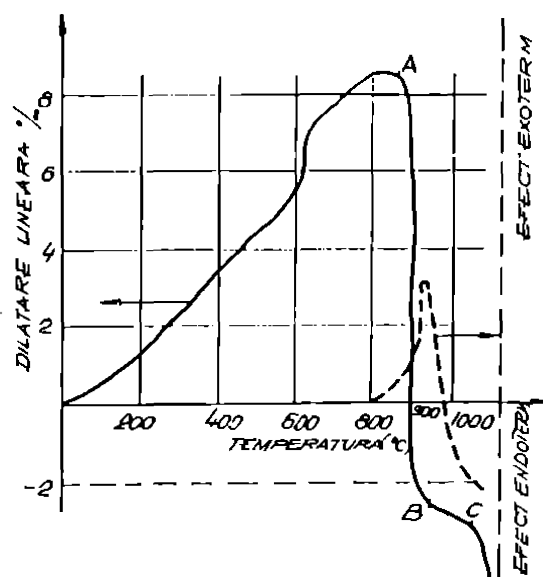
Conținutul de silice amorfă % (masă) în masa bazalto-ceramică C_3 arsă la temperaturi între $850\text{-}1000^\circ\text{C}$ a fost următorul: 12,95% la

temperatura de 850°C, 10,3% la temperatura de 900°C respectiv 9,86% la temperatura de 960°C (temperatura de ardere industrială utilizată).

În figura 4.21 sunt prezentate pe aceeași diagramă efectele termice și contracțiile-dilatările care au loc la temperaturi în jur de 950°C pe masa bazalto-ceramică experimentală, (nearsă) la încălzire până la 1000°C.

Din figura 4.21 rezultă:

- o bună concordanță a intervalului de temperatură în care are loc efectul exoterm și contracția masei bazalto-ceramice la 850-920°C;
- scăderea intervalului de temperatură în care are loc contracția și efectul termic în cazul masei bazalto-ceramice este cu 100°C mai mic față de masele de faianță și porțelan;
- în cazul masei bazalto-ceramice maximumul efectului exoterm se află la sfârșitul contracției, spre deosebire de cazul faianței și porțelanului când maximumul efectului de la 950°C corespunde cu începutul contracției.



- contracție-dilatate ---- analiza termică-diferențială

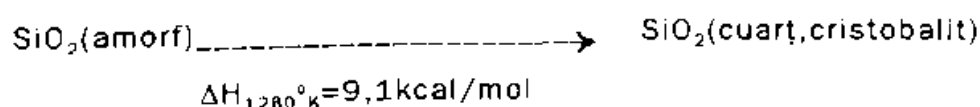
Figura 4.21 Efectele termice și de contracție-dilatate ale masei bazalto-ceramice nearsă încălzită până la 1000°C.

Din cele prezentate rezultă că masa bazalto-ceramică care are o compoziție a amestecului de materii prime net diferită de cea a faianței și a porțelanului, are alt mecanism de transformare fazală la temperaturi între 800-1000°C față de amestecul de materii prime corespunzător faianței și porțelanului.

Faptul că la masa bazalto-ceramică efectul exoterm apare cu 100°C mai jos ca la faianță și porțelan demonstrează că această masă ceramică este mai reactivă. Con tracția mare A-B a masei bazalto-ceramice este pusă pe seama înmuierii sticlei calco-sodice (cioburile de sticlă) care joacă rolul fazei lichide (care se formează la temperaturi mai mari în masele de porțelan și faianță).

Deosebit de important se consideră contracția practic nulă B-C care apare la masa bazalto-ceramică, la temperaturi de 920-1000°C și care nu există în acest interval de temperatură la masele de faianță și porțelan. Faptul că efectul de contracție-dilatate practic nul, concordă cu maximul efectului exoterm de la 920°C și că aceste fenomene au loc după înmuierea sticlei conduce la ideea, în acord cu Chaudun [220], că aceasta în fază lichidă, catalizează descompunerea argilei dehidroxilate și totodată formarea unei noi faze cristaline.

Practic, 75% din SiO₂ din argilă se transformă în silice amorfă sub influența catalitică a sticlei înmuiate [228.229]. Cunoscut fiind că mulitul nu se dezvoltă decât în cantități reduse și la o cristalinitate scăzută până la 1000°C și corelându-se cu determinările de dilatare ale maselor arse, rezultă că în masa bazalto-ceramică o parte din silicea amorfă existentă în cantități apreciabile (circa 10%) se transformă în cristobalit la temperaturi sub 1000°C, confirmându-se mecanismul reacției:



propus de Nicholson și Fulrath [225] ca fiind cauza efectului exotermic de la 950°C care apare la încălzirea mineralelor din grupa caolinitului.

Compoziția fazală a masei bazalto-ceramice arsă în condiții industriale a fost determinată printr-un studiu de difracție RX (DRON-2, utilizând radiația CuK_α) punându-se în evidență următorii constituenți mineralogici (figura 4.22):

8,6% α -cristobalit; 11,3% α -cuarț; 16,2% feldspat plagioclaz; 8,4% augit; 6,7% magnetit; 4,2% olivină și 46,6% faze amorfe și criptocristaline.

Din cercetarea comparativă a principalelor caracteristici ceramice ale masei bazalto-ceramice rezultă:

- contractia redusă a masei bazalto-ceramice arse la 960°C (2,1%) este datorită apariției cristobalitului.

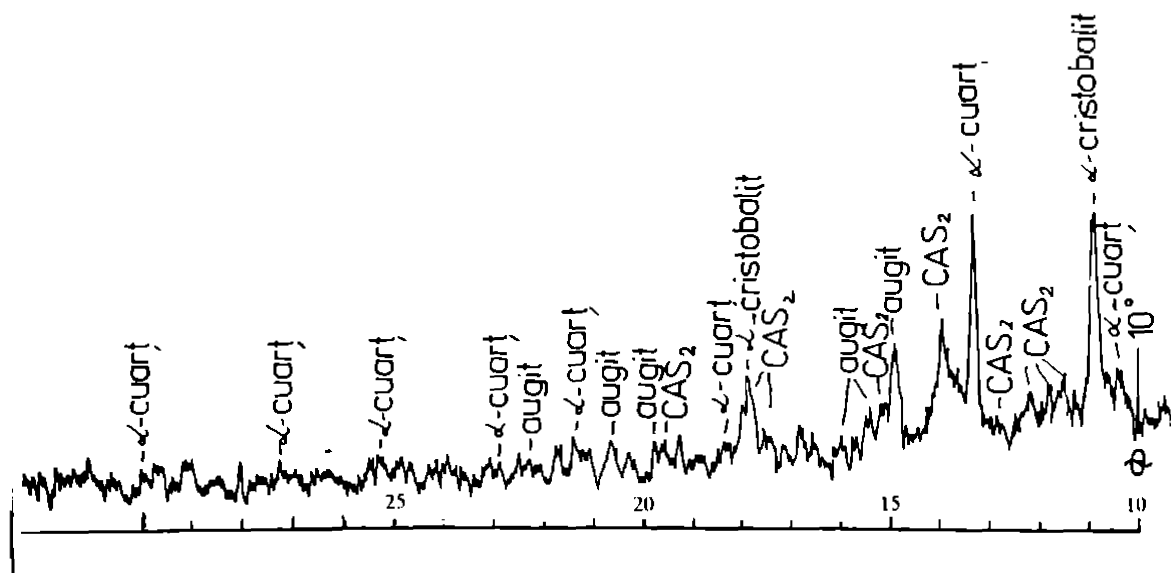


Figura 4.22 Spectrul de difracție RX al masei bazalto-ceramice (C_3) arsă la 960°C în condiții industriale.

Tabelul 4.26 Caracteristicile plăcilor de pardoseală bazalto-ceramice monoarse la temperaturi joase (960°C).

Nr. crt.	Caracteristica	Valoarea obținută
1	Densitatea aparentă (g/cm ³)	2,25
2	Absorbția de apă (%)	8,0
3	Contractia totală (%)	2,8
4	Coeficientul de dilatare liniară între 20-100°C (°C ⁻¹)	6,56 10 ⁻⁶
5	Rezistența la întindere prin încovoiere (N/mm ²)	34
6	Gradul de duritate al glazurii (după Mohs)	6-7
7	Rezistența la șoc termic (la 125°C)	rezistă
8	Rezistența la agenți chimici (%) H ₂ SO ₄ conc.=70% NaOH conc.=20%	98,1 96,4
9	Rezistența la uzură (g/cm ²)	0,15
10	Rezistența la îngheț-dezghet (cicluri)	peste 25

- rezistența mecanică a masei bazalto-ceramice arsă la 960°C este mai mare ca a faianței arsă la temperaturi cu 200°C mai ridicată.

Din cele prezentate rezultă că utilizarea cioburilor de sticlă măcinate ca materie primă ceramică în masele cu bazalt conduce la modificări în mecanismul transformărilor unei cantități de silice amorfă în cristobalit, cu influențe favorabile asupra principalelor caracteristici ceramice .

În tabelul 4.26 sunt prezentate pricipalele caracteristici ale plăcilor de pardoseală bazalto-ceramice realizate în condiții industriale și care au făcut obiectul brevetului de invenție numărul 93245/1987 cu titlul "Masă ceramică semivitrificată, arsă la temperaturi joase" .

Rezultatele cercetărilor au fost pozitive dovedindu-se eficacitatea introducerii bazaltului în masele de pardoseală colorate.

Adaosurile de bazalt în masele ceramice de tip gresie prezintă următoarele avantaje:

- permit obținerea de mase ceramice semivitrificate pentru plăci de pardoseală bazalto-ceramice cu un consum redus de combustibil prin monoardere accelerată la temperaturi joase, de circa 960°C;

- permit valorificarea superioară a unui subprodus industrial, nisipul de dublu concasaj rezultat în procesul de concasare și granulare a bazaltului în vederea obținerii criblurii;

- plăcile de pardoseală cu bazalt au rezistențe la uzură și la agenți chimici mai mari decât placajele tradiționale pentru pardoseli;

- permit reducerea cheltuielilor de fabricație cu 30-40% comparativ cu plăcile de pardoseală clasice.

Rezultatele cercetărilor și experimentărilor industriale efectuate în vederea obținerii plăcilor de pardoseală glazurate prin monoardere la temperaturi joase (960°C) au confirmat posibilitatea valorificării superioare a bazaltului în acest tip de produse[230,231].

4.4. Cercetări și experimentări privind realizarea de articole tehnice sinterizate din bazalt de Șanovița

Studiile și cercetările întreprinse pe plan mondial [198,232,233,234] și în țară [235,236,237,238] permit abordarea cercetărilor privind realizarea prin sinterizare și cristalizare controlată a unor produse tehnice performante din bazalt care înlocuiesc piese similare din fontă, oțeluri aliate speciale, oțeluri inox și din materiale neferoase.

Cercetările de laborator au urmărit în condițiile înlăturării lipsurilor din stadiul tehnicii, realizarea de articole tehnice sinterizate din bazalt natural de Șanovița, având rezistențe mecanice și la uzură mari precum și o foarte bună stabilitate chimică, [235,236,237].

Materia primă care constituie punctul de plecare al tehnologiei de sinterizare este bazaltul de Șanovița, sortul 0-3mm.

Compoziția oxidică % (masă) a bazaltului utilizat (simbol BS) ca materie primă principală în cadrul cercetărilor de laborator și experimentărilor a fost următoarea: 50,83% SiO_2 , 12,16% Al_2O_3 , 9,30% Fe_2O_3 , 13,92% CaO , 10,02% MgO , 1,15% $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$, 2,62% P.C.

Așa cum s-a mai precizat (capitolul 2.2), bazaltul de Șanovița din punct de vedere al compoziției chimice (oxidice) face parte din categoria bazaltelor mai mult bazice decât neutre.

Valoarea gradului de aciditate [63,103] exprimat prin modulul simplu S (calculat conform relației 1 din capitolul 2.2) a fost de 2,6.

Având în vedere faptul că în realitate bazaltele conțin în afară de cei patru oxizi de bază (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO și MgO) și alți oxizi: TiO_2 , FeO , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , s-a calculat și modulul de vâscozitate molară mM (conform relației 2 din capitolul 2.2) [10,103]. Valoarea calculată obținută pentru proba de bazalt BS fiind de 1,5.

Localizarea compoziției BS a bazaltului de Șanovița, în diagrama anortit (An)- diopsid (Di) - forsterit (Fo) este prezentată în figura 4.23.

Localizarea compoziției BS s-a făcut pe baza calculelor noastre din care a rezultat: 36,15% $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 31,32% $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, 31,53% $\text{MgO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Se observă în figura 4.23 că punctul BS este amplasat destul de aproape de eutecticul ternar E ceea ce înseamnă că ne putem aștepta la un interval de solidificare (topire) relativ îngust.

Dacă bazaltul ar avea compoziția reală în concordanță cu punctul BS (ceea ce ar însemna lipsa oxizilor alcalini) atunci procesul de topire ar începe la 1270°C și ar fi complet topit la aproximativ 1430°C (figura 4.23).

În realitate prezența Fe_2O_3 (respectiv FeO) precum și a oxizilor alcalini și mai ales prezența fazei amorphe va face ca topirea să înceapă și să se încheie la temperaturi sensibil mai mici.

Poziția punctului BS sugerează dificultăți în procesul de vitrificare lucru care ulterior în cadrul cercetărilor a și fost confirmat.

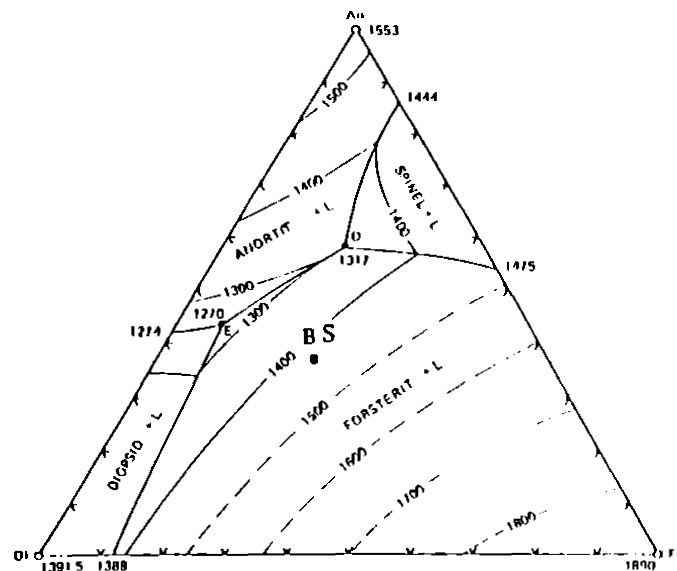


Figura 4.23 Locul compoziției bazaltului de Șanovița (BS) în diagrama de stare anortit (An)-diopsid (Di)-forsterit (Fo).

Având în vedere locul compoziției BS în diagrama din figura 4.23 și anume în compartimentul de cristalizare primară a ortosilicatulului de

magneziu, am ales ca soluție de lărgire a intervalului de topire mărirea conținutului în MgO.

În cadrul cercetărilor de laborator s-a acordat o atenție deosebită comportării la tratament termic a bazaltului de Șanovița având compoziția BS. Rezultatele studiilor efectuate la microscopul cu masă încălzitoare tip Leitz (de la C.C.P.R. Brașov) sunt următoarele:

- temperatura de sinterizare (T_s) 1210°C
- temperatura de topire (T_m) 1240°C
- temperatura de curgere (T_f) 1270°C

Se poate constata intervalul mic de temperatură (lucru anticipat deja anterior determinării) între temperatura de sinterizare și topire, influențat de compoziția mineralogică, fapt care are repercursiuni asupra întregii comportări la tratament termic a bazaltului.

Indicații suplimentare asupra comportării la încălzire a bazaltului de Șanovița (proba BS) s-au primit prin efectuarea analizei termice diferențiale, termograma fiind prezentată în figura 4.24.

Comportarea termică a probei de bazalt BS este foarte apropiată de cea a probei bazalt nisip de dublu concasaj, prezentată în capitolul 3 1.2.1 . Pierderea totală în greutate a fost de 1,9%.

Trebuie subliniat faptul că pentru ambele sortimente de bazalt cercetate (proba BS și proba bazalt nisip de dublu concasaj) intervalul între temperatura de sinterizare și temperatura de topire este mic, aceasta explicându-se prin topirea piroxenilor și plagioclazilor care apar ca faze cristaline în bazalt.

Comportarea termică a bazaltului de Șanovița, respectiv variația capacității de absorbție a apei și a contracției totale funcție de tratamentul termic a fost urmărită pe epruvete cilindrice (având ϕ 25 mm și H=20mm), presate din pudră de bazalt (cu un reziduu de măcinare 0,15% pe sita numărul 0.063) umectată cu o soluție de lignosulfonat de amoniu (într-o proporție de 0,5% față de materialul uscat) și granulat printr-o sită cu latura ochiurilor de 1,6 mm.

