

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VULIA"
T I M I S O A R A
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

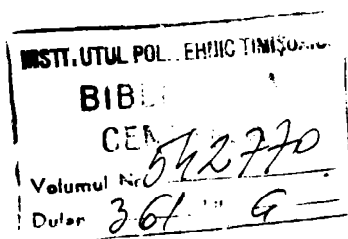
CONTRIBUTII LA STUDIUL ARDERII
RAPIDE A PLACILOR DE FAIANTA

T E Z A D E D O C T O R A T

CONDUCATOR STIINTEFIC,
Prof.dr.ing. Dumitru Becharescu

D O C T O R A N D ,
ing. Iasca Mircea

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA



TIMIȘOARA
1988

BUPT

C U P R I N S

	pag.
1. I.TRODUCERE	1
1.1. Arderea rapidă în industria ceramică	1
1.1.1. Arderea rapidă a plăcilor de faianță	2
1.1.2. Monoarderea plăcilor glazurate	4
1.2. Masa de faianță pentru arderea rapidă	8
1.2.1. Particularitățile proceselor de transformare a componentilor ameste- cului de materii prime în cursul ar- derii rapide în comparație cu arderea clasică	10
1.2.2. Criterii de alegere a compozițiilor de masă	12
1.2.3. Wollastonitul	18
1.2.3.1. Wollastonitul natural	22
1.2.3.2. Wollastonitul sintetic	26
1.2.3.3. Rolul wollastonitului în compo- zițiile ceramice	27
1.2.3.4. Studiul comparativ al influen- ței wollastonitului natural și sintetic în compozițiile cera- mice	30
1.3. Glazuri pentru arderea rapidă	35
1.4. Diagrame de ardere	48

PARTEA EXPERIMENTALA

2. CERCETARI ASUPRA MASELOR DE FAIANȚA PENTRU ARDEREA RAPIDĂ	57
2.1. Dependența compoziției fazale, structurii și texturii ciobului ars de natura materii- lor prime și a parametrilor procesului de ardere	60
2.2. Relația dintre proprietățile fizico-ceramice și compoziția fazală a plăcilor de faianță cu conținut de wollastonit	70

pag.

2.3. Cercetări în fază pilot privind obținerea plăcilor de faianță cu wollastonit ...	81
3. CERCETARI ASUPRA GLAZURII PENTRU ARDEREA RAPIDA	
A PLACILOR DE FAIANTA	84
3.1. Studiul formării glazurii pe ciobul de faianță în cursul procesului de ardere ...	85
3.2. Compoziții de glazuri pentru arderea rapidă a plăcilor de faianță	92
4. INSTALATIE PILOT PENTRU FABRICAREA PLACILOR DE FAIANTA PRIN PROCEDEUL ARDERII RAPIDE	105
4.1. Linia tehnologică	105
4.2. Uscarea rapidă	107
4.2.1. Model experimental de uscător rapid	110
4.3. Cuptor electric monostrat cu role pentru arderea rapidă a plăcilor de faianță	112
4.3.1. Model experimental de cuptor.....	114
4.3.2. Cuptor pilot	125
5. REFRACTARE IZOLANTE PENTRU CONSTRUCTIA CUPTOARELOR MONOSTRAT DE ARDERE RAPIDA	132
5.1. Cercetări asupra realizării de refractare izolante pentru cuptoare electrice monostrat de ardere rapidă a faianței	133
5.2. Obținerea de refractare izolantă de anortit	135
5.3. Instalație pilot de fabricație a refractarelor izolante anortitice RI 23	137
6. CONCLUZII	141
BIBLIOGRAFIE	146

1. INTRODUCERE

Plăcile ceramice pentru placarea pereților s-au impus de mai multe decenii ca un excelent material de finisaj. Până relativ recent, folosirea lor a fost determinată mai degrabă de rolul lor funcțional decât de aspectul decorării și configurației artistice a respectivului spațiu finisat.

În prezent, pentru a fi competitiv, orice producător trebuie să satisfacă cerințele pieții, prin producerea unor mari cantități de plăci, într-o gamă largă de sortimente, în diferite stiluri și formate, cu glazuri și decoruri variate /1/.

Producția de plăci ceramice pentru placarea pereților și pardoselilor cunoaște în prezent o mare dezvoltare în lume.

O asemenea creștere și diversificare a producției de plăci ceramice nu a fost și nu va fi posibilă decât printr-o continuă modernizare a tehnologiilor de fabricație /2/.

1.1. Arderea rapidă în industria ceramică

În condițiile îmbunătățirii continue a calității produselor, noile tehnologii de fabricație a plăcilor ceramice trebuie să conducă la ridicarea productivității instalațiilor și reducerea consumurilor energetice.

Realizarea unor mari cantități de plăci ceramice, la nivelul cerințelor pieții, într-un mare număr de sorte-tipo-dimensiuni, este posibilă astăzi în condiții economice competitive numai pe linii tehnologice mecanizate, cu înalt grad de automatizare, dotate cu cuptoare de ardere rapidă.

În cuptoarele tunel tradiționale, cu toate îmbunătățirile aduse, se manifestă un gradient de temperatură în secțiune de minim 30-40°C, în unele zone chiar mai mult, cu implicații negative atât asupra calității și uniformității produselor, cât și în privința cerințelor calitative ale materialului ceramic din care se fabrică produsul, astfel ca acesta să prezinte în final caracteristici cât mai uniforme cu toată diferența de temperatură din cuptor.

Volumul mare de gaze de ardere, de zidărie refractară, de accesorii de ardere, conduc, în cazul cuptoarelor tunel tradiționale la randamente slabe, în general sub 20%, respectiv la consumuri energetice care de regulă depășesc 4000 kJ/kg. produs ars.

Productivitatea muncii în cadrul tehnologiei de fabricație clasice, cu dubla ardere în cuptoare tunel, este de asemenea scăzută, în cazul unor linii tehnologice, situfindu-se la cca. 15 mp/cm.schimb /3,4/.

În comparație cu datele de mai sus, cuptoarele de ardere rapidă de capacități similare celor tunel (cca. 1500 mp/24 ore) realizează consumuri energetice ce tind să scadă sub 1500 kJ/kg. produs ars în condițiile unor randamente de folosire a energiei mult îmbunătățite.

Aceasta este posibil prin intensificarea schimbului de căldură între cuptor și produsul util ceea ce permite reducerea spectaculoasă, de câteva zeci de ori, a duratei tratamentului termic.

Prin integrarea cuptorului în linia conveer de fabricație, cu înalt grad de mecanizare și automatizare, cerințele de intervenție ale omului în succesiunea fazelor de prelucrare se reduc mult, ducând astfel la productivități ridicate, de ordinul a 80-100 mp/cm.schimb /5/.

1.1.1. Arderea rapidă a plăcilor de faianță

Arderea rapidă presupune viteze foarte mari de încălzire și răcire a produsului, de ordinul a 40-50°C/min, în unele cazuri chiar pînă la 100°C/min.

Vitezele mari de încălzire și răcire dezvoltate în procesul arderii rapide impun fabricarea unor mase ceramice adecvate care să reziste la un astfel de regim termic /6,7/.

Din punctul de vedere al transmisiei căldurii, viteza mare de încălzire a produselor, specifică arderii rapide, este realizabilă prin amplasarea plăcilor în strat unic și expunerea lor schimbului termic pe ambele fețe, creînd astfel acea uniformitate de temperatură absolut obligatorie într-un asemenea regim de tratament termic /8,9,10/.

Forma de placă plană subțire, așa cum sînt plăcile de faianță, este, sub aspect geometric, cea mai adecvată supunerii la un flux radiant intens și uniform, condiție esențială în arderea rapidă /11,12/.

În industria plăcilor ceramice, arderea rapidă monostrat poate fi de pe acum considerată ca unul din răspunsurile fundamentale ale tehnologiei la problema consumurilor energetice.

Consumul specific teoretic al căldurii pierdute prin pereți - în cazul particular, al monoarderii rapide a unei mase ceramice de culoare roșie la 1180°C - a fost calculat de 145 kcal/kg produs ars și el e în bună concordanță cu datele practice, în actualele cuptoare monostrat industriale cu un consum de 450-500 kcal/kg, pierderile prin pereți reprezentînd 25-30%.

Dar, rapiditatea arderii înrăutățește din punct de vedere cinetic fenomenele care au loc în material cauzate de transformările fizice și reacțiile chimice care au loc la diferite temperaturi, cum sînt: deshidratarea, arderea substanțelor organice, descompunerea sulfurilor, carbonaților, sulfatilor, transformări de tip cuarț $\beta \rightarrow \alpha$, formarea fazei lichide, variații dimensionale ale produsului etc. Aceste reacții pot sau să dezvolte o fază gazoasă în interiorul materialului, sau să provoace bruste variații dimensionale ale produsului datorate transformărilor polimorfe care generează tensiuni în interiorul produsului.

Cînd aceste tensiuni depășesc valoarea tensiunii de rupere are loc distrugerea produsului.

Cu cît e mai scurt ciclul de ardere, cu atît mai violente sînt aceste fenomene și astfel e mai mare exigența de a menține un timp suficient materialul în intervalele de temperatură critice. Cu alte cuvinte, cu cît mai scurt e ciclul de ardere cu atît e mai necesar să se traseze în cuptor o curbă temperatură-timp care să se adapteze caracteristicilor particulare ale materialului /13/.

Din punct de vedere tehnologic există în fabricarea plăcilor ceramice trei tipuri de ardere rapidă:

- arderea biscuit rapidă;
- arderea rapidă a plăcilor glazurate și
- monoarderea rapidă.

Arderea biscuit rapidă cere ca toate procesele și reacțiile ce dau compoziția fazală și microtextura finală a ciobului ceramic să se termine într-un timp mult mai scurt decît cel al arderii tradiționale.

Problemele întâlnite în cursul arderii a doua (arderea glazurii) sînt de altă natură. S-a constatat că prepararea glazurilor ce se pot topi și forma o suprafață perfectă nu constituie o problemă insolubilă, chiar în cazul unei viteze mari de trecere a produselor prin cuptorul de ardere. Este vorba în esență de prepararea fritelor, a căror compoziție permite o scădere a vîscozității și tensiunii superficiale, astfel că o suprafață de bună calitate a glazurii se obține după numai cîteva minute - uneori sub 10 - de menținere a produselor la temperatura maximă. Se crează, în același timp, o legătură suficient de puternică între glazură și corpul ceramic /14,15/.

1.1.2. Monoarderea plăcilor glazurate.

Arderea simultană a suportului ceramic și a glazurii, aplicată mai întîi la plăcile de pardoseală, care au grosime mai mare, aduce incontestabile avantaje de ordin economic /16,17/.

Dar, pe lîngă rezistența mai mică a plăcii uscate avînd doar cca. 4-6 mm grosime, care impune deosebite precauții de ordin tehnologic, trebuie avut în vedere că faianța este specifică pentru utilizări care cer:

- aspect decorativ (forme, culori, grafică);
- cost moderat;
- rezistență mecanică medie;
- o perfectă regularitate dimensională;
- stabilitate la dilatarea la umiditate.

Pentru a se distinge de gresii, arse adesea la temperatură mare, faianței trebuie să i se aplice glazuri în culori frumoase, vii și decoruri atrăgătoare.

Paleta de culori și decoruri se reduce cînd temperatura lor de ardere crește. În aceste condiții, arderea simultană a ciobului, glazurii și decorului trebuie să fie realizată la cea mai joasă temperatură posibilă. Dar astfel de glazuri sînt bogate în fondanți, care le conferă o dilatare ridicată.

Pentru a realiza acordul ciob-glazură, dilatarea masei trebuie să fie deci și ea mare în intervalul 0-500°C, interval în care are loc înmuiera glazurilor de faianță.

În condițiile arderii rapide, cerințele pentru masa ceramică sînt și mai exigente.:

- curba de dilatare trebuie să fie regulată, fără anomalii, pentru a se evita contracțiile sau dilatările bruște atât la încălzire cât și la răcire;

- degajările de gaze trebuie să fie slabe și progresive pentru a nu cauza explozia la încălzire și mai ales pentru a preveni defectele în glazură, la monoardere;

- temperatura de ardere trebuie să fie relativ joasă, în cazul monoarderii de cel mult 1050°C pentru a putea dispune de o paletă largă de culori;

- coeficientul de dilatare termică trebuie să fie puțin influențat de temperatură într-un interval larg, deoarece accelerarea arderii va putea reduce, într-o anumită măsură, omogenizarea temperaturii în produs.

Compozițiile de mase de faianță tradiționale (caolinuri și/sau argile-feldspați-carbonați-cuarț) prezintă următoarele inconveniente:

- variații dimensionale mari la încălzire și răcire;
- palier de ardere îngust;
- deformare la cald ridicată;
- degajări mari de gaze.

Materiile prime care să evite aceste inconveniente sînt întotdeauna mai scumpe decît argilele naturale și nisipurile cuarțioase utilizate în compozițiile tradiționale, ceea ce are drept consecință o creștere a costului materiilor prime pentru masa plăcilor.

Această creștere a costului masei trebuie să fie compensată de economii realizate în tehnologia de fabricație, cum sînt mai ales:

- energie și combustibilul;
- costul stocurilor interfazice;
- manopera;
- investiția, inclusiv suprafața construită.

De asemenea, un aspect cu profunde implicații economice și sociale favorabile este posibilitatea opririi instalației la sfîrșit de săptămînă și eventual noaptea /18,19/.

Glazurile pentru faianță sînt 80-95% frite. Fritele de bună calitate și constante se elaborează în cuptoare vană cu funcționare continuă.

Parametrii luați în considerare la alegerea fritelor sînt:

- compoziție chimică;
- coeficientul de dilatare;
- temperatura de înmuiere.

După /18/, s-au luat în considerare trei tipuri de glazuri, anume transparente strălucitoare, transparente opace și mate sau satinat, preparate pe baza fritelor prezentate în tabelul 1.

Aceste glazuri au fost aplicate pe o masă de ardere rapidă și arse în cuptor rapid pe diagrame de 40 minute și temperatura maximă 1030°C. S-a constatat că degajările de gaze din ciob s-au terminat la 750°C, dar apar bule în acele glazuri care nu au o fuzibilitate suficientă care să le permită refintinderea, deci uniformizarea de la 750°C la 1030°C. Bulele nu sînt evidente în glazurile foarte viscoase (opacizate cu zircon), dar întinderea în acest caz este mai dificilă.

TABEL 1

Compoziții de frite pentru monoardere, în meli

Aspect	Transparent strălucitor				Transparent opac			Mat
Cod frită	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	11,25	11,9	14,3	23,3	2,06	2,77	3,34	1,8
Al ₂ O ₃	-	-	0,1	0,2	0,24	0,25	0,27	0,1
B ₂ O ₃	-	-	0,25	0,30	-	0,90	0,47	0,40
ZrO ₂	-	-	-	-	-	0,35	-	-
CaO	-	-	0,25	0,20	-	0,70	0,32	0,30
BaO	-	-	-	-	-	-	0,22	-
ZnO	-	-	-	0,15	-	0,09	-	-
PbO	1,0	1,0	0,60	0,50	1,0	-	-	0,70
Na ₂ O	-	-	0,10	0,10	-	0,19	0,45	-
K ₂ O	-	-	0,05	0,05	-	0,02	0,01	-
Coeficient de dilatare termică liniară $\gamma \times 10^{-6}$	8,3	6,7	7,6	6,5	6,5	5,7	7,4	6,3
Temperatura de înmuiere °C	465	500	480	560	540	660	640	560

Deci, pentru a obține un aspect corespunzător al suprafeței glazurate este necesar:

- fie să se utilizeze o glazură ușor fuzibilă, cu vâscozitate relativ scăzută între 750-1030°C,

- fie să se utilizeze o glazură nevitrificată la 750°C care lasă să treacă gazele și apoi să vitrificeze până la 1030°C,

- fie o glazură a cărei vâscozitate evoluează puțin cu temperatura pentru a evita creșterea bulelor.

Proporția de argilă sau caolin adăugată la măcinarea glazurii trebuie să fie mică; cele mai bune rezultate s-au obținut cu un adăug de 1% bentonită. Deci va fi necesar să se utilizeze frite mai bogate în alumina pentru a respecta raportul silice/alumina.

Măcinarea glazurii trebuie să fie avansată, ceea ce îmbunătățește strălucirea suprafeței.

Amestecul nu trebuie să aibă frite de naturi și caracteristici diferite. Este preferabil să se utilizeze în rețeta de măcinare a glazurii o singură frită.

În sfârșit, la glazurile opacizate cu zircon, aspectul este ameliorat printr-o prelungire a palierului de ardere, de la 10 la 30 minute, ceea ce impune mărirea ciclului de ardere în cazul acestor glazuri de la cca. 40 min. la cca. 1 h 30 min.

Pe de altă parte, atmosfera cuptorului influențează atât planeitatea produsului cât și aspectul suprafeței /20/. S-a constatat că la arderea în cuptor industrial plăcile au avut o tendință de bombare, manifestată chiar și în absența stratului de glazură, ceea ce confirmă că ciobul suport trebuie astfel realizat încât să favorizeze schimburile termice pe ambele fețe ale plăcii.

Pentru a evidenția influența atmosferei cuptorului, aceleași produse au fost arse în cuptor industrial continuu încălzit cu gaz natural, în cuptor electric și în cuptor discontinuu cu arzătoare izo-jet pe diagrame de ardere similare. S-a constatat că în primele două, aspectul glazurii a fost incomparabil mai bun decât în al treilea, fapt pus pe seama convecției ridicate și concentrației mari a vaporilor de apă în cuptorul izo-jet, pe când în cuptorul electric produsul se încălzește numai prin radiație, iar în cuptorul industrial continuu fiecare zonă permite combinarea unui schimb termic prin radiație și convecție, iar ventilația menține o atmosferă oxidantă și un procent de umiditate redus.

În concluzie, studiul a arătat că faianțele alcalino-terose în care oxidul de magneziu era introdus sub formă de talc, reprezentau una din soluțiile pentru punerea la punct a maselor de presare destinate monoarderii rapide la temperatură joasă (1030 - 1050°C) a plăcilor de pereți, iar glazurile propuse constituie doar o bază de cercetare, ele trebuind definitivate în funcție de ciobul suport și regimul de ardere. Cuptorul cu role fără suport refractar s-a dovedit adecvat procedurii, iar datorită temperaturii relativ joase de ardere, se prevede ca arderea în cuptor electric cu role să conducă la ameliorarea caracteristicilor produselor și a aspectului suprafeței glazurate /18/.

1.2. Mase de faianță pentru arderea rapidă

Dintre condițiile esențiale care se impun compozițiilor de mase de faianță destinate arderii rapide, de primă importanță sînt:

- limitarea constituenților cu mare variație de volum la transformările polimorfe în timpul tratamentului termic;
- contracție totală la ardere cît mai mică, prin utilizarea de amestecuri puternic degresate;
- alură cît mai liniară g curbei de dilatare-contracție;
- alegerea unei asemenea compoziții de masă care să asigure viteze rapide de formare a fazelor.

Asemenea cerințe se pot satisface prin introducerea în compoziție a silicaților alcalino-teroci așa cum sînt wollastonitul sau diopsidul /21,22/.

Compoziția trebuie astfel realizată încît cinetica reacțiilor care duc la formarea compoziției fazale și a microtexturii masei arse de faianță să se desfășoare în timpul scurt al procesului de ardere rapidă /23,24/.

Masele ceramice folosite la fabricarea plăcilor de faianță se pot împărți în două grupe principale:

- a) mase compuse din caolinuri și argile, întotdeauna însoțite de feldspați (datorită gradului de caolinitizare care în marea majoritate a zăcămintelor naturale nu este absolut completă), cu adausuri și impurități;
- b) mase compuse din caolin, argilă, cuarț și materii

prime calcice, eventual magneziere, cu adausuri și impurități.

Principala diferență între cele două grupe constă în faptul că, în primul caz, compoziția fazală finală este obținută prin reacția între feldspatul topit și ceilalți compuși care sînt dizolvați în masa topită sau, eventual, cristalizează în masa topită (mult).

În aceste mase, prin arderea la peste 1200°C, cuarțul se transformă parțial în cristobalit, legătura și densificarea globului fiind asigurate de un fondant feldspatic.

Acest tip de compoziție prezintă mai multe inconveniente în tehnica arderii rapide:

- temperatură ridicată de ardere, deci consum energetic mai ridicat;
- palier de ardere îngust;
- fragilitate la șoc termic la 220°C în momentul transformării cristobalitului $\alpha \rightarrow \beta$;
- tendință pronunțată de umflare la umiditate datorită feldspaților incomplet transformați.

În al doilea caz, este vorba de reacții în faza solidă între mineralele argiloase și compusul calcic sau magnezian /7,14,15,25/.

Cînd compusul este calcic, în cursul tratamentului termic se formează silico-aluminații de calciu și anume gehlenit $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ și anortit $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, care iau naștere ca urmare a reacției dintre caolin și/sau argilă pe de o parte și carbonatul de calciu, la temperaturi începînd de la 870°C în cazul gehlenitului și de 950-1000°C în cazul anortitului. Acesta din urmă are o dilatare liniară relativ ridicată ($7 \cdot 10^{-6}$), dar produsele care îl conțin sînt relativ puțin sensibile la umiditatea la umiditate.

Inconvenientul major al acestor compoziții este pu-ternica degajare de gaze datorită decarbonatării carbonatului de calciu (cretă, calcar, marmură) sau dolomitei, masele prezentînd o porozitate ridicată, iar spre 1150°C se topesc brusc.

De aceea, în masele de ardere rapidă s-a căutat înlocuirea carbonatului de calciu cu silicații naturali - wollastonitul - sau sintetici de calciu.

În practică, silicații monocalicici de sinteză apăruiți pe piață după 1970, nu au avut succesul scontat din mai multe motive, dintre care în primul rînd sînt prețul ridicat și prezența oxidului de calciu liber avînd drept consecință dificultăți de

prelucrare în faza de barbotină.

Pe de altă parte, încercările de utilizare ale zgurii de furnal, cu tot conținutul său în gehlenit, au avut doar rezultate limitate, mai ales datorită compoziției variabile, prezenței sulfurului, a fierului și a altor fondanți puternici, ca și a dificultăților de fluidifiere a barbotinei.

Ca și compus magnezian, cel mai uzual este talcul care poate intra în compozițiile de plăci de faianță în procent de până la 70%, mase a căror temperaturi de ardere se întind între 1050 - 1120°C /13,26-30/.

1.2.1. Particularitățile proceselor de transformare a componentilor amestecului de materii prime în cursul arderii rapide în comparație cu arderea clasică

Specific arderii rapide sînt vitezele mari de ridicare și coborîre a temperaturii, ca și menținerea pe o perioadă scurtă, de ordinul minutelor, a produsului la temperatura maximă.

Pe de altă parte, considerente de ordin tehnico-economic cer ca arderea să aibă loc la o temperatură, pe cît posibil, cît mai puțin ridicată.

Din cele două grupe de mase mai sus arătate, avantajele maselor calcice sau calco-magneziene se vor dovedi evidente, deoarece reacțiile în fază solidă între produsele de descompunere ale calcarului și mineralelor argiloase au loc la temperaturi mai scăzute cu cca. 100°C ca acelea în care are loc formarea masei topite a feldspatului.

Sucesiunea rapidă a reacțiilor între CaO și produsele de descompunere ale mineralelor argiloase este influențată de mărirea suprafeței compușilor ce participă la reacții: granulometria compușilor de bază, omogenitatea masei, natura interfețelor, depinzînd mai ales de condițiile de presare și presiune folosite.

Rezultă că masele calcice sînt mai exigente decît masele feldspatice în privința preparării lor, a uscării barbotinei și presării.

Reacțiile ce se produc în cursul arderii maselor calcice sînt influențate de procesele de difuziune de la interfața fazelor solide. Prezența unei mici cantități de masă topită ce apare în amestecul de reacție ca urmare a formării de eutectice constituie un factor important de accelerare a proceselor de difuziune. Ada-

usurile și impuritățile prezente în amestecul original au o mare influență asupra formării eutecticelor în discuție.

Masele caolino-argiloase nu sînt recomandate arderii rapide și datorită faptului că prezintă o tendință mai mult sau mai puțin pronunțată de umflare la umiditate. Această creștere de volum, prin care se anulează precontractiile din sistemul mamă - glazură, antrenînd o diminuare progresivă a rezistenței glazurii este cauzată în principal de descompunerea incompletă a mineralelor feldspatice în cursul arderii rapide.

Descompunerea complementară a compușilor feldspatici care nu au migrat în masa topită este însoțită de o umflare a corpului ceramic prin creșterea volumului său în funcție de umiditate. Precontractia glazurii, condiția prealabilă a rezistenței acesteia la schimbările de temperatură, scade pe măsură ce crește volumul corpului ceramic. Creșterea volumului poate fi limitată dacă o cantitate suficientă de fază topită este formată în masă. Este însă dificil să se atingă acest obiectiv în arderea rapidă, mai ales dacă se urmărește scăderea temperaturii de ardere. Creșterea de volum legată de umiditate, observată la masele calcice sau calco-magneziene este mai puțin pronunțată, mai ales dacă se suprimă adausurile feldspatice /31/.

Si alte fenomene contracarează folosirea maselor feldspatice caolino-argiloase. Feldspatul potasic, care este mineralul feldspatic cel mai curent care însoțește caoliniurile și argilele, se topește numai la 1150°C (fuziunea incongruentă), dînd leucitul și o masă topită foarte vîscoasă /32-35/.

Acest tip de feldspat nu este adaptat condițiilor de ardere rapidă, chiar dacă temperatura descompunerii scade în general ca urmare a formării de eutectice, vîscozitatea crescută a fazei topite nepermițînd desfășurarea rapidă a reacțiilor.

Feldspatii sodici convin mai bine, ei se topesc congruent la 1120°C, dar materiile prime naturale cu conținut de minereuri sodice cu fuziune ușoară sînt în general foarte colorate sau dificil de prelucrat /36,37/.

Folosirea maselor feldspatice caolino-argiloase pentru arderea rapidă, antrenează dificultăți chiar în ce privește relația glazură-corp ceramic, dilatarea termică a corpului ceramic, dată de compoziția de fază, dovedindu-se proprietatea decisivă.