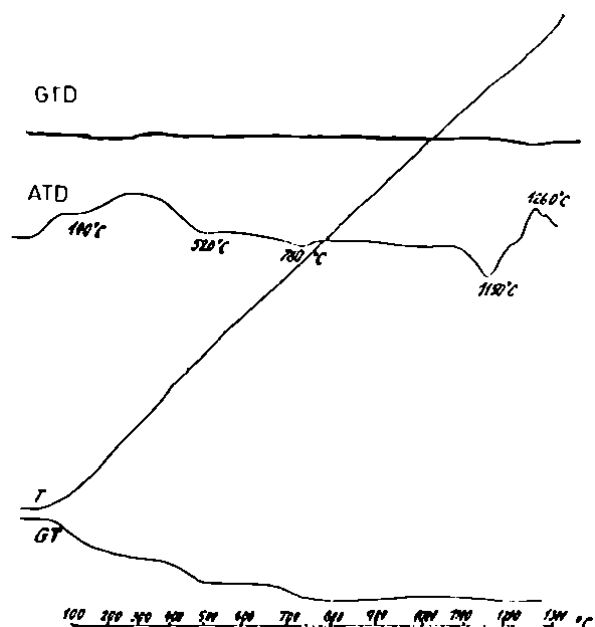


Figura 4.24. Derivatograma probei BS, bazalt de Șanovița (0-3mm).

Epruvetele cilindrice au fost fasonate prin presarea semiuscată la presiunea de 100 N/mm^2 .

Tratamentul termic s-a realizat într-un cuptor electric de laborator cu bare de silită la temperaturi cuprinse între $900\text{-}1200^\circ\text{C}$ cu menținerea unui palier final de 60 minute.

Pe epruvetele din bazalt arse la diferite temperaturi, s-au determinat capacitatea de absorbție a apei și contracția la ardere, rezultatele determinărilor sunt prezentate în tabelul 4.27.

Compoziția mineralogică a bazaltului s-a determinat printr-un studiu de difracție RX (cu un DRON-2, radiația $\text{CuK}\alpha$), punându-se în evidență ca principali constituenți feldspați plagioclazi și piroxeni, roentgenograma fiind prezentată în figura 4.25.

Tabelul 4.27. Variația capacității de absorbție și contracție a probelor de bazalt funcție de temperatura de tratament termic .

Temperatura de ardere (°C)	Absorbția de apă (%)	Contrația la ardere (%)
950	21,2	0,3
1000	22,5	2,2
1050	14	5,1
1100	5,8	10,0
1125	2,9	11,6
1150	1,8	12,4
1175	0,2	12,5
1200	0	deformare

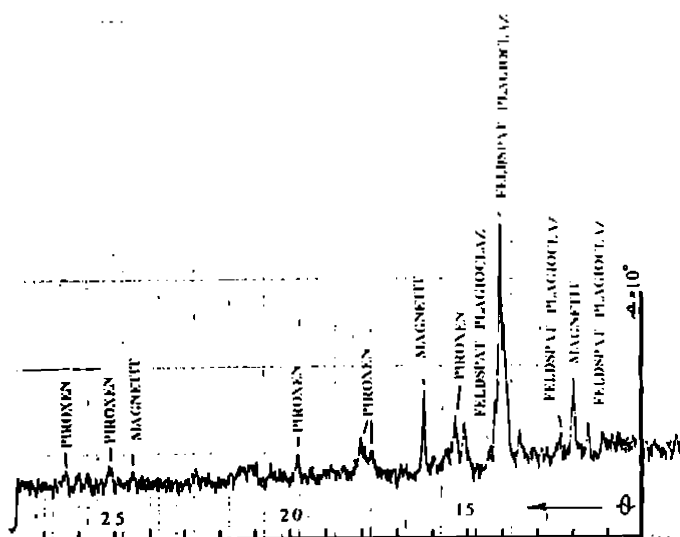


Figura 4.25. Spectrul de difracție RX al probei BS, bazalt de Șanovița (0-3 mm).

4.4.1. Mase din bazalt sinterizat.

Obținerea pieselor sinterizate din bazalt ridică probleme specialiștilor și cercetătorilor din întreaga lume în vederea stabilirii unor tehnologii de sinterizare și cristalizare controlată. Aceste probleme se pot rezolva numai

prin cunoașterea cât mai aprofundată a fenomenelor și reacțiilor în stare solidă, în prezența sau în absența fazei lichide.

Pe baza datelor din literatură [232,233,234,236,239] și a studiilor și cercetărilor noastre [235,240] au fost concepute mai multe serii de rețete, la baza elaborării acestora au stat următoarele principii:

- sinterizarea de produse din bazalt natural utilizând ca adaosuri mineralizatoare TiO_2 , AlF_3 , CaF_2 ;

- sinterizarea de probe din bazalte naturale modificate prin adaosuri aportoare de MgO sau $MgO+SiO_2$ în vederea lărgirii intervalului de vitrificare;

- probele fasonate să fie sinterizate la diferite regimuri de tratament termic urmărindu-se indicii de compactitate, rezistențele mecanice și influența asupra compoziției mineralogice.

Materia primă utilizată a fost bazaltul de Șanovița (BS) granulația 0-3 mm. Bazaltul a fost măcinat umed în mori cu bile până la dimensiuni ale particulelor sub $60\ \mu m$. Bazaltul măcinat a avut următoarea distribuție după mărime ale particulelor (determinare efectuată la I.C.P.M.S. Cluj Napoca) :

99,5% (masă) sub $60\ \mu m$

66,5% (masă) sub $40\ \mu m$

42,0% (masă) sub $20\ \mu m$

23,0% (masă) sub $10\ \mu m$

În cadrul cercetărilor de laborator au fost realizate un număr de 14 rețete caracterizate printr-un conținut de bazalt cuprins între 90-100%, adaosurile mineralizatoare fiind în proporție de 2-3% (masă).

Având în vedere (figura 4.23.) locul compoziției bazaltului de Șanovița (punctul BS) în diagrama anortit-diopsid-forsterit (și anume în câmpul de cristalizare primară a forsteritului) în vederea lărgirii intervalului de vitrifiere (prin îndepărtarea de eutecticul ternar E) am optat pentru mărirea conținutului de MgO sau MgO și SiO_2 . În acest scop s-a folosit

MgO proaspăt obținut prin calcinarea carbonatului bazic de magneziu (de precipitare), la 1100°C; respectiv două sorturi de talc natural cu următoarele compoziții:

	Talc tip A (Lelese Cerișor)	Talc tip C (tratat chimic)
SiO ₂ %	54,65	59,05
MgO %	25,50	35,65
CaO %	10,50	0,95
Fe ₂ O ₃ %	1,01	1,51
P.C. %	8,34	2,84

Materiile prime măcinate în prealabil au fost dozate gravimetric conform rețetelor prezentate în tabelul 4.28. Amestecurile s-au omogenizat în stare uscată, timp de 2 ore în mori cu bile din porțelan, cu respectarea unui raport material:bile de 1:1,5.

Tabelul 4.28. Compoziția maselor cu bazalt în materii prime % (masă).

Simbol masă	Bazalt (BS)	Bentonită Răzoare	AlF ₃	CaF ₂	MgO*	TiO ₂	Talc A	Talc C
B	100	-	-	-	-	-	-	-
BA	100	-	3	-	-	-	-	-
BC	100	-	-	3	-	-	-	-
BM	100	-	-	-	2,5	-	-	-
BT	100	-	-	-	-	3	-	-
BB	95	5	-	-	-	-	-	-
BBA	95	5	3	-	-	-	-	-
BBC	95	5	-	3	-	-	-	-
BBM	95	5	-	-	2,5	-	-	-
BBT	95	5	-	-	-	3	-	-
B5T	95	-	-	-	-	2	5	-
B10T	90	-	-	-	-	2	10	-
B15T	85	-	-	-	-	2	15	-
BS5	95	-	-	-	-	-	-	5
BS10	90	-	-	-	-	-	-	10
BS15	85	-	-	-	-	-	-	15

În vederea fasonării prin presare semiuscată a unor probe cilindrice ($\phi=25$ mm, $H=20$ mm) materialul a fost umectat cu o soluție de lignosulfonat (în proporție de 0,5% față de materialul uscat) și granulat printr-o sită cu latura ochiurilor de 1,6 mm.

Epruvetele cilindrice au fost fasonate prin presare semiuscată la o presiune de 1800 daN/cm².

Tratamentele termice la care au fost supuse epruvetele au fost realizate într-un cuptor electric de laborator cu bare de SiC și mufate, pentru temperaturi cuprinse între 1080-1120°C cu durata de menținere la temperatura maximă de 4 ore.

Pe epruvetele cilindrice astfel tratate termic s-au evaluat indicii de compactitate, rezistențele mecanice la compresiune, duritatea, rezistențele la acțiunea agenților chimici precum și gradul de cristalinitate al probelor prin determinări roentgenografice și microscopie optică.

Rezultatele obținute sunt sistematizate în figurile 4.26-4.40.

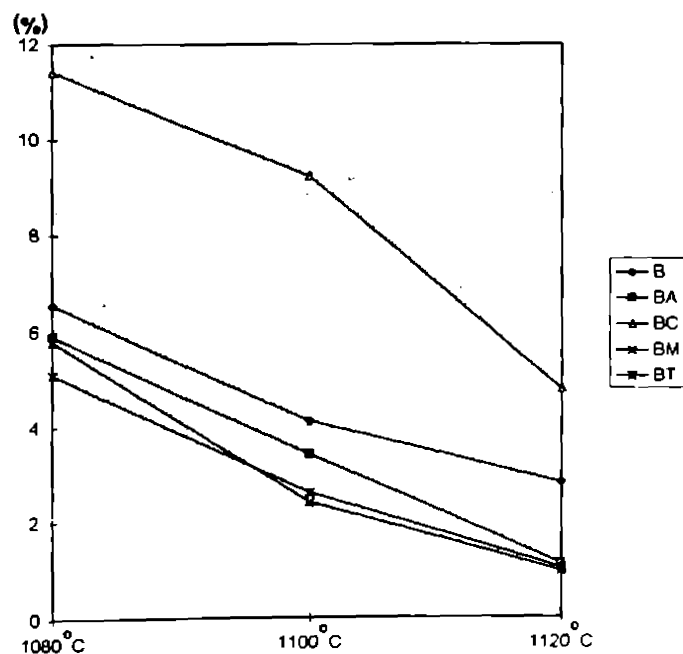


Figura 4.26 Variația absorbției de apă % (masă) cu temperatura de sinterizare a maselor B, BA, BC, BM și BT.

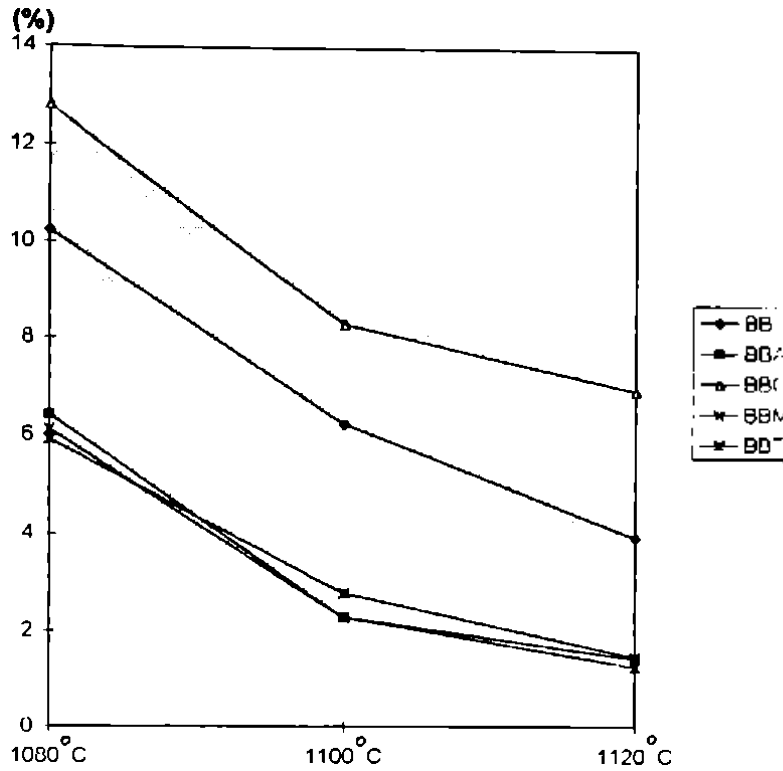


Figura 4.27. Variația absorbției de apă % (masă) cu temperatura de sinterizare a maselor BB, BBA, BBC, BBM și BBT.

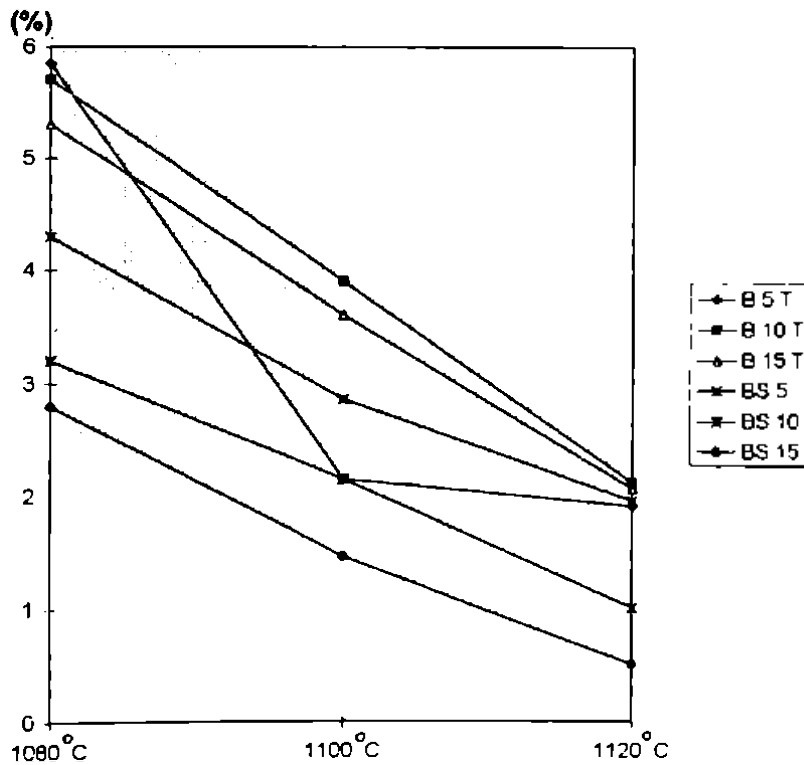


Figura 4.28. Variația absorbției de apă % (masă) cu temperatura de sinterizare a maselor B5T, B10T, B15T, BS5, BS10 și BS15.

Variațiile porozităților aparente funcție de temperatura de tratament termic pentru masele cercetate sunt prezentate în figurile 4.29, 4.30, 4.31.

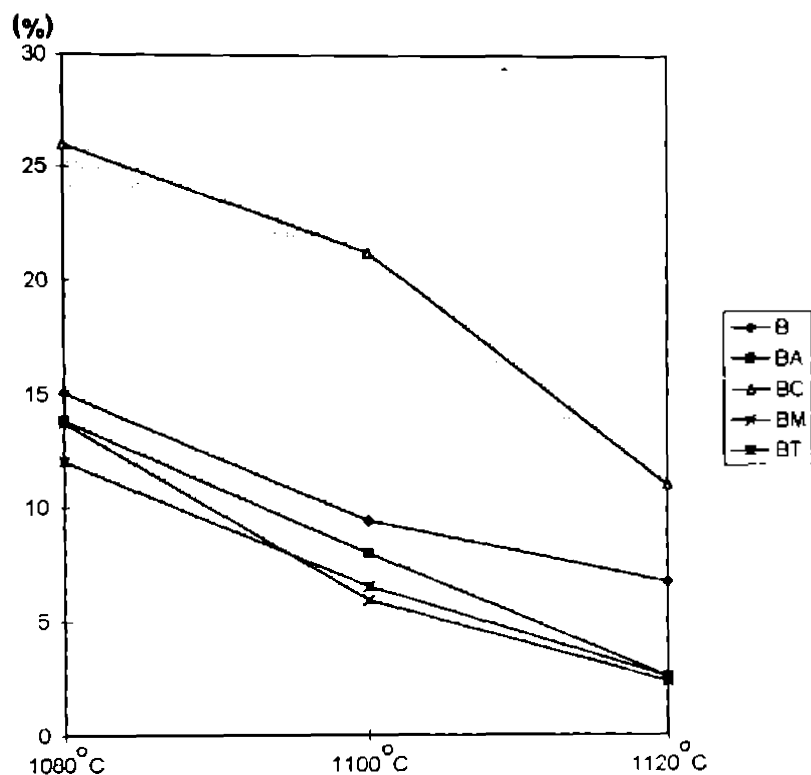


Figura 4.29. Variația porozității aparente funcție de temperatura de tratament termic ale maselor B, BA, BC, BM și BT.

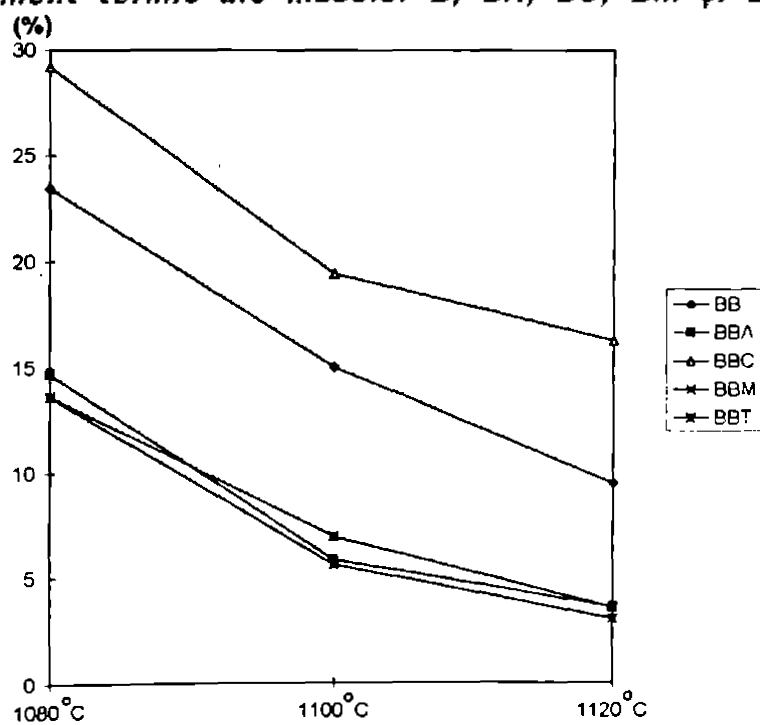


Figura 4.30. Variația porozității aparente funcție de temperatura de tratament termic, ale maselor BB, BBA, BBC, BBM și BBT.

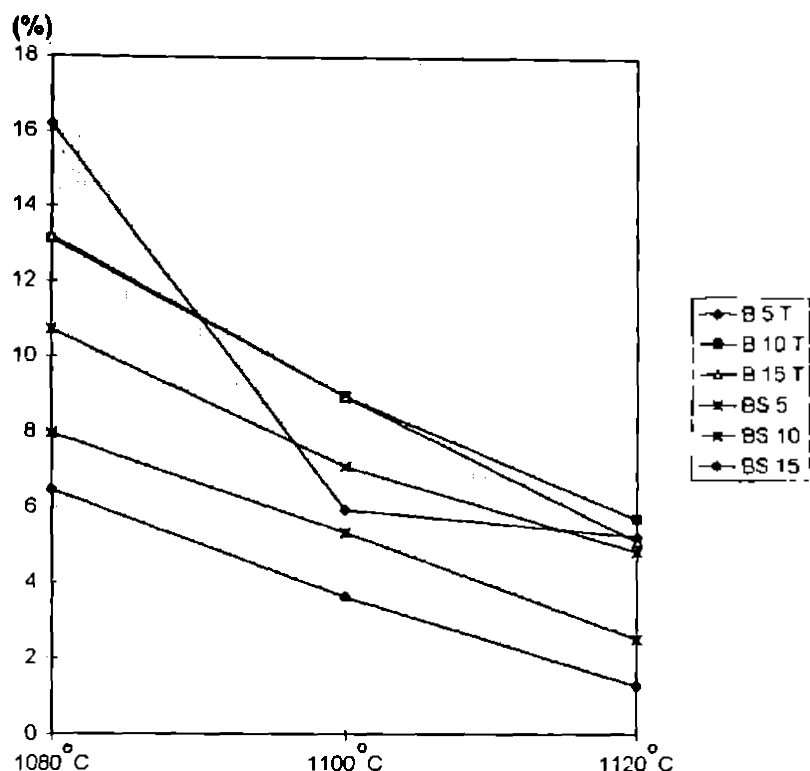


Figura 4.31. Variația porozității aparente funcție de temperatura de tratament termic, ale maselor B5T, B10T, B15T, BS5, BS10 și BS15.

Rezultă din datele prezentate că cele mai bune rezultate din punct de vedere al indicilor de compactitate s-au obținut cu masele BM și BBM în care s-au utilizat ca adaos mineralizator MgO , urmate de masele BT, BBT, BA și BBA în care adaosurile mineralizatoare au fost TiO_2 , respectiv AlF_3 .

În figurile 4.32, 4.33. și 4.34. sunt prezentate variațiile contractțiilor volumetrică la diferite temperaturi de tratament termic.

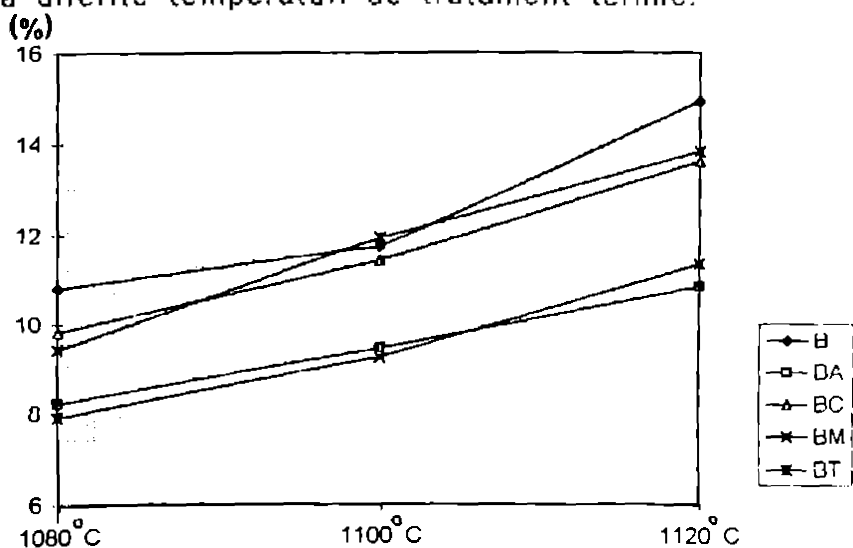


Figura 4.32. Variația contractției volumetrică funcție de temperatura de tratament termic ale maselor B, BA, BC, BM și BT.

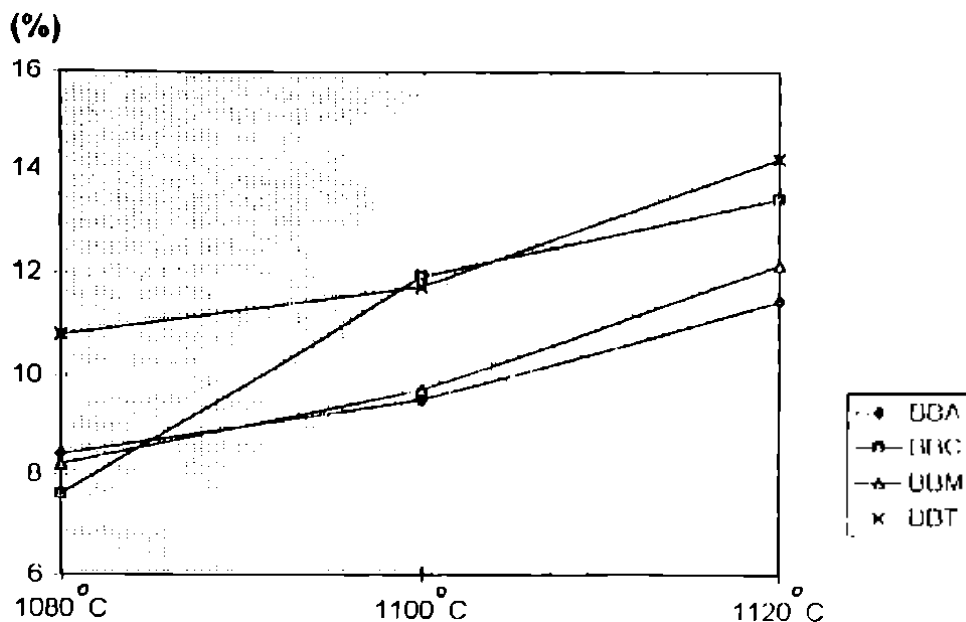


Figura 4.33. Variația contracției volumetrice funcție de temperatura de tratament termic pentru masele BBA, BBC, BBM și BBT.

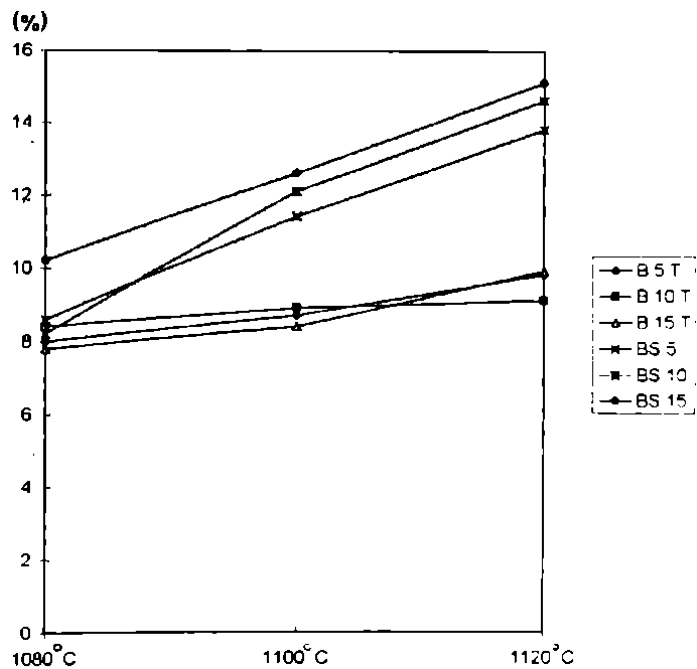


Figura 4.34. Variația contracției volumetrice funcție de temperatura de tratament termic pentru masele B5T, B10T, B15T, BS5, BS10 și BS15.

Valorile rezistențelor la compresiune ale probelor sinterizate la temperaturi cuprinse între 1080-1120°C sunt prezentate în figurile 4.35., 4.36. și 4.37.

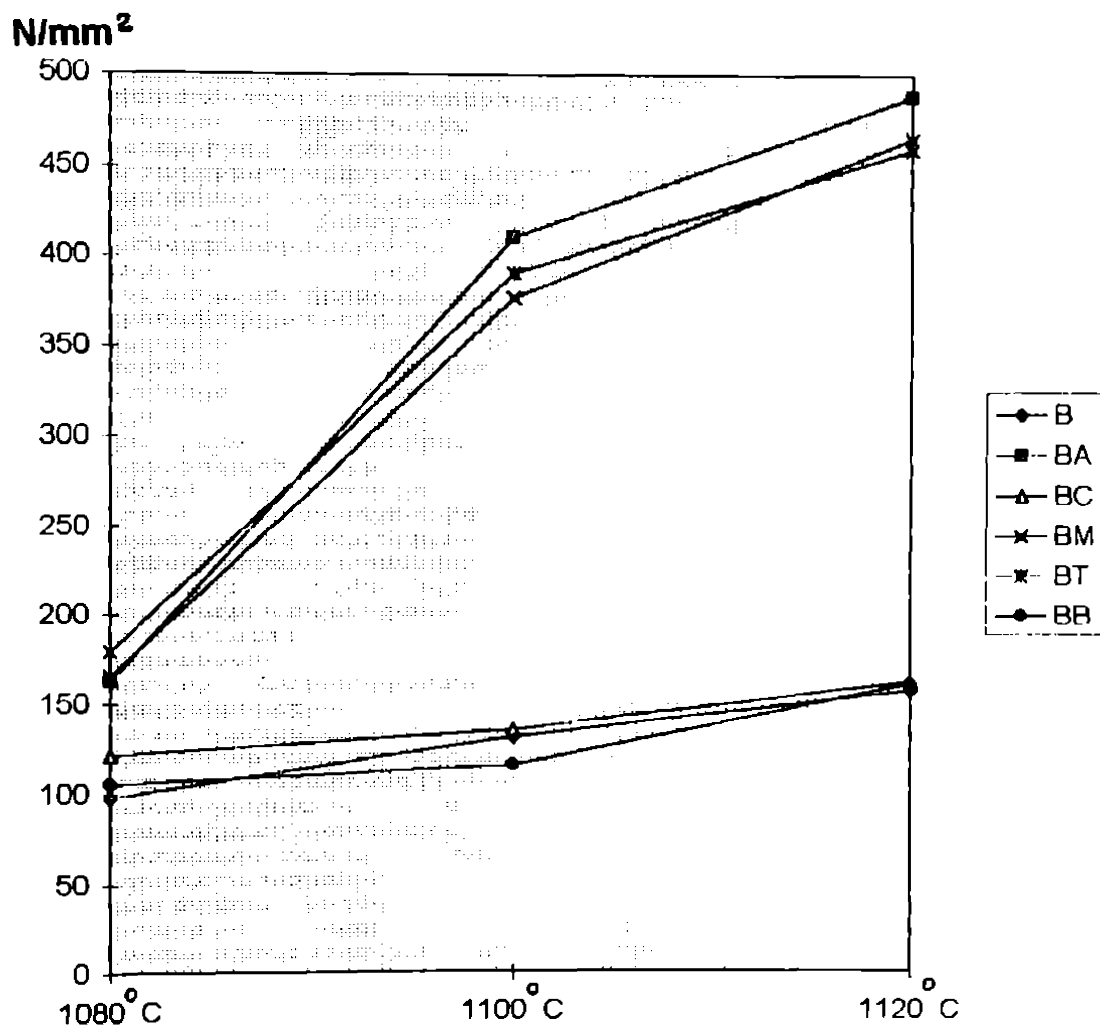


Figura 4.35. Variația rezistențelor la compresiune în funcție de temperatura de sinterizare, a probelor B, BA, BC, BM, BT și BB.

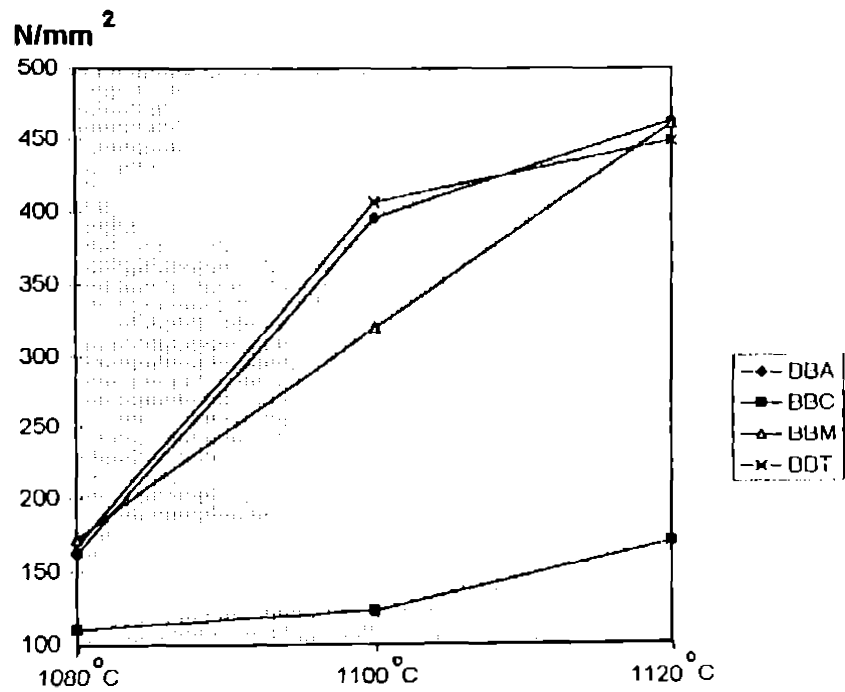


Figura 4.36. Variația rezistențelor la compresie în funcție de temperatura de sinterizare a probelor BBA, BBC, BBM și BBT.

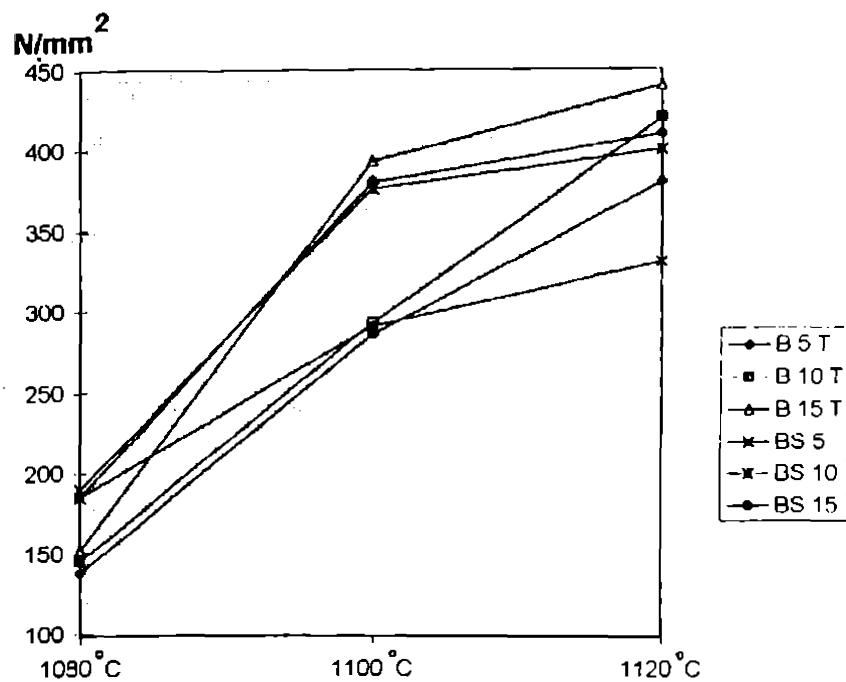


Figura 4.37. Variația rezistențelor la compresie în funcție de temperatura de sinterizare a probelor B5T, B10T, B15T, BS5, BS10 și BS15.