Dilatarea termică a mullitului, faza principală, nou formată în masa feldspatică caolino-argiloasă este inferioară formelor cristaline (anortit, gehlenit, enstatit) care se formează în

masele calcice sau magneziene. Dilatarea termică a acestor două tipuri de masa este dusă la nivelul dorit prin adausuri de cuarț, dar cuarțul trebuie să rămână ca atare și după ardere. O scădere pronunțată a coeficientului de dilatare termică are loc în cursul dizolvării cuarțului și trecerii SiO_2 în fază vitroasă. Formarea cristobalitului este de asemenea un inconvenient deoarece transformarea ce o suferă în jur de 200°C este însoțită de o creștere de volum (de aproximativ 3 ori superioară celei ce însoțește schimbările cuarțului). Masele feldspatice caolino-argiloase sînt mai sensibile la dizolvarea cuarțului adăugat în amestec și la formarea cristobalitului, decît masele calcice. Rezultă că în general trebuie să adăugăm o cantitate mai mare de cuarț în masele feldspatice caolino-argiloase, decît în masele ce conțin compuși calcici sau magnezieni. Consecințele negative ale unui conținut mai ridicat de cuarț sau cristobalit se manifestă prin sensibilitatea mai pronunțată a masei ceramice la variațiile de temperatură. Acest fenomen se înțelege că este nedorit în arderea rapidă /38-42/.

Se poate trage concluzia că masa calcică (sau magneziană) convine mai bine pentru arderea rapidă a plăcilor de faianță în cazul biarderii.

Forma sub care oxidul de calciu (sau de magneziu) este introdus în compoziția ceramică are de asemenea o mare importanță asupra comportării masei la arderea rapidă.

În cazul carbonaților, descompunerea acestora și eliminarea de CO_2 este însoțită de efecte termice și transformări structurale care limitează viteza de încălzire a masei, cu influență directă asupra ciclului de ardere al produsului.

Neterminarea reacțiilor de descompunere a carbonaților în intervalul de temperatură optim, corelat cu prezența impurităților de natură organică și a oxizilor de fier pot, provoca în masa calcică (sau calco-magneziană) pe baza de carbonați o serie de fenomene nedorite, defecte structurale ("inima neagră") sau deformație de la planeitate.

1.2.2. Criterii de alegere ale compozițiilor de masa

Vizînd superioritatea maselor calcice sau magneziene asupra celor feldspatice și evidențiînd rezervă față de introducerea CaO și/sau MgO sub formă de carbonați, se pune totuși întrebarea

rea: mase calcice sau mase magneziene ?

Pentru a răspunde la această întrebare, să examinăm mai întâi comportarea talcului în cursul tratamentului termic.

Analiza termică diferențiată a talcului prezintă un puternic efect endotermic la 960°C , care corespunde distrugerii foiței de talc, iar curba termogravimetrică evidențiază o pierdere de masă de aproximativ 5% între 950°C și 1020°C , ce corespunde deshidratării.

Prin difracție de raze X fazele evidențiate sînt: peste 970°C clinoenstatit monoclinic ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) care la 1050°C trece în protoenstatit, pentru ca la 1520°C să se producă o fuziune congruentă. Curba de dilatare a talcului prezintă două inflexiuni la 960°C și 1050°C , corespunzînd celor două transformări menționate, în rest

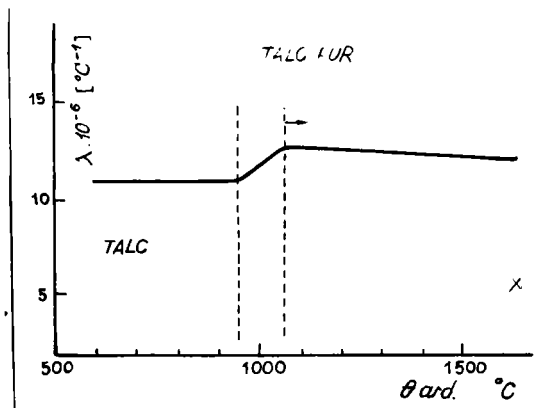


Fig.1. - Dilatarea la încălzire a talcului /18/

fiind liniară iar valorile coeficienților fiind ridicate, așa cum se vede în fig.1. /30,43/.

Comportarea talcului în amestec cu caolinurile și/sau argilele se poate vedea în diagrama ternară de echilibru silice-alumină-magnezie (fig.2), în care dacă se unesc printr-o linie cele două puncte corespunzînd metacolinului $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ și metatalcului $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ se constată că această dreaptă trece pe lângă un punct de joasă temperatură de fuziune ce corespunde aproximativ compoziției:

Talc	53 %
Caolin	42 %

Prin arderea amestecului talc-caolin, faza lichidă apare spre 1355°C și din ea cristalizează cordieritul, aluminosilicatul de magneziu cu fuziune incongruentă la 1460°C cînd se descompune în sulit și fază vitroasă /44/.

Cordieritul, avînd o foarte scăzută dilatare termică, nu se recomandă pentru faianțe.

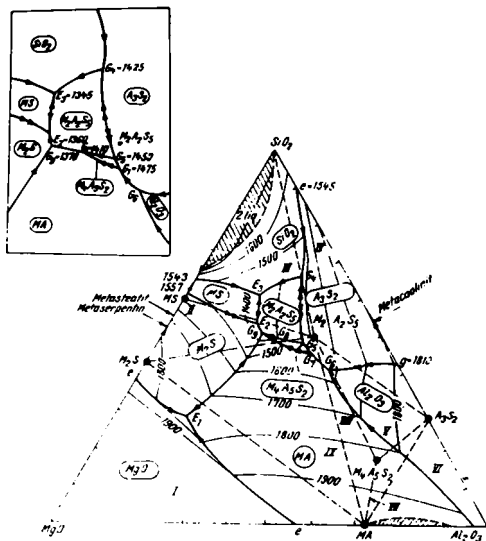


Fig.2. - Diagrama
 $SiO_2-Al_2O_3-MgO$
/25/

Experimentările au indicat un prag de $1050^{\circ}C$ ca temperatură maximă de ardere a faianțelor pe bază de talc pentru a evita formarea cordieritului. Totuși, dacă proporția talcului este mai mică de 40%, această temperatură ar putea fi sensibil mai ridicată.

La o temperatură sub $1050^{\circ}C$ s-a constatat că talcul practic nu reacționează cu alți constituenți, dar efectele sale conduc la:

- o dilatare liniară la încălzire;
- o dilatare ridicată a produselor arse.

Începînd cu $1100-1150^{\circ}C$, talcul (mai precis produsele sale de descompunere) reacționează cu alți constituenți și acțiunea sa e aceea a unui fondant cu coeficient redus de dilatare liniară care "digeră" silica liberă și îmbunătățește rezistența la șocuri termice.

Pentru obținerea de rezultate optime la temperaturile de $1000-1050^{\circ}C$, deci sub pragul de cordieritizare, conținutul în talc poate varia între 35-40%. În aceste compoziții talcul este simplu asociat cu caolinuri și/sau argile și o cantitate mică de carbonați (1-3%) destinați activării reacțiilor de recristalizare /43/.

Este evident că în condițiile țării noastre unele zăcăminte de talc sînt asociate în proporții însemnate cu carbonați

alcalino-terosi și compuși ai fierului, nu este posibil în condiții industriale să se apeleze la o compoziție tipică de faianță pe bază de talc.

Aceste considerente ne conduc la studierea pentru punerea la punct a masei de faianță de ardere rapidă a unei compoziții mixte, în care silica și carbonații sînt substituiți în principal de silicatul de calciu natural - wollastonitul, în asociere cu talcul. În astfel de compoziții, rolul talcului este mai mult acela de a îmbunătăți aptitudinea de prelucrare a masei (autolubrifierea care facilitează presarea) și creșterii coeficientului de dilatare termică, proporția în care el intră în rețete în aceste compoziții fiind de 7-30% /26,44/.

În cazul maselor calcice pe bază de wollastonit (fig.3) făcînd abstracție de impuritățile se însoțesc materiile prime pînă după 900°C în sistem nu apare nici o transformare.

Acest fapt, corelat cu comportarea termică regulată a wollastonitului la dilatare face posibilă pentru astfel de mase realizarea de diagrame de ardere extrem de scurte, de ordinul a 10-20 minute, durata arderii fiind de fapt impusă de prezența celorlalte materii prime și a impurităților din amestec /7,45/.

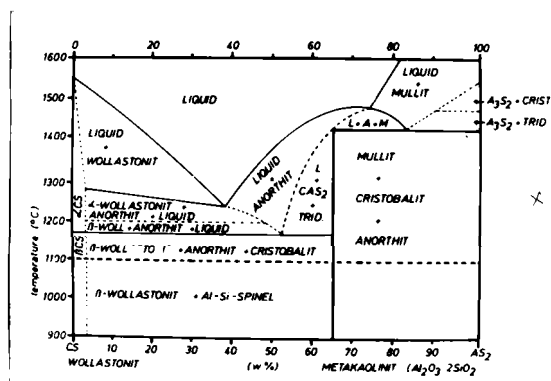


Fig.3. - Sistemul pseudobinar wollastonit - metacaolin /54/

Primele realizări industriale de mase ceramice pentru plăci fabricate prin procedeul arderii rapide datează din anii '50 și au avut la bază wollastonitul natural de Willsboro. Asemenea mase trebuie să răspundă mai multor cerințe de ordin tehnologic, astfel că pe lângă condiția unui regim rapid de încălzire și răcire la ardere, ele trebuie să permită și manipulări automate rapide în cursul fazelor succesive de prelucrare /45,46/.

Autorul a efectuat studii de compoziții industriale cu baza de 30% argilă și proporții de wollastonit pînă la 70%.

Pe baza cercetărilor întreprinse, Jackson a brevetat încă din anul 1954 o metodă de ardere a compozițiilor ceramice, varianta tehnologică fiind aceea de preparare uscată, glazurare pe crud și monoardere /46/.

Limitele compozițiilor brevetate sînt 50-80% wollastonit natural de Willsboro și 20-50% argilă brută.

Prin cercetările întreprinse, autorul a căutat să elucideze în condițiile concrete ale materiilor prime utilizate, corelația între compoziția maselor de ardere rapidă pe bază de wollastonit și condițiile tehnologice de fabricație.

În primul rînd s-a măsurat rezistența mecanică după diferite arderi, rezultatele fiind date în graficul din fig.4.

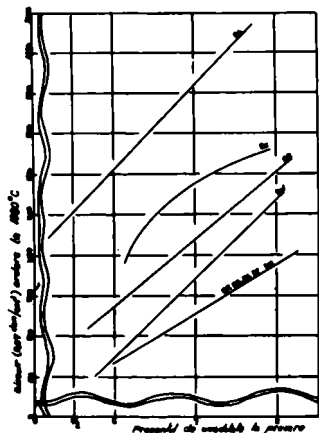


Fig.4.-Rezistența mecanică pe ars în funcție de apa de fasonare /61/

a provoca stratificarea, defect frecvent în cazul presării rapide a maselor curente. La grosimi egale ale plăcilor cu diverse compoziții, se poate admite că grosimea lor dă o indicație a densității. Astfel, s-a remarcat că cele mai puțin dense sînt compozițiile bogate în wollastonit, ceea ce corespunde în final unei economii de materie primă.

Pentru scurtarea ciclului de fabricație, o etapă critică este eliminarea apei de fasonare, după presare. Proce-

Se constată că, compozițiile avînd procentele cele mai ridicate de wollastonit și argilă, după ardere mai ridicate chiar decît în cazul conținuturilor de apă inferioare normalului.

Alte studii au arătat că anumite compoziții tind să provoace stratificare cînd se utilizează prea multă sau prea puțină apă. Astfel spus, există un interval foarte îngust cu conținuturi ale umidității în care se pot fabrica plăci de bună calitate cu cea mai mare parte a compozițiilor curente, ceea ce nu pare a fi cazul pentru masele cu conținut ridicat în wollastonit. Mai mult, s-a constatat că aceste mase se pot presa mai rapid, fără

sul de uscare este facilitat dacă textura materialului crud este deschisă.

Determinările efectuate pe plăci, după uscare, arată că masele conținând cantități mari de wollastonit (70% și 55%) se usucă de aproximativ două ori mai repede decât celelalte.

Masele cu wollastonit pot atinge limita de deshidratare în 2,5 minute la 482°C. De altfel, posibilitatea de uscare la temperatură cât mai înaltă este avantajoasă când este urmată imediat de ardere.

Datorită faptului că argilele conțin materii organice, este necesar ca gazele provenind din combustia lor să fie eliminate rapid, înaintea apariției fazei lichide, iar în cazul monoarderii înaintea începutului fuziunii glazurii, în caz contrar se produc defecte din cauza decarbonatării incomplete a masei care se traduce prin pete sau zone închise, respectiv prin formarea bulelor de gaz în glazură.

Din motivele amintite mai sus, structura plăcilor pe bază de wollastonit favorizează eliminarea produselor de combustie ale materiilor organice.

Binențeles, tipul de argilă are de asemenea importanță și s-a dovedit că argilele cu mică sau cilicióase convin mai bine unei arderi rapide decât cele care conțin lignit, deci foarte impurificate cu materii organice.

Eutecticele din sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sînt de temperatură mai joasă comparativ cu cele din sistemul $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ /15/, astfel încît temperatura de ardere a maselor cu wollastonit poate fi inferioară cele pentru masele cu tals.

Referitor la viteza de răcire, este interesant să se ia în considerare coeficienții de dilatare ai wollastonitului și ai argilei, ca și componenții primari ai amestecului. S-a constatat că wollastonitul are un coeficient de dilatare de același ordin cu al argilei calcinate, încît contracțiile între cele două materii prime sînt minime la răcirea bruscă a masei /47-52/.

Benes /53/ a studiat influența compoziției chimice asupra contracției la ardere a plăcilor pe bază de CaO-SiO_2 . Autorul a cercetat proprietățile unor mase a căror compoziție chimică variază între 60,6-70,9% SiO_2 , 18,1-21,6% Al_2O_3 și 8-21,3% CaO . Toate amestecurile au fost preparate utilizînd aceleași materii prime originale, dar în proporții diferite de greutate. Produsele au fost arse la temperatura de ardere de 1030°C, 1070°C, 1090°C și 1140°C. Contractia minimă a fost observată la temperatura de ar-

542710 361 G

dere de 1030°C.

Polar și Jones /54/ au efectuat lucrări sistematice pe producții industriale. Plăci pentru placare în două culori au fost fabricate timp de doi ani într-o uzină pilot, plecând de la o masă conținând 55% wollastonit, 30% argilă și 15% flint, mono-arderea la 1060°C era efectuată într-un ciclu de 3 ore.

Se poate face remarcă interesantă că pierderea la calcinare este atinsă deja în 20 minute. La fel contracția, practic absentă, garantează realizarea de produse absolut uniforme dimensional, iar absorbția maselor este în domeniul optim pentru plăcile de tip faianță.

Efectul favorabil al wollastonitului asupra vitezei de ardere a maselor ceramice de tip faianță se manifestă chiar la introducerea în compoziție în proporție mai mică de 20%.

Masele cu un conținut de wollastonit de peste 50% sînt apte pentru ardere rapidă, acest fapt deschizînd noi posibilități pentru raționalizarea și mecanizarea producerii plăcilor de pereți și a faianței de menaj.

1.2.3. Wollastonitul

La realizarea de mase ceramice cu stabilitate ridicată și puțin sensibile la gradienti mari de temperatură, un loc important revine wollastonitului.

Prima tehnologie de ardere rapidă a plăcilor ceramice glazurate, aplicată în urmă cu peste 40 ani a avut la bază o masă pe bază de wollastonit /46,55/.

Wollastonitul este un silicat de calciu natural, relativ puțin întîlnit în zăcăminte de importanță economică.

Unele particularități ale wollastonitului, atît în ceea ce privește morfologia sa aciculară, cît și comportarea la încălzire, caracterizată de dilatarea perfect liniară și lipsa transformărilor structurale pînă la temperaturi ridicate, îl fac căutat într-o gamă largă de domenii industriale /56,57/.

Pînă în urmă cu cca. 20 ani, ceramica reprezenta principalul domeniu de întrebuintare a wollastonitului. Extinderea domeniilor sale de întrebuintare a dus în acești ultimi ani la creșterea de cîteva ori a cererii și consumului /58,59/.

Industria ceramică va rămîne și în următorii ani principalul consumator de wollastonit, care aduce avantaje in-

contestabile la economisirea energiei calorice în procesele de ardere ale proceselor ceramice /56,60/.

Wollastonitul va constitui o materie primă atât pentru mase și glazuri ceramice, dar și ca liant pentru refractare și abrazivi, la fabricarea electrozilor de sudură, în ceramica electrotehnică, la fabricarea ceramicii poroase pentru filtre cu înalte proprietăți mecanice, la fabricarea produselor refractare /61,62,63/.

Compoziția oxidică teoretică a wollastonitului este:

$\text{SiO}_2 = 51,75\%$

$\text{CaO} = 48,25\%$

Wollastonitul dă cristale în formă de tablete, adesea alungite /64/.

Monosilicatul de calciu se prezintă sub trei modificări, cu următoarele caracteristici ale rețelei structurale (tabel 2).

În structura wollastonitului se reunesc lanțuri de tetraedri SiO_4^{4-} triple. Ioni de Ca^{2+} sînt așezați în spațiul dintre lanțuri în grupe CaO_8 , fiecare ion de oxigen împărțind valența liberă la patru ioni de calciu înconjurători /25,65/.

În sistemul binar CaO-SiO_2 (fig.5) se întîlnesc patru compuși:

- alitul C_3S ;
- bețitul C_2S ;
- rankinitul C_3S_2 și
- wollastonitul CS .

Dintre aceștia, primii doi interesează chimia cimentului, iar rankinitul și wollastonitul se întîlnesc atât în stare naturală cît și în zgurile metalurgice. Wollastonitul mai apare și la devitrifierea unor sticle silico-calco-sodice, precum și în cursul procesului de sinterizare a maselor ceramice calcice.

prezintă două stări polimorfe: α - CS sau pseudowollastonitul și β - CS. Transformarea polimorfă are loc la 1160°C, când

TABEL 2

Caracteristicile rețelei structurale ale modificărilor polimorfe ale monosilicatulului de calciu

Mr. crt.	Caracteristica	α - CS pseudowollastonitul	β - CS	β' - CS	
1.	Structura cristalină	monoclinic pseudohexagonal (prisme scurte și fibre)	triclinic asimetrică (cristale aciculare)	monoclinic prismatică	
2.	Celula elementară	a)	6,90 Å	7,94 Å	15,22 Å
		b)	11,78 Å	7,32 Å	7,32 Å
		c)	19,62 Å	7,07 Å	7,07 Å
		$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ 48'$	$\alpha = 90^\circ 02'$ $\beta = 95^\circ 22'$ $\gamma = 103^\circ 20'$		
3.	Birefrigența		0,041	0,015	
		ng	1,654	1,631	
		np	1,610	1,616	
				(caracter optic negativ)	

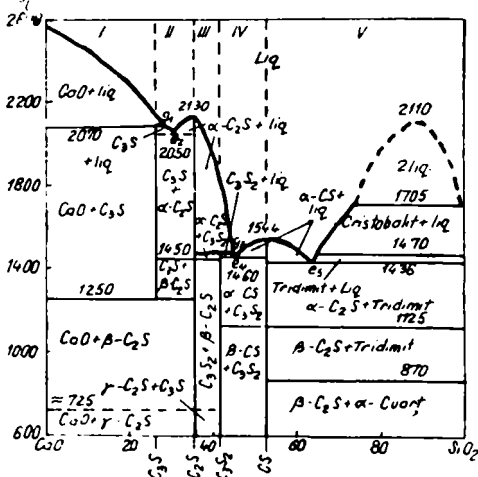


FIG.5. - Sistemul CaO-SiO₂ /25/

forma β se transformă în pseudo-wollastonit (forma stabilă de temperatură înaltă), transformare în urma căreia rețeaua cristalină a β - wollastonitului este în întregime distrusă /15/.

Schimbarea de volum la transformarea $\beta \rightarrow \alpha$ este mică, doar +1%, în schimb coeficientul de dilatare crește în cazul aceleiași transformări de la $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ la $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (fig.6) /56/

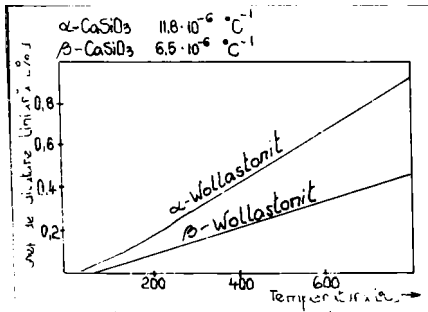


Fig.6. - Comportarea la dilatare a wollastonitului /56/

În sistemul ternar $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (fig.7), wollastonit-

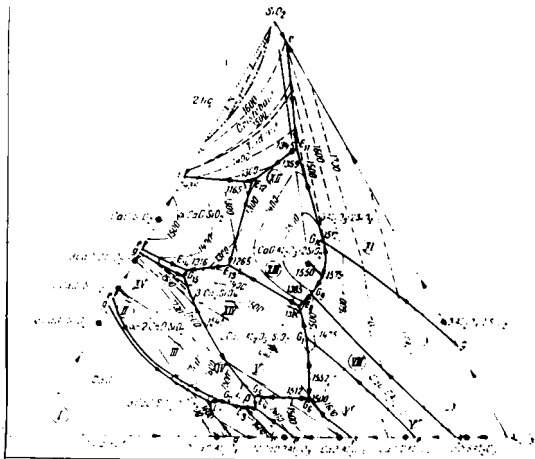


Fig.7. - Sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ /25/

ul ocupă un câmp de paragenză învecinat cu acela al anortitului /25,66/. Eutecticul cel mai ușor fuzibil (1170°C) din sistem îl formează SiO_2 , pseudowollastonitul și anortitul și are compoziția oxidică respectiv molară următoare (tabel 3) /68/.

TABEL 3

Compoziția eutecticului E' din sistemul CaO-Al₂O₃-SiO₂

Eutecticul E' (1170°C)	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Procente în greutate	23,3	14,7	62,2
Procente molare	26	9	65

1.2.3.1. Wollastonitul natural

Wollastonitul întâlnit în natură este aproape totdeauna un inosilicat, constituit deci din cupluri de câte trei tetraedri de forma Si₃O₉⁶⁻ înălțuți la infinit, în timp ce la temperatura de peste 1126°C acesta se transformă în wollastonit la temperatură înaltă, conținând în structura sa grupe ciclice de Si₃O₉ (pseudo-wollastonit) /69/.

Depozitele naturale de wollastonit sînt în general mici, fiind impurificate de alte minerale și în foarte rare cazuri se găsește sub formă de filon.

Wollastonitul natural se extrage în principal în Statele Unite ale Americii și Finlanda. Cel mai mare zăcămint cunoscut, aflat în exploatare se găsește în Willsboro (S.U.A.) fiind și de o puritate avansată /60,69/. Dar zăcămint importante de wollastonit se găsesc și în alte părți ale lumii, precum Mexic, U.R.S.S., Sudan /62,71/.

În țara noastră wollastonitul se întâlnește în unele minereuri calcaroase /72/, dar zăcămintul principal, aflat în exploatare, este cel de la Băița Bihor, în care au fost delimitate zone constituite din silicați de calciu, sub denumirea de skarnuri wollastonitice /73/.

Wollastonitul de Băița apare sub formă de cristale monoclinice aciculare, cu textură fibroasă, constituită din ace a căror lungime poate fi de 15 ori diametrul. În condiții de alterare, cristalele de wollastonit se transformă într-o pulbere albă microcristalină.

Principalele caracteristici ale mineralului natural sînt prezentate în tabelul 4.

Culoarea cristalelor este albă cu nuanțe de brun, gri-negru, verzui sau chiar roșu-roz, datorită unor impurități de

granați, sfen, epidot, calcit, diopsid, moliбdenită, bismutină, minerale de cupru etc., în funcție de parageneza skarnurilor wollastonitice.

TABEL 4

Caracteristicile wollastonitului natural
din zăcămîntul Băița Bihor

Greutate specifică	2,8 - 2,9 g/cm ³
pH-ul materialului delaiat în apă	9,9
Densitatea aparentă	720 - 880 kg/m ³
- densitatea aparentă netasată	800 kg/m ³
Duritatea Mohs	4,5 - 5
Punct de topire	1540°C
Solubilitatea în apă	0,0095 g/100 cm ³

În zăcămîntul Băița Bihor, substanța minerală utilă reprezintă, în ansamblul ei, o asociație de minerale de natură metasomatic-hidrotermală. Funcție de preponderența wollastonitului sau a granaților din seria andradit-grossular (minerale care participă cu peste 80% în compoziția mineralogică a substanței minerale utile) se desprind varietăți de skarn calcic de tipul wollastonito-granatifer sau granato-wollastonitic. În cantități mai reduse dar relativ omogen repartizate în masa skarnurilor apar granule de piroxeni din seria diopsid-hedenbergit, zeoliți calcit și cuarț.

Analizele chimice ale wollastonitului de Băița (pe diverse sorturi de material brut), comparativ cu a celui provenit din alte surse sînt date în tabelul 5.

Elementul principal la împărțirea pe calități a skarnurilor wollastonitice este compoziția mineralogică, în cazul zăcămîntului Băița aceasta variînd în limite foarte largi (tabel 6).