Corelarea tuturor rezultatelor obținute (rezistențe mecanice, indici de compactitate), în funcție de compoziție și temperatură permite următoarele observații:

-pentru toate masele realizate rezistențele la compresiune cresc mult prin mărirea temperaturii de sinterizare de la 1080 la 1100°C și înregistrează o creștere mai puțin pronunțată prin ridicarea temperaturii la 1120°C;

-depășirea temperaturii de 1120°C este contraindicată pentru a evita apariția deformării probelor; chiar la 1120°C în cazul epruvetelor conținând numai bazalt (B), bazalt și bentonită (BB), respectiv bazalt, bentonită și fluoruri (BC,BBC) s-a remarcat un început de deformare prin rotunjirea muchiilor.

Trebuie subliniat că la probele cu ados de talc și mai ales la cele cu adaos de MgO nu a fost semnalat pericolul de deformare a epruvetelor la 1120°C (ci doar la 1140-1150°C a fost înregistrată o tendință similară) ceea ce dovedește justetea soluției alese pentru lărgirea intervalului de sinterizare.

Comportarea tuturor probelor în timpul tratamentului termic la temperaturi între 1080-1120°C dovedește formarea fazei lichide în acestea. Prin urmare este vorba de un proces de sinterizare în sens mai larg [232] cu participarea unei cantități moderate de fază lichidă. Vâscozitatea relativ redusă a fazei lichide formată în timpul tratamentului termic al probelor bazaltice explică tendința acestora spre deformare.

Chiar și în cazul adaosurilor de talc efectul pozitiv al lărgirii intervalului de topire pe seama creșterii conținutului de MgO și SiO₂ este parțial diminuat de conținutul de Fe₂O₃ din compoziția talcului natural (tip A și C).

Efectul pozitiv al adaosului de MgO respectiv talc asupra proprietăților mecanice ale probelor sinterizate se explică și prin acțiunea favorabilă asupra proceselor de cristalizare a fazei sticloase din bazalt și inclusiv creșterea cantității de fază cristalină piroxenică și chiar de forsterit, prin contribuția MgO din ados (figurile 4.38, 4.39, 4.39).

Efectul pozitiv al adaosurilor de fluoruri, respectiv TiO_2 , constă în special într-o acțiune mineralizatoare asupra lanțurilor aluminosilicaticice din faza vitroasă bazaltică și favorizarea proceselor de cristalizare.

Esențial pentru realizarea de produse sinterizate din bazalt cu rezistență mecanică mare este creșterea gradului de cristalinitate și dezvoltarea unor cristale mici mai puțin tensionate pe seama adaosurilor mineralizatoare [236,238]. Așa cum s-a văzut în capitolul 3.2.2 un rol esențial asupra proprietăților mecanice ale probelor îl are textura acestora, iar din acest punct de vedere TiO_2 și fluorurile reprezintă adaosurile cu cel mai bun efect.

Din punct de vedere al indicilor de compactitate pare de neașteptat porozitatea relativ mare a probelor B și BB (fără adaosuri de MgO sau talc), în contrast cu tendința lor de deformare. Această situație se poate explica eventual printr-o compactitate inițială mai mică a probelor fără adaos de MgO sau talc.

Compoziția mineralogică a probelor sinterizate cu rezultate pozitive, a fost evaluată prin analize de difracție RX efectuate cu un difractometru tip DRON 2 (utilizând radiația $CuK\alpha$).

Analizându-se influența temperaturii de tratament termic, precum și natura și cantitatea adaosurilor, s-au constatat următoarele:

- creșterea temperaturii de tratament termic a determinat intensificarea liniilor de difracție caracteristice feldspaților plagioclazi și piroxenilor;

- la aceeași temperatură de tratament termic, toate probele cu bazalt cu adaosuri mineralizatoare au prezentat o intensificare a liniilor



de difracție specifice feldspaților plagioclazi și piroxenilor, respectiv o creștere considerabilă a gradului de cristalinitate a probelor;

- natura adaosurilor a determinat creșterea gradului de cristalinitate a probelor din bazalt în următoarea ordine: MgO, AlF₃, TiO₂ și CaF₂, detașându-se în această serie oxidul de magneziu și fluorura de aluminiu care au produs cele mai importante intensificări ale liniilor de difracție specifice cristalelor mixte de feldspați plagioclazi și piroxeni. În figurile 4.38, 4.39. și 4.40. sunt prezentate difractogramele probelor din bazalt sinterizat la 1120°C, corespunzând rețetelor BA, BT și BM.

Verificându-se duritatea probelor din bazalt sinterizat la 1120°C, s-a constatat că acestea prezintă durități de 7-8 pe scara Mohs.

Rezistențele la agenții chimici (la temperatura camerei) determinate conform STAS 3050-68 și efectuate pe principalele tipuri de probe din bazalt sinterizat la temperatura de 1120°C, sunt prezentate în tabelul 4.29.

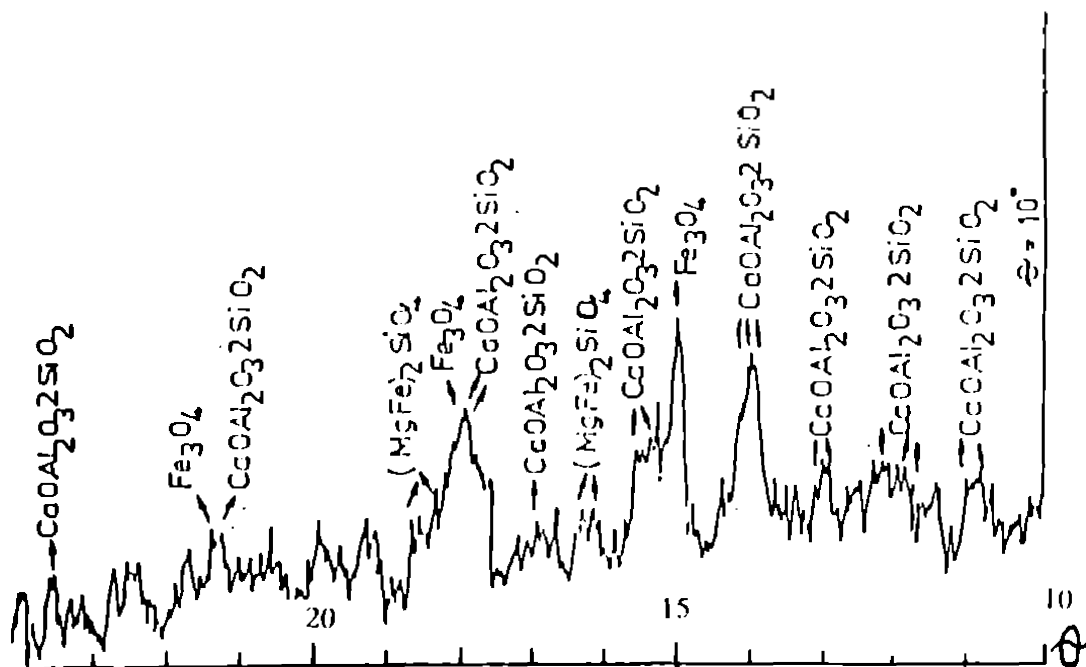


Figura 4.38. Spectrul de difracție RX al probei sinterizate BA.

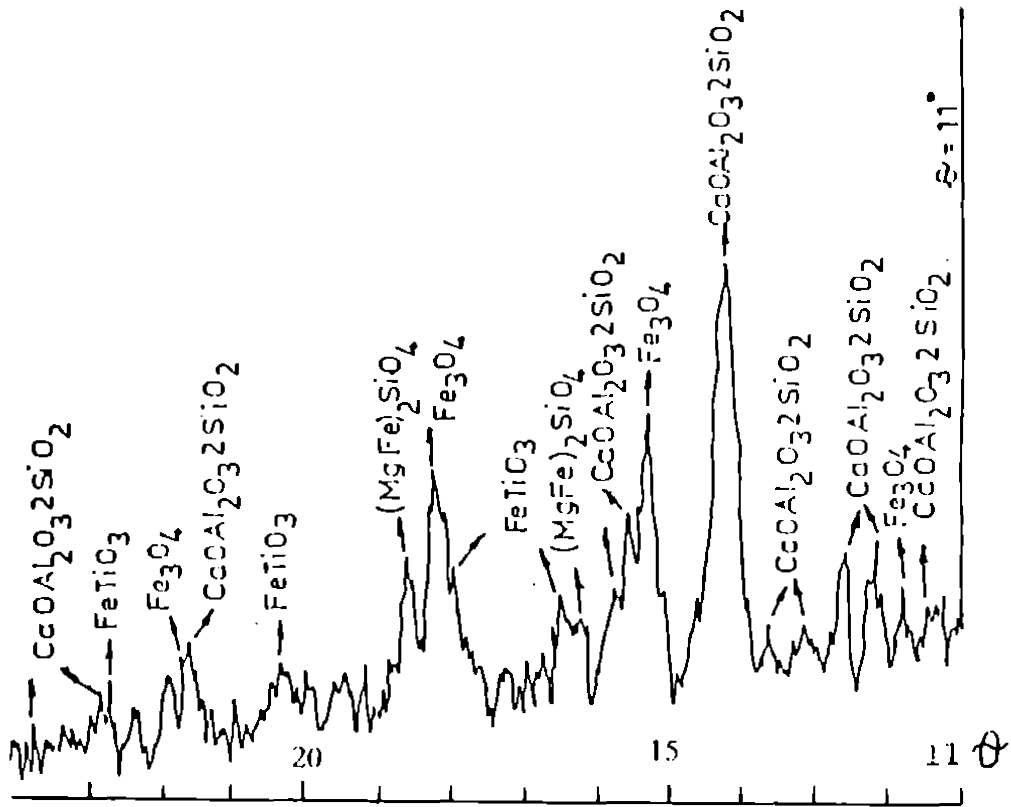


Figura 4.39. Spectrul de difracție al probei sinterizate BT.

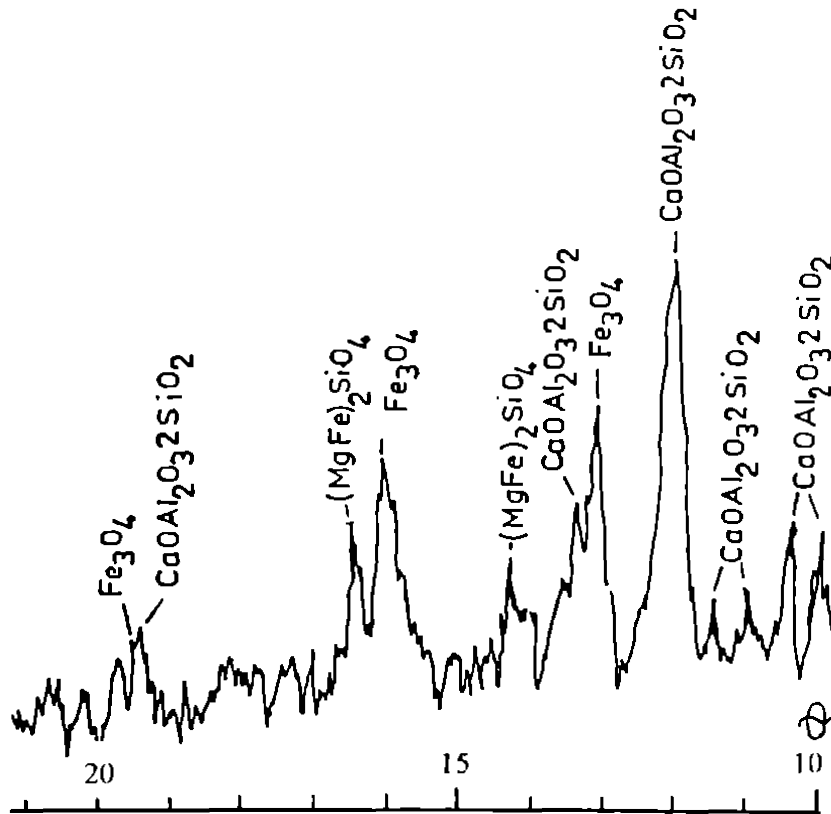


Figura 4.40. Spectrul de difracție al probei sinterizate BM.

Tabelul 4.29. Rezistența la agenți chimici a probelor din bazalt sinterizat la 1120°C.

Caracteristica	U.M.	B	BB	BA	BM	BT	BBT	BBA	BBM
Rezistența la agenți chimici									
HCl concentrat	%	96,1	95,4	96,5	97,4	97,9	96,1	96,9	96,8
H ₂ SO ₄ c=30%	%	96,2	95,7	96,8	97,1	98,0	96,5	96,2	96,3
NaOH c=10%	%	99,0	98,7	98,2	99,7	99,4	99,1	97,6	99,5

Rezultatele obținute în cadrul cercetărilor de laborator sunt în concordanță deplină cu rezultatele obținute pe plan mondial [232,233,234,239].

Din punct de vedere și al proprietăților tehnologice finale (rezistențe mecanice mari, porozitate mică și pericol redus de deformare în timpul sinterizării) se recomandă, ca asigurând cele mai bune rezultate, adaosurile de MgO, AlF₃ și eventual talc (10-15).

În colaborare cu Catedra de Mașini Agricole din cadrul Facultății de Utilaj pentru Agricultură și Circulație Rutieră Timișoara în cadrul experimentărilor pilot și industriale am definitivat tehnologia de obținere (prin sinterizare a bazaltului cu adaosuri mineralizatoare) a unor piese mici și mijlocii de configurații simple și mai complexe, cu abateri dimensionale restânse de +/- 0,1 mm și cu o rugozitate cuprinsă între 0,4-3,2 μm, componente ale utilajelor agricole (ca de exemplu duze de

turbionare de $\phi=1,2 -2$ mm pentru mașinile de stropit, role întinzătoare de lanț de la semănătorile SPC-6 și SPC-8, și unele piese de uzură din componența preselor de balotat).

4.4.2. Experimentări pilot privind realizarea de articole tehnice din bazalt prin sinterizare.

Cercetările noastre de laborator au confirmat posibilitatea realizării (în condiții optime) de articole tehnice sinterizate și vitrocristaline din bazaltul de Șanovița județul Timiș.

Pentru experimentările în fază pilot și industriale s-au utilizat materii prime și materiale având caracteristicile fizico-chimice și mineralogice foarte apropiate (în unele cazuri identice) cu cele folosite în faza de laborator.

În tabelul 4.30. sunt prezentate compoziția oxidică a bazaltului de Șanovița (sorturi 0-3 mm) și a bentonitei de Rugi, județul Caraș Severin.

Tabelul 4.30. Compoziția oxidică % (masă) a principalelor materii prime utilizate în cadrul experimentărilor.

Materia primă	SiO ₂	Al ₂ O ₃ *	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P.C.
Bazalt 0-3 mm	50,83	12,16	9,30	13,92	10,02	1,15		2,62
Bentonită Rugi	57,04	18,47	4,09	3,85	2,40	1,30	1,05	11,80

Observație: * (Al₂O₃+TiO₂)

Având în vedere faptul că fasonarea articolelor tehnice din bazalt se va realiza prin presare semiuscată s-a optat ca materie primă plastică

pentru bentonită, cunoscându-se faptul că un adaos de 3-5% conferă masei ceramice o plasticitate echivalentă cu cea a unui adaos de 15-18% argilă plastică, precum și rezistențe mărite în stare uscată [242,243,244].

Pregătirea pulberilor granulate în vederea presării.

Bazaltul de Șanovița având granulația 0-3 mm a fost măcinat în mori cu bile (raport material : bile : apă de 1:1,8:0,6) până la un reziduu de 0,1% pe sita 0.063. După măcinare bazaltul a prezentat distribuția granulometrică din tabelul 4.31. Determinarea a fost efectuată în laboratorul de încercări fizico-mecanice din cadrul I.C.P.M.S. Cluj Napoca cu ajutorul unui analizor granulometric cu laser tip AGL-60.

Din totalul de 14 rețete cercetate în faze de laborator au fost reluate și verificate experimental 3 rețete de masă: BBM, BM și BBA întrucât acestea au prezentat cele mai bune rezultate fizico-ceramice, iar din punct de vedere tehnologic sunt cele mai simplu de realizat.

Tabelul 4.31. Distribuția granulometrică a bazaltului de Șanovița măcinat.

Canal nr.	Mărimea particulelor (μm)	Distribuție (% masă)	Treceri (% masă)	Refuz (% masă)
1	1,4	3,9	3,9	96,1
2	2,3	6,9	10,7	89,3
3	4,0	8,5	19,2	80,8
4	5,7	8,7	27,9	72,1
5	7,4	8,2	36,1	63,9
6	9,6	7,6	43,7	56,3
7	12,5	7,7	51,4	48,6
8	16,2	8,5	59,9	40,1
9	21,1	9,7	69,6	30,4
10	27,4	10,3	79,9	20,1
11	35,6	9,4	89,3	10,7
12	46,2	7,0	96,3	3,7
13	60,0	3,7	100,0	0,0

Compozițiile în materii prime % (masă) sunt prezentate în tabelul 4.32., iar cea oxidică (% masă) în tabelul 4.33.

Tabelul 4.32. Compoziția maselor cu bazalt în materii prime (% masă).

Nr. crt.	Materii prime	BM	BBM	BBA
1	Bazalt Șanovița	100%	95%	95%
2	Bentonită Rugi		5%	5%
3	$AlF_3 \cdot 0,5H_2O$.	.	3%
4	MgO*	2,5%	2,5%	.

Observație: * obținut prin descompunerea carbonatului bazic la 1100°C.

Tabelul 4.33. Compoziția oxidică % (masă) a maselor experimentate.

Simbol masă	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O
BM	50,93	12,19	9,27	13,95	12,51	1,15
BBM	52,14	13,46	9,20	13,97	12,68	1,14
BBA	15,14	15,16	9,20	13,97	10,09	1,14

Omogenizarea componentelor s-a realizat în mori cu bile de porțelan timp de 3 ore, cu respectarea unui raport material:bile de 1:1,8.

În majoritatea cazurilor în procesele industriale se lucrează cu pulberi polidisperse având o anumită distribuție granulometrică.

Din punct de vedere al compactității probelor am dori o granulație mai grosieră, iar din punct de vedere al sinterizării am dori ca pulberea de presare să aibă o finețe cât mai mare posibilă.

Concluzia noastră [235, 245] este că la sinterizarea unor piese din bazalt trebuie să utilizăm pulberi fine, dar cu o distribuție granulometrică favorabilă. Operația de granulare cuprinde: alegerea cuplului liant-solvent, prepararea și maturarea masei liante, integrarea pulberii în masa liantă cu realizarea propriu-zisă a granulării, trecerea masei granulate prin site cu finețea corespunzătoare dimensiunii maxime a granulelor, uscarea masei granulate urmate de o nouă trecere prin sită pentru îndepărtarea fracțiunilor fine.

În cadrul experimentărilor s-a determinat conținutul optim de liant tehnologic: de soluție ligno-sulfonică, respectiv soluție apoasă de alcool polivinilic. În acest scop s-au preparat epruvete (BM conținut de bazalt 100%) cu umidități cuprinse între 5-8% (conform datelor obținute în faza de laborator) din care s-au presat cilindrii (câte 3 bucăți din fiecare umiditate) cu greutate egale de 20 g, la o presiune constantă de 1600 daN/ cm².

Epruvetele au fost uscate la 110°C în etuvă până la greutate constantă. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.34.

Tabelul 4.34. Rezultate experimentale pentru determinarea umidității optime de presare.

Nr.crt	Umiditatea (%)	Densitatea aparentă umed, (g/cm ³)	Densitatea aparentă uscat, (g/cm ³)
1	5	2,13	2,06
2	6	2,15	2,08
3	7	2,11	2,055
4	8	2,10	2,05

Umiditatea optimă determinată a fost de 6% și corespunde densității aparente în stare uscată de 2,08 g/cm³.

În vederea presării în bune condiții a pieselor este necesar ca amestecurile de bazalt să fie obligatoriu granulate.

În cadrul experimentărilor pilot s-au realizat amestecuri cu două tipuri de lianți organici: lignosulfonat de amoniu și alcool polivinilic (ambii lianți hidrofilici). Cantitatea de liant solid, auxiliar organic raportată la volumul de amestec solid (rețetele BM, BBM și BBA) a fost de 0,1.

Masele bazaltice preparate cu cei doi lianți au fost brichetate sub formă de discuri (diametrul 30mm și înălțimea de 8-10 mm) la o presiune de 500 daN/cm². Discurile obținute au fost mărunțite și cernute pe sita de 0.9. Finul (praful) sub 0,2mm s-a eliminat.

În tabelul 4.35. sunt prezentate valorile obținute în urma determinării densității aparente a materialului în stare afănată și densității aparente în stare tasată.

Tabelul 4.35. Valorile densităților aparente ale maselor experimentale în stare afănată și tasată.

Simbol masă	Greutatea pudrei (g)		Volumul (cm ³)	Densitatea aparentă (g/cm ³)		Raportul HAUSNER
	afănată	tasată		tasată	afănată	
BM	32,11	43,60	30,53	1,43	1,05	1,36
BM*	32,82	44,21	30,53	1,45	1,07	1,35
BBM	32,20	42,62	30,53	1,39	1,05	1,33
BBM*	31,90	43,41	30,53	1,42	1,04	1,36
BBA	30,82	42,90	30,53	1,40	1,01	1,39
BBA*	30,90	43,20	30,53	1,41	1,01	1,39

Obsevații: 1. În masele cu * s-a utilizat ca liant o soluție apoasă de alcool polivinilic de concentrație 12%;

2. În masele fără * s-a utilizat ca liant o soluție de lignosulfonat de amoniu 0,8% (masă) raportat la materialul uscat.

Raportul HAUSNER reprezintă raportul dintre densitatea aparentă în stare tasată și densitatea aparentă în stare afânată, fiind folosit ca o măsură a caracteristicilor de fricțiune ale pulberilor.

Presarea pieselor din bazalt.

Capacitatea unei pulberi de a se presa este apreciată prin gradul de compactare (capacitate de presare).

Experimentările în fază pilot pentru presarea diferitelor piese (componente ale unor utilaje agricole), s-au efectuat în atelierele Facultății de Utilaj pentru Agricultură și Circulație Rutieră Timișoara pe o presă de 20 tf.

La începutul experimentărilor s-a stabilit presiunea optimă de presare parcurgându-se următoarele etape:

a) s-au făcut presări la presiuni crescătoare în intervalul 1500-2000 daN/cm², pulberea de presare, granulată, având umiditatea optimă stabilită constantă de 6%, iar greutatea epruvetelor cilindrice s-a menținut constantă (25g):

b) după uscare în etuvă la 110°C până la greutate constantă, s-au determinat densitățile aparente în stare uscată care apoi s-au reprezentat grafic în funcție de presiunea de presare;

c) presiunea optimă de presare s-a stabilit experimental de 200N/mm².

În tabelul 4.36. sunt prezentate rezultatele experimentale obținute în fază pilot, la presarea masei BBA (granulată printr-o sită de 0,9mm).

Tabelul 4.36. Rezultatele experimentale obținute pentru masa BBA.

Nr. crt	Presiunea de presare (N/mm ²)	h ₁ ·h ₀ cm	Suprafața (cm ²)	Volumul (cm ³)	Densitatea aparentă în stare presată (g/cm ³)
1	170	1,84	5,06	9,33	2,09
2	180	1,82	5,06	9,20	2,12
3	190	1,81	5,06	9,16	2,13
4	200	1,81	5,06	9,16	2,13

Presiunea optimă de compactare a epruvetelor cilindrice, stabilită experimental în fază pilot a fost de 200N/mm² pentru toate rețetele, (respectiv și pentru BBM, BBM* și BBA*).

În colaborare cu Catedra de Mașini agricole din cadrul Facultății de Utilaj pentru Agricultură și Circulație Rutieră (și la solicitarea Catedrei) în cadrul experimentării pilot s-au fasonat prin presare semiuscată o serie de piese mici și mijlocii (componente ale unor utilaje agricole) cu configurații simple și cu abateri dimensionale finale (după sinterizare) impuse de +/- 0,1mm.

În acest context s-au presat în fază experimentală, role de ghidare a sârmei de balotat, împingătorul și inelul de la mecanismul de ghidare și trecere a sforii, precum și duze de turbionare de ϕ 1,2-2mm pentru mașinile de stropit.

Încercările tehnologice experimentale pe epruvete cilindrice și piese de diferite dimensiuni au demonstrat faptul că la realizarea articolelor tehnice din diferitele rețete de mase bazaltice trebuie să se țină seama de următoarele:

- compactitatea, structura, coeziunea amestecului bazalt-liant temporar și compactarea în procesul de sinterizare sunt influențate de forța cu care se presează materialul granular în matrice;

- diferențele dintre dimensiunile epruvetelor și pieselor presate la presiuni relativ mai mici (150 N/mm²) comparativ cu epruvetele și piesele realizate la presiuni mari (190-200 N/mm²) sunt importante.

Rezultatele cercetărilor noastre privind piesele presate la 200 N/mm^2 au fost următoarele:

- piesele rezultate au prezentat o compactitate mare, rezistențe ridicate în stare crudă precum și diferențe dimensionale mult mai mici;
- calitatea pieselor s-a îmbunătățit mult odată cu creșterea forțelor de presare.

Uscarea pieselor și epruvetelor fasonate prin presare semiuscată s-a realizat în etuve de laborator la temperaturi de 120°C (fără rebuturi).

Tratamente termice aplicate pieselor fasonate prin presare semiuscată ,

Piesele și epruvetele realizate în fază pilot în vederea sinterizării în condiții optime au fost supuse diferitelor tratamente termice în scopul obținerii unor caracteristici fizico-ceramice performante.

În diagramele de tratament termic nu se urmărește atât realizarea echilibrului termic, ci asigurarea unei viteze de ardere convenabile în condițiile obținerii unui produs de calitate superioară, cu caracteristici fizico-chimice dorite. Temperatura maximă de ardere se stabilește în funcție de natura produsului și de corelația existentă între proprietatea dominantă care se urmărește a se obține și de temperatura de ardere.

Având în vedere faptul că masele cu bazalt cercetate, până la temperatura maximă de sinterizare nu prezintă efecte endo sau exotermice deosebite, viteza de ardere poate fi determinată experimental până la limita obținerii gradientului maxim admisibil de temperatură.

În cazul produselor sinterizate din bazalt, gradientul maxim admisibil de temperatură este mic deoarece intervalul de vitrifiere este îngust $40\text{-}50^\circ\text{C}$ funcție de rețeta experimentată (conform compozițiilor prezentate în tabelul 4.32.).

În vederea îmbunătățirii condițiilor de ardere a pieselor sinterizate din bazalt a fost necesară reducerea la minim a gradientului de temperatură din incinta unui cuptor de tip "Electrocontact" Botoșani.

În acest scop s-au adus următoarele modificări vechiului cuptor:

- s-a mufat cuptorul cu ajutorul unor plăci angobate din SiC;
- s-au plasat sub vatră 4 elemente de încălzire din SiC, iar deasupra bolții 3 astfel de elemente;

- cuptorul a fost izolat suplimentar cu module din fibre ceramice produse la PROCEMA București.

Într-un astfel de cuptor modernizat se pot supune tratamentului termic (în condiții de gradienti minimi de temperatură) piese și epruvete cu următoarele dimensiuni de gabarit: înălțimea maximă de 80 mm și lungimea de 150 mm.

Având în vedere faptul că masele cu bazalt experimentate (BBM,BBA) până la temperatura maximă de sinterizare (1140°C) nu prezintă modificări termice (efecte endo/exotermice) deosebite, viteza de ardere a fost de 150 °C/oră cu menținerea unui palier la temperatura maximă (optimă) de 120 minute. În tabelul 4.37 sunt prezentați indicii de compactitate ai epruvetelor și pieselor sinterizate.

Tabelul 4.37. Indicii de compactitate ai maselor cu bazalt sinterizate.

Simbol rețetă	Temperatura de tratament termic (°C)	Absorbția de apă (%)	Densitatea aparentă (g/cm ³)	Porozitatea (%)	Contractia (%)
BBA	1140	0,70	2,73	1,90	3,2
BBM	1140	0,49	2,78	1,36	3,5
BM	1150	0,84	2,70	2,27	3,1

În figura 4.41. este prezentată schema fluxului tehnologic pentru obținerea de articole tehnice sinterizate din bazalt (rețeta BBM).

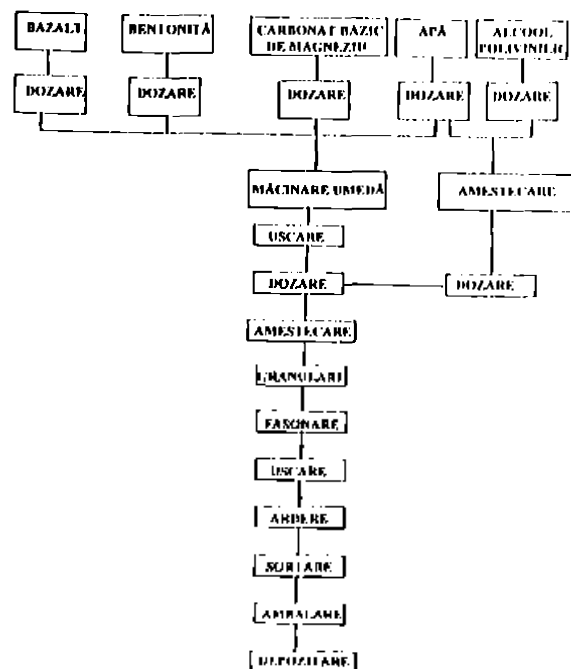


Figura 4.41. Schema fluxului tehnologic pentru obținerea articolelor tehnice sinterizate din bazalt.

Principalele caracteristici fizico-ceramice ale produselor sinterizate în faza experimentării pilot sunt prezentate în tabelul 4.38.

Tabelul 4.38 Principalele caracteristici tehnice ale produselor sinterizate.

Nr. crt	Caracteristica	U.M.	Valoarea obținută		
			Rețeta BBA	Rețeta BBM	
1	Densitatea aparentă	g/cm ³	2,73	2,78	
2	Porozitatea aparentă	%	1,90	1,36	
3	Duritatea Vickers (greutatea 200g)	N/mm ²	9500	9800	
4	Rezistența la compresiune	N/mm ²	490	510	
5	Rezistența la încovoiere	N/mm ²	200	240	
6	Rezistența la uzură (după Bohme)	g/cm ²	0,22	0,20	
7	Rezistența la agenți chimici la temperatura camerei:				
		· HCl concentrat	%	96,1	95,9
		· H ₂ SO ₄ conc.30%	%	96,0	95,4
		· NaOH conc. 10%	%	98,7	99,1

Trebuie remarcat faptul că produsele sinterizate prezintă caracteristici tehnice remarcabile fiind performante pe plan mondial [232,233,241,243,246].

Experimentările în fază pilot au confirmat posibilitatea utilizării și valorificării bazaltului natural de Șanovița ca materie primă pentru realizarea de articole tehnice sinterizate.

În cadrul experimentărilor au fost reluate și testate rețetele de mase BBM, BBA și BM, caracterizate printr-un conținut ridicat de bazalt (cuprins între 95-100 %) cu adaosurile care au avut influență pozitivă maximă asupra caracteristicilor fizico-ceramice acestea fiind în ordine AlF_3 și MgO .

Pulberile pentru presare s-au granulat printr-o sită de 0.9 și au avut o comportare optimă în procesul de fasonare semiuscată în condițiile unei umidități de 6%. lianții organici corespunzători fiind soluția apoasă de lignosulfonat de amoniu (în proporție de 0,8% masă raportat la materialul uscat) respectiv soluția de alcool polivinilic de concentrație 12%.

Masele granulate pentru presare au prezentat un raport HAUSNER de 1,33-1,39 ceea ce a facilitat o bună alimentare a matritelor.

Presiunea optimă de lucru stabilită în condiții experimentale a fost de 200 N/mm^2 , obținându-se o foarte bună compactare (peste 60% din cea teoretică) însoțită de o rezistență bună a semifabricatelor.

Temperatura optimă de tratament termic determinată în cadrul experimentărilor pilot a fost de 1140°C cu menținerea unui palier de 150minute la temperatura maximă.

Analizând influența tratamentului termic împreună cu natura și cantitatea adaosurilor la bazaltul de Șanovița, s-au constatat următoarele:

- creșterea temperaturii de tratament termic (până la limitele superioare ale intervalului de vitrificare) determină o intensificare a liniilor de difracție caracteristice feldspaților plagioclazi și piroxenilor [238];

la aceeași temperatură de tratament termic toate piesele sinterizate din bazalt cu adaosuri (AlF_3 respectiv MgO) BBA, BBM și BM au prezentat o creștere a gradului de cristalinitate față de proba martor din bazalt fără adaos (BB) [247].

Rezistențele la compresiune ale pieselor sinterizate sunt de 490-510 N/mm^2 iar cele la încovoiere de 200-240 N/mm^2 , valori mari comparativ cu produse similare din oțel, fontă sau materiale neferoase [237,243,246].