Datorită conținutului variabil în diferite impurități dăunătoare, se impune prelucrarea minereului în vederea eliminării acestora și obținerii unor concentrate cu grad avansat de puritate, în condiții economice competitive. Ținînd seama de natura chimico-mineralogică și gradul de asociere al mineralelor utile și sterile care intră în alcătuirea minereurilor wollastonitice, se pot aplica următoarele metode de preparare: claubaj, sorate colorimetrică, separare magnetică, flotație. Rezultatele obținute pînă în prezent nu sînt prea bune, deoarece însușirile mineralelor sterile

TABEL 5

Compoziția chimică a wollastonitului provenit din diferite surse

Oxizi compoziția teoretică	S.U.A.		Panex Anglia		Lawton Anglia		Degussa R.F.G.		U.R.S.S.		Wollastonit românesc		Wollastonit în obiecte bilat prin flotajie
	Wollastonit	tonit	Wollastonit	tonit	Wollastonit	tonit	Wollastonit	tonit	Wollastonit	tonit	Skarn wollastonitic brut	Skarn wollastonitic brut	
SiO ₂	50,00 51,00	49,83- 50,12	49,62	49,68- 50,00	51,43- 52,37	49,50	40,60	42,80	50,00- 50,80				
Al ₂ O ₃	0,24- 0,54	0,22- 0,26	0,30	0,35- 0,74	0,75	0,92	1,31	6,24	0,60- 0,62				
CaO	46,70- 47,20	47,16- 47,55	47,38	46,80- 47,40	44,41- 45,69	44,30	42,60	37,17	46,10- 47,20				
Fe ₂ O ₃	0,25- 0,42	0,59	0,35	0,39- 0,62	0,29- 1,11	0,77	3,02	4,19	0,48- 0,52				
FeO	-	-	=	-	-	0,34	0,25	0,83	-				
MgO	0,32- 0,39	0,28- 0,32	0,10	0,10	0,90- 1,05	0,12	2,01	2,23	0,10- 0,30				
MnO	0,01- 0,12	0,09- 0,10	0,75	0,12- 0,17	0,46- 0,60	1,30	0,21	0,16	0,60- 0,70				
Na ₂ O	0,35- 0,45	0,067	0,26	0,21- 0,27	10,10- 0,31	0,36	0,55	0,13	0,12- 0,24				

nu sînt suficient de distincte de ale wollastonitului, nici chiar la flotație /73,74/.

TABEL 6

Compoziția mineralogică a skarnurilor wollastonitice de Băița Bihor

Nr. crt.	Denumirea mineralului	Aport cantitativ - %
1.	Wollastonit	28 - 90
2.	Granați	1 - 45
3.	Piroxeni	0,5 - 24
4.	Zeoliți	0 - 5
5.	Calcit	1 - 25
6.	Cuarț	1 - 11
7.	Minerale accesorii	0 - 13

Pentru aceste considerente, în cazul skarnurilor wollastonitice indigene, se practică metode exploatării selective, iar în cazul unor sortimente speciale, cum e cazul celor pentru glazuri ceramice, urmată de claubaj.

Cercetătorii sovietici au studiat comportarea minereurilor de wollastonit netratat (Yrkutsk, Yakutsk, 32-48% wollastonit) concentrate de wollastonit (Kazahstan, 73% wollastonit) și wollastonit sintetic (65% wollastonit) și evoluția fazelor în mase conținând 40% wollastonit materia primă, 35% argilă, 20% nisip silicios și 5% bentonită, arse la 850-1100°C. Analiza fazală cu raze X relevă că la temperaturi peste 1000°C conținutul în anortit crește substanțial și este maxim la 1100°C. Experimentările au arătat că prezența de maxim 14% piroxeni, max. 25% granați, max. 30% feldspat, max. 10% cuarț și max. 8% calcit în minereurile de wollastonit nu se remarcă a avea efecte dăunătoare asupra comportării masei ceramice pentru plăci de pereți. Cîțiva din acești componenți sînt inerti, iar alții iau parte în proceul de formare al anortitului, reducînd astfel contracția la ardere a masei ceramice.

Deci, la fabricarea plăcilor de pereți, în rețeta de masă se poate utiliza wollastonitul sub forma de minereu natural (skarn), produsele obținute caracterizîndu-se prin contracția mică, rezistențe mecanice ridicate, planeitate bună și umflare la umiditate redusă /75/.

1.2.3.2. Wollastonitul sintetic

Datorită proprietăților remarcabile pe care le conferă wollastonitul produselor ceramice, într-o serie de țări (mai ales din vestul Europei, care nu dispun de depozite naturale exploatabile iar importul de wollastonit natural ar ridica mult prețul de cost datorită transportului) s-au pus la punct tehnici de fabricație ale wollastonitului sintetic.

În vederea obținerii pe cale artificială a wollastonitului, se pleacă de la materii prime colportoare de CaO și SiO_2 , cum sînt calcarul și silicea, metodele de sinteză diferind în ceea ce privește modul de realizare a condițiilor de reacție: /76,77,78/.

Evoluția reacției dintre CaO și SiO_2 la diferite temperaturi, în diferite condiții și pentru mai multe raporturi moleculare, în funcție de timpul de reacție, a fost mult studiată. Prima fază care se formează este compusul $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, pentru aceasta este indiferent că temperatura este de 1000°C , că raportul molecular adoptat pentru compoziția amestecului este 3:1, 2:1 sau 1:2, că materia primă a fost mărunțită mai mult sau mai puțin, sau dacă s-a utilizat apă drept accelerator de reacție. Numai după o anumită durată în reacție se formează combinații corespunzînd raportului molecular ales (fig.8).

Pentru alte temperaturi și condiții de reacție, caracterul acestor patru diagrame se menține într-o mare măsură. CaO și SiO_2 formează întotdeauna mai întîi $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ după ce au trecut printr-o fază intermediară. Pentru reacția ulterioară, CaO care este mai mobil decît SiO_2 trebuie să difuzeze prin stratul de $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Dacă există excedent de CaO și dacă temperatura este suficient de ridicată, această difuzie se efectuează, astfel că la interfețele $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - SiO_2 nu poate forma nici o combinație sau cel mult combinații sărace în CaO . Dar dacă temperatura este puțin depășită (difuziunea mai puțin bună) sau dacă conținutul amestecului în CaO este mai slab, interfața devine mai săracă în CaO liber și se formează $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ /79,80/.

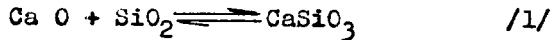
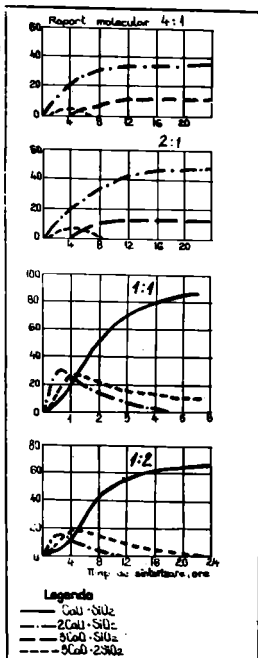
Din punct de vedere teoretic sînt posibile patru modalități diferite de producere a wollastonitului:

1. Sinteza prin reacții în fază solidă;
2. Sinteza prin cristalizarea amestecului de siliciți de calciu topiți;

3. Sinteza prin sinterizare;

4. Sinteza pe calea hidrosilicațiilor de calciu.

Încă din anii '30 Hedvall și Jander arătau că formarea wollastonitului prin reacții în fază solidă necesită timpuri considerabili și că viteza reacției depinde în mare parte de gradul de finețe al componentilor de bază. Examinând viteza reacției în fază solidă:



în relație de temperatură și finețea componentilor de bază se poate constata că, pentru considerente economice, reacția în fază solidă nu poate fi considerată ca o metodă eficientă pentru producerea la scară industrială. Pentru a obține un produs economic va fi necesară măcinarea avansată a componentilor, în particular a cuarțului, până la aproximativ 2 m²/g (BET). Ajungerea la o granulometrie așa de fină cere utilizarea unei cantități considerabile de energie care ridică costul produsului la un nivel inacceptabil.

Sinteza prin cristalizarea dintr-o baie topită de silicat de calciu pretinde folosirea instalațiilor care sînt utilizate în industria sticlei, asociate cu un mare consum de energie termică.

În consecință, aplicarea acestei metode de preparare este de asemenea neeconomică.

Numai sinteza prin sinterizare și prin intermediul hidrosilicațiilor sînt posibile economic /70,81,82,83/.

1.2.3.3. Rolul wollastonitului în compozițiile ceramice

În masele ceramice, pe lângă aportul de silice și calce, wollastonitul aduce un număr de proprietăți specifice, dintre

care principalele sînt:

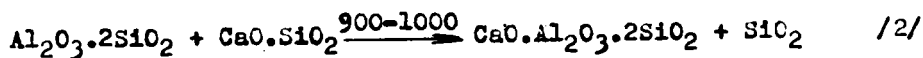
- scăderea temperaturii de ardere prin acțiunea sa fondantă;
- creșterea vitezei de ardere datorită rectiliniarității curbei sale de dilatare-contracție;
- diminuarea contracției, reducerea deformațiilor și a abaterilor dimensionale ale corpului crud și ars datorită structurii sale fibroase;
- creșterea rezistenței la șoc termic și reducerea rebuturilor prin fisurare și crăpare;
- reducerea umflării la umiditate a maselor poroase, deci minimalizarea riscurilor de harisare în timp;
- ameliorarea proprietăților dielectrice ale maselor și a altor proprietăți tehnice datorită absenței alcaliilor;
- stabilitatea bună a barbotinelor;
- aderența mai bună a glazurilor pe masa cu wollastonit, prin dezvoltarea stratului de legătură cu absorbția parțială a glazurii.

Una din cele mai importante caracteristici pe care o conferă wollastonitul produselor ceramice este reducerea considerabilă a dilatării la umiditate a maselor poroase /84,85/.

Motivul pentru care se reduce dilatarea la umiditate prin adăusul de wollastonit rezidă în faptul că materialele cristaline contribuie ele însele, foarte slab, la umflarea la apă, în timp ce substanțele amorfe, așa cum sînt cele care apar la descompunerea mineralelor argiloase și faza gazoasă cresc puternic această tendință.

Cercetările au arătat că faza stciloasă, cu mai puține alcalii și mai multe alcalino-tereoase, conținută în masa ceramică duce la scăderea dilatării la umezire. O relație cantitativă între mărirea dilatării la umiditate și conținutul de wollastonit este posibilă numai pentru o masă particulară și ea depinde în mare măsură de temperatura de ardere.

Un alt aspect important este acela că adăugarea wollastonitului reduce contracția la ardere și crește rezistența produsului ars. Este bine cunoscut faptul că în timpul arderii, o parte a wollastonitului reacționează cu produsele de descompunere termică a caolinului formînd anortit și cristobalit.



Rezistențele mărite ale produselor de faianță conținând wollastonit în comparație cu produsele convenționale sînt legate, printre altele și de formarea anortitului.

Contractția la ardere este de o deosebită importanță cînd produsul final trebuie să aibă dimensiuni exacte.

Adăugarea de cuarț poate reduce de asemenea contractția la ardere, însă transformările cuarțului pretind ardere foarte îngrijită.

Contractția la ardere este cauzată printre altele, de faptul că fazele finale prezente în masă au o densitate mai mare decît fazele inițiale în produsele crude. Tabelul 7 arată că transformarea caolinitului în mulit și cristobalit provoacă o reducere de volum de aproximativ 20%.

TABEL 7

Ecuatii volumetricale ale reacțiilor de formare a mulitului, respectiv anortitului

Produsii inițiali și finali	Volume molare cm ³ /g	Ecuatia volumelor în reacție	Raportul volumetric produs final produs inițial
Caolinit	98,9	3(Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O)	
Mulit	134,9	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ + 4SiO ₂	
Cristobalit	25,9	3x98,9 134,9 + 4x25,9	0,804
Caolinit	98,9	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O + CaO.SiO ₂	
Wollastonit	40,0	CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ + SiO ₂	
Anortit	100,6	98,9 + 40,0 100,6 + 25,9	0,911
Cristobalit	25,6		

Această reducere de volum, după reacția wollastonitului și caolinitului cu formare de anortit și cristobalit este de numai cca. 9%.

Relațiile de mai sus sînt în evidență motivul pentru care contractia la ardere este mai redusă în cazul compozițiilor cu wollastonit /56/.

Este de menționat că wollastonitul poate apărea ca microfază cristalină în cursul procesului termic.

Fiori și Ravaglioli studiind transformările chimico-mineralogice la arderea unei argile care conține, pe lîngă mine-

ralele argiloase și micacee, cuarț, calcit și albit (circa jumătate din greutate) au remarcat apariția pe la 875°C a wollastonitului (și gehlanitului) formați ca rezultat al reacțiilor între $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ și Al_2O_3 . Dezvoltarea maximă a acestor minerale are loc la 950°C, după care prezența lor începe să scadă pînă la dispariție, prin formarea de plagioclaz calcic /86,87/.

În compozițiile de glazuri, datorită absenței (practic) a pierderilor la calcinare, wollastonitul poate fi asemuit unei frite naturale de silice și calce.

Prin utilizarea wollastonitului cu înlocuirea corespunzătoare a cuarțului se scade temperatura de ardere, datorită aportului în silice legată /61/.

Pe de altă parte, aportul de CaO în compoziția glazurii provenit din wollastonit, față de calcar (marmură) are avantajul absenței degajărilor de CO_2 din carbonat la ardere, care foarte des conduce la formarea de bule, respectiv înțepături de ac.

Este evident că la o vîscozitate ridicată a topiturilor, cum este cazul în special la glazurile mate, acest component gazos produce mai multe bule și înțepături de ac și de aceea o glazură mată de calciu cu carbonați se poate realiza numai foarte dificil sau mai bine zis nu se poate realiza în domeniul temperaturilor înalte.

Introducerea de wollastonit în compoziția glazurii presupune deci luarea în calculul formulei Seger a aportului molar atît de CaO cît și de MgO . În practică, însă, pentru realizarea unor glazuri mate se pornește de la glazura transparentă, iar prin adăsurii din ce în ce mai mari de wollastonit se ajunge la o matizare tot mai avansată. Cantitatea exactă procentuală ce trebuie adăugată pentru o perfectă matizare a suprafeței este dependentă de compoziția glazurii de bază și poate fi între 30-60% /88,89/.

1.2.3.4. Studiul comparativ al influenței wollastonitului natural și sintetic în compozițiile ceramice

Pentru a se evidenția comparativ comportarea wollastonitului natural și a wollastonitului sintetic în masele calcice de tip faianță pentru arderea rapidă s-au studiat /46,54,55/

compoziții formate din următoarele materii prime:

- un wollastonit natural (WN) practic pur ($< 40 \mu$);
- un wollastonit sintetic (WS) amorf ($< 40 \mu$) cu

compoziția: 60% wollastonit + 40% silice;

- o argilă caolinitică de compoziție aproximativă 60% caolinit (K) + 35% cuarț (S) + 5% impurități diferite;
- un nisip cuarțos (S) practic pur ($< 40 \mu$);
- un talc (T) practic pur.

Compozițiile de mase studiate s-au amplasat într-un tetraedru caolinit-silice-wollastonit-talc conform fig.9 din care rezultă și limitele alese pentru fiecare mineral.

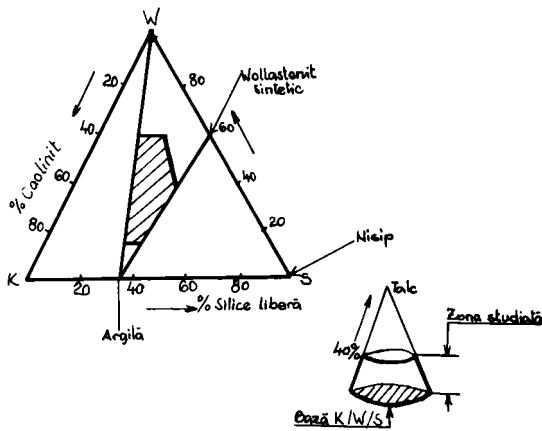


Fig.9. - Zone de compoziții în tetraedrul K-S-W+T /55/

Pentru a scoate în evidență influența wollastonitului natural sau sintetic, singur sau în asociații cu talcul, în scopul sistematizării pe serii de compoziții, raportul caolinit/silice liberă rămâne constant.

Prima variabilă va fi deci raportuț:

$$\frac{\text{wollastonit}}{\text{silice liberă} + \text{caolinit}} \quad \text{notat} \quad \frac{W}{S + K}$$

cu raportul S/K constant.

A doua variabilă va fi conținutul în talc adăugat la baza W + S + K.

Valorile lui W, pe curbe, exprimă proporția de wollastonit (natural sau potențial teoretic pentru wollastonitul sintetic) existent în baza W + S + K.

Valorile lui T, pe curbe, exprimă proporția de talc în compoziția completă W + S + K + T.

S-au fasonat epruvete sub formă de plăci 10 x 10 cm prin presarea la 300 daN/cm² a produselor preparate din barbotine.

Epruvetele s-au uscat în etuvă la 100°C. Arderea s-a efectuat după două diagrame (fig.10).

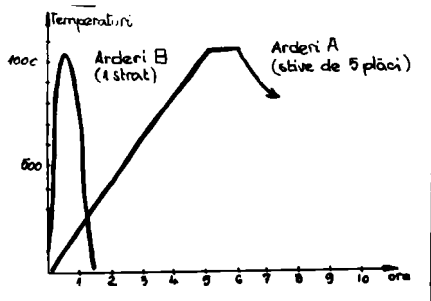


Fig.10. - Diagrama de ardere

/55/

- arderea tip A în stive, viteza de creștere a temperaturii 200°C/oră, palier 1 oră și răcire liberă;
- ardere tip B monostat pe suport refractar, bile; ciclul complet de o oră și jumătate.

Pe probele arse s-au făcut următoarele determinări:

- rezistența la încovoiere pe placa crudă;
- rezistența la încovoiere pe placa arsă;
- contracția la ardere;
- absorbția de apă;
- umflarea la umiditate (autoclavizare 1 oră la 10 atm);
- dilatograma maselor arse.

Rezistențele în stare crudă s-au situat între 5 și 10 kgf/cm², valori comparabile cu cele din practica industrială.

Dilatarea în stare arsă a compozițiilor variază relativ puțin, cu toate marile diferențe de compoziție. Ea este de ordinul a 6-7% deci comparabilă cu a faianțelor clasice.

Două serii de compoziții identice, dar în care oxidul de calciu este adus fie de wollastonit natural, fie de wollastonit sintetic, arse în aceleași condiții, arată că wollastonitul sintetic are un efect gresant net mai marcant decât cel natural, masele prezentând rezistențe mai mari și porozități mai reduse (fig.11,12).

Cît privește cele două tipuri de ardere, în special la 1050°C gresarea în cuptorul B este net mai marcantă decât într-un cuptor A. O ardere la 1050°C într-un cuptor B este aproximativ echivalentă cu o ardere la 1100°C în cuptor A.

Comparativ cu faianțele industriale clasice, compozițiile experimentate prezintă următoarele particularități:

- rezistențe în stare crudă sînt comparabile;
- rezistențele în stare arsă cresc simțitor;

- absorpția de apă ușor scăzută;
- dilatarea în stare arsă este comparabilă.

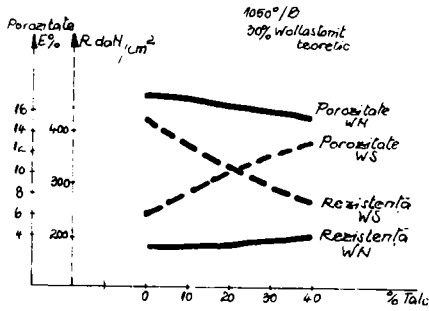


Fig. 11. - Variația parametrilor la masa cu wollastonit natural /55/

Dilatarea la umiditate este aproape întotdeauna in-

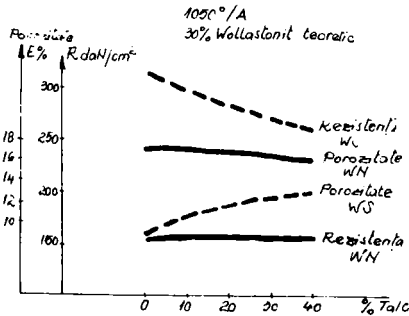


Fig. 12. - Variația parametrilor la masa cu wollastonit sintetic /55/

ferioară celei ale faianțelor clasice și în anumite cazuri practic nemăsurabilă (fig. 13).

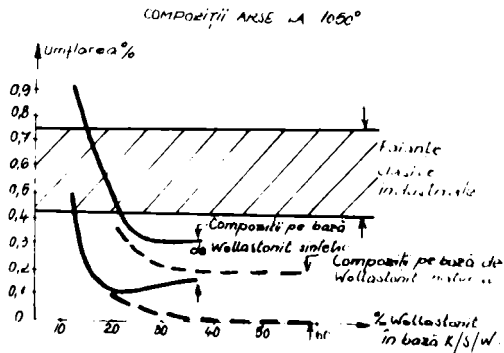


Fig. 13. - Compoziții arse la 1050°C /55/

Studiul comparativ al compoziției fazale

Compoziția fazală s-a studiat pe două mase cu aceeași analiză chimică globală, dar realizate fie plecând de la wollastonit natural, fie plecând de la wollastonit sintetic.

Compoziția este următoarea:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
72	9,5	12	6,5

Pentru compoziții pe bază de wollastonit natural (fig.14):

- la 20°C se găsesc componentii: talc, caolinit, wollastonit, cuarț;

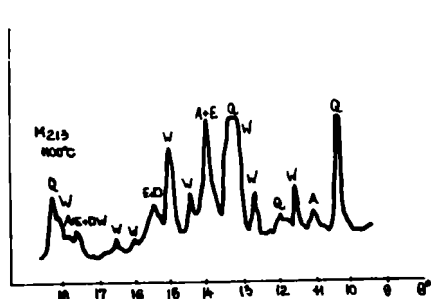


Fig.14. - Compoziția W1 /55/

Legenda: W-wollastonit;
Q-cuarț; A-anortit;
D-diopsid; E-enstatit;
C-cristobalită.

- la 950°C talcul a dispărut și începe formarea diopsidului (sau cristobalitului; wollastonitul și cuarțul sînt puțin modificate; caolinitul a dispărut; se observă începerea formării anortitului;

- la 1100°C se observă următoarele modificări:
 - wollastonitul și cuarțul au scăzut,
 - anortitul și diopsidul (sau cristobalitul) au crescut,
 - apare cristobalitul.

În cazul compoziției pe bază de wollastonit sintetic (fig.15):

- la 20°C se găsesc componentii: talc, cuarț, caolinit, iar wollastonitul sintetic se prezintă ca o sticlă amorfă;

- la 950°C evoluția este deja marcantă; talcul și caolinitul au dispărut, wollastonitul sintetic începe să se devitrifice în cristobalită și wollastonit, apare anortitul.

- la 1100°C wollastonitul format între 950°C și 1000°C începe să descrească, anortitul și diopsidul (sau enstatitul) sînt în creștere, conținutul în cristobalit crește.

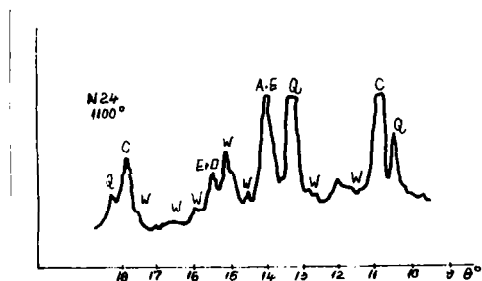


Fig.15. - Compoziții WS /55/

Legenda: W-wollastonit;
Q-cuartz; A-anortit;
D-diopsid;
E-ensatit;
C-cristobalit.

Deci fazele principale sînt aceleași în ambele cazuri, dar proporțiile acestor faze diferă; mai mult wollastonit în compoziția pe bază de wollastonit natural și mai mult cristobalit în compoziția cu wollastonit sintetic.

Valorile mici ale dilatărilor la umiditate sînt în legătură directă cu dezvoltarea fazelor cristaline /55/.

Se remarcă în lucrare că în procesul arderii, wollastonitul introdus în masa de faianță nu reacționează cu produsele de descompunere ale argilii sau reacționează numai la suprafața de contact a granulelor individuale și numai în mic grad, de aceea wollastonitul introdus în rețetă se regăsește în bună măsură în masa arsă sub formă de β - wollastonit /21/.

1.3. Glazuri pentru arderea rapidă

Obținerea unor glazuri care să se depună în condiții optime pe ciobul ceramic și să prezinte după ardere caracteristici tehnice și estetice superioare constituie o preocupare majoră în ceramica fină. În afara alegerii unei compoziții oxidice corespunzătoare, ea cuprinde aspectele legate atât de reologia suspensiilor cît și cele ce se referă la acordul masă-glazură /90-91/.

Problema poate fi privită sub două aspecte:

- comportarea glazurii, ce decurge din proprietățile fundamentale ale unei sticle;
- și influența suportului ceramic, respectiv compor-

tarea glazurii ca un strat adiacent pe o masă ceramică.

Formarea glazurii din amestecul de materii prime este un proces complex care în amănunțele lui depinde de fiecare caz concret în parte. Datele de literatură /92/ indică următoarele faze principale în transformările suferite de un amestec de materii prime în glazură în urma unui proces de ardere obișnuit:

- disocierea compușilor primari;
- reacții chimice între componenți;
- sinterizarea materialului rezultat în primele etape;
- topirea și formarea sticlei;
- cristalizarea (separarea unor faze cristaline) în cazul glazurilor opace și/sau cristalizate.

Arderea rapidă a amestecului de materii prime, prin durată redusă de ședere în cuptor poate duce la anumite particularități ale proceselor. Ea nu reduce complexitatea transformărilor, dar poate favoriza desfășurarea predominantă a acelor procese care decurg cu viteză mai mare /93/.

S-a constatat că prepararea glazurilor ce se pot topi și da naștere unor suprafețe perfecte nu constituie o problemă nerezolvabilă, chiar în cazul unor viteze crescute de trecere a articolelor prin cuptor. Problema esențială este aceea de preparare a fritelor a căror compoziție permite o scădere a viscozității și tensiunii superficiale, astfel că, o suprafață de o calitate acceptabilă este obținută după numai câteva minute de ședere a produselor la temperatură maximă. În același timp trebuie să se creeze o legătură suficient de puternică între glazură și corpul ceramic.

O particularitate importantă - concluzie obținută prin utilizarea microsondei electronice - constă în formarea unui strat intermediar glazură-ciob de o grosime foarte redusă ($0,1-0,5\mu m$) în comparație cu grosimea stratului intermediar ce se formează la arderile după diagrame clasice /94/.

Aspectul stratului de glazură depinde pe lângă condițiile de topire și de natura suportului, ciobul putând fi un bun sau prost "purțător" de glazură. În această privință un rol preponderent îl are stratul de contact, care poate fi de mai multe feluri, respectiv:

- linie distinctă de separație, unde lipsesc semne de interacțiune între ciob și glazură, caz în care acordul se face deosebit de dificil;

- suprafața ciobului conține mai multe cristale de mult, care împislec glazura și o fac mai rezistentă;
- stratul intermediar este format din silicați vitroși și cristalini.