Având în vedere și valorile ridicate ale durtății pieselor și cele ale rezistențelor la acțiunea agenților chimici, putem afirma că prin tehnologia de sinterizare aplicată în cadrul experimentărilor pilot se pot realiza articole tehnice performante [143].

În cadrul experimentărilor pilot s-a stabilit tehnologia de obținere prin sinterizare (figura 4.41) a unor piese de dimensiuni mici și mijlocii având configurații simple, cu abateri dimensionale restrânse de +/- 0,1mm și cu rugozitate între 0,4-2,5 μm , componente ale unor utilaje agricole (exemplu: rola de ghidare a sârmei de balotat, împingătorul și inelul de la mecanismul de ghidare și trecere a sforii, duzele de turbionare de diametru 1,2-2mm pentru mașinile de stropit) [247].

Pentru țara noastră, extinderea utilizării bazaltului în producția de articole tehnice sinterizate înseamnă obținerea unor importante economii de metal, economii mari de energie și în același timp asigurarea unei înalte competitivități.

Capitolul 5. Concluzii

Prezenta lucrare cuprinde contribuții originale rezultate ca urmare a cercetărilor și experimentărilor proprii, structurate pe două direcții principale.

1. Fundamentarea unor aspecte teoretice privind interacțiunile dintre componenții sistemului Me^I - Me^{II} - Al- Si- O ($Me^I=K^+,Na^+$; $Me^{II}=Ca^{2+},Mg^{2+},Fe^{2+}$) respectiv aprofundarea studiului paragenezelor caracteristice bazaltului pentru formarea unei baze de date moderne având o importanță esențială în vederea explicării și înțelegerii fenomenelor fizico-chimice ale proceselor tehnologice ce au loc în condiții termodinamice favorabile.

O trecere critică în revistă a datelor publicate în ultimii 15-20 ani a permis sistematizarea multiplelor posibilități teoretice și practice de valorificare superioară industrială a bazaltului.

2. Cercetări experimentale ample și sistematice care au condus la următoarele contribuții originale:

◆ În scopul elaborării unor compoziții optime de sticle bazaltice s-a cercetat experimental formarea sticlelor conținând trei până la șapte componenți oxidici aparținând sistemului polinar complex:

Na_2O - K_2O - CaO - MgO - FeO - Al_2O_3 - SiO_2 ;

◆ Compozițiile experimentale pentru sticlele piroxenice (având domeniul de formare la $1400^\circ C$, în cadrul sistemului CaO - MgO - SiO_2) au fost restrânse astfel: 50-60 % (masă) SiO_2 , 20-40% (masă) CaO și 10-20% (masă) MgO , raportul molar $SiO_2:(CaO+MgO)$ menținându-se între limitele 0,81-1,17. În toate sticlele experimentale (1-6) în perioada inițială a cristalizării la $850^\circ C$ s-a separat o singură fază piroxenică asemănătoare diopsidului, care corespunde câmpului de stabilitate din diagrama de stare CaO - MgO - SiO_2 , lucru confirmat de curbele ATD și spectrele de difracție RX.

◆ Pe baza rezultatelor analizei fazale a sticlelor experimentale de compoziții diferite, tratate termic la 950°C și 1050°C s-au constatat următoarele:

- În probele având raportul molar $\text{SiO}_2:(\text{CaO}+\text{MgO}) = 0,92-1$ singura fază identificată este $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$;

- Prin creșterea temperaturii la 1050°C și a duratei tratamentului termic s-a constatat (prin metoda difracției RX, microscopie optică și electronică) doar o îmbunătățire a cristalinității;

- Modificările structurale produse prin cristalizarea avansată a unei singure faze piroxenice de tip diopsid s-au reflectat în schimbarea proprietăților de material prin creșterea valorilor densității și microdurtății;

◆ Sticlele piroxenice experimentale din sistemul $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ având raportul molar $\text{SiO}_2:(\text{CaO}+\text{MgO}) = 1:1$ au fost supuse unor tratamente de cristalizare între 850-1200°C cu durata de menținere a temperaturii de 4-6 ore.

◆ Se remarcă o capacitatea mai scăzută de cristalizare a sticlelor experimentale din sistemul $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ față de sticlele experimentale aparținând sistemului $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, datorită condițiilor nefavorabile de izomorfism al piroxenilor la introducerea Al^{3+} , cauza fiind nesatisfacerea bilanțului electrostatic al rețelei.

◆ Toate topiturile bazaltice experimentale făcând parte din sistemul polinar $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ răcite brusc prezintă o structură vitroasă confirmată de rezultatele analizelor de difracție RX, de microscopie optică și ale analizelor termice.

◆ Structura prestabilită și compoziția fazală a sticlelor bazaltice experimentale poate fi asigurată prin menținerea valorii modulului piroxenic între limitele 2,9-3,2 atunci când compoziția optimă a sticlelor este cuprinsă între; 49-55 % (masă) SiO_2 , 10-12 % (masă) Al_2O_3 , 22-35,5 % (masă) $\text{CaO}+\text{MgO}$, 5-6 % (masă) FeO , 0,5-5% (masă) $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$.

◆ Datele furnizate de curbele ATD au permis stabilirea tratamentului termic optim de cristalizare controlată a sticlelor experimentale din sistemul polinar $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

◆ În cazul sticlelor experimentale cu raportul piroxenic apropiat de 3, în urma cristalizării controlate principala fază cristalină identificată prin difracție RX a fost o soluție solidă a metasilicaților $(\text{CaO,MgO,FeO})\text{SiO}_2$, reprezentând seria izomorfă a piroxenilor monoclinici.

Studiul influenței unor oxizi formatori, modificatori și intermediari asupra structurii sticlelor obținute din bazalt de Șanovița topite la 1350-1400°C și răcite brusc, au pus în evidență următoarele:

- Adaosurile în proporție de 6, 8 și 10%(masă) de SiO_2 respectiv de 2, 3 și 4%(masă) Al_2O_3 și/sau MgO produc o creștere a coeziunii (rigidității) rețelei vitroase bazaltice;

- Adaosurile în proporție de 3, 5 și 7%(masă) Na_2O respectiv de 6, 8 și 10%(masă) CaO au un efect de slăbire a coeziunii rețelei vitroase bazaltice;

- Adaosurile în proporție de 5, 10 și 15%(masă) de caolin și /sau apilit au avut un efect de creștere a coeziunii rețelei vitroase bazaltice;

- Adaosurile în proporție de 5, 10, 15 și 20%(masă) de cioburi de sticlă și/sau dolomită au un efect de slăbire a coeziunii rețelei vitroase.

◆ Concluzia noastră este că influența diferitelor adaosuri oxidice care produc creșterea sau scăderea coeziunii rețelei vitroase în domeniul $R=2-3$ depinde nu numai de natura și cantitatea oxidului ci și de structura inițială a rețelei bazaltice. Bineînțeles aceste influențe ale diferitelor adaosuri asupra structurii vitroase le vom considera numai ca niște tendințe caracteristice structurii sticlelor bazaltice.

◆ Scopul cercetărilor experimentale privind realizarea unor vitroceramici precum și stabilirea corelației compoziție - condiții de sinteză- structură (textură)- proprietăți pentru vitroceramicile obținute utilizând ca materie primă bazaltul de Șanovița (județul Timiș) cu adaosuri în proporții reduse, de dolomită și/sau calcar precum și agenți de nucleație.

- ◆ Ideea care a stat la baza alegerii compozițiilor amestecurilor a fost realizarea unui raport molar $\text{SiO}_2:\text{MeO}$ ($\text{MeO}=\text{CaO},\text{MgO},\text{FeO}$) variabil dar apropiat de 1:1 și urmărirea cantității de fază cristalină formată în vitroceramicile obținute și a proprietăților mecanice ale acestora.
- ◆ Prin încadrarea compozițiilor studiate în diagrama ternară a metasilicaților $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$ s-a reușit delimitarea rațională a unui domeniu îngust de compoziții optime pentru sticlele bazaltice având un raport molar $\text{SiO}_2:\text{MeO}=1$ sau puțin supraunitar.
- ◆ Pe baza curbelor ATD ale probelor cu compoziție și agenți de nucleație diferiți s-au stabilit condițiile de tratament termic optim, în două etape, în vederea obținerii vitroceramicii cu peste 85% fază cristalină (soluție solidă piroxenică) din bazalt de Șanovița modificat.
- ◆ În privința compoziției fazale piroxenice rezultată în urma tratamentului termic în toate probele, se poate preciza că este mult mai complexă decât cea descrisă de formula $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$. Ca rezultat al adieției izomorfe a fassaitului $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ la diopsid este formarea unei faze piroxenice cu conținut de Al_2O_3 . Aceste cristale mixte sunt rezultatul substituției izomorfe a perechii $(\text{Mg}^{2+}+\text{Si}^{4+})$ din diopsid, cu perechea (2Al^{3+}) din fassait, după regula însumării valențelor.
- ◆ Rolul pozitiv cel mai bun dovedit la utilizarea TiO_2 (în proporție de 10% masă) ca agent nucleator pentru obținerea vitroceramicilor bazaltice poate fi asociat cu posibilitatea includerii titanului în rețeaua cristalină a piroxenilor prin izomorfia diopsidului cu fassaitul titanian $\text{Ca}(\text{Ti},\text{Mg},\text{Al})[\text{Si},\text{Al}]_2\text{O}_6$, determinând o creștere a tendinței de cristalizare a fazei piroxenice. Presupunerea acestui mecanism a stat la baza alegerii modului de a introduce agentul nucleator în amestecul supus topirii, rezultând o sticlă bazaltică în care ionii de Ti^{4+} sunt omogeni distribuiți.
- ◆ Faza piroxenică formată în probele cu TiO_2 și/sau cuplul $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ ca agent de nucleație (în compoziția BD) se caracterizează printr-o textură microcristalină cu o distribuție foarte uniformă a microcristalelor dovedită de imaginile de microscopie electronică.

Rezultatele experimentărilor pilot întreprinse pentru obținerea de articole tehnice vitroceramice din bazalt de Șanovița modificat au evidențiat următoarele:

- Atingerea performanțelor fizico-chimice și mecanice ale materialului vitroceramic obținut se datorează microstructurii caracterizate prin prezența unei singure faze cristaline piroxenice atingând o pondere > 85% alcătuită din cristale <1μm;

- Faza vitroasă cu o pondere < 15% din volumul vitroceramicii, datorită Al₂O₃ din care o bună parte s-a concentrat în sticlă, îmbunătățește considerabil proprietățile mecanice și determină scăderea coeficientului de dilatare termică;

- Majoritatea cantității de oxid de fier a fost încorporată în structura Ca(Mg,Fe,Al)Al₂O₆- fassaitului feros și/sau CaFeSi₂O₆- hedenbergitului care au format împreună cu diopsidul o soluție solidă, aspect deosebit de important pentru proprietățile fizico-chimice și mecanice ale pieselor vitroceramice;

- Valoarea durității de 8 raportată la scara Mohs respectiv microduritatea Vickers de 17,1 GPa confirmă obținerea unor articole vitroceramice bazaltice performante și în deplină concordanță cu datele din literatura de specialitate;

- ◆ Cercetările și experimentările întreprinse pentru obținerea de frite și glazuri bazaltice ușor fuzibile făcând parte din sistemul polinar SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-CaO(MgO,BaO)-Na₂O(K₂O), destinate cahlelor de teracotă au arătat că:

- se pot obține frite și glazuri ușor fuzibile fără plumb utilizând ca materie primă fondantă și cromoforă, bazaltul de Șanovița în proporție de 26-60%(masă);

- glazurile bazaltice se caracterizează prin aceea că se topesc la temperaturi de 930-980°C, sunt lucioase, transparente și colorate de la bej până la maron (fără adaosuri de pigmenți sau oxizi coloranți) în funcție de conținutul de bazalt din frite;

- tehnologia de obținere a fritelor și glazurilor cu bazalt, din punct de vedere tehnic este simplă și nu necesită dotări suplimentare pentru agenții economici care au cuptoare de fritare;

- piesele ceramice pentru sobe glazurate cu glazurile bazaltice arse în condiții industriale au un aspect estetic și comercial ridicat, corespunzând condițiilor impuse de STAS 1798/1979.

◆ Concluziile cercetărilor noastre privind obținerea de glazuri bazaltice destinate faianței de menaj și decorative sunt următoarele:

- se pot realiza glazuri crude de calitate superioară, colorate de la crem până la brun (în funcție de conținutul de bazalt introdus 13-24% masă) fără adaos de oxizi sau pigmenți ceramici, în condițiile arderii în atmosferă oxidantă la temperaturi de 1120-1160°C;

- se valorifică superior un subprodus industrial, nisipul de concasaj 0-3mm, rezultat în procesul de concasare și granulare a bazaltului în vederea obținerii criblurii.

◆ Cercetările și experimentările privind realizarea glazurilor bazaltice destinate produselor de porțelan sanitar au pus în evidență următoarele:

- se pot obține glazuri bazaltice (având un conținut de bazalt cuprins între 10-72 % masă), reproductibile atât în condiții de laborator cât și la scară industrială dacă tratamentul termic se realizează în atmosferă oxidantă, în interval de temperatură cuprins între 1160-1200°C;

- în funcție de conținutul de bazalt și de cantitatea de silicat de zirconiu micronizat (fără a se recurge la pigmenți ceramici) s-a realizat o paletă de culori de la bej nisip până la negru;

- glazurile bazaltice obținute au un aspect estetic plăcut fiind lucioase sau mate, opace (figura 4.13.) și se încadrează în prevederile STAS 6686-80 în ceea ce privește rezistența la șoc termic și rezistența la acizi și baze;

- aplicarea în producție a glazurilor bazaltice experimentate permite reduceri importante (cu 60-80%) a cheltuielilor cu materii prime și materiale.

♦ Glazurile bazaltice destinate plăcilor de pardoseală tip SANEX Cluj și plăcuțelor tip CESAROM, s-au caracterizat prin aceea că sunt mate, iar suprafețele au prezentat o duritate de circa 6 pe scara Mohs, respectiv o rezistență mărită la abraziune 0,15-0,12 g/cm².

Fiabilitatea glazurilor bazaltice experimentale depinde de rezistența termică, microduritate (Vickers cuprinsă între 4500-5400N/mm²) și gelivitate (peste 35 de cicluri).

Aceasta se explică prin formarea unui strat intermediar bine dezvoltat care compensează tensiunile care se formează în glazuri. Această afirmație este confirmată de analiza microscopică (efectuată la ICPMSN-Cluj Napoca) care a pus în evidență în stratul intermediar, în zona dinspre glazură cristale de plagioclaz, ceea ce determină o legare puternică a glazurii de ciob. Interacțiunea între glazura bazaltică - ciob se datorează diferenței dintre indicii de aciditate.

♦ Adaosurile de bazalt în masele de gresie studiate au influențat favorabil rezistențele la încovoiere, gradul de duritate și în special rezistențele la uzură și la agenții chimici, care sunt superioare față de ale probelor de gresie etalon M₀ și B₀ (fără bazalt).

Rezultatele cercetărilor noastre au fost pozitive dovedindu-se eficacitatea introducerii bazaltului în masele de gresie colorate, în limitele 10-40%(masă).

♦ Adaosurile de bazalt în masele de gresie au influențat următoarele caracteristici:

- culoarea maselor este plăcută și uniformă prezentând un viraj de la ocru la brun roșcat, pe măsura creșterii cantităților de bazalt în masă;

- masele de gresie sintetizate având un conținut de bazalt de peste 40% au prezentat un interval de vitrifiere redus, sub 50^oC ceea ce le face impropri pentru ardere în cuptoare industriale;

- introducerea bazaltului în masele de gresie a determinat o creștere a rezistențelor la încovoiere, a durităților și a rezistențelor la uzură, caracteristici foarte importante pentru plăcile de pardoseală;

- spre deosebire de plăcile de gresie roșie colorate cu oxizi de fier care au rezistențe mai reduse la atacurile agenților chimici, masele de gresie cu bazalt prezintă rezistențe foarte bune la acțiunea acizilor și bazelor, ceea ce le recomandă și pentru placarea incintelor din industriile cu agresivitate chimică ridicată.

◆ Utilizarea bazaltului ca adaos în masele de gresie colorată nu necesită modificări ale procesului tehnologic de fabricație existent.

◆ Cercetările de laborator au urmărit în condițiile înlăturării lipsurilor din stadiul tehnicii, realizarea de articole tehnice sinterizate din bazalt natural de Șanovița, având rezistențe mecanice mari și la uzură, precum și o foarte bună stabilitate chimică.

◆ Compoziția mineralogică a probelor sinterizate cu rezultate pozitive, a fost evaluată prin analize de difracție RX efectuate cu un difractometru tip DRON 2 (utilizând radiația $\text{CuK}\alpha$). Principalele faze cristaline identificate sunt: feldspați plagioclazi, piroxeni și magnetită.