Datele experimentale au arătat că utilizarea glazurilor care conțin un procent relativ ridicat de frittă este posibilă numai pentru timpi de ardere peste 45 minute. Din studiile întreprinse s-a putut constata că pentru o durată de tratament termic situat între 30 și 60 minute, calitatea glazurilor este afectată în sensul apariției unui aspect rugos și ondularea suprafeței. Pentru înlăturarea acestor deficiențe trebuie să se introducă oxizi care să micșoreze tensiunea superficială la interfața masă - glazură.

De regulă, compoziția oxidică a unei glazuri se alege funcție de o serie de parametri impuși /95/.

Alegerea glazurii se poate face după mai multe criterii. Cercetătorii americani (Norton) propun o metodă grafică în care se ia în considerare temperatura de ardere /42/. Procedul

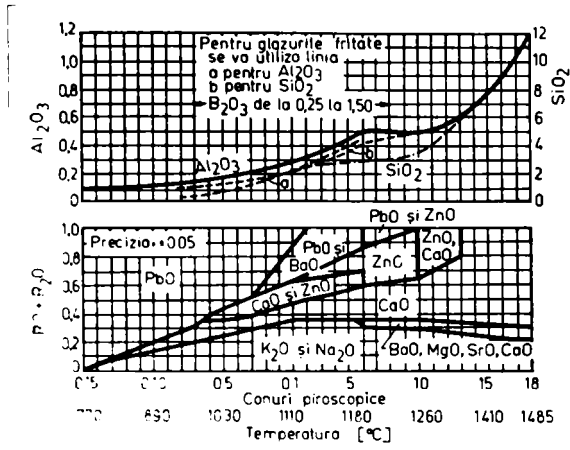


Fig.16. - Diagrama compozițiilor pentru glazură în funcție de temperatura de ardere a glazurii după Norton /42/

se folosește în mod curent avînd în vedere faptul că limitează gama materiilor prime la cele prezentate în diagramă (fig.16).

Pentru obținerea unei glazuri de calitate bună trebuie

respectat un anumit raport între oxizii acizi și cei bazici, exprimat prin indice de aciditate:

$$I_a = \frac{RO_2 + 3 B_2O_3}{1 + 3 Al_2O_3} \quad /3/$$

În fig.17 este reprezentată zona în care se plasează glazurile uzuale /96/.

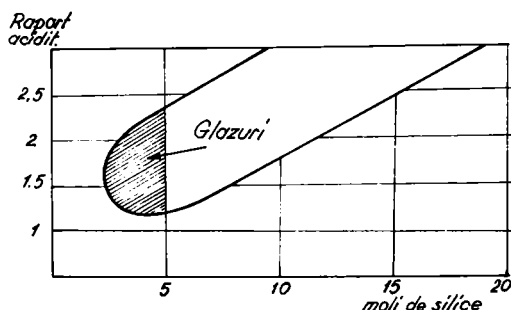


Fig.17. • Amplasarea glazurilor în raport cu indicele de aciditate și numărul de moli de silice /96/

Alți cercetători iau în considerare alte criterii de alegere a glazurii cum ar fi: vâscozitatea la diferite temperaturi, factorul fondant, coeficientul de dilatare termică /97/.

Relația glazură-corp ceramic trebuie privită în toată complexitatea ei. Astfel dacă scăderea vâscozității și tensiunii superficiale a glazurii topite se poate realiza prin creșterea conținutului în oxizi modificatori de rețea (Na_2O , K_2O , oxizi bivalenți), aceștia conduc totodată la creșterea coeficienților de dilatare termică a glazurii, scăzând astfel starea de precontractie a glazurii, stare absolut necesară pentru a asigura durabilitatea produselor pe bază de ciob poros, așa cum sînt plăcile de faianță.

Este deci util să se studieze cu mai multă minuțiozitate problemele legate de formarea tensiunilor în sistemul glazură-corp ceramic.

Diferențele între proprietățile masei ceramice și ale glazurii, mai ales în ceea ce privește dilatarea și contracția, valorile modulilor de elasticitate, proprietățile termice, ținînd seama și de diferențele între grosimea stratului de glazură și a corpului însuși sînt principalele surse de tensiuni în

produsul glazurat. Corpul ceramic și glazura formează un sistem cu un caracter heterogen pronunțat, contracțiile macroscopice se combină cu cele locale pe interfețe între faze (contracțiile locale pot fi caracterizate ca și contracții cu caracter microscopic). În cursul răcirii corpului ceramic glazurat, tensiunile se formează numai după trecerea glazurii din starea vâsco-plastică în starea elastică.

Temperatura de trecere la starea elastică (temperatura T_g contracției inițiale) se situează în zona de transformare a glazurii (în cele mai multe cazuri între 500 și 600°C).

Mărimea tensiunilor finale depinde mai ales de diferența între contracția piesei ceramice și aceea a glazurii în curs de răcire, de la temperatura T_g la temperatura ambiantă T_0 .

Relațiile între contracții în piesa ceramică și în glazură și proprietățile celor două componente ale produsului glazurat pot fi exprimate (cu câteva simplificări) în modul următor:

$$P_g = \frac{E_g - E_s \cdot S}{E_g \cdot g + E_s \cdot S} (\alpha_g \Delta \theta - \alpha_s \Delta \theta) \quad /4/$$

$$P_s = \frac{E_g \cdot E_s \cdot g}{E_g \cdot g + E_s \cdot S} (\alpha_s \Delta \theta - \alpha_g \Delta \theta) \quad /5/$$

unde:

- P_g - tensiunea (contracția) în glazură, MPa;
- P_s - tensiunea (contracția) în corpul ceramic, MPa;
- E_g - modulul lui Young al glazurii, MPa;
- E_s - modulul lui Young al corpului ceramic, MPa;
- g - grosimea glazurii, m;
- S - grosimea piesei ceramice, m;
- α_g - coeficientul de contracție termică a glazurii;
- α_s - coeficientul de contracție termică a masei ceramice;
- $\Delta \theta$ - diferența de temperatură ($T_g - T_0$).

Ecuațiile menționate mai sus sînt valabile dacă:

- 1) fenomenele de flexiune nu au loc;
- 2) coeficienții de contracție termică sînt constanți în direcția perpendiculară pe suprafață;

3) nu este nici un gradient termic între glazură și masa ceramică în momentul atingerii temperaturii T_g ;

4) modulii Young sînt constanți între T_0 și T_g .

Trebuie să admitem că nici una din aceste supoziții nu este satisfăcătoare în practică, totuși expresiile respective pot servi la evaluarea aproximativă a influențelor individuale asupra tensiunilor din sistem, cu evidențierea efectului vitezei de ardere sau mai degrabă al vitezei de răcire.

Viteza de răcire determină amplearea tensiunilor din sistem (variază expresia dintre paranteze, care reprezintă diferența dintre contractia glazurii și aceea a masei suport). În fine, temperatura T_g nu este o constantă caracteristică a glazurii, ea variind în funcție de viteza de răcire (valoarea T_g crește cînd viteza de răcire crește).

Variațiile temperaturii T_g (deci ale mărimii $\Delta\theta$) nu ar trebui să influențeze în mod foarte pronunțat valoarea tensiunilor, dar trebuie să se țină seama că temperatura T_g se situează în domeniul schimbărilor liniare importante, datorate proceselor de transformare în glazură și în același timp, în intervalul variațiilor considerabile de volum ale masei ceramice (transformarea $\beta \rightarrow \alpha$ cuarț).

De aceea mici variații ale valorii lui T_g pot da loc la schimbări considerabile ale diferenței între contractiile masei și glazurii.

În plus, gradientul termic din produsul supus arderii, datorat valorilor diferite ale proprietăților termice (căldură specifică, conductibilitate termică etc.) poate avea consecințe directe asupra valorilor diferenței dintre contractii, respectiv asupra tensiunilor finale.

Se poate concluziona că tensiunile în sistemul glazură-masă suport, deci rezistența glazurilor la Harrisare sînt influențate de viteza de trecere a produselor prin cuptor și mai ales de viteza de răcire. Valorile tensiunilor atinse real pot să fie determinate numai prin măsurarea directă a contractiilor. Curbarea plăcilor de faianță în procesul arderii glazurii este un fenomen care pune în evidență prezența tensiunilor în produsul glazurat. Pe acest fenomen se bazează metoda Steger pentru determinarea contractiilor în piesa comună.

Epruveta glazurată numai pe o parte este fixată pe un suport, iar partea sa centrală, cu glazură, se încălzește în

cupator. Deviațiile y ale capătului liber al epruvetelor sînt proporționale cu tensiunile dintre glazură și masa suport.

$$Y = K_1 \cdot P_g \quad /6/$$

$$Y = K_2 \cdot P_s \quad /7/$$

unde K_1 și K_2 sînt constante ce depind de dimensiunile epruvetei și modulul său de elasticitate. Comportamentul extremității libere și deci relația dintre contracție și temperatură permit să se obțină informații prețioase asupra contracțiilor inițiale din sistem, temperatura de trecere a tensiunilor de compresiune în glazură la cele de tracțiune și temperatura T_s la care tensiunile încep să apară.

Pentru studierea influenței vitezei de răcire asupra tensiunilor în sistemul glazură-corp ceramic, s-a efectuat următoarea experiență: epruvete glazurate arse s-au examinat după metoda Steger la o viteză de încălzire de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (fig.18-curba 1) pînă la 800°C .

După relaxarea tensiunilor din sistem, epruveta s-a răcit în cupatorul aparatului Steger cu viteza de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Epruveta răcită s-a încălzit din nou cu aceeași viteză de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ tot pînă la 800°C și apoi răcită cu viteza de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (fig.18-curba 2). În sfîrșit, după o nouă încălzire în aceleași condiții, epruveta s-a răcit brusc prin scoaterea ei din cupator (fig.18-curba 3).

Curba 4 prezintă variația contracțiilor în funcție de temperatura probei răcită rapid care a fost examinată cu viteza de încălzire de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Comparînd valorile temperaturilor de trecere a eforturilor de compresiune din glazură la cele de tracțiune, la diferite viteze de

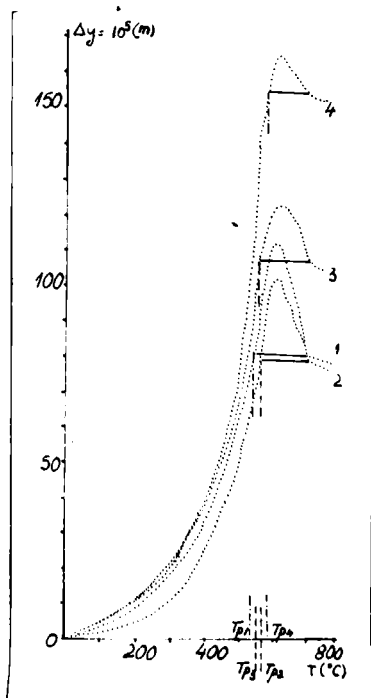


Fig.18. - Variațiile contracțiilor în funcție de temperatură /7/

de compresiune din glazură la cele de tracțiune, la diferite viteze de

răcire ale epruvetei, se observă că deși vitezele de răcire sînt foarte diferite, variațiile temperaturii la care are loc trecerea de la starea de compresiune la aceea de tracțiune sînt minime. Deci influența vitezei de răcire asupra rezistenței glazurii la schimbări de temperatură este minimă. Dimpotrivă, viteza de răcire influențează considerabil amplitudinea tensiunilor în sistem după răcire: mărimea contracțiilor este caracterizată prin valoarea lui γ ce corespunde temperaturii respective de tranziție T_p .

În concluzie, mărimea compresiiei în sistemul "glazură-masă suport" determină mărimea curburii produselor; curbura lor crește deci cu creșterea vitezei de răcire, fără ca în același timp să crească rezistența glazurii la șocuri termice /7,14, 15/.

În timpul arderii se petrec și unele fenomene care produc modificări locale în compoziția glazurii - difuzia unor elemente și evaporarea, ambele putînd cauza harisarea.

Difuzia elementelor are loc la limita dintre ciob și glazură, ea fiind fenomenul prin care se formează stratul intermediar. Determinările concentrațiilor unora din elementele componente ale masei și glazurii, efectuată prin microscopie electronică au dat profilele din fig.19 din care se vede tendința

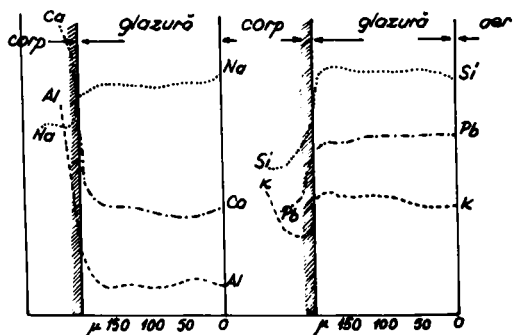


Fig.19. - Profile de concentrație ale Ca, Al, Na, Si și Pb în secțiunea transversală glazură/masă a unei plăci de faianță /98/

difuziunii elementelor spre faza în care are concentrații mai mici: Si, Pb și Na difuzează din glazură spre masă în timp ce Al, Ca și K difuzează din masă în glazură (compozițiile lor

oxidice fiind date în tabelul 8).

Profilele din fig.19. s-au obținut cu valorile din tabelul 9 în care sînt redate rezultatele examinării microscopice; la sfîrșitul tabelului se dau coeficienții de dilatare cubică pentru compozițiile de la diferite adîncimi.

TABEL 8
Compozițiile masei și glazurii examinate

Component	Masa	Glazură
SiO ₂	47,50	52,70
Al ₂ O ₃	13,20	9,92
PbO	-	4,89
CaO	12,57	3,75
Na ₂ O	1,04	7,58
K ₂ O	2,48	0,66

Rezultă că valoarea maximă a coeficientului de dilatare se atinge deci la suprafața glazură/aer cu o creștere de $+ 11,87 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ față de aceea a compoziției calculate.

Examinînd modificările compoziției glazurii după ardere, se observă creșterea importantă a concentrației oxidului de potasiu (și odată cu aceasta mărirea coeficientului de dilatare la suprafața glazurii), creștere datorată difuziunii ionilor de potasiu din masă în glazură.

Chiar dacă această creștere, de $+ 11,87 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ nu pare prea mare, trebuie ținut seama că suprapunerea unor structuri cu diferiți coeficienți de dilatare termică este defavorabilă în privința harisării; mai mult, chiar suprafața glazurii este expusă de două ori riscului de harisare, deoarece este direct expusă șocului termic și în același timp se află în starea de compresie minimă față de masă.

Acest fenomen poate face ca un anumit produs ceramic glazurat, chiar dacă are o diferență corespunzătoare a coeficienților de dilatare termică a masei și respectiv glazurii, să prezinte rezistențe scăzute la șoc termic, deoarece la suprafața glazurii pot să se formeze microfisuri.

Pentru evidențierea influenței evaporării elementelor volatile asupra tendinței de harisare, s-a examinat un produs glazurat, compozițiile oxidice și coeficienții de dilatare cubici ai masei și glazurii fiind dați în tabelul,10, iar în fig.20

dilatogramele masei și glazurii./98/. Totuși, după arderea în cuptor tunel (940°C, 12 ore) plăcile au harisat spontan la temperatura camerei.

Așezându-se aceleași plăci în cuptor intermitent (960°C, 8 ore), harisarea spontană nu s-a mai produs însă la proba de șoc termic, plăcile au harisat la numai 100°C.

TABEL 9

Compozițiile glazurii la diferite adâncimi de la suprafața (grosimea glazurii 200 μm) %

Componenți	Inainte de ardere	Suprafață	50 μm	100 μm	150 μm
SiO ₂	52,44	55,80	54,18	54,20	54,50
TiO ₂	0,01	0,15	0,14	0,15	0,16
ZrO ₂	4,50	5,33	5,26	5,13	5,07
B ₂ O ₃	12,03	8,87	10,85	11,00	10,40
Al ₂ O ₃	9,33	9,08	9,23	9,14	9,26
Fe ₂ O ₃	0,19	0,27	0,20	0,19	0,23
PbO	4,90	5,65	5,70	5,67	5,57
MgO	0,05	0,14	0,12	0,12	0,14
CaO	3,75	3,35	3,60	3,70	3,77
BaO	3,50	2,65	2,45	2,45	2,36
Na ₂ O	7,58	7,50	6,25	6,40	6,64
K ₂ O	0,66	2,05	1,98	1,98	2,06
$\alpha \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	232,72	244,59	232,22	232,51	236,03
Diferența	0,00	+11,87	- 0,50	- 0,21	+ 3,31

TABEL 10

Compozițiile oxidice ale masei și glazurii la care s-a urmărit volatilizarea elementelor volatile, în %

Component	kasa	Glazură
SiO ₂	52,64	68,72
Al ₂ O ₃	16,87	6,80
Fe ₂ O ₃	10,03	0,25
CaO	12,00	2,63
MgO	3,88	0,16
Na ₂ O	1,53	5,94
K ₂ O	3,14	0,94
B ₂ O ₃	-	9,83

continuare TABEL 10

Component	Masa	Glazură
BaO	-	1,31
PbO	-	0,51
ZnO	-	2,86
$\delta \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	211,3	167,1

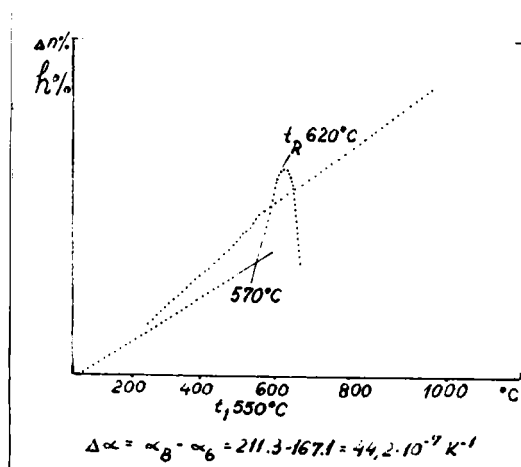


Fig.20. - Curba de dilatare în sistemul masă/glazură cu harisare spontană /98/

Din datele calculate în tabelul 10 și fig.20 rezultă diferență dintre coeficientul de dilatare al masei și al glazurii $\Delta \delta = 44,2 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ destul de bună.

Profilul concentrațiilor componentelor SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O și B_2O_3 din stratul de glazură, examinate prin microscopie electronică se prezintă ca în tabelul 11 și fig.21.

TABEL 11

Concentrația oxizilor în glazură

Oxizii	Înainte de ardere	Suprafață	20 μm	670 μm
SiO_2	68,77	74,96	73,99	68,80
B_2O_3	9,83	4,00	2,59	10,00
Al_2O_3	6,80	6,89	6,39	7,50
Fe_2O_3	0,25	0,25	0,25	0,35
CaO	0,16	0,15	0,20	0,30

continuare TABEL 11

Oxizii	Inainte de ardere	Suprafață	20 m	670 m
CaO	2,63	2,80	2,69	3,00
BaO	1,31	1,10	1,30	0,70
PbO	0,51	0,50	0,50	0,45
ZnO	2,86	2,90	2,69	2,20
Na ₂ O	5,94	5,50	6,19	4,80
K ₂ O	0,94	0,95	1,20	1,90
$\delta \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	174,79	175,10	180,55	165,92
Diferența	0	+ 0,31	+ 5,76	- 8,87

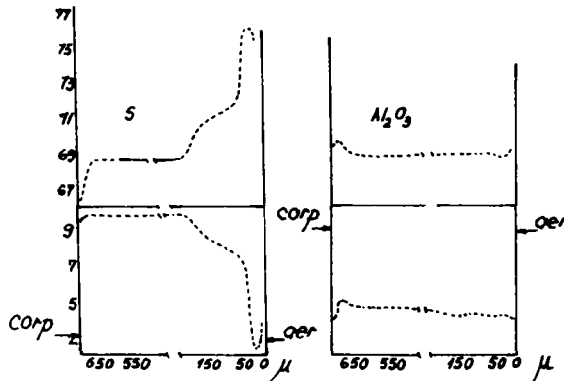


Fig.21. - Profile ale concentrației SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃ și K₂O în secțiune transversală glazură/masă a plăcii glazurate /98/

În acest caz, diferența mare de concentrație se observă în cazul borului și este cauzată de evaporarea, fenomenul fiind însă mai complex, procentul minim de B₂O₃ și respectiv maxim de SiO₂ situându-se nu la suprafața glazurii ci la 20 μm de aceasta. Diferența pozitivă la suprafață (+ 0,31) și la 20 μm (+ 5,76) arată că glazura se află într-o stare de compresie mai mică, fapt confirmat prin examinarea la microscopul cu lumină polarizată (fig.22).

Conform acestei examinări de la suprafață pînă la aproximativ 50 μm glazura suferă o tracțiune sau se află în-

tr-o stare de compresie prea mică. Apoi, de la 150 μm la aproximativ 200 μm se ajunge la compresie, urmată de o ușoară tracțiune, iar de la 500 la zona de contact cu masa, din nou la starea de compresie.

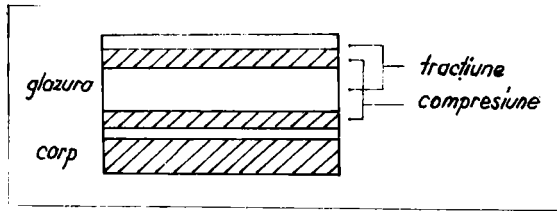


Fig.22. - Presentarea schematică a secțiunii transversale a probei cu indicarea secvenței straturilor de tracțiune și compresiune /98/

Această alternare a straturilor de tracțiune și de compresie în grosimea glazurii este deosebit de primejdioasă din punctul de vedere al harisării.

În concluzie, la fabricarea plăcilor glazurate este importantă alegerea acelor variante tehnologice care să prevină difuziunea unor elemente, în special a potasiului din masă în glazură și evaporarea, mai ales a borului din glazură.

Pentru a reduce difuzia potasiului din masă în glazură, soluția este sau reducerea conținutului de K_2O din masă, iar dacă nu e posibil se va căuta mărirea conținutului de K_2O din glazură.

În privința reducerii evaporării borului, creșterea concentrației oxizilor alcalini în compoziția glazurii atrage după sine creșterea concentrației borului tetracoordinat în locul celui tricoordinat, ceea ce provoacă în sticle ruperea unor din punctele de oxigen însoțită de depolimerizare și rigidizarea structurii. Cu alte cuvinte, o posibilitate de reducere a evaporării borului ar fi limitarea creșterii alcaliilor în compoziția glazurii /98/.

Este de remarcat că arderea rapidă, prin timpul redus de încălzire și menținere al produselor la temperatura ridicată, aduce cu sine diminuarea atât a difuziei cât și a evaporării componentelor sistemului, cu efecte benefice asupra rezistenței la harisare a plăcilor glazurate.

1.4. Diagrame de ardere

În condițiile unor viteze de creștere și scădere a temperaturii produsului supus arderii rapide de ordinul a câteva zeci de grade pe minut, punerea la punct a diagramei optime pentru o anumită compoziție ceramică este de cea mai mare importanță.

Funcție de caracteristicile ceramice ale masei și/sau glazurii utilizate, la proiectarea curbei de ardere trebuie să stea datele experimentale legate de aspectele fizice ale tensiunilor create în produsul ceramic.

Analiza dilatometrică este un instrument valoros pentru cunoașterea comportării unei mase ceramice în timpul arderii. Lui Munier (fig.23) îi datorăm metoda pentru trasarea curbei teoretice temperatură-timp pornind de la analiza dilatometrică a unei probe din materialul pentru ardere /34,38/.

Această metodă este și azi printre cele mai bune sisteme pentru predeterminarea unei curbe temperatură-timp.

Principalele date obținute prin analiza dilatometrică sînt:

a) date calitative din forma curbei este posibil să se identifice tipul de materie primă ceramică și de aici caracteristicile sale generale;

b) măsurarea dilatărilor și contracțiilor care se produc precum și temperaturile la care au loc;

c) contracția totală a corpului în timpul arderii;

d) interacțiunea masă-glazură dacă este folosită o anumită glazură, forma curbei de ardere ce

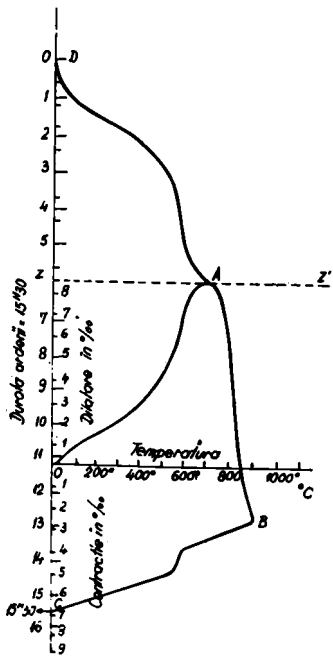


Fig.23. - Trasarea curbei teoretice temperatură-timp după diagrama dilatometrică pentru glazură va da date ale compatibilității cu masa suport; e) determinarea coeficientului dilatare-contracție

de dilatare a masei la orice temperatură;

f) detectarea cuarțului liber și cuantificarea acestuia.

Determinarea teoretică a gradientilor de temperatură acceptabili între interiorul și exteriorul corpului în timpul arderii este foarte complexă, nu numai din cauza valorii diferitelor proprietăți naturale ale masei (rezistența la rupere, la încovoare, conductibilitatea termică etc.) care pot fi măsurate cu mărimi fizice, dar de asemenea pentru că în timpul arderii produsul suferă transformări permanente și este virtual imposibil să se determine toate valorile la diferite temperaturi. Pe de altă parte, toate datele posibil de obținut prin aplicarea formulelor schimbului de căldură în timpul proceselor nestaționare nu sînt aplicabile în practică la încălzirea unui produs ceramic, pe cînd prin aplicarea diagramei, valorile folosite sînt presupuse a fi constante: căldura specifică, coeficientul de schimb de căldură între elementul încălzitor și produsul supus încălzirii, temperatura ambiantă, coeficientul de conductibilitate termică al produsului etc.

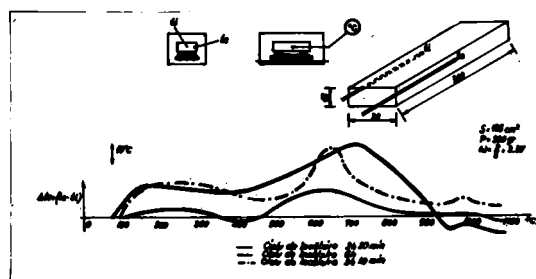


Fig.24. - Gradienti termici în epruvetă cu grosimea de 15 mm /99/

S-au efectuat măsurători experimentale ale gradientilor termici produși în cursul încălzirii prin radiație unidirecțională (din vatra cuptorului) a unor epruvete din masă pe bază de argilă fașonate ca plăci paralelipipedice. Dimensiunile epruvetelor au fost astfel alese, încît rezultatul împărțirii greutateii lor la suprafața laterală să fie același.

În centrul epruvetelor s-a forat o gaură pentru introducerea termocuplului t_1 , iar un altul exterior t_2 este așezat pe punctele exterior.

Experiențele s-au repetat cu viteze de încălzire diferite, iar rezultatele sînt date în fig.24 și 25, în care pe ordonată este dată diferența $t_e - t_i$, iar pe abscisă este redată temperatura cuptorului.

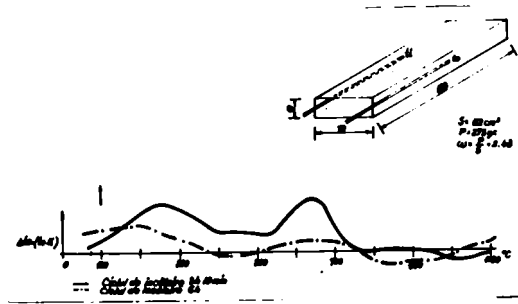


Fig.25. - Gradienti termici în epruvete cu grosime de 10 mm /99/

Din examinarea diagramei se desprind următoarele:

- a) Forma curbelor, în ciuda asemănării lor, se schimbă perceptibil în funcție de forma geometrică a probei;
- b) Diferența $t_e - t_i$ scade proporțional cu prelungirea timpului de încălzire;
- c) Încetînd încălzirea, coboară temperatura la care diferența $t_e - t_i$ tinde să scadă;
- d) Pînă la 500°C , diferența $t_e - t_i$ crește, datorită deshidratării argilei (reacție endotermă);
- e) Odată cu începerea vitrificării (în cazul masei experimentale la oca. 750°C) corpul capătă o mai mare conductivitate termică și ca urmare diferența $t_e - t_i$ scade;
- f) La 900°C , reacția exotermă conduce la $t_e - t_i$ negativ.

În timpul încălzirii, produsul suportă eforturi biaxiale datorate temperaturii. Aceasta produce o dilatare în straturile superioare ale produsului, dar neputînd avea loc o dilatare liberă în toată secțiunea transversală, se crează o tensiune biaxială așa cum se vede în fig.26. Pentru că efortul se manifestă în ambele direcții σ_x și σ_y , deformarea în fiecare din direcții depinde nu numai de efortul în acea direcție ci și de efortul în direcția perpendiculară, datorată efectului parțial Poisson.

Prin urmare, în direcția x și în limitele elasticității, placa va avea o deformare pozitivă:

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} \quad /8/$$

și în același timp, datorită efortului de întindere σ_y va suporta o deformare negativă

$$\varepsilon_x = \mu \frac{\sigma_y}{E} \quad /9/$$

deci, deformarea totală netă în cazul eforturilor de tensiune biaxială va fi:

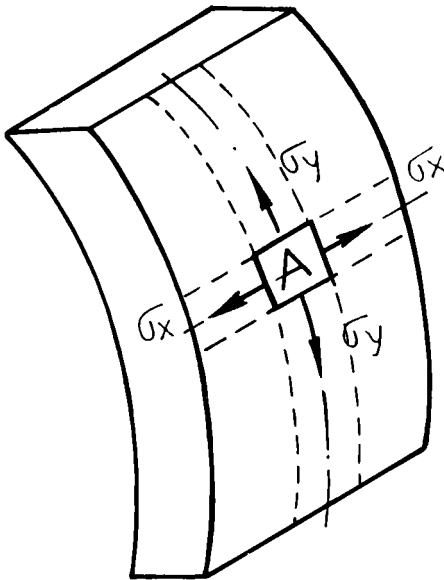


Fig.26. - Tensiuni biaxiale în placa supusă încălzirii /99/

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} - \mu \frac{\sigma_y}{E} \quad /10/$$

Pentru simplificarea calculului se adoptă

$$\sigma = \sigma_x = \sigma_y \quad /11/$$

și de aici tensiunea este dată de temperatură conform relației:

$$\Delta\theta = \frac{\sigma(1-\mu)}{E\alpha} \quad /12/$$

Ecuația de mai sus arată gradientul de temperatură maxim la solicitarea în domeniul elastic fără a produce distru-

gerea. Valorile lui E , α și $\bar{\sigma}$ la diferite temperaturi sînt redate grafic în fig.27.

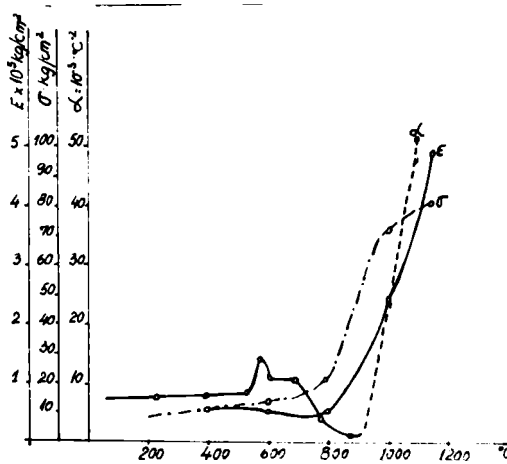


Fig.27. - Valorile lui E , α și $\bar{\sigma}$ în funcție de temperatură /99/

Conform fig.27 și în ipoteza că $\mu = 1/4$, la corpurile izotrope, pentru diferite intervale de temperaturi, valorile lui Δe sînt date în tabelul 12.

TABEL 12

Valori Δe pentru diferite intervale de temperatură

$^{\circ}C$	$\frac{\bar{\sigma}}{E \alpha}$	$\Delta e = \frac{\bar{\sigma} (1-\mu)}{E \alpha}$
0 - 400	0,266	0,2
400 - 550	0,232	0,17
550 - 600	0,123	0,09
600 - 700	0,341	0,25
700 - 800	0,750	0,56
800 - 1000	0,096	0,07
1000 - 1150	0,04	0,03

Valorile pentru coeficientul de dilatare α se determină experimental. Valorile rezistenței la întindere prin încovoiere cresc cu temperatura și sînt foarte pronunțate de la $800^{\circ}C$, odată cu începutul vitrifierii. Cam la fel variază modulul de elasticitate E .

Problema care se pune este determinarea grosimii stratului la care se aplică $\Delta\theta$ calculat teoretic pe baza testelor de laborator. In primul rînd trebuie precizat că acestea sînt valorile limită pentru $\Delta\theta$ și din această cauză în relația pentru calculul gradientului admisibil se va lua în considerare un factor de siguranță K.

In al doilea rînd, din observarea fig. 24 și 25, luînd ca bază curba cu cel mai rapid ciclu gradientul experimental:

$$\Delta\theta_a = (\theta_e - \theta_i) \quad /13/$$

va depinde de forma geometrică (factor e) și de ciclul de încălzire folosit (factor c), astfel că gradientul admisibil $\Delta\theta_a$ poate fi reprezentat de o funcție de tipul:

$$\Delta\theta_a = \frac{\theta}{K} e^{ac^b} \quad /14/$$

Pentru rezolvarea acestei ecuații, $\Delta\theta_a$ a fost înlocuit de $\Delta\theta_e$ mediu, iar pentru gradientul teoretic $\Delta\theta$ valorile mediei sale aritmetice, K = 3 iar pentru grosime și ciclu valorile din fig. 24 și 25. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 13 unde valorile pentru $\Delta\theta_a$ sînt date pentru 7 domenii de temperatură în care coeficientul de dilatare a fost efectiv uniform și redată grafic în fig.28.

TABEL 13

Valori $\Delta\theta$ pe intervale de temperatură

θ_c	$\Delta\theta$	$\Delta\theta_e$	$\Delta\theta_e$	$\Delta\theta_a = \frac{\Delta\theta}{3}$	$\Delta\theta_a = \frac{\Delta\theta}{3}$
		fig.24.	fig.25.	$7,5^a \cdot 2,33^b$	$.5^a \cdot 3,16^b$
0 - 400	0,2	11	15	19,1	9,9
400 - 550	0,17	16	10	16,2	8,4
550 - 600	0,09	26	15	8,6	4,4
600 - 700	0,25	33	18	23,9	12,4
700 - 800	0,56	30	4	53,6 (30)	27,3 (10)
800 - 1000	0,07	10	2	6,7	3,4
1000 - 1150	0,03	5	4	2,8	1,5
Valorii medii	0,195	18,7	9,7	a = 2,383	3 = 1,017

Din examinarea valorilor din tabelul 13 se desprinde următoarele:

a) Valorile pentru gradientii admisibili $\Delta\theta_a$ nu prezintă împrăștiere mare, în comparație cu $\Delta\theta_e$ măsurat experimental. Cele mai multe valori $\Delta\theta_a$ sînt mai mici decît cele măsurate

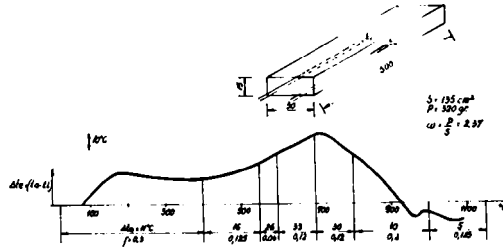


Fig.28. - Gradientul de temperatură admisibil în placă /99/

$\Delta\theta_e$, cu excepția valorilor obținute între 700 și 800°C care nu se pot verifica experimental și care au fost înlocuite de aceea cu valorile experimentale $\Delta\theta_e$;

b) Valoarea raportului $\Delta\theta_a / \Delta\theta_e$ este constantă, dacă dacă grosimea produsului și ciclul de încălzire sînt cunoscute, se poate calcula viteza de încălzire prin înmulțirea lui $\Delta\theta$ cu 95 în primul caz și cu 50 în al doilea;

c) Cu datele de mai sus, grosimea medie a stratului considerat poate fi interpolată; luînd în calcul forma geometrică și ciclul, aceasta va fi de ordinul a 9/100 mm.

Vom stabili acum relația între gradientul termic ($\Delta\theta_a$) și viteza de încălzire. Fiind un factor dinamic, la fel ca difuzivitatea termică, trebuie să fie introdus încă unul de natură geometrică. Coeficientul de difuzivitate termică (a) este o măsură a inerției termice. De aceea în cazul materialelor ceramice are valoarea medie între metale și lichide. Valorile pentru (a) s-au calculat pornind de la ecuația:

$$a = \frac{\lambda / \text{kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}}{\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot c_p / \text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}} \quad / \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} / \quad / 15 /$$

Celălalt concept, care se referă la forma geometrică, prezintă două aspecte. Primul este grosimea maximă S. Al doilea factor este mult mai dificil de evaluat, el depinzând de forma geometrică a produsului, textura suprafeței sale, sistemul de fașonare etc. Acest factor, numit factor de formă η poate varia între 0 și 1. Efectul său real este creșterea sau diminuarea, ipotetică, a grosimii produsului și ne spune că arderea unui produs A va fi mai sensibilă ca a unuia B, chiar dacă grosimea celui de al doilea e mai mare.

În calcule, η și grosimea S au fost menținute constante, așa că erorile introduse sînt neglijabile. Valoarea vitezei de încălzire admisibile, calculată prin ecuația:

$$v_a = \frac{\alpha}{\eta \cdot S^2} \cdot \Delta \theta_a \quad /16/$$

este redată în tabelul 14.

TABEL 14

Viteza de încălzire admisibilă

$^{\circ}\text{C}$	α	$\frac{\alpha}{\eta \cdot S^2}$	$\Delta \theta_a$	v_a $^{\circ}\text{C}/\text{h}$	v_a $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
0 - 400	0,0023	34	19,1	649	10,8
400 - 550	0,0023	34	16,2	550	9,1
550 - 600	0,0023	34	8,6	292	4,8
600 - 700	0,0026	35,8	23,9	855	14,2
700 - 800	0,0026	35,8	30	1074	17,9
800 - 1000	0,0030	44,4	6,7	297	4,5
1000 - 1150	0,0030	44,4	2,8	124	2

Tabelul 15 redă viteza de încălzire admisibilă din tabelul 14 cu introducerea factorului de corecție f care este funcție de timp.

TABEL 15

Viteza de încălzire admisibilă corectată cu factorul "f"

$^{\circ}\text{C}$	v_a	f	v'_a
0 - 400	649	0,3	194,7
400 - 550	550	0,125	68,7
550 - 600	292	0,04	11,6
600 - 700	855	0,12	102,6

continuare TABEL 15

$^{\circ}\text{C}$	v_a	f	v'_a
700 - 800	1074	0,12	128,8
800 - 1000	297	0,2	59,4
1000 - 1150	124	0,125	15,5

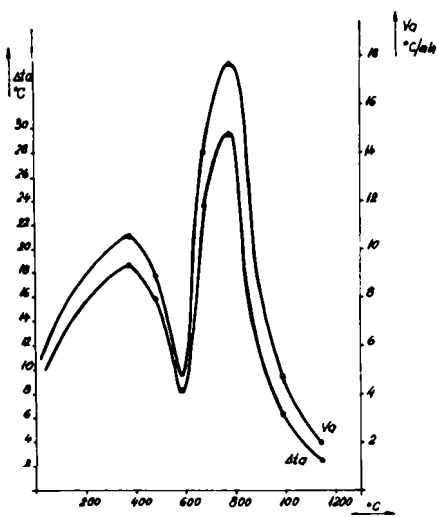


Fig.29. - Viteza de încălzire admisibilă /99/

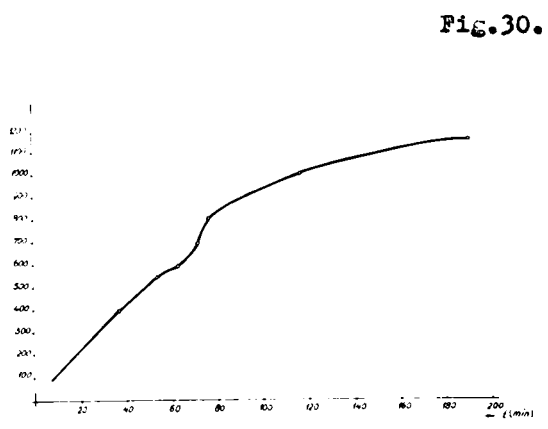


Fig.30. - Curbe de încălzire /99/

Pe această cale, folosind valoarea medie corectată a vitezei de încălzire V'_a , timpul necesar pentru ajungerea la 1150°C va fi:

$$\theta'_a = \frac{1150}{581,5} = 1h58min \quad /17/$$

Deductiile de mai sus corelate cu valorile experimentale au fost folosite pentru determinarea gradientilor admisibili

$\Delta\theta_a$ și a vitezelor de încălzire admisibili V_a la diferite temperaturi. Valorile sînt redată în fig.29.

Reprezentarea clasică sau curba de temperatură pentru valorile lui V_a aflate sînt arătate în fig.30 /31,99,100/.

2. CERCETARI ASUPRA MASELOR DE FAIANȚA PENTRU ARDERE RAPIDA

Preocupările noastre au urmărit stabilirea compozițiilor ceramice, a parametrilor tehnologici, ca și proiectarea și execuția unei instalații pilot de ardere rapidă a plăcilor de faianță /3,4,6,17,57,60,94,100,142,143,149/.

Arderea rapidă a masei ceramice cere ca toate procesele și reacțiile ce dau compoziția finală a produsului să se termine în timpul scurt în care corpul se încălzește și respectiv rămîne la temperatura maximă din cuptor. Totodată, același produs trebuie să reziste la viteza mare de răcire din zona respectivă a cuptorului.

Așa cum s-a arătat în capitolul precedent, masele calcice și/sau calco-magnăziene sînt cele mai adecvate procedului de ardere rapidă, motiv pentru care cercetările întreprinse au avut ca obiectiv punerea la punct a unor mase alcalino-terose pe bază de materii prime uzuale, mase apte pentru o ardere rapidă pe diagrame de mai puțin de o oră.

La alegerea materiilor prime și pe baza lor a rețetelor de masă, deci a compozițiilor oxidice respectiv mineralogice ale viitorului ciob ceramic, trebuie să se țină seama de calitatea acestora, cunoscîndu-se faptul că ele sînt însoțite de impurități care le influențează comportarea în tehnologie. De asemenea, rețete

de masă trebuie să asigure posibilitatea prelucrării pe fazele succesive ale fluxului de fabricație.

Ca atare, s-a preconizat următoarea tehnologie: măcinarea umedă a materiilor prime degresante în mori cu bile, delaierea componentelor plastice, uscarea barbotinei prin atomizare, presarea semiuscată, uscarea, arderea biscuit rapidă, glazurarea și în sfârșit arderea rapidă a plăcilor glazurate.

Materiile prime utilizate în cadrul cercetării primelor serii de mase sînt cele din tabelul 16, în care este redată și compoziția oxidică.

TABEL 16

Nr. Materia. crt. primă	Materii prime - compoziții oxidice									in %	
	PC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O		
1. Caolin Aghireș	12,39	51,90	31,47	1,76	0,49	0,70	0,35	-	0,50		
2. Caolin Parva	5,5	69	20	0,30	0,20	0,60	0,30	0,60	3,50		
3. Argila Medgidia	7,8	62,52	21,69	2,87	0,87	0,44	0,90	0,13	1,92		
4. Talc tratat chimic	6,4	60,8	0,63	0,40	0,05	0,83	30,60	0,08	0,03		
5. Dolomit	47,82	-	-	-	-	30,44	21,74	-	-		
6. Nisip Aghireș	0,42	98,91	1,4	0,20	-	0,74	0,22	-	-		
7. Sient nefelinic	1,79	57,88	23,62	0,25	0,08	1,39	-	9,93	5,17		

Față de masele tradiționale cu arderea pe diagrame lungi în cuptoare tunel, la masele de ardere rapidă, în conformitate cu indicațiile literaturii de specialitate, s-a urmărit limitarea conținutului de cuarț pentru a le face adecvate vitezelor mari de încălzire și răcire. Pentru aceasta s-a înlocuit parțial sau total nisipul, degresantul obișnuit la masele de tip faianță prin șamote care în timpul tratamentului termic nu mai suferă transformări fizice sau chimice. În calitate de șamotă s-au folosit biscuit de faianță și șamot mult-cordieritic cu compozițiile oxidice redată în tabelul 17.

Cu rol de fondanți s-au utilizat talcul, dolomitul și sienitul nefelinic. În tabelul 18 sînt redată compozițiile de mase.

TABEL 17

Compoziția oxidică materiilor prime calcinate, în%

Nr. crt.	Materia primă	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
1.	Caolin Aghireș	62,25	37,75				
2.	Caolin Parva	73,87	21,41				4,72
3.	Argila Medgidia	74,24	25,76				
4.	Talc tratat chimic	66,67			33,33		
5.	Dolomit			58,33	41,67		
6.	Nisip	98,60	1,40				
7.	Biscuit faianță	68,78	19,08	5,83	5,84		0,47
8.	Samot mult-cordieritic	37,46	57,07		5,47		
9.	Sienit nefelinic	61,04	24,90			14,06	

TABEL 18

Compoziții de mase

Nr. crt.	Component	Cod masă					
		1	2	3	4	5	6
1.	Caolin Aghireș	37	37	37	37	37	37
2.	Argilă Medgidia	10	10	10	10	10	10
3.	Caolin Parva	10	10	10	10	10	10
4.	Talc tratat chimic	5	5	5	5	5	5
5.	Dolomit	10	10	10	10	5	-
6.	Nisip	-	10	10	-	-	-
7.	Biscuit faianță	-	-	18	10	-	-
8.	Samot mult-cordieritic	28	18	-	18	28	28
9.	Sienit nefelinic	-	-	-	-	5	10

Meglijându-se oxizii conținuți în cantitate mai mică de 1%, s-au plasat materiile prime în diagrama de echilibru termic a sistemului cuarternar CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (fig.31).

Astfel,, materiile prime plastice - argile și caolinuri - constînd din alumina și silice se situează în diagramă în sistemul binar Al₂O₃-SiO₂. Talcul tratat chimic, constînd din oxid de magneziu și silice, se plasează în diagramă în sistemul binar MgO-SiO₂, iar dolomitul pe muchia CaO-MgO. Samotul mult-cordieritic se plasează în pseudosistemul binar mult-cordierit, iar bis-

cuitul de faianță avînd o compoziție cuaternară se situează într-un punct din interiorul tetraedrului.

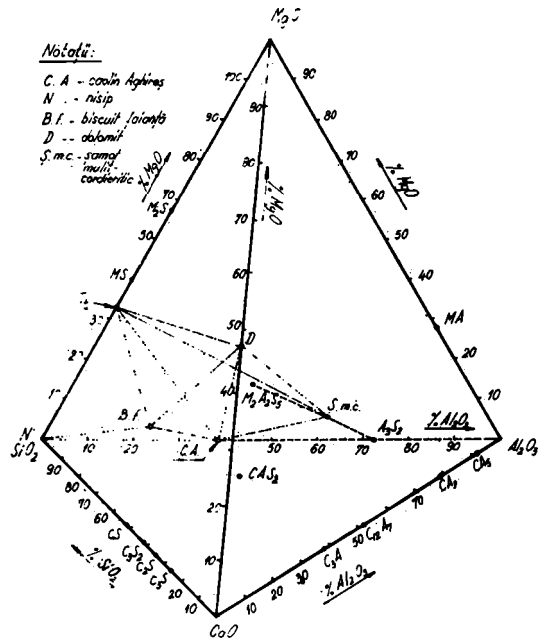


Fig.31. - Locul materiilor prime în diagrama $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Prin unirea pozițiilor corespunzătoare materiilor prime calcinate s-au obținut trei tetraedre: N-Bf-CA- T_t , CA-Bf-D- T_t și CA-S_{mc}-D- T_t care cuprind toate masele care pot fi sintetizate din aceste materii prime.

2.1. Dependența compoziției fazale, a structurii și texturii ciobului ars de natura materiilor prime și a parametrilor procesului de ardere

Pentru cele șase mase (tabel 18) s-au calculat compozițiile oxidice cuaternare în sistemul $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (tabel 19).

Pentru localizarea maselor s-a construit în perspectivă epura tridimensională a sistemului cuaternar amintit. Se constată că volumul materiilor prime include în principal subsistemul cuaternar silice-anortit-mult-cordierit (masele

TABEL 19

Compoziții oxidice ale maselor

Cod masă	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O
1	5,83	7,37	34,78	52,02	-
2	5,83	6,82	29,21	58,14	-
3	6,88	6,90	22,39	63,83	-
4	6,42	7,41	30,99	55,18	-
5	-	7,43	36,25	55,29	1,03
6	-	3,20	37,20	57,88	1,72

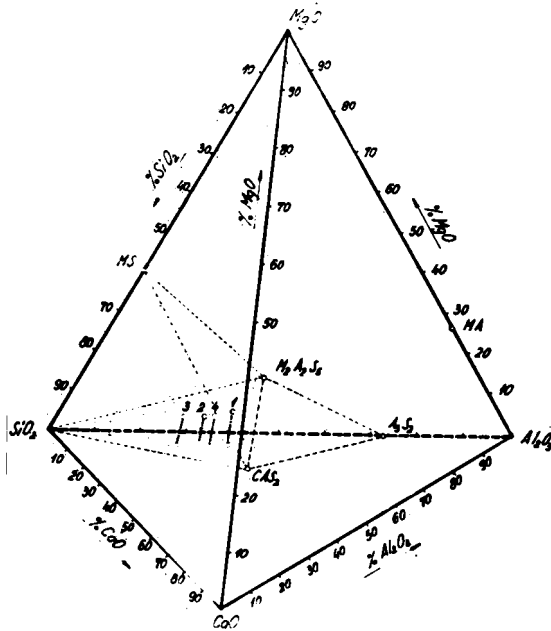


Fig.32. - Locul maselor în sistemul
CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂

cod 1,2,4) și parțial subsistemul vecin silice-anortit-cordierit-enstatit (masa cod 3) conform fig.32.

Pe baza acestei încadrări s-a putut calcula compoziția mineralogică a maselor la echilibru termodinamic, rezultatele fiind prezentate în tabelul 20.

Se constată că masa 1 are un conținut redus de bioxid de siliciu și mullit, în cantitate mare fiind anortitul și cordieritul. Masa 2 conține la echilibru o cantitate crescută de silice și foarte puțin mullit, iar cordieritul și anortitul se găsesc în cantități însemnate. Masa cod 3 are drept constituenți minera-

logici de echilibru silice, anortit, cordierit și enstatit. In masa 4 apar silicea, anortitul, cantități reduse de mulit și mult cordierit.

TABEL 20

Compoziția fazală de echilibru a maselor studiate

Cod masă	S	NAS ₆	CAS ₂	A ₃ S ₂	M ₂ A ₂ S ₅	MS
1	9,72	-	29	7,48	53,80	-
2	19,55	-	29	1,66	49,79	-
3	30	-	34,22	-	28,18	7,60
4	13,41	-	31,94	0,56	54,09	-
5	15,29	8,73	-	21,75	54,23	-
6	25,56	14,58	-	36,50	23,36	-

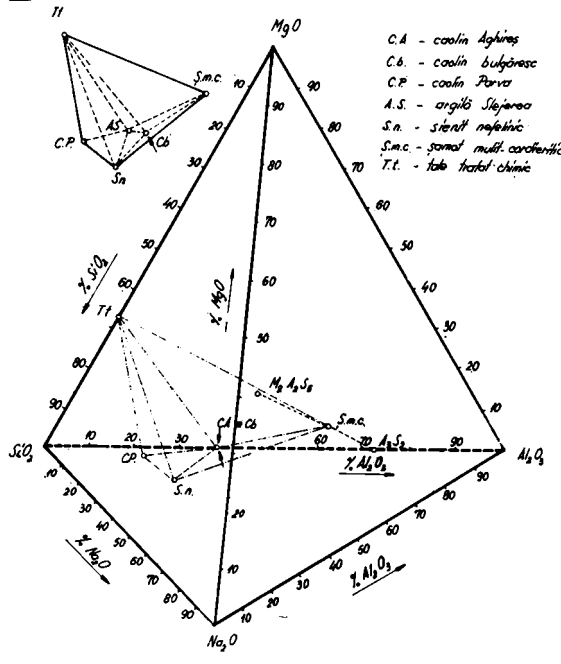


Fig.33. Locul materiilor prime in diagrama Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂

Materiile prime folosite pentru obținerea maselor cod 5 și 6 au fost încadrate în sistemul cuaternar Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂. Conform compoziției oxidice (tabel 17) ele se află fie în sisteme binare (caolin Aghires, argila Ledgidia, talc) fie în sisteme ternare (caolin Parva) șamot mult-cordieritic, siant nefelinic). Aceste materii prime formează

două tetraedre notate cu $CP-S_n-CA-T_t$ și $S_n-CA-S_{mc}-T_t$ care au o față comună S_n-CA-T_t (fig.33). În intervalul lor se pot alege compoziții de faianță; astfel cele două mase cod 5 și 6 sînt situate în subsistemul cuaternar silice-albit-mulit-cordierit (fig.34) cu ajutorul căruia se poate calcula compoziția fazelor

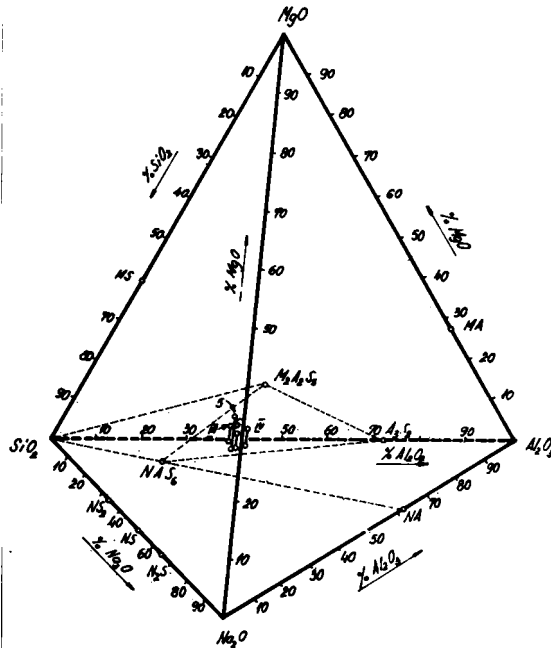


Fig.34. - Locul maselor în subsistemul cuaternar silice-albit-mulit-cordierit

cristaline la echilibru termodinamic (vezi tabel 20).

Epruvete din masele experimentale, fasonate prin presare din pulberi semiuscate s-au tratat termic în cuptor electric de laborator la temperaturi cuprinse între 1000-1150°C. Pe masele astfel tratate s-a stabilit gradul de vitrifiere prin determinare absorbției apei. Variația acestei caracteristici în funcție de palierul la temperatura maximă de 5, 10 și 15 minute este dată în fig.35 în care este delimitat intervalul optim pentru plăci de faianță.

Pentru masa cod 1 se constată că în intervalul de absorbție admis se încadrează probele tratate termic la temperatura de 1150°C cu palier de 10 și 15 minute. La masa cod 2, se observă că doar pentru temperaturile de 1100°C și 1150°C cu palier 15 minute se atinge limita maximă admisă pentru absorbția apei. Masa cod 3 tratată termic la 1100 și 1150°C cu palier 5 minute la tem-

peratura maximă are absorbția apei la limita superioară admisibilă; pentru paliere mai lungi, de 10 și 15 minute, absorbția apei se încadrează în domeniul optim de 13-18%. În ceea ce privește masa 4, se constată că gradul ei de vitrifiere este suficient

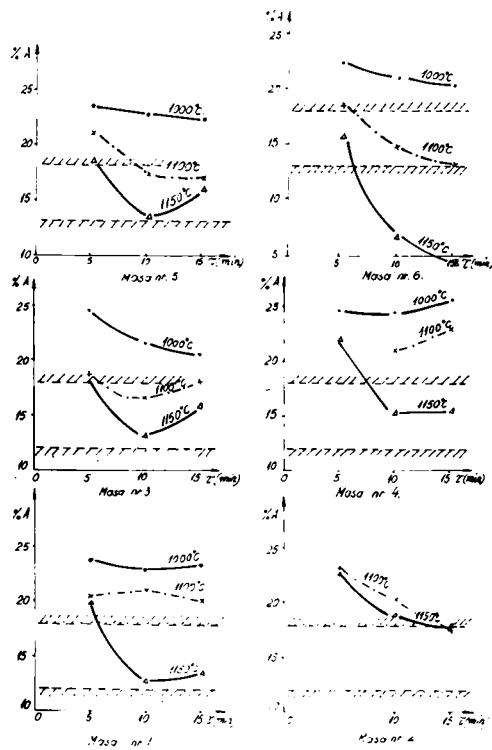


Fig.95. - Variația caracteristicilor maselor arse cod 1 - 6 în funcție de parametrul la temperatura maximă

numai pentru temperatura de 1150°C cu paliere de 10 și 15 minute masa cod 5 este vitrifiată corespunzător la temperaturi de 1100 și 1150°C cu paliere de 10 și 15 minute. Pentru masa 6, la temperatura de 1000°C, indiferent de palier, absorbția apei este mai mare decât limita maximă admisă; aceeași masă la temperatura de 1100°C, indiferent de palier, prezintă absorbția apei în intervalul optim, iar la 1150°C gradul de vitrifiere este prea avansat pentru palierele de 10 și 15 minute.

Compoziția mineralogică reală a maselor s-a determinat röntgenografic, fazele cristaline identificate după tratamen-

tul termic fiind prezentate în tabelul 21.

TABEL 21

Faze cristaline identificate în masele arse

Cod masă	Condiții de tratament termic	Mu	Cd	α Q	α C	α A	β C	M _a
0	Șamot multit-cordieritic	+	+	+	-	+	-	-
1	1100°C-60 minute	+	+	+	+	+	+	-
	1100°C-45 minute	+	+	+	+	-	-	-
	1130°C-45 minute și							
	1150°C-45 minute	+	+	+	+	-	-	-
2	1150°C	+	+	+	+	+	-	-
3	1100°C	+	+	+	+	-	-	-
formate în faza solidă								
4	1100°C	+	+	+	+	+	-	+
5	1100°C	+	+	+	+	+	-	-
6	1100°C	+	+	+	+	+	-	-

Notații: Mu - multit; Cd - cordierit; α Q - α cuarț; α A - α Al₂O₃; α C - α cristobalit; β C - β cristobalit; M_a - minerale argiloase parțial transformate.

S-a analizat mai întâi șamotul multit-cordieritic în calitate de degresant, constatându-se prezența multitului și cordieritului, ambele minerale foarte bine cristalizate; de asemenea se observă prezența picurilor de difracție pentru α - cuarț și α - alumină.

În masa cod 1 tratată termic la 1100°C cu ciclul de ardere de 60 minute sînt prezenți următorii constituenți cristalini: multit, cordierit, α - cuarț, α și β - cristobalit precum și α - alumină. Dacă se compară această compoziție reală cu cea de echilibru (tabel 20) se constată existența unor componente de neechilibru, cum ar fi α - alumina. Aceasta provine din șamotul multit-cordieritic introdus în masă în procent de 28%. De asemenea silicea se prezintă în două varietăți polimorfe: α - cuarț, α și β cristobalit. Deci nisipul din rețeta de masă a fost total înlocuit prin șamot multit-cordieritic, bioxidul de siliciu se găsește ca impuritate în materiile prime argiloase, precum și în șamot. Acesta se regăsește în masa de faianță, după tratamentul termic, sub formă de α - cuarț. Bioxidul de siliciu rezultat din disocierea termică a materiilor prime argiloase apare în varietatea polimorfă cristobalit.

Transformarea polimorfă $\beta \rightarrow \alpha$ cuarț este însoțită de o variație de volum de cca. 2%, iar $\beta \rightarrow \alpha$ cristobalit de o variație a volumului de 1,6%. Deși schimbările de volum în cele două cazuri sînt de același ordin de mărime, trebuie avut în vedere domeniul de temperatură în care aceste schimbări au loc. Astfel, β - cuarț trece în α - cuarț la 575°C, iar transformarea β în α cristobalit în intervalul de temperaturi 220-270°C. Acesta este avantajos pentru produsele de faianță.

Aceiași compoziție tratată la temperatura de 1100°C, cu ciclul de ardere de 45 minute, conține următoarele faze cristaline: mulit, cordierit, α - cuarț și α - cristobalit. Lipsa β - cristobalitului se datorează răcirii mai rapide a produselor în cazul ciclului de 45 minute.

În aceeași masă tratată termic la 1130°C cu durata de 45 minute, glazurată și rearsă la 1050°C pentru topirea glazurii (ciclu tot de 45 minute) se constată prezența mulitului, cordieritului, α - cuarțului și α - cristobalitului.

Masa cod 2 conține după arderea la 1150°C mulit, cordierit, α - cuarț, α - cristobalit și α - alumina. În mod teoretic această masă este cuprinsă în subsistemul cuaternar silice-anortit-cordierit-mulit, ultimul fiind în cantitate foarte mică. Totuși în difractograme au apărut picurile mulitului, cu toate că el ar trebui să fie instabil termodinamic. Mulitul este prezent datorită faptului că s-a introdus odată cu șamotul mulit-cordieritic utilizat ca degresant. De asemenea α - alumina este un component de neechilibru.

Masa cod 3, deși aparține subsistemului cuaternar silice-anortit-cordierit-enstatit, practic conține drept constituenți mineralogici cristalini mulit și cordierit slab cristalizați. Mulitul, deși nu este component de echilibru, provine din biscuitul de faianță introdus inițial în masă. Alături de acesta se mai găsește α - cuarț și α - cristobalit.

Masa cod 4, avînd ca degresanți șamot mulit-cordieritic 18% și biscuit de faianță 10%, conține după ardere mulit, cordierit și α - cuarț, α - cristobalit, α - alumina și urme de mineral argilos parțial transformat. Deși mulitul se află în cantitate foarte mică în compoziția calculată, totuși el apare în difractograme deoarece a fost introdus prin șamotul mulit-cordieritic.

Masele 5 și 6 conțin în calitate de fondant activ sienitul nefelinic în proporție de 5 și respectiv 10%. La echi-

libru aceste mase sînt formate din silice, albit, mulit și cordierit. Difractometric se constată că prezenți în stare cristalină sînt mulitul, cordieritul, α - cuarț, α - cristobalitul și α alumina. Singurul component mineralogic de neechilibru este alumina care s-a introdus cu șanotul mulit-cordieritic. Anortitul și albitul, componenți mineralogici care ar trebui să se formeze la echilibru, nu apar sub formă cristalină. Aceasta se poate explica prin faptul că ei sînt compuși cu viteză redusă de cristalizare și rămîn sub formă de topitură, ceea ce contribuie la realizarea gradului de vitrifiere a maselor.

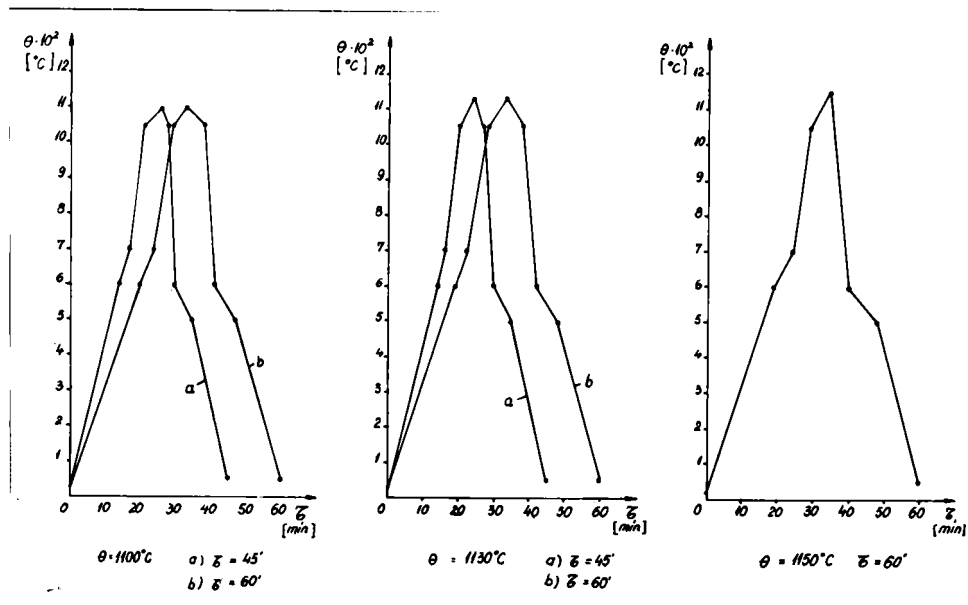


Fig.36. - Diagrama de ardere

Compoziția de masă cod 1 a fost apoi preparată în condiții pilot, fasonîndu-se plăci de dimensiuni normale 150x150x5 mm care după uscarea s-au ars în tronșonul experimental de cuptor electric monostrat cu role, la temperaturi de 1100, 1130 și 1150°C și durate ale ciclului de ardere de 60 și respectiv 45 minute (fig.36). Pe probele arse s-a determinat absorbția apei, rezultatele fiind redate în tabelul 22.

Din tabel se observă că prin tratamentul termic al

masei la temperatura de 1150°C cu ciclul de ardere 60 minute se obține absorbția apei la limite inferioară admisibilă, de aceea s-a coborât temperatura la 1130°C. La această temperatură s-au realizat două cicluri de ardere, de 60 și respectiv 45 minute, determinările arătând că pentru aceste două regimuri termice gradul de vitrifiere este aproximativ același. Coborând la 1100°C și aceeași durată, gradul de vitrifiere rămâne la un nivel corespunzător.

TABEL 22

Masa cod 1 - pilot, absorbția apei			
Nr. crt.	Temperatura maximă, °C	Durata ciclului de ardere, min.	Absorbția apei, %
1	1100	45	16,6
2		60	16,5
22	1130	45	15,7
		60	15,1
3	1150	60	12

Contrația la ardere a masei tratată termic în condiții pilot a variat între 2-3,5%, această caracteristică situându-se deci la un nivel destul de ridicat.

Pe biscuitul astfel preparat s-a aplicat o glazură industrială uzuală, glazură care a avut însă o evidentă tendință de harisare, pusă pe seama valorilor scăzute ale coeficientului de dilatare termică a masei.

După această primă serie de experimentări au ieșit în evidență mai multe aspecte care trebuiau soluționate în vederea punerii la punct a unei mase de plăci pentru arderea rapidă. Astfel, pe lângă un raport optim între componentele plastice și degresante ale rețetei, care să facă posibilă prelucrarea masei pe fazele succesive ale fluxului tehnologic preconizat, rol esențial au compoziția mineralogică și caracteristicile fizico-mecanice după ardere.

Compoziția mineralogică a masei de faianță asigură prin ea însăși atât stabilitatea structurii, dar influențează în mare măsură caracteristica de dilatare termică, cea care condiționează acordul cu glazura.

La masele experimentale gradul de sinterizare și compoziția mineralogică s-au realizat după ardere la temperaturi

care în general au depășit 1100°C , temperaturi considerate destul de ridicate atât în ce privește consumul energetic la ardere cât și cerințele calitative ale materialelor de construcție a cuptorului de ardere rapidă.

Aceste considerente au condus la continuarea cercetărilor pentru stabilirea unor compoziții de mase de faianță cu comportare mai bună la arderea rapidă. În acest sens cercetările s-au orientat spre masele ceramice cu oxid de calciu, în care oxizii componenți SiO_2 , Al_2O_3 și CaO să se găsească în raporturi cantitative pretabile să dea naștere feldspatului de calciu $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - anortitul, care constituie faza stabilă în sistemul ternar $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (fig.7) și prin urmare reprezintă măsura atingerii unui echilibru fazal.

Bineînțeles că în masele de temperatură joasă, cum este cazul faianței, nu se poate vorbi de o stare de echilibru, cu atât mai mult dacă este aplicat un regim de ardere rapidă. Cu toate acestea, se pot discuta unele situații posibil termodinamic, fără a ține cont de cinetică.

Oxidul de calciu poate fi adus în amestec sub formă de carbonați-calcar sau dolomit, cum de altfel se obișnuiește în tehnologia curentă, sau sub formă de silicați.

Oxidul de calciu, calculat fie din reacția de formare a anortitului din oxizi, fie grafic, necesar formării anortitului, este de 20,1%. În același timp, la transformarea carbonatului și caolinitului în anortit, CO_2 și apa reprezintă 22,3% din greutatea totală, ceea ce reprezintă tot atâta consum de energie termică inutilă.

Rezultă și de aici că folosirea carbonaților duce la o serie de neajunsuri, ca mărirea duratei de ardere pentru eliminarea compuşilor gazoși, mărirea prozității, scăderea rezistenței mecanice a produselor, precum și modificări dimensionale.

După cum se poate remarca, asemenea neajunsuri sînt incompatibile cu cerințele arderii rapide. Ele se pot ocoli fie prin șanotizarea prealabilă a carbonaților-soluție neeconomică, fie utilizînd silicați naturali sau artificiali de calciu și/sau magneziu.

În țara noastră în circuitul economic sînt disponibili doar skarnul wollastonitic (mineralele de bază wollastonit) și talcul.

Mineralele de talc provine din zăcămintul Leleșe-Cerișor

Humedoara și este puternic impurificat cu carbonați de calciu și magneziu, ca și cu oxizi de fier. Astfel, sortul tip V, disponibil și competitiv sub aspect economic pentru industria ceramică are un conținut de silicat de magneziu de doar 35-40%, restul fiind calcar și/sau dolomit.

Pentru aceste considerente, în masele de ardere rapidă s-a limitat adausul de talc la procente care să pună în valoare mai mult influența sa pozitivă în operațiunea de presare semiautomată a plăcilor /26,30,43,44/.

Introducerea wollastonitului în compozițiile de mase de faianță are influențe dintre cele mai pozitive în procesele de ardere rapidă. În masele cașcice pe bază de wollastonit, făcând abstracție de impuritățile care însoțesc materiile prime, pînă la 900°C în sistem nu apare nici o transformare /78/. Acest fapt, corelat cu comportarea termică regulată a wollastonitului la dilatare, face posibilă în cazul maselor pe bază de wollastonit realizarea de diagrame de ardere scurte, durata tratamentului termic fiind de fapt impusă de prezența celorlalte materii prime și a impurităților din amestec.

2.2. Relația dintre proprietățile fizico-chemice și compoziția fazală a plăcilor de faianță cu conținut de wollastonit

Cercetările efectuate au urmărit caracterizarea completă a maselor cu wollastonit natural indigen de Băița Bihor. În acest sens s-a experimentat întreaga gamă de compoziții posibile tehnologic de prelucrat, conținutul în wollastonit fiind cuprins între 25 și 75%.

Prima serie de compoziții au fost amestecuri din doi componenți, caolin și wollastonit ("binare"), la care, pentru îmbunătățirea plasticității, ținînd seama de procentul ridicat de material degresant, s-a adăugat bentonită (tabel 23) în proporție de peste 100%.

Compoziția oxidică a materiilor prime este dată în tabelul 24.

În sistemul ternar $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (fig.37) majoritatea maselor se situează în câmpul de cristalizare primară a anortitului, iar în diagrama wollastonit (CS) - metacaolinit (AS_2) -

silice(S) redată în fig.38 ele se înșiră pe o dreaptă care trece prin vârful CS al triunghiului.

TABEL 24

Compoziția oxidică a materiilor prime

Nr. Materia crt. primă	PC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
1. Caolin									
Aghires	11,98	53	30,49	1,32	0,52	00,63	0,29	0,07	0,74
2. Argilă									
Medgădia	6,19	64,79	18,73	2,79	1,05	2,74	0,98	0,11	2,00
3. Bentonită									
Valea Chi- uarului	7,40	71,14	14,49	1,68	0,60	1,55	0,88	1,40	0,42
4. Lămură	43,73	-	-	-	-	54,52	0,40	-	-
5. Dolomită	45,28	-	0,32	0,40	-	32,88	21,16	-	-
6. Talc Ceri- șor V	27,07	26,53	0,75	0,85	0,17	24,00	20,08	0,21	-
7. Wollaston nit Băița	5,10	47,53	0,65	1,00	-	43,81	0,75	0,42	0,32

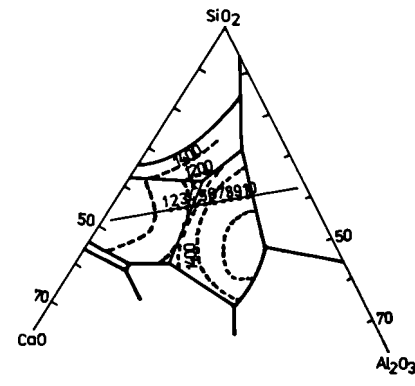


Fig.37. - Iocul maselor "binare" în sistemul CaO-Al₂O₃-SiO₂

Prepararea maselo s-a făcut după tehnologia tipică de fabricație a plăcilor de faianță prin procedeul umed și anume: delaierea materiilor prime plastice, măcinarea materiilor prime degresante prin a căror amestecare se obține barbotina de atomizare cu greutatea litrică 1600-1620 g/l și reziduu 7% pe sita 0063, obținerea pudvei prin atomizare și fasonarea prin presare a plăcilor de 150x150x5 mm. După uscare, plăcile s-au ars în modelul experimental de cuptor electric monostat cu role pe dia-

grame de 60 și 45 minute la temperaturi maxime de 1160, 1130, 1100, 1070, 1050 și 1030°C.

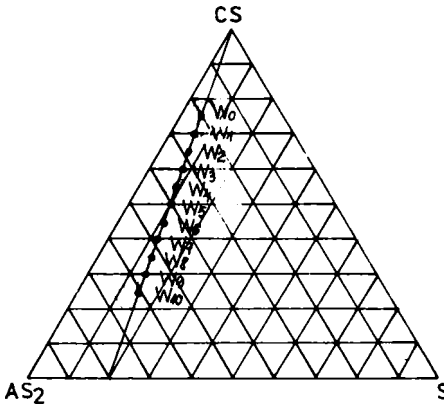


Fig.38. - Locul maselor "binare" în diagrama wollastonit-metacaolinit-silice

De asemenea, pentru cunoașterea comportării la ardere, pe una din compozițiile experimentale, respectiv W₁, s-a trasat dilatograma mase crude.

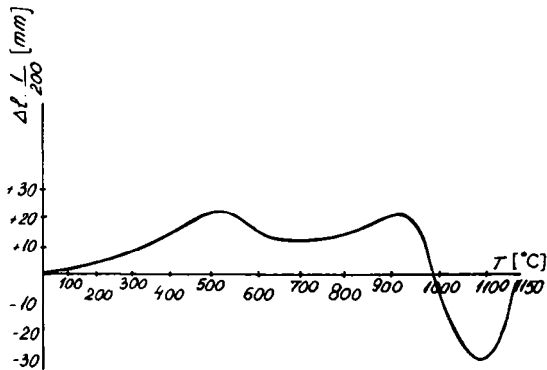


Fig.39. - Diagrama de dilatare-contrație a masei W₁

Examinând alura curbei se observă că, pînă la cca. 550°C masa prezintă o ușoară dilatare (+ 0,25%) urmată de o contracție relativă (- 0,15) pînă la 600°C și un palier de aproape 300 grade. După 900°C masa suferă o contracție absolut de 0,33%

pe intervalul a 150-170 grade, pentru ca peste 1100°C să se manifeste o nouă dilatare relativă pînă la temperatura de transformare

Această comportare dilatometrică este tipică pentru masele bogate în wollastonit /60,61/.

Pe plăcile arse s-au efectuat determinări asupra contracției, absorbției și rezistenței la încovoiere.

Diagramele de 60 și 45 minute cu paliere de 6 minute la 1160, 1130 și 1100°C conduc la supraardere, însoțită de contracții ridicate și deformare produselor în cazul tuturor rețetelor; în schimb diagramele de 45 minute cu palier de 6 minute la 1070°C, 1050°C și 1030°C, conduc la obținerea de plăci biscuit cu parametri fizici în limitele recomandate din punct de vedere tehnologic.

Pentru evidențierea diferenței conținutului de wollastonit asupra caracteristicilor fizico-ceramice ale maselor din seria cercetată, arse la diferite temperaturi, s-au reprezentat grafic valorile parametrilor: contracția liniară, absorbția apei și rezistența la încovoiere a plăcilor biscuit.

În cadrul primei serii de compoziții, formate numai din wollastonit și caolin, parametri analizați s-au determinat la masele cod W_1 , W_3 , W_5 , W_7 și W_9 , la care valorile conținutului procentual al celor două materii prime în rețetă erau cele redată în tabelul 23.

Masele s-au ars pe diagrama de 45 minute cu palier de 6 minute. Înălțimea palierului s-a situat la patru nivele, anume 1030, 1050, 1070 și 1100°C.

Urmărind evoluția valorilor parametrilor fizico-ceramici în seria de mase, se constată următoarele (fig.40):

Contracția la ardere are valori mult prea ridicate, cu previzibile consecințe negative în tehnologie, pentru masele cu valoarea raportului W/C sub 1, la toate palierele experimentate.

Absorbția apei se situează în domeniul optim pentru toate masele arse la paliere de pînă la 1070°C inclusiv, tînzînd însă să scadă sub limita prescrisă (interval optim 13-18%) la temperatura de 1100°C. Acest parametru pare să indice o sinterizare satisfăcătoare chiar la temperatura de palier de 1030°C.

Examinînd valorile rezistenței mecanice, constatăm că la 1030°C masele bogate în caolin încă nu sînt suficient sinterizate, la 1050°C deja sinterizarea este optimă, cu manifestarea unor valori ușor mai ridicate la masele cu mai mult caolin; evolu-

ție care în linii mari se menține și la 1070°C, pentru ca la 1100°C rezistențele să crească odată cu îmbogățirea maselor în wollastonit.