◆ Analizându-se influența temperaturii de tratament termic, precum și natura și cantitatea adaosurilor, s-au constatat următoarele:

- creșterea temperaturii de tratament termic a determinat intensificarea liniilor de difracție caracteristice feldspaților plagioclazi și piroxenilor;

- la aceeași temperatură de tratament termic, toate probele cu bazalt cu adaosuri mineralizatoare au prezentat o intensificare a liniilor de difracție specifice feldspaților plagioclazi și piroxenilor, respectiv o creștere considerabilă a gradului de cristalinitate a probelor;

- natura adaosurilor a determinat creșterea gradului de cristalinitate a probelor din bazalt în următoarea ordine: CaF_2 , TiO_2 , AlF_3 , și MgO , detașându-se în această serie oxidul de magneziu și fluorura de aluminiu care au produs cele mai importante intensificări ale liniilor de difracție specifice cristalelor mixte de feldspați plagioclazi și piroxeni.

Experimentările în fază pilot au confirmat posibilitatea utilizării și valorificării bazaltului natural de Șanovița ca materie primă pentru

realizarea de articole tehnice sinterizate. În cadrul experimentărilor au fost reluate și testate rețetele de mase BBM, BBA și BM, caracterizate printr-un conținut ridicat de bazalt (cuprins între 95-100 %) cu adaosurile care au avut influență pozitivă maximă asupra caracteristicilor fizico-ceramice (AlF_3 și MgO).

Temperatura optimă de tratament termic determinată în cadrul experimentărilor pilot a fost de 1140°C cu menținerea unui palier de 150minute la temperatura maximă. Analizând influența tratamentului termic împreună cu natura și cantitatea adaosurilor la bazaltul de Șanovița, s-au constatat următoarele:

- creșterea temperaturii de tratament termic (până la limitele superioare ale intervalului de vitrificare) determină o intensificare a liniilor de difracție caracteristice feldspatilor plagioclazi și piroxenilor;

la aceeași temperatură de tratament termic toate piesele sinterizate din bazalt cu adaosuri (AlF_3 respectiv MgO) BBA, BBM și BM au prezentat o creștere a gradului de cristalinitate față de proba martor din bazalt fără adaos (BB).

- ◆ Rezistențele la compresiune ale pieselor sinterizate sunt de 490-510 N/mm^2 , iar cele la încovoiere de 200-240 N/mm^2 , valori mari comparativ cu produse similare din oțel, fontă sau materiale neferoase.

- ◆ Având în vedere și valorile ridicate ale durității pieselor și cele ale rezistențelor la acțiunea agenților chimici, putem afirma că prin tehnologia de sinterizare aplicată în cadrul experimentărilor pilot se pot realiza articole tehnice performante.

Teza de doctorat este întocmită pe baza lucrărilor personale de cercetare concretizate în:

- trei brevete de invenție acordate;
- 29 lucrări științifice dintre care:
 - ⇒ 10 publicate în reviste de specialitate sau în volumele unor manifestări științifice din țară;
 - ⇒ 5 publicate în reviste din străinătate;

⇒ 14 lucrări comunicate la manifestări tehnico-științifice din care 5 la simpozioane și congrese internaționale;

⇒ 5 referate la contracte de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică.

Bibliografie

1. D.Becherescu, V.Cristea,I.Menessy, F.Winter "Chimia stării solide"vol.II,Ed.St.și Enciclopedică București 1987 p.13-18.
2. C.R. Doman, B.J. Barr, N.R. Mc Nally, M.A.Apler J.Am.Ceram. Soc.,46,nr.7 (1963) p.313.
3. D.Becherescu, V.Cristea, I.Menessy, F.Winter "Chimia stării solide" vol.I, Ed.St.și Enciclopedică București 1987 p.113-116.
4. P.Baltă, O.Dumitrescu, "Materiale de construcții", vol.21,nr.2-3,(1991) p.130-132.
5. P. Baltă " Lucrări ale conferinței de știința și ingineria materialelor, CONSILOX-VII, vol.II Constanța(1996),p.203-210.
6. P.Baltă, C.Spurcaci, in 9-IBAUSIL, Sektion 4 Weimar, (1985p.21-24
7. I.Lazău, M.R.Jurcă "Chimia fizică a stării solide- Silicați- Diagrame de fază", vol.3,U.T.Timișoara, Fac.de chimie ind.1992 p.291.
8. G.Grasselly, "Asvanyi nyersanyagok" Tankonyv kiado, Budapest, 1990,p.116-117.
9. V.J. Smith - Intern. Geol.Congr.,21 st.,Copenhagen (1960) p.190
10. V.J. Smith " Feldspar minerals" vol.1,Ed.1974 p.255.
11. F.J.Schairer, N.L.Bowen -Trans.Am.Geophys. Union,326(1935) citat după[7].
12. S. Solacolu, F.Paul, "Chimia fizică a solidelor silicaticice și oxidice", Ed. Dacia, Cluj-N.,1984,p.324.
13. T.K.Green, H.R.Rogue-Natl. Bur. Standars, 36(2) 188(1946) citat după [27].
14. I.N.Bowen, F.O.Tuttle, J.Geol. 58(1950),p.582.
15. F.J.Schairer, J.Am. Ceram. Soc.,40(1957),p.215-235.
16. S.Solacolu, " Chimia fizică a silicaților tehnici" Ed. Tehnică București 1968
17. S.A.Morse, "Basalts and Phase Diagrams". Springer Verlag New York Heidelberg Berlin 1980
18. S.A.Morse,-Am.J.Sci.,vol. 276 (1976),p.330-346.
19. L.Pavelescu "Petrografia rocilor magmatice și metamorfice" Ed Tehnică, București, 1980.
20. I.Treiber"Petrografia rocilor eruptive și metamorfice". Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1963.
21. S.A.Morse, J.Petrol., Vol.11 (1970),p.221-251.
22. K.G.Moir, P.F. Glasser, - Phys. Chem. Glasses, 17(1975),p.45-61.
23. R.W.Foster, -J.Geol., 50 (1942) p.162 citat după [17].
24. F.T.Barth, -Norsk Geol.,Tidsskr (1938) p.177-190 citat după [1].
25. R.Dinescu, M. Cerchez, - Silicates industriels, 36 (1971),p.151-156.
26. M.Cerchez, - Materiale de Construcții, vol.13, nr.4 (1983),p.209-214.
27. R.Dinescu, V.M. Cerchez, -Rev.Roum.Chim., 18(1975),p.23-24
28. A.S.Berejnoi- "Mnogokomponentie sistemi okislov izd."Naukoya dumka" Kiev (1970) p.457.
29. H.J.Welch, W.Gutt-J.Chem.Soc. 847 (1961) p.1442.

30. R.E.Segnit,-Mineral.Mag. 31(1966,) p.257.
31. F.J.Schairer, S.H.Yoder- Am.J.Society, vol.258a (1960),p.273-283.
32. S.H.Yoder, E.C.Tilley "Basalt magmas."Carnegie Inst.Washington Yearb., vol.56 (1957),p.156-161.
33. I.Kushiro, F.J.Schairer Carnegie Inst.Washington Yearb., vol.62 (1970),p.222-226.
34. L.N.Bowen -Journ.Amer.Sci., (1915) p.161-185 citat după [16].
35. I.Lazău, M.R.Jurcă "Chimia fizică a stării solide - silicați" Diagrame de fază- vol.2, (1992),p.142-147.
36. I.Kushiro, Carnegie Inst.Washington Yearb., vol.72 (1973),p.502-507.
37. F.E.Osborn, B.D.Tait, -Am.J.Sci.,vol.(1952), p.413-433.
38. F.E.Osborn- Am.J.Sci., vol.257 (1959),p.609-647.
39. V.Ianovici, V.Stiopol,Em. Constantinescu,"Mineralogie " Ed. Didactică și Pedagogică, București,1979.
40. N.T.Irvine,- Geol.Soc.S.Afr.,Spec.publ.1 (1970) p.441-476.
41. E.D.Jackson,- Geol. Soc.S.Afr.,Spec.publ.1 (1970) p.391-424.
42. N.T.Irvine- Carnegie Inst.Washington Yearb.,vol.74 (1975),p.492-500.
43. O.Andersen, - Am.J.Sci.,4th,ser., vol.39,(1915) p.222-249 citat după [17].
44. L.N.Bowen, O.Andersen- Am.J.Sci.,4th,ser., vol.37,(1914) p.487-500 citat după [17].
45. A.T.Anderson- J.Volcan, Geotherm. Res.,vol.1 (1976) p.3-33.
46. F.J.Turner, J.Verhoogen, "Igneous and metamorphic petrology" Mc Graw- Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London,1960, p.179-182.
47. V.Brana, I.Ropceanu- "Bazaltul" Ed.Stiințifică și Enciclopedică Buc.,1981.
48. R.Seim "Minerale" Sammeln und Bestimmen Neumann Verlag, Leipzig, 1981, p.99-100.
49. I.Kushiro- Am. Mineral.,vol. 57 (1972), p.1260-1271.
50. L.R.Wager, G.M. Brown "Layered igneous rocks"W.H. Freeman and Co. San Francisco,1968.
51. J.F.Schairer, H.S.Jr. Yoder- Carnegie Inst.Washington Yearb., vol.61 (1962),p.75-82.
52. I.Kushiro, H.S.Jr. Yoder- Carnegie Inst.Washington Yearb., vol.62 (1963),p.95-103.
53. I. Kushiro,- Am. Mineral., vol.57 (1972), p.1260-1271.
54. T.N. Irvine, D.H. Smith. "Ultramafic and related rocks" Wiley, New York 1967, p.38-49.
55. T.N. Irvine,- Carnegie Inst.Washington Yearb.,vol.74(1975),p.492.
56. S.H.Yoder, E.C.Tilley " Origin of basalt magmas an experimental study of natural and synthetic rock systems" J.Petrol vol.3, (1962) p.342-532.
57. M.E. Levin, R.C. Robbins, F.H.Mc. Murdie "Phase diagrams for ceramists".
58. F.E.Osborn, B.D. Tait " Am.J.Sci." Bown vol.:(1952)p.426 citat după

59. G.Pîrvu "Minerale și roci", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983 p.63-64.
60. N.St.Mihăilescu "Geologie tehnică" vol. 1, Mineralogie Petrografie Ed. Tehnică, București, 1954.
61. I.Menessy, E. Petrovici "Determinatori de minerale și roci" I.P.T. Fac. de Chimie Ind.,Timișoara,1970.
62. V.Manilici "Curs de mineralogie și petrografie" ED. Didactică și Pedagogică București,1965, p.217-218.
63. D.Țențulescu,L.Țențulescu "Fibre de sticlă", Ed. Tehnică, București,1994, p.134-147.
64. S.H.Yoder, Jr., E.C.Tilley, "Origin of Basalt Magmas;An Experimental Study of Natural and Syntehtic Rock Systems", J.Petrol.,3,nr.3,1962.
65. C.E.Tilley, "Some aspects of magmatic evolution",Geol.Soc.London Quart. Jour.,vol.106,1950,p.40-46.
66. D.Rădulescu, "Petrologie magmatică și metamorfică", Ed. Didactică și Pedagogică,1981.
67. W.Schumann "Guide des Pierres et Mineraux" Italie 1990,p.246-248.
68. A.Betekhtine,"Manuel de Mineralogie Descriptive", Ed.Mir. Moscou,1968,p.503,508;p.555-556.
69. V.Brana," Zăcămintele nemetalifere din România", Ed. Tehnică, București,1967.
70. G.Pârnu, Gh.Mocanu,C.Hibomvschi,A.Grecescu "Roci utile din România", Ed. Tehnică București,1977.
71. N.Șt.Mihăilescu, I. Grigore," Resurse minerale pentru materiale de construcții din România", Ed Tehnică, București,1981.
72. A.Codarcea, "Geneza rocilor" Curs litografiat I.P.G.G.,1968.
73. *** STAS 8075-88 "Bazalt de Șanovița".
74. *** STAS 6817-90 "Bazalt de Racoș".
75. *** STAS 7962-88 "Bazalt de Măgura Sârbi".
76. V. Brana, F.Ropceanu "Avuții din piatră seacă" Ed.Științifică și Enciclopedică București,1981 p.29-31.
77. A.L.Șandru, F.I.Știrbei "Spectre de difracție și tehnici de investigație a materialelor ceramice și bazaltice folosite în construcția de mașini", Ed Didactică și Pedagogică, București 1994 p.79-81.
78. F.A.Galahov- Izv.An. SSSR, nr.5 (1962), p.743.
79. N.A.Toropov, V.P. Barzakovski, -"Visocotemperaturnaia himia silicatnih i drugih okisnih sistem".M.-L, Izd.Vo.,An,SSSR, 1963.
80. N.A.Toropov, "Himia visocotemperaturnaih materialov" L.Izd.Vo, An-SSSR,1967.
81. V.Eitel- "Fiziceskaia himia silicatov", M.-Inostranaia Literatura 1962.
82. N.A.Toropov, V.P.Barzakovski,V.V.Lapin "Diagrama silicatnih sistem", Spravocinik. Vîp.3 I.L.Nauka, 1969.
83. D.S.Korinskii, "Isledovanie prirodnovo itehniceskov mineraloobrazovania" M.Nauka, 1966.

84. P.Baltă "Tehnologia sticlei", Edit. Didactică și Pedagogică, București, 1966.
85. P.Baltă "Sticla și aplicațiile ei actuale" Ed. Enciclopedică Română 1969.
86. P.Baltă, E.Baltă "Introducere în chimia fizică a stării vitroase" Edit. Academiei R.S.R. București 1971.
87. F.Laibl "Sticlă, ceramică de menaj și email. Îndrumător" Edit. Tehnică București, 1964.
88. E.Chiaburu, C.Chiaburu "Tehnologia fabricării și prelucrării sticlei", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1976.
89. H.Richter "Glas Tehnologie", VEB Deutche Verlag Fur Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988, p.300-302.
90. I.Teoreanu, E.Andronescu, G.Niculăe, - Materiale de construcții vol.16, nr.3, (1986), p.193-195.
91. P.W.Mc.Millan "Glass-ceramics", Academic Press, London, 1964.
92. L.A.Junina, M.I.Kuzmenkov, V.N.Iaglov "Piroxenovîe sitalli", Izd.BGU Lenina, Minsk, 1974, p.17-20.
93. B.H.Han "Probleme privind rocile turnate" Kiev, 1982, p.2-10.
94. P.L.Higby, J.E.Shelby, -J.Am.Ceram.Soc. vol.67,nr.7,(1984), p.445-449.
95. M.Yamane, D.I.Mackenzie-J.Non.-Cryst.Solids. 15(1974),p.153.
96. P.G.Orsini, A.Buri, A.Marotta- J.Am.Ceram.Soc.vol.58,nr7-8 (1975)p.306-311.
97. L.R.Nielsen, M.P.Davidson, T.L.Grove-Contrib.Min.Petro., nr.100 (1988), p.361-373.
98. V.Duca, T.Fărcaș, M.Duca, G.Vasile -Materiale de construcții, vol.16, nr.1, (1996), p.52-55.
99. V.Duca, M.Duca, - Materiale de construcții, vol.16, nr.2, (1996), p.134-138.
100. E.R.Segnet- Mineral Mag.,30 (1953), p.218.
101. H.I.Wojnarovitsne- Epitoanyag, vol.23,nr.12 (1971), p.459-464.
102. G.Kocsis,H. I.Wojnarovitsne- Epitoanyag, vol.24,nr.5(1972), p.177-179.
103. F.Tamas "Szilikat ipari kezikonyv" Muszaki Konyvkiado, Budapest, 1982, p.553-555.
104. V.Cristea "Tehnologia sticlei", I.P.Timișoara, 1967.
105. M.Kiss- Epitoanyag 20 (1968) p.21.
106. O.Knapp, Gy.Koranyi"Uvegipari kezikonyv"MuszakiKoyvkiado,Budapest 1964.
107. E.L.Svetkov, I.I.Kovenski, E.T.Denicenko."Dicționar, Îndrumător de Ceramică Modernă".Kiev,Edit.'Nauka Dumka",1991 p.322-323.
108. C.Spurcăciu, P.Baltă--Materiale de Construcți vol.15, nr.3 (1985) p.162-163

109. ***Bazalt de Șanovița. Prospect S.C.Extraceram S.A. Timișoara.
110. I.Kaswant - Sprechsaal, 91,(1958) p.577.
111. J.Voldan - Adv. in Glass Technol.,(1962) p382-396.
112. H.Sheidler, E.Rodek - Am.Cer.Soc.Bull.68 nr.11 (1989) p.926-930.
113. A.Marotta, A.Burri, F.Branda, - J.Mater. Sci.16,(1981) p.341-344.
114. I.Teoreanu, N.Ciocea, A.Bărbulescu, N.Ciontea "Tehnologia produselor ceramice și refractarelor" ,vol.1,Ed.Tehnică,București,1985.
115. A.E.Dodd "Dictionary of ceramics"Third Ed. The Universsity Press,Cambridge,1994.
116. M.Kirsch, G.Berger, U.Banach, T.Hubert,-Interceram nr.3 (1988),p.34-38.
117. G.Kovacs, I.Lazău, I.Menessy, K.Kovacs-Regional International Symposium Yugoslavia-România-Hungary ,Timișoara 11-12dec.1996.
118. G.Kovacs, I.Lazău, I.Menessy, K.Kovacs, A.Glisici. K.Kovacs-Zilele Academice Timișene, Ed.V-a 22-24 mai 1997 Timișoara.
119. H.G.Beall, L.H.Rittler - Am.Ceram.Soc.Bull.55no.3(1976)p.579-582.
120. H.L.Mc.Collister-United States Patent no.4009015 (1975).
121. G.Kovacs-Cercetări privind realizarea de articole tehnice sinterizate sau vitrocristaline din bazalt Contract B15/1996-Studiu tehnic.
122. J.Voldan - Silikat Journal 8 (1969) p.7-8.
123. M.Niculescu - Materiale de Construcții,vol.26 nr.3 (1996) p.223-229.
124. O.Knapp, P.O.Kunth - Glaskeramiken und Schmelzstein,Verlag Theodor Steinkopff Dresden,1972 p.28-29.
125. N.M.Pavluškin "Bazele tehnologiei sitallilor" Moskova,Stroiizdat,1977 (traducere din lb.rusă).
126. I.D.Tikacinski - Proiectarea și sinteza sticlelor și sitallilor cu proprietăți prestabilite" Moskova,Sroiizdet,1977 (traducere din lb.rusă).
127. A.I.Sibilev, I.E.Lipovski, V.A.Dorofeev, M.A.Buhavțev. "Fabricarea și utilizarea produselor din roci turnate "-Ed.Stalino-Donbas 1960.