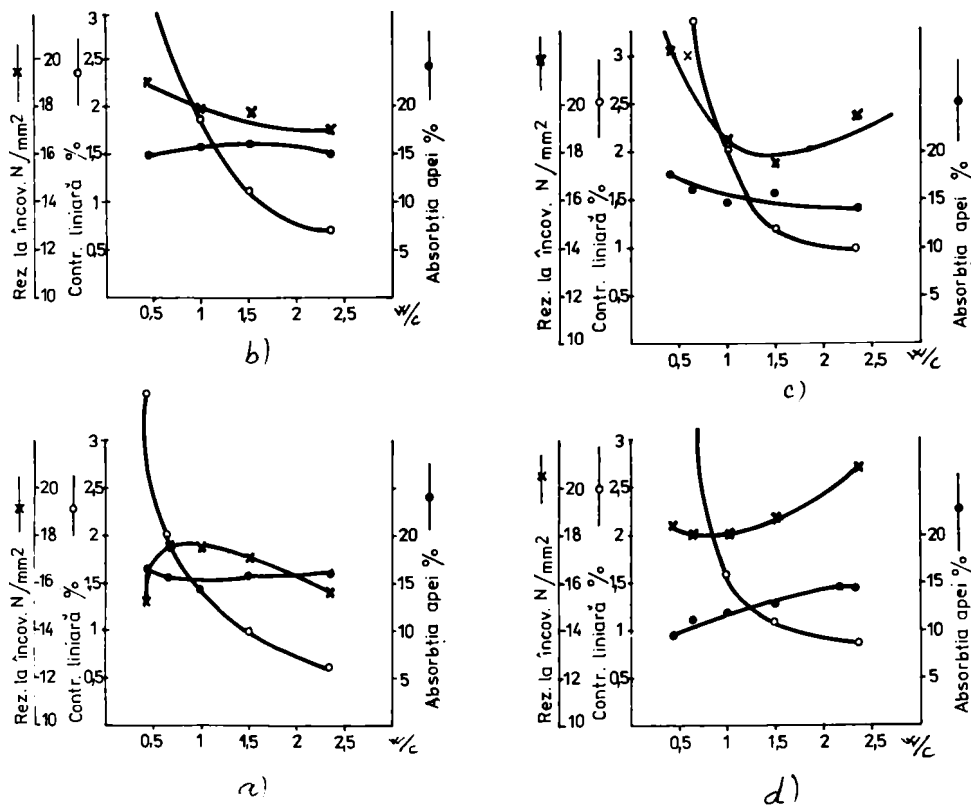
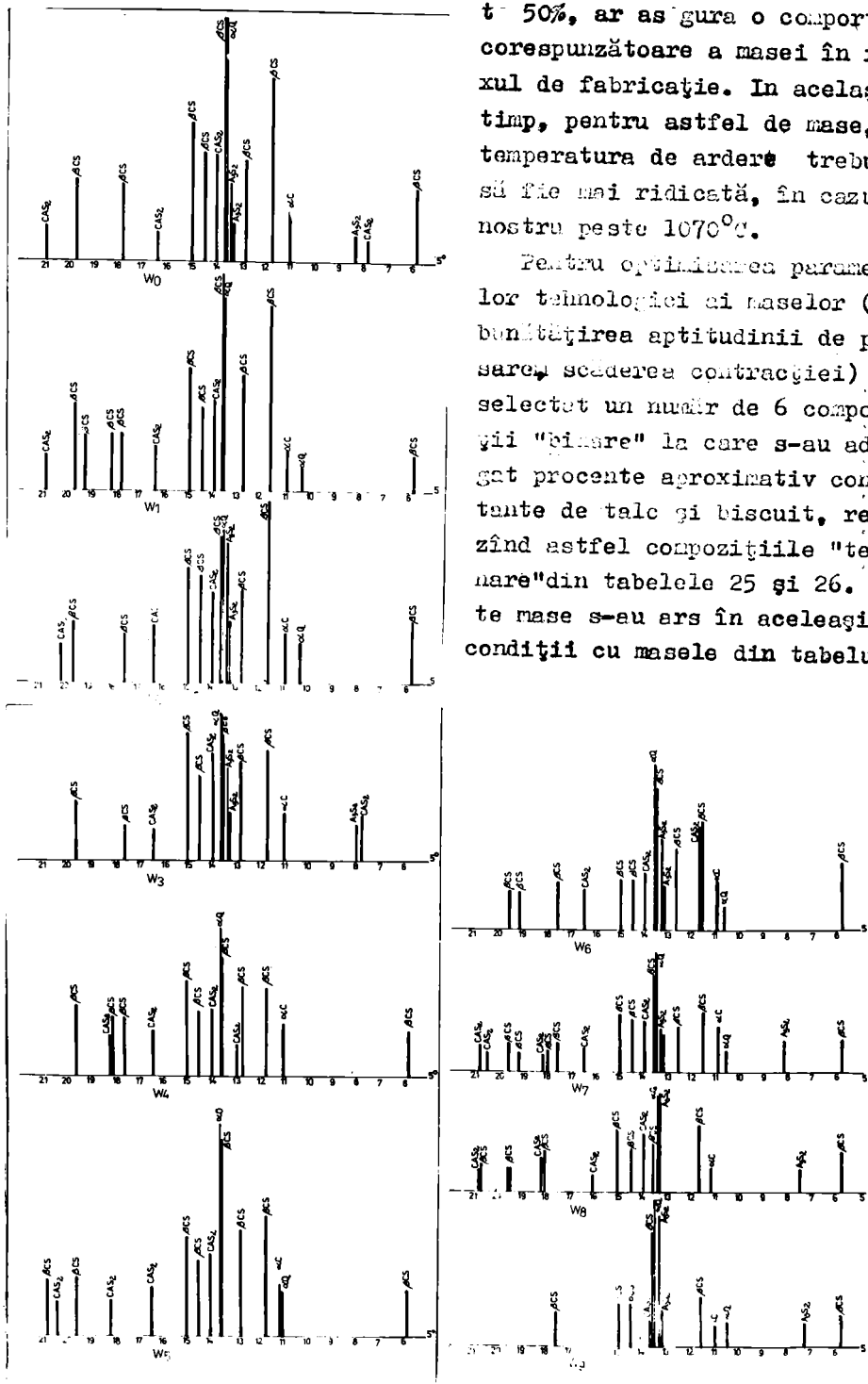


Fig.40. - Evoluția parametrilor tehnologici ai maselor "binare" arse pe diagrame de 45 minute, palier 6 minute la:
a-1030°C; b-1050°C; c-1070°C; d-1100°C

Fazele cristaline în masele arse în aceleași regimuri de tratament termic sînt evidențiate în fig.41.

Din examinarea datelor experimentale se observă că gradul de sinterizare este direct legat de conținutul în wollastonit în masă, a cărui prezență în procente însemnate, de peste 50%, ar asigura o comportare corespunzătoare a masei în fluxul de fabricație. În același timp, pentru astfel de mase, temperatura de ardere trebuie să fie mai ridicată, în cazul nostru pes-



t 50%, ar asigura o comportare corespunzătoare a masei în fluxul de fabricație. În același timp, pentru astfel de mase, temperatura de ardere trebuie să fie mai ridicată, în cazul nostru peste 1070°C.

Pentru optimizarea parametrilor tehnologici ai maselor (îmbunătățirea aptitudinii de presare, scăderea contracției) s-au selectat un număr de 6 compoziții "piare" la care s-au adăugat procente aproximativ constante de talc și biscuit, realizând astfel compozițiile "ternare" din tabelele 25 și 26. Aceste mase s-au ars în aceleași condiții cu masele din tabelul

Fig.41. - Faze cristaline prezente în masele arse pe diagrama de 45 minute, palier 6 minute la 1050°C

23, dar scontînd pe îmbunătățirea gradului de sinterizare, pe seama efectului mineralizator al talcului, s-au tratat termic și după o diagramă de 30 minute, diagramă care s-a dovedit adecvată.

Examinînd valorile parametrilor fizico-mecanici ai maselor arse la temperaturi diferite se constată o contrac-

TABEL 25

Compoziții de mase caolin-wollastonit-talc

Nr. crt.	Materialul primar	W 12	W 32	W 52	W 72	W 82	W 91
1.	Wollastonit Băița	54	48	40	32	25	25
2.	Caolin Aghireș D	24	30	40	47	32	60
3.	Argila Neggidia D	-	-	-	-	24	-
4.	Talc Cerășor V	8	9	8	9	9	5
5.	Biscuit	10	10	10	10	10	10
6.	Bentonită	4	3	2	2	-	-
Raport W/C		2,25	1,6	1	0,7	0,45	0,4

ție foarte redusă în toată seria de compoziții față de masele binare arse în aceleași condiții; absorbția apei se situează

TABEL 26

Compozițiile oxidice ale maselor caolin-wollastonit

Simbol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
W 12	54,56	11,08	1,20	0,31	29,32	2,64	0,48	0,50
W 32	54,90	12,90	1,25	0,30	26,76	2,86	0,32	0,60
W 52	55,36	16,12	1,26	0,27	22,70	2,60	0,28	0,53
W 72	56,49	18,70	1,31	0,32	19,51	2,81	0,26	0,57
W 82	58,27	18,07	1,93	0,42	16,82	3,63	0,18	0,66
W 91	57,71	22,74	1,35	0,38	15,06	1,87	0,20	0,66

și ea la valori optime și variază puțin funcție de raportul W/C, ceea ce denotă o relativ bună sinterizare a tuturor maselor.

În schimb, rezistențele mecanice cresc pe măsura îmbogățirii maselor în wollastonit pînă la valoarea raportului W/C de 1,5, pentru a scădea brusc după această valoare, pe seama creșterii excesului de wollastonit în masă, care rămîne ne-transformat avînd comportare de depesant (fig.42).

Pentru o mai completă ilustrare a variației acelo-

rași parametri fizico-mecanici, s-au reprezentat în fig.43 evolu-

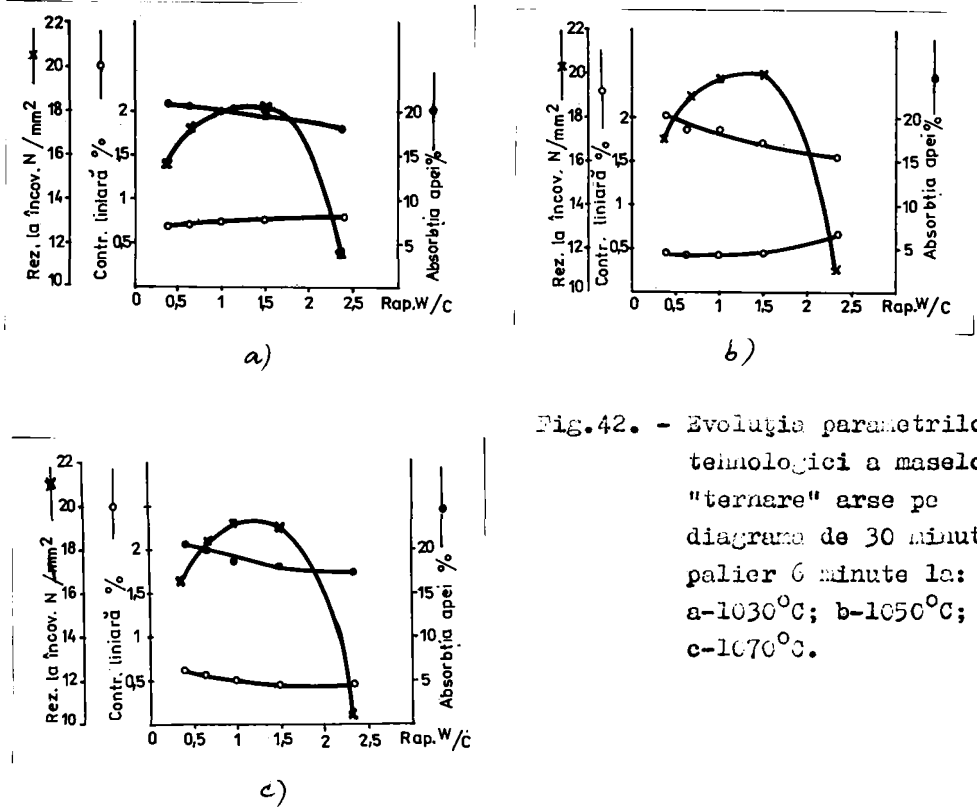


Fig.42. - Evoluția parametrilor tehnologici a maselor "ternare" arse pe diagrama de 30 minute, palier 6 minute la: a-1030°C; b-1050°C; c-1070°C.

ția lor la diferite temperaturi pentru diferite valori ale raportului W/C.

Se constată că chiar la valori mici ale acestui raport, deci la mase cu 25-28% wollastonit în rețetă, acești parametri variază puțin cu temperatura și se situează în domeniul optim pentru plăci de faianță.

Determinările de structură prin difracție de raze X pun în evidență ca și constituenții de neoformație, felúspatul plagioclaz (anortitul) și mici cantități de mulit, fiind de asemenea prezent cuarțul (fig.44). Cantitativ, prin metoda dozării difrac-tometrice, prezența acestor faze este rodată în tabelul 27.

Se remarcă un conținut redus de cuarț liber în toate masele examinate, care facilitează viteze mari de încălzire și răcire.

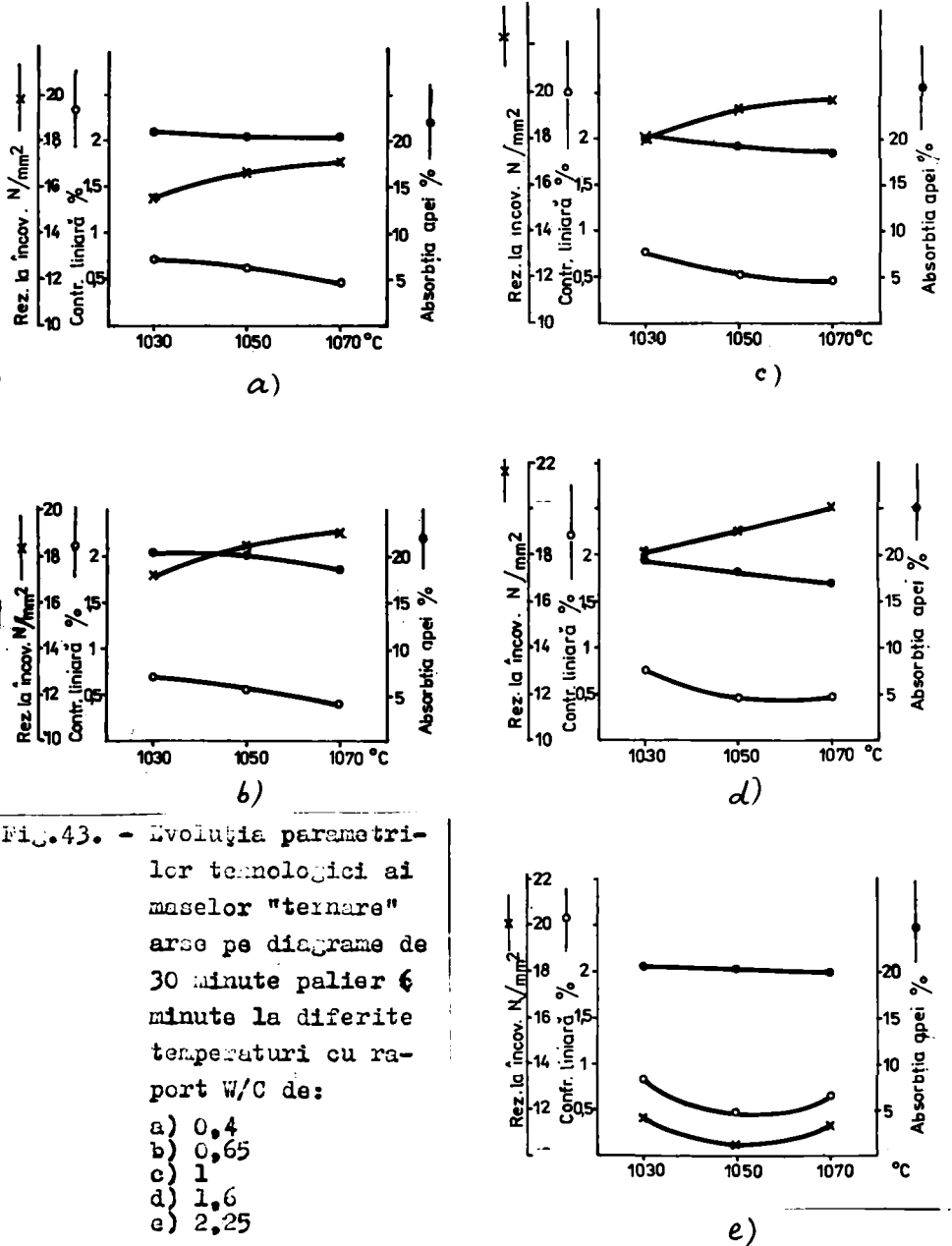


Fig.43. - Evoluția parametrilor tehnologici ai maselor "ternare" arse pe diagrame de 30 minute palier 6 minute la diferite temperaturi cu raport W/C de:

- a) 0,4
- b) 0,65
- c) 1
- d) 1,6
- e) 2,25

TABEL 27

Constituenți mineralogici de neoformație

Cod masă	Raport W/C	Faze cristaline dozate				Faze amorse și cripto-cristaline
		α-cuarț	β-wellastonit	anortit	mulit	
W 32	1,6	9,2	30,3	12,1	1,8	47,6
W 52	1	6,7	22,1	13,5	7,3	49,9
W 72	0,65	11	19,2	9,7	2,5	56,6
W 91	0,4	14	14,9	7,1	-	64

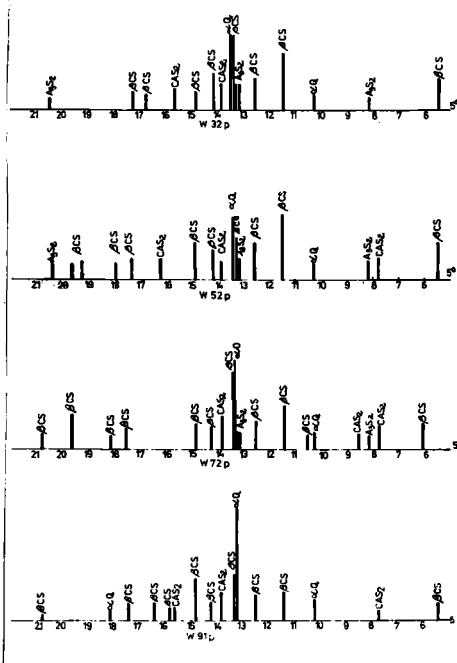


Fig.44. - Faze cristaline prezente în masele arse la 1050°C

sînt optime (fig.47), iar dilatarea la umiditate este redusă (fig.48) ceea ce le conferă o slabă tendință de postharisare, deci stabilitate în timp.

Cum întreaga serie de mase experimentate a manifestat

În ceea ce privește wellastonitul, acesta se regăsește ca atare în masa arsă în procent de cca. 60% față de cantitatea introdusă în rețetă, ceea ce înseamnă că în cursul procesului de ardere rapidă aproximativ 40% din el participă la reacțiile de formare a s ruc u i i _ _ o b _ _ l _ _ (fig. 45 și 46).

Wellastonitul netransformat îndeplineș... _ _ _ _ _ sã rolul de degresant, iar prin stabilitatea lui și liniaritatea dilatării termice contribuie la buna comportare a ciobului la arderea rapidă.

Cantitatea de anortit formată în mase s-a dovedit a fi suficientă pentru a le conferi stabilitate, rezistență și bună comportare în tehnologie. Astfel, valorile dilatării termice



Fig.45. - Imagine microscopică a masei W 82 arsă la 1000°C x 700



Fig.46. - Imagine microscopică a masei W 82 arsă la 1100°C - trecerea wollastonitului în amorf x 700

Proba	L ₀	K	T ₀	α_{20}^{100}	α_{700}^{20}	α_{20}^{400}	α_{20}^{200}
W82 ¹	4997	400	207	578·10 ⁻⁶	585·10 ⁻⁶	624·10 ⁻⁶	630·10 ⁻⁶
W82 ²	4987	400	207	568·10 ⁻⁶	583·10 ⁻⁶	612·10 ⁻⁶	626·10 ⁻⁶
W82 ³	4987	400	207	574·10 ⁻⁶	582·10 ⁻⁶	617·10 ⁻⁶	627·10 ⁻⁶
W81 ¹	5017	400	207	606·10 ⁻⁶	640·10 ⁻⁶	683·10 ⁻⁶	653·10 ⁻⁶

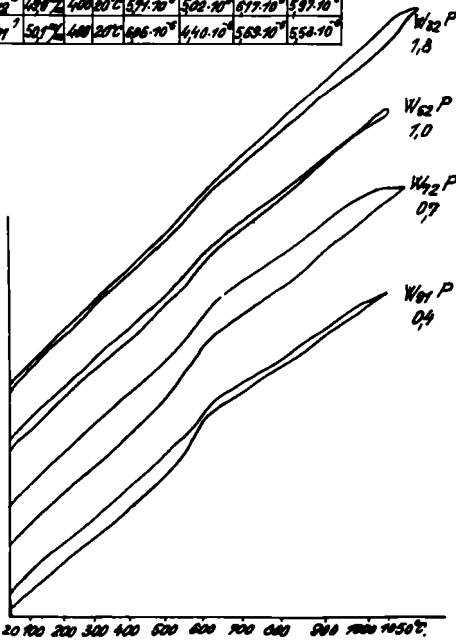


Fig.47. - Dilatograme mase

o bună aptitudine de ardere rapidă, considerente de ordin economic ne conduc la a alege, din seria de compoziții, pe cea mai ieftină. Aceasta este masa cu valoarea cea mai mică a raportului W/C.

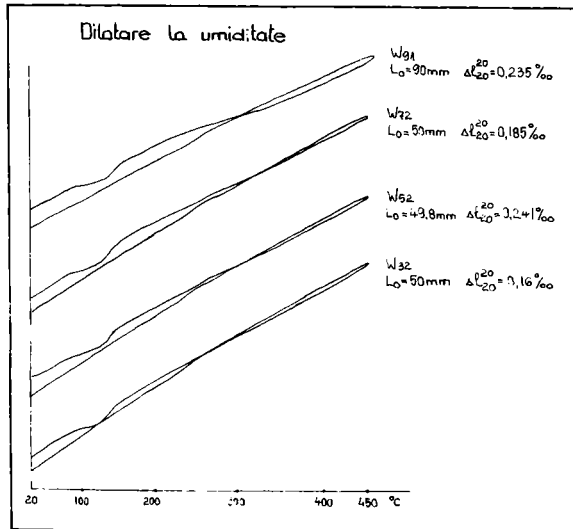


Fig.48. - Dilatarea la umiditate a maselor

2.3. Cercetări în fază pilot privind obținerea plăcilor de faianță cu wollastonit

Pentru verificarea rezultatelor experimentale, s-au produs șarje de plăci faianță în instalația pilot.

Fazele succesive de prelucrare au fost aceleași, adică delaiere plastică, măcinare degresanți, atomizarea barbotinei. Tot în scopul reducerii cheltuielilor de fabricație, parte din caolinul din rețetă a fost substituit cu argilă caolinoasă, rezultând rețeta cod 82.

La presarea plăcilor format bază 150x150 mm, s-a remarcat că rezistența la încovoiere a plăcii crude presate a avut valori medii de 13-14 daN/cm² față de 8-9 daN/cm² cât au plăcile din masa industrială curentă presate în aceleași condiții. Acest parametru a permis reducerea grosimii plăcilor biscuit de la 5-5,5 mm la 4,3-4,5 mm, ceea ce înseamnă reducerea consumului specific de masă în fabricația plăcilor de faianță cu pînă la 20%.

Iar greutatea unitară a produsului finit scade la aproximativ 8 kg/m^2 , aspect de asemenea favorabil în operațiunile de ambalare, depozitare, manipulare și transport.

Plăcile s-au uscat atât în uscătorul rapid vertical cât și în uscătorul tunel în stive de oca. 140 plăci, fără a manifesta sensibilitate la uscare, astfel că defectul potențial de "fisuri de uscare" n-a fost întâlnit. Explicația constă în efectul pozitiv al wollastonitului, care afinează și armează structura, conferind produselor rezistențe superioare și insensibilitate la uscare.

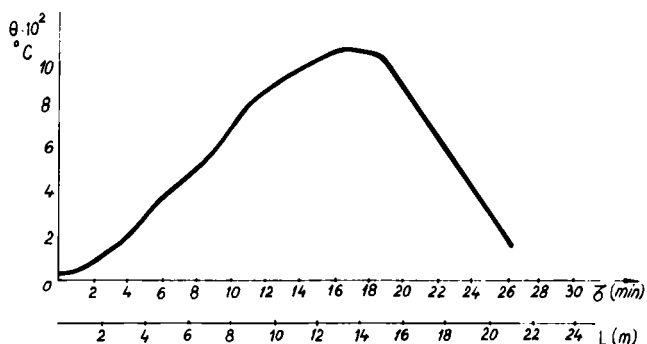


Fig.49. - Diagrama de ardere biscuit

Rezistența plăcilor după uscare a crescut la cca. 27 kgf/cm^2 .

Arderea biscuit s-a făcut pe diagrama de 30 minute, palier 6 minute la 1060°C , în cuptorul electric pilot cu role (fig.49).

Au rezultat plăci biscuit cu perfectă geometrie, absorbție 17% și rezistență la încovoiere 140 daN/cm^2 .

Pierderile tehnologice la arderea biscuit au fost de numai 0,22%, față de situația uzuală în instalațiile industriale (mase silico-calcaroase pe bază de carbonați, ardere lentă în cuptoare tunel cu vagoneti) când aceste pierderi se ridică de regulă la peste 10%.

La o bună parte din plăcile biscuit arse (la unele sarje cca. 70%) s-a observat o zonă mediană de culoare mai deschisă decât exteriorul plăcii, pe care am numit-o "inimă albă".

Pentru precizarea naturii acestei neomogenități placa de faianță s-a șlefuit până s-a ajuns la "inimă albă". Ma-

rialul obținut a fost examinat prin difracție X și spectrofotometrie de reflexie difuză. Difractogramele au fost însă identice, ceea ce denotă evident o identitate a compoziției fazale raportată la componenții cristalini.

Spectrele de reflexie difuză a celor două esanțioane - marginal și inima albă - reprezentate în fig.50 au ambele o alura tipică pentru Fe^{3+} (deci același cromofor), absorbția fiind mult

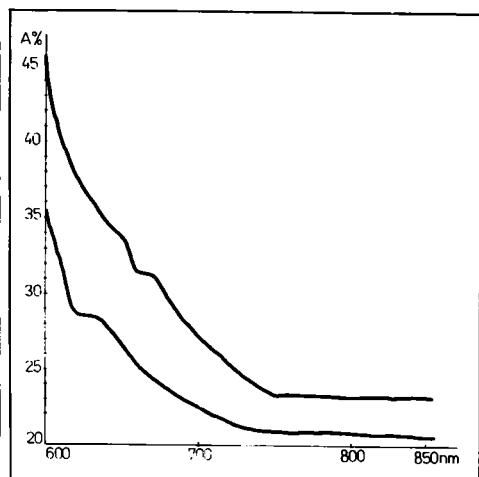


Fig.50. - Spectre de reflexie difuză: curba de sus - zone exterioară a plăcii; curba de jos - zona mediană "inima albă"

mai redusă pentru "inima albă" (curba de jos) decât pentru zona marginală a plăcii (curba de sus).

O asemenea situație poate fi determinată fie de o concentrație diferită a cromoforului (un gradient de concentrație a Fe^{3+}), fie de o matrice de compoziție diferită a celor două zone (un gradient de concentrație a altor componente ale masei).

Se cunoaște că într-o clasă largă de compuși oxidici dopați cu Fe^{3+} influența compoziției asupra spectrului de absorbție al cromoforului se manifestă doar prin efecte hiper și hipocrome. În ambele ipoteze este vorba deci de o migrare de la interior spre exterior a unor componente care intră în compoziția fazelor amorse și criptocristaline.

Textura ambelor zone, obținută în lumină reflectată cu ajutorul microscopului LMA-10, este practic aceeași.

În concluzie, neuniformitatea de culoare în secțiunea ciobului de faianță din masă wollastonitică arsă rapid nu influențează caracteristicile fizico-mecanice, stabilitatea și durabili-

tatea produsului.

Incercările de a reduce în continuare durata ciclului de ardere a condus la apariția în plăci a defectului de inimă neagră, cauzat de neterminarea reacțiilor de decarbonatare și arderea substanțelor organice (provenite din impurități), defect care afectează ulterior calitatea suprafeței glazurate.

Rezultatele experimentale conduc la concluzia că masa cod W 82 este întrutotul adecvată pentru producerea plăcilor de faianță prin procedeul arderii rapide.

3. CERCETARI ASUPRA GLAZURII PENTRU ARDEREA RAPIDA A PLACILOR DE FAIANTA

Plăcile de faianță, ținând seama de rolul lor funcțional și de calitatea masei ceramice suport (ciob poros, rugos, ușor colorat) se acoperă aproape în exclusivitate cu glazuri opace cu suprafața lucioasă, uneori mată.

La realizarea compozițiilor de glazuri de faianță pentru arderea rapidă s-au avut în vedere următoarele aspecte esențiale:

- acordul cu masa suport;
- calitatea suprafeței;
- formarea stratului intermediar.

Cercetările efectuate au urmărit realizarea de compoziții optime de glazuri, cu suprafețe de calitate corespunșătoare, care să asigure funcționalitatea și durabilitatea produsului.

Pentru stabilirea compoziției glazurii s-a pornit de la caracteristicile ciobului ceramic suport-placa biscuit W 82 arsă rapid în regim de 45 minute, cu palier 6 minute la 1060°C.

Acest suport al glazurii va rezista la vitezele mari de încălzire și răcire ocazionate de arderea glazurii într-un regim rapid asemănător.

Pe biscuitul suport s-a efectuat în primul rând analiza dilatometrică (fig.51). Se remarcă o bună liniaritate atât la încălzire, cât și la răcire, fapt care, în ceea ce privește suportul ceramic, nu va impune restricții în anumite in-

tervale de temperaturi.

Valoarea absolută a coeficientului de dilatare termică liniară, calculat în intervalul 20-400°C, este de asemenea optimă,

Regim termic	L_0 mm	K	T_0	$\sim \frac{100}{20}$	$\sim \frac{20}{100}$	$\sim \frac{400}{20}$	$\sim \frac{20}{400}$
1100:30'	48,9	400	20°C	$5,52 \cdot 10^6$	$4,14 \cdot 10^6$	$6,13 \cdot 10^6$	$5,51 \cdot 10^6$

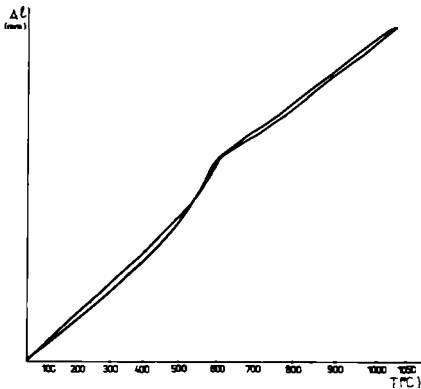


Fig.51. - Dilatograma biscuit W 82

de $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, ceea ce va permite abordarea unei game destul de largi de compoziții de glazuri.

Pentru orientarea cercetărilor asupra compozițiilor de glazuri și a regimului optim de ardere s-au studiat în prealabil particularitățile formării glazurii pe placa de faianță în condițiile arderii rapide.

3.1. Studiul formării glazurii pe ciobul de faianță în cursul procesului de ardere rapidă

Experimentările s-au efectuat utilizând ca masă suport biscuitul W 82, iar glazura a fost preparată din: frittă 90%, caolin 9% și silicat de zirconiu 1%. S-a utilizat o frittă industrială uzuală, având compoziția oxidică (% în greutate) următoarea: SiO_2 - 51,8%, Al_2O_3 - 5,75%, Fe_2O_3 - 0,31%, CaO - 3,83%, Li_2O - 0,39%, Na_2O - 3,91%, K_2O - 1,85%, B_2O_3 - 12,95%, ZrO_2 - 7,65%, EnC - 3,46% BaO - 1,8%; codul acestei fritte e N_4 .

Glazura s-a măcinat în mori cu bile, raport material: bile:apă de 1:2:0,5 pînă la o finețe corespunzînd rezidului de 0,15-0,20% pe sita de 0063, rezultînd o barbotină fluidă cu greuta-

tea litrică 1630 g/l.

Suspensia de glazură brută a fost depusă pe epruvete de faianță prin imersiune. Acestea, după uscarea s-au ars după diagrama din fig.52.

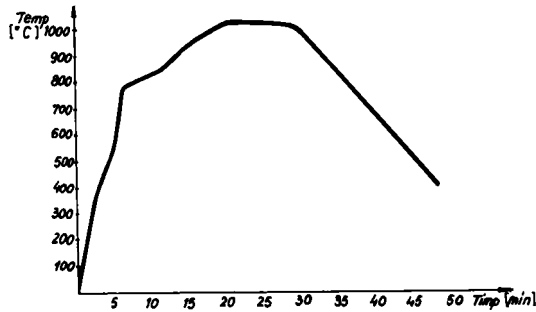


Fig.52. - Diagrama de ardere a glazurilor în cuptorul cu bare de silită

Arderea epruvetelor glazurate s-a realizat într-un cuptor electric cu bare de silită. Probele au fost introduse în casete acoperite. Pentru a realiza diagrama de ardere propusă cuptorul a fost preîncălzit la 1100°C iar grosimea capacului casetelor s-a stabilit prin încercări succesive, astfel ca după 18 minute de la introducerea casetei în cuptor, temperatura în interiorul casetei să fie cea corespunzătoare palierului. Odată stabilite condițiile experimentale s-au realizat tratamente termice diferite ca durată asupra epruvetelor glazurate. Astfel, au fost obținute probe pentru care durata de rămânere în cuptorul preîncălzit a fost de 2, 3, 5, 9, 12, 15, 18, 20, 24 și 30 minute, probe care au fost încălzite astfel la temperaturile: 2 la 300°C, 3 la 400°C, 5 la 550°C, 9 la 800°C, 12 la 880°C, 15 la 950°C, 18, 20, 24 și 30 la 1000-1020°C (probele cu durata de ședere mai mare de 18 minute au fost supuse la paliere de 2, 6 și 12 minute la temperatura maximă). După ardere probele au fost răcite în casete acoperite la temperatura ambiantă. În acest mod s-a căutat reproducerea regimului de ardere din cuptorul monostrat cu role. Desigur, diagrama realizată redă doar aproximativ regimul de ardere din cuptorul pilot, diferențele constând în viteza mare de creștere a temperaturii la început și o creștere mult încetinită în vecinătatea palierului. Avan-

tajul acestui mod de lucru constă în posibilitatea de obținere a probelor corespunzătoare diferitelor momente de formare a glazurii.

Paralel cu probele menționate, a fost supusă acelu-rași tratamente glazura brută-uscată în prealabil - așezată pe mici tăvițe de oțel inoxidabil în vederea obținerii unor eşantioane destinate studiului difractometric.

De asemenea s-au mai efectuat o serie de încercări în care la glazura cu compoziția indicată mai sus s-a adăugat 0,5% CaO, acesta cu scopul ca prin distribuția cobaltului în glazură respectiv ciob să se sesizeze formarea stratului intermediar. Astfel, ionul de cobalt are rol de indicator de proces.

Asupra probelor obținute s-au efectuat următoarele determinări:

- studiul transformărilor suferite de glazura brută prin analiza termică;
- studiul compoziției fazale a glazurii pentru momente diferite ale diagramei de ardere;
- determinarea gradului de alb prin măsurători de reflexie difuză pentru sesizarea etapelor transformării glazurii brute;
- determinarea reflectanței difuze ale probelor cu CoO;
- studiul distribuției cobaltului în grosimea ciobului glazurat.

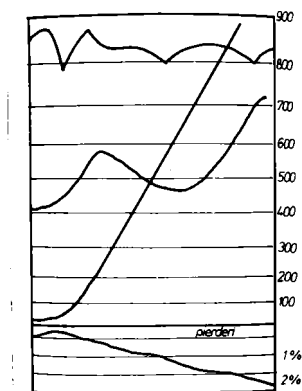


Fig.53. - Termograma glazurii brute

Determinările enumerate au fost efectuate utilizând derivatograf Paulik-Paulik, spectrocolorimetru Specol-10 cu anexă

pentru determinări de reflexie difuză, difractometru TUR M-61 și microscop electronic JEOL-JXA-50A.

Termograma glazurii brute prezentată în fig.53 la viteza maximă de creștere a temperaturii permisă de aparatul ($7,50^{\circ}\text{C}/\text{min}$) avut la dispoziție pune în evidență procese minore de variație a greutateii care pot fi puse pe seama arderii unor compuși organici utilizați ca adăcus, descompunerii caolinului etc.

Curba ATD nu permite recunoașterea unor procese definite. Alura poate fi atribuită mai repede unei modificări continue a liniei de bază determinată de evoluția stării fizice a probei, respectiv a unor reacții desfășurate pe intervale largi de temperatură decât unor procese termice definite.

Etapile formării glazurii pe ciob sînt redată însă deosebit de clar pe diagrama din fig.54 care indică evoluția gradului de alb pe durata arderii (curba a)

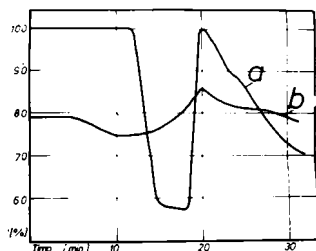


Fig.54. - Evoluția gradului de alb pe durata tratamentului termic: a-glazura depusă pe ciob; b-glazura brută așezată în tăviță de argilă

Porțiunea inițială, în care gradul de alb se menține practic constant corespunde urcării avansate a glazurii brute pe ciob și desfășurării unor transformări moderate care nu afectează structura macroscopică a suprafeței. Scăderea bruscă a reflectanței este determinată de topirea glazurii care duce la apariția unei pelicule de culoare cafenie. Terminarea procesului de topire este urmată de cristalizarea silicaturii de zirconiu în masă, ceea ce determină restabilirea gradului de alb, respectiv a reflectanței la valori apropiate de 100%. Scăderea ulterioară corespunde supraarderii glazurii.

Încercările efectuate cu glazura brută la care s-a adăugat cobalt completează concluziile anterioare. Datele obținute prin măsurători de reflexie difuză la 600 nm sînt prezentate

în tabelul 28.

TABEL 28

Reflectanța difuză a glazurilor

Durata tratamen- tului termic (minute)	R % plăcuțe glazurate R_1	R % plăcuțe glazurate R_2	$\frac{R_1}{R_2}$
1 - 9	23	28	0,82
12	56	22	2,55
15	52	20	2,60
18	51,5	20	2,57
21	52	19	2,63
24	55	18	3,09

Legendă: 1 - glazura depusă pe ciob;

2 - glazura arsă în vrac

Se observă din tabel că față de prima perioadă de ardere când glazura este mai închisă la culoare decât pulberea corespunzătoare, de la 12 minute plăcile se deschid, moment corespunzător trecerii de la culoarea brun-verzuie inițială la albastru. Ulterior raportul reflectanțelor se menține practic constant cu excepția momentului final (palier 6 minute la temperatura maximă) când acest raport crește brusc marcând o scădere a concentrației cobaltului în glazura depusă pe placă în comparație cu glazura arsă în vrac.

Primul moment semnalat corespunde sinterizării glazurii brute, întrucât din diagrama din fig. 55 se vede că gradul



Fig.55. - Difuzia cobaltului din glazură în masă

de alb al glazurii depuse încă nu a fost afectat. Această concluzie este întărită de faptul că pelicula de glazură formată

se desprinde cu ușurință de pe ciob.

Scăderea finală a intensității de culoare a glazurii considerăm că se datorește difuziei indicatorului (Co) spre ciob marcând formarea stratului intermediar.

În acest fel formarea unui strat intermediar de mărime semnificativă este de așteptat doar la durate mai mari ale tratamentului termic.

Grosimea stratului de difuzie a fost determinată urmărind distribuția cobaltului pe grosimea ciobului glazurat.

După cum rezultă din fig.55, grosimea maximă atinsă a stratului intermediar este de $5\mu\text{m}$.

Diagramele de difracție a razelor X permit regăsirea principalelor etape ale procesului de formare a glazurii. Din reprezentarea grafică a picurilor caracteristice în fig.56, extrase din difractograme obținute în condiții de sensibilitate ridicată, se observă că singura fază cristalină distinctă a glazurii brute este ZrSiO_4 (fig. 56 a).

Zirconul apare relativ constant, ca înălțime a picurilor, în difractograme pînă la proba corespunzînd unui tratament termic de 15 minute ce corespunde începutului topirii (ZrSiO_4 se asimilează mai greu în topitură, astfel că la începutul topirii micșorîndu-se restul componentelor solide el se "developează" - fig.56 a). Scăderea ulterioară a intensității maximului de difracție (fig. 56 b) corespunde asimilării ZrSiO_4 de către topitură. Momentele ulterioare corespund cristalizării din nou a ZrSiO_4 , separat din topitură (fig. 56 c), proces care avansează pînă la un palier de 6 minute la temperatura maximă de ardere (fig. 56 c). Creșterea duratei tratamentului termic duce la redizolvarea ZrSiO_4 în glazura deja formată (fig. 57 d).

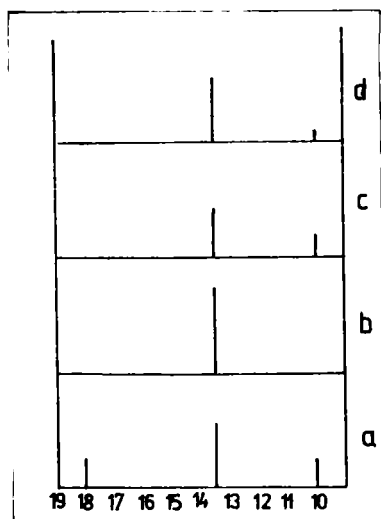


Fig.56. - Difractograme ale glazurii pentru diferite etape ale tratamentului

În concluzie, etapele de for-

mare a glazurii de compoziția indicată, pe placa de faianță, în cursul procesului de ardere rapidă sînt:

- uscarea avansată și consolidarea (pînă la cca. 300°C);
- sinterizarea (850°C);
- topirea (950-990°C);
- cristalizarea (palier 6 minute la 1000-1020°C);
- redizolvarea $ZrSiO_4$ (supraarderea glazurii) la palier mai lung de 6 minute la temperatura maximă.

Reluînd aceleași determinări cu o glazură de ardere rapidă, s-au obținut concluzii asemănătoare, după cum rezultă din fig. 54 curba b. Este relevată aceeași alură a dependenței gradului de alb dar cu deplasarea tuturor etapelor spre valori mai scăzute ale duratei tratamentului termic și deci și a temperaturilor corespunzătoare. Diferența esențială constă în cristalizarea mult mai rapidă a $ZrSiO_4$ care practic se suprapune peste procesul de sinterizare, respectiv topire. De asemenea stabilitatea la supraardere a acesti glazuri este mult superioară. Afirmațiile de mai sus se bazează pe variația valorilor absolute ale reflectanței, care sînt mult scăzute în comparație cu cele observate la glazura precedentă (11% față de 45%).

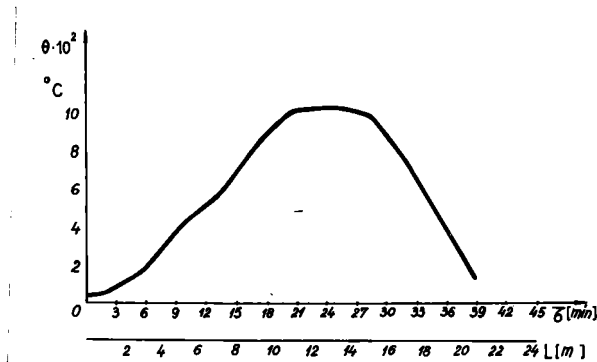


Fig.57. - Diagrama de ardere a glazurii

Pe baza datelor experimentale s-a concluzionat că diagrama de ardere de 45 minute este optimă pentru arderea glazurii, un palier mai lung de 6 minute neavînd efecte favorabile în procesul topirii sau asupra aspectului suprafeței glazurate. Diagrama timp-temperatură în cuptorul cu role este redată în fig.57.

3.2. Compoziții de glazuri pentru arderea rapidă a plăcilor de faianță

Componentul de bază al oricăror glazuri pentru plăci de faianță fiind frită, cercetările privind punerea la punct a glazurilor de ardere rapidă au utilizat în prima fază fritele existente în circuitul industrial din țară a căror compoziții oxidică este dată în tabelul 29.

TABEL 29

Compoziții de frite

Cod frită	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	ZnO	B ₂ O ₃	ZrO ₂	PbO
N ₄	58,1	5,75	0,31	3,83	0,39	3,91	1,85	1,80	3,46	12,95	7,65	-
C ₂	49,2	7,33	0,15	5,82	0,12	4,31	2,63	1,80	7	10,73	10,85	-
T ₄	57,4	7,17	0,25	6,18	0,74	3,67	2,07	1,82	5,28	14,23		
M ₁	21											79

Cu aceste frite s-au alcătuit compozițiile de glazuri, unele tipic frite, în care pe lângă frită au intrat doar materialul caolinic (având rolul de a menține barbotine de glazură în suspensie) și opacizantul (silicatul de zirconiu), ambele în procente minime sau chiar fără adaus de opacizant; o a doua categorie de glazuri au fost cele semifrite, în care pe lângă frită s-au introdus anumite cantități de substanțe cu conținut ridicat de modificatori de rețea.

Efectele scontate ale substanțelor cu conținut de modificatori de rețea au fost următoarele:

Utilizarea wollastonitului în glazuri se bazează pe faptul că favorizează acordul suport ceramic-glazură prin formarea unui strat de contact bine dezvoltat, compus din silicați de calciu cu diferite raporturi între oxizi; în același timp nu se mai degajă CO₂ ca și component volatil, evitându-se astfel formarea bulelor și înțepăturilor de ac. Wollastonitul comparat cu cantități similare de cretă și cuarț (alături de oxidul de calciu se introduce în proporție molară egală SiO₂ care la calculul formulei Seger trebuie cuprins în echigreutate ca și cuarț pur) nu produce modificări ale proprietăților fizice cum sînt: coeficientul

de dilatare, strălucirea și gradul de alb, decît într-o foarte mică măsură.

Spodumenul are rolul de catalizator al transformărilor fazale și texturale care au loc în procesul de ardere; de reținut fiind faptul că indiferent de forma sub care este introdus, litiul face să crească procentul de alcalii. Utilizarea spodumenului este justificată de faptul că pe lîngă acțiunea lui puternic fondantă prezintă și un coeficient de dilatare foarte scăzut (fig.58), îmbunătățind totodată și luciul peliculei de glazu-

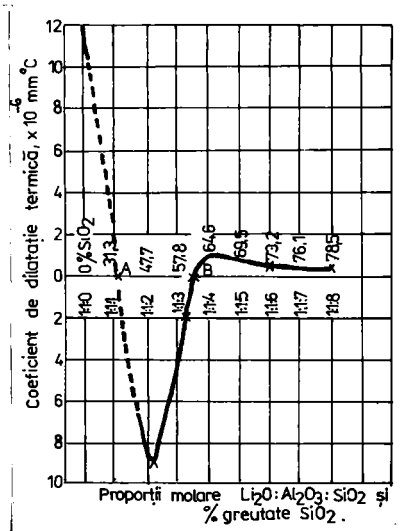


Fig.58. - Dependența coeficientului de dilatare termică a silicațiilor de litiu de proporțiile molare $Li_2O:Al_2O_3:SiO_2$: SiO_2 și procent de greutate SiO_2

ură. Conținutul de oxid de litiu poate varia de la 2,9-7,6% (valoarea teoretică 8,1%) conținând adesea și sodiu, calciu și magneziu.

Sienitul nefelinic se caracterizează printr-un conținut ridicat de alcalii, silice puțină, cantități mici de CaO, FeO și MgO combinate, raporturi mari FeO/MgO și o mare bogăție în substanțe volatile și elemente rare. Principalii componenți mineralogici sînt feldspatoizii (nefelinul nefiind cel mai frecvent) feldspații alcalini și silicații feromagnezieni. Sienitul nefelinic prezintă un puternic caracter fondant, dar ponderea lui în compoziția glazurii este limitată de influența negativă pe care o are asupra coeficientului de dilatare termică, înrăutățind astfel acordul suport ceramic-glazură.

Brucitul este o varietate minerală de magnezie hidratată, la care deshidratarea are loc la 300°C într-o manieră aproa-

pe explozivă, fapt de care trebuie să se țină seama în cursul arderii. În cantități mici dă luciu glazurii și are proprietatea de a o contracta, datorită tensiunii superficiale mari a MgO (deci trebuie adăugat în proporție mică). Vâscozitatea topiturii este foarte puțin influențată prin adăugarea de brucit.

Structura stratului de glazură depinde pe lângă condițiile de topire (temperatură, timp) și de vâscozitate. Aceasta trebuie să aibă o valoare anumită indiferent de compoziția glazurii.

În ceea ce privește influența temperaturii se consideră că ridicarea ei cu 100°C scade tensiunea superficială cu 1%. În cazul unei temperaturi de ardere impuse, îmbunătățirea capacității de întindere a glazurii se realizează prin introducerea unor adausuri care măresc fuzibilitatea (B_2O_3 fritat, spodumen, sienit nefelinic etc.).

Legat de starea suprafeței trebuie luată în considerare și o altă caracteristică și anume luciul, care contribuie esențial la aspectul estetic al produsului. În mod practic cu creșterea oxizilor cu indice de refracție mare se intensifică luciul. Pierderea luciului poate avea la origine mai multe cauze cum ar fi: temperatura insuficientă de ardere, gradul de măcinare insuficient, silicea reziduală etc. De multe ori matizarea suprafeței poate avea drept cauză devitrifierea care se confundă cu o întindere insuficientă; la origine stă fie nerespectarea raportului $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, fie un exces de ZnO.

Cercetarea compozițiilor de glazuri pentru arderea rapidă a avut ca element de referință glazurile frite folosite în tehnologia tradițională de ardere lentă în cuptoare tunel cu vagoane pentru faianță silico-calcaroasă (N_4) și respectiv silicioasă (C_2). Rețetele de fabricație ale acestor glazuri sînt redată în tabelul 30.

Încercările de utilizare a acestor glazuri n-au dat rezultate satisfăcătoare, deoarece "întinderea" lor n-a fost corespunzătoare, luciul insuficient iar temperatura de palier a trebuit ridicată, pentru a se topi, peste cea a arderii biscuitului, afectînd astfel ciobul ceramic suport.

TABEL 30

Rețete glazuri ardere lentă

Cod glazură	C o m p o n e n t . %			
	Frita N ₄	Frita C ₂	Caolin Harghita	ZrSiO ₄
N ₄	91		8	1
C ₂		93	5	2

Pentru a se putea evidenția influența fiecărui constituenț al glazurii, s-au elaborat fritele 41 și 42, din care s-au preparat glazuri (în condițiile tehnologice indicate la cap.3.1.) după următoarea rețetă: frită 87%, caolin 10%, silicat de zirconiu 3%.

Cele două frite și respectiv glazuri, ale căror compoziții oxidice sînt redată în tabelul 31 s-au transpus în formula Seger calculîndu-li-se, atît lor cît și masei suport următorii indici după metoda Langersdorff:

- coeficientul de dilatare termică (CDT);
- factorul fondant (F);
- raportul baze/acizi (B/A).

TABEL 31

Compozițiile fritelor și glazurilor experimentale

Compoziția	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	ZnO	B ₂ O ₃	ZrO ₂
Frita 41											
% greut.	59,75	6,36	0,25	1,45	0,65	4,58	2,71	1,8	2,32	12,43	7,70
% moli	5,31	0,34	0,0030	0,13	0,08	0,37	0,14	0,06	0,14	00,95	0,34
Frita 42											
% greut.	59,24	5,91	0,25	1,57	0,55	4,12	1,76	1,85	3,60	13,20	7,95
% moli	5,35	0,31	0,0030	0,15	0,07	0,36	0,1	0,07	0,24	1,03	0,35
Caolin Harghita	53,8	1,33	1,23	2,03	0,5	1,7					
Silicat de zirconiu	33,48		0,12								66,3
Glazura G 41											
% greut.	59,02	8,43	0,39	1,39	0,78	4,08	2,56	1,59	2,04	10,93	8,79
% moli