128. G. Kovacs, I. Lazău, I. Menessy, K. Kovacs - Euro Ceramics V, Ads. P. Abelard&Co. Part3 (1997) p. 3135-3138;
129. G. Kovacs, I. Lazău, I. Menessi, A. Glișici, K. Kovacs. Regional Internațional 12-13 dec./1997 Symposium Yugoslavia-România-Hungary;
130. M. Duca, V. Duca, G. Vasile, T. Fărcaș - lucrări ale Conferinței de Științe și ingineria materialelor. CONSILOX VII, vol.1, (1996), p.143-149.
131. C. Kojuharov, P. Mihailova-Stoitelni Materiali; Silikatna Promislenost, 15 nr.6 (1974) p.18-20.
132. A. Sarohanișvili Referativnii Jurnal seria 19 HIMIA part. II 17/1966 p.11 nr. 17 M96.
133. T.J. Fedoseeva, E. V. Taher, E. A. Taher - Steklo i Keramika nr.1 (1972) p. 29-31
134. D. R. Hurst, B. C. Hopson - UK Patent, GB 2081247 B
135. G. Kocsis, H. J. Wojnarovitsne - Epitoanyag, vol. 31 nr.11 (1979) pag. 422-426.
136. H. J. Wojnarovitsne - Epitoanyag vol.30 (1978) pag. 340.
137. W. D. Johnston, A. J. Chelcs - J. Amer. Ceram. Soc. 53 (1970) p.295.
138. G. Kocsis, H. J. Wojnarovitsne - Epitoanyag, vol.24 nr.1 (1972) p. 23-27
139. D. E. Day, G. E. Rindene - J. Amer. Ceram. Soc. 45 (1962) p.489.
140. H. J. Wojnarovitsne - Epitoanyag vol.31 nr.9 (1979) p.281-285.
141. H. J. Wojnarovitsne - Epitoanyag vol.30 nr.9 (1978) p. 340-341.
142. H. J. Wojnarovitsne - Epitoanyag vol.30 nr.1 (1978) p. 13-18.
143. G. Kovacs - Cercetări privind realizarea de articole tehnice sinterizate sau vitrocristaline din bazalt natural.- Contract C37-A19/1997, faza elaborarea instrucțiunilor tehnologice și omologarea tehnologiei și a produselor .
144. G. H. Beall, H. L. Rittler - U. S. A. Patent no.3557575 (1969).
145. M. Duca, V. Duca - Lucrări ale conferinței de știința și ingineria materialelor CONSILOX - VII, vol. 1 (1996) p.305-310.
146. L. Bozadjiev - Stroitelni Materiali i Silikatna Promâșlenost, 23 nr.1 (1982) p.22-23.
147. A. K. Bandyopadhyay - J. of non Crystalline Solids 40 nr.1-3 (1980) p.353-368.
148. Iv. Borisov, Iu. Pavlova - Stroitelni Materiali i Silikatna Promâșlenost, 18 nr.2 (1977) p.21-24.
149. C. Kojuaarov, P. Mihailova - Stroitelni Materiali i Silikatna Promâșlenost, 15 nr.6 (1974) p.18-20.
150. Fr. Bohac - Sklar a Keramiko, 21 nr.9 (1971) p.230-231.
151. I. Borisov, I. Pavlova - Stroitelni Materiali i Silikatna Promâșlenost, 12 nr.5 (1971) p.23-28.
152. Z. Pentakova, S. Szarras - Szklo i Ceramika, 18 nr.9 (1967) p. 375-379.

153. S. T. Suleimenov - Steklo i Keramika, nr. 4 (1968) p.23-26.
154. V. Darenskii, V. Riciko - Budivelni Materiali i Konstruktii, nr.5 (1973) p.24-25.
155. L. Pach, J. Zeman - Rezumat Referativnii Jurnal seria19, Himia, part.II, 6/1982 nr.6 M280.
156. G. Kovacs, I. Lazău, I. Menessy, K. Kovacs - Conferința „85 de ani de învățământ de inginerie chimică la Iași”, 23-25 octombrie 1997.
157. F. G. Arutiunian Referativnii Jurnal seria19, Himia, part.II, 22/1976 p.20 nr.22 M154.
158. L. A. Junina, U. Ahmad, - Steklo sitalli i silikatnie material - vip 3, Minsk, Ed. Višeis Skola p.183-189.
159. G.Kovacs, I.Lazău, I.Menessy, A.Glisici – Sesiunea științifică M.C.T. și INMA București 18-19 septembrie**1997**.

160. I.I.Bikov – Referativnii jurnal, seria 19, Himia, part.II,5/1970 p.24 nr.5 M180
161. N.M.Pavluskin - Referativnii jurnal, seria 19, Himia, part.II, 19/1967 p.17 nr.19 M108
162. N.M.Pavluskin - Referativnii jurnal, seria 19, Himia, part.II,5/1970 p.24 nr.5 M182
163. G.G.Karghina - Referativnii jurnal, seria 19, Himia, part.II, 13/1969 p.23 nr.13 M191
164. V.J.Soloviev, R.P.Siosoev, A.A.Triapkin, K.A.Aliakninskii – Steklo i Keramika nr.6 (1987) p.11-12
165. L.Moghiński, F.Dipcikov - Steklo i Keramika nr.12 (1987) p.25-27
166. V.J.Soloviev, R.P.Siosoev - Steklo i Keramika nr.10 (1987) p.13-14
167. G.A.Rasin, T.I.Feposeeva - Steklo i Keramika nr.13 (1971) p.16
168. J.Voldan – Sklar a Keramika 23 nr.12 (1973) p.357-361
169. S.T.Sulienov - Steklo i Keramika nr.12 (1967) p.18
170. M.Hubka – Brevet, 200976/1979 R.S.Cehoslovacă
171. Z.Georgieva – Stroitelni Materiali i Silikatna Promišlenost 10, nr.8 (1969) p.9-10
172. G.Ghenceva, P.Mihailova, M.Isakova, S.Bicivarov - Stroitelni Materiali i Silikatna Promišlenost 14, nr.3 (1973) p.16-20
173. L.Gagea, E.Maior, D.Becherescu, E.Ivan, F.Paul – Materiale de Construcții vol.13,nr.2 (1983) p.91-94
174. L.I.Dvorkin, I.K.Galushka - Steklo i Keramika nr.4 (1971) p.38
175. L.I.Dvorkin, I.K.Galushka – Budivelni Materiali i Konstrukcii, 12 nr.1 (1970) p.24
176. L.I.Dvorkin, I.K.Galushka - Steklo i Keramika nr.11 (1969) p.36-38
177. C.Parmelee – Ceramic Glazes. Ind.Publ.Inc.Chigago, 1976
178. A.H.Smatanina, I.Miscenko - Steklo i Keramika nr.9 (1983) p.28-29
179. G.Nițulescu – Frite și glazuri ușor fuzibile fără plumb destinate caclelor de teracotă, Simpozion ICPMC București, mai 1985
180. A.I.Dolakişvili - Steklo i Keramika nr.5 (1975) p.36-37

181. G.Nițulescu – Frite și glazuri bazaltice, cercetări de laborator, experimentări pilot și industriale. ICPMC București 1985
182. M.Mihăilescu, G.Nițulescu – Materiale de construcții, vol.16, nr.3 (1986) p.179-186
183. K.Balduin, I.Grosal – Sprechsaal für Keramik, Glass, Baustoffe 9 (1975) p.503
184. F.Norton – Fine Ceramics. Mc.Grow.New York, 1970
185. W.Lehnhauser – Glasuren und ihre Farben, Knapp Verlag, Düsseldorf 1959
186. V.A.Vizir, M.A.Martinov – Keramiceskie kraski Izd.Tehnika. Kiev, 1964
187. T.Haase - Keramik, Bergakademie, Freiberg Fernstudium, 1961
188. B.Lacan, J.J.Maupiol – Ind.Ceramique, nr.660 (1973) p.181
189. G.Nițulescu – Brevet R.S.R. nr.90385/1986
190. G.Nițulescu, M.Mihăilescu, M.Emandi – Ceramica informazione nr.244 (1986) p.398-402
191. L.M.Blumen – Glazuri, Ed.de stat pt.lit.tehnică Moscova 1954
192. F.Singer, M.Geman – Ceramic Glazes BoraxConsolidated Ltd.London, 1960
193. F.Singer, S.Singer – Industrial Ceramic Ed.Chapmon Hall Ltd.London 1963
194. G.Nițulescu, M.Emandi – Sesiunea de Comunicări ICPMC București 17 mai 1985
195. G.Nițulescu, D.Köstner, V.Vancea – Sesiunea de comunicări MILMC – CISCIF – Baia Mare 26 – 28 sept.1989
196. G.Nițulescu, E.Ilie Haynes, M.G.Dărăban – Brevet RSR nr.93752/1985
197. E.Lungu, T.Alexenco – Materiale de Construcții nr.2 (1985)
198. C.Stürmer – Sprechsad für Keramik – Glas-Email vol.91 nr.20 (1958) p.493-494
199. G.Nițulescu, M.Mihăilescu, M.Emandi – Ceramic Congress FAENZA RIMINI – Italia 27 sept. – 1oct. 1985
200. V.Vancea – Materiale de construcții vol.17 nr.4(1987) p.12-14
201. G. Nițulescu, D. Köstner, M.Emandi – Sesiunea de comunicări tehnico-științifice ICPMC București 21 mai 1987
202. G.Nițulescu, M.Mihăilescu, I.Nițulescu – 10 IBAUSIL – Weimar – RDG 9-13 Mai 1988
203. A.Hoppe, D.Buberl, Baustoffindustrie nr.4 1990 p.117-119
204. K.L.Betz – Steklo i Keramika nr.7 (1981) p.4-5
205. A.Hoppe, M.Liebmann vol.30 nr.2 (1987) p.56-57
206. A.Hoppe – Baustoffindutrie vol.29 nr.2 (1986) p.6
207. G.Nițulescu, D.Köstner, I.Nițulescu, F.Marx – Materiale de Construcții vol.14, nr.4, (1984) p.207-210
208. A.V.Abramian, V.G.Aramian - Steklo i keramica nr.5/1968/p.37-38
209. G.Nițulescu, M.Mihăilescu– Ceramic Congress – FAENZA –RIMINI – ITALY 27- 1 oct.1985
210. L.H.Smetanina, I.V.Mišcenko - Steklo i keramica nr.9(1983) p.28

211. G.Nițulescu, D.Köstner, I.Nițulescu – CONSILOX Cluj- Napoca 6-8 sept.1984
212. M.Enache – Tehnologia ceramicii și refractarelor vol.II Tehnologii de produs I.P.Timișoara 1984 p.650 – 656
213. B.Fabri, C.Fiori – Ceramurgia nr.5 (1983) p.205-210
214. G.Nițulescu, D.Köstner, I.Nițulescu, F.Marx - INTERBRICK vol.2 nr.6 (1986) p.33-35
215. G.Nițulescu, M.Mihăilescu.I.Nițulescu – CONTRIBUTIONS TO THE SUPERIOR REVALUATION OF BASALT IN THE BUILDING MATERIALS INDUSTRY – Silikat Technik, nr.2(1990) p.12-14
216. G.Nițulescu, I.Nițulescu – simpozion CERO Cluj – Napoca 6-8 sept.1990
217. G.Nițulescu, M.Mihăilescu, T.Serafin – Plăci bazalto- ceramice pentru pardoseli interioare – Simpozionul Materiale actuale pentru construcții 10 oct.1986 – C.N.I.T. – București oct.1986
218. G.Nițulescu, T.Serafin, A.Jebeleanu, M.Emandi, D.Köstner – Brevet de invenție nr.93245/1987
219. M.Mihăilescu, G.Nițulescu, I.Nițulescu – BAUSTOFFINDUSTRIE nr.2 (1990) p.57 - 58
220. P.S. Chaudhuri – Trans. J. Br. Ceram. Soc. 76, nr.5 (1977) p.113-120
221. N.G. Brindley, N.Nakahira – J.Amer.Ceram.Soc.42 nr.1 (1959) p.311
222. R.Pampuch – Pol.Akad.Nauk, Oddzial Krakowie,Kom.Nauk.Mineral. Pr.Mineral. nr.6 (1966) p.53-54
223. O.J.Mc.Connell, G.S.Fleet – Clay.Miner. 8 nr.3 (1970) p.279-290
224. I.Freund – Bar.Deut.Keram.Ges., 37, nr.5 (1960) p.209-218
225. S.P.Nicholson, M.P.Fulrath – J.Amer.Ceram.Soc.53, nr.6, (1970) p.237
226. J.H.Percival, F.J.Duncan, K.P.Foster – J.Amer.Ceram.Soc.57 nr.2 (1974) p.57-61
227. P.Munier – "Tehnologie des Faiences ", Paris 1957 p.218-221
228. I.Hashimoto, L.M.Jackson – Clays and Clay Minerals vol.10. Ed.Ada Swineford Pergamon Press, Juc., New York 1960
229. W.H.Faust – Keramische Zeitschrift 28, nr.6 (1976) p.301-302
230. P.Fierens, F.Valissalt – Silicates Industriels nr.2 (1976) p.59-65
231. V.F.Pavlov, R.Y.An,V.S.Mitrochin – Steklo i Keramika nr.4 (1976) p.10-12
232. D.Bernache-Assollant - L'Ind. Ceramique & verriere Nr. 925 - 4(1997) p.257-273.
233. F.G.Pascenko, A.A.Krupa – Himiceskaia Tehnologia 123, nr.3 (1982) p.22-24
234. A.V.Lesina – Fiziko – himiceskie issledovania po tehnologii stekla i sitalov, Moscova 1984 p.67-71
235. G.Kovacs – Cercetări privind realizarea de articole tehnice sinterizate sau vitrocristaline din bazalt natural, Faza: Cercetări de laborator – PROCEMA București Contract A12/1996

236. E.Andronescu, V.Dima, I.Benchea – Materiale de construcții vol.18 nr.3/1988 p.210-211
237. N.Labusca, V.D.Chiriac, A.Spătaru – Construcția de mașini vol.37 nr.3 (1985) p.144-147
238. V.Soroiu, M.Badea, E.Andronescu – Materiale de construcții vol.14 nr.3 (1984) p.148- 149, 152
239. F.R.Singer – Powder Met.Ind., 17 nr.6 (1985) p.284-288
240. G.Kovacs - Cercetări privind realizarea de articole tehnice sinterizate sau vitrocristaline din bazalt natural, Faza: Cercetări de laborator – Procese de fasonare și ardere - PROCEMA București Contract A12/1996
241. J.Wiegmann, C.H.Horte, J.Graul, H.Feischmann – Brevet R.D.G nr. 70984/1981
242. V.A.Bulavin, A.I.Augustinik, A.S.Jukov – Tehnologia producției de porțelan și faianță, Moscova, 1975
243. N.Vachiniuc – Metalurgia 39 nr.2 (1987) p.80-82
244. R.Abramovici – Materii prime ceramice - partea II I.P.Timisoara 1974
245. G.Kovacs – Elaborarea instrucțiunilor tehnologice, omologarea tehnologiei și a produselor 1997
246. C.Kojuharov, A.Padkova, P.Dikovska – Stroitelni materialii i silicatna promišlenost (1976) p.42-48
247. G.Kovacs - Cercetări privind realizarea de articole tehnice sinterizate sau vitrocristaline din bazalt natural, Faza: Experimentări pilot -- PROCEMA București Contract A12/1996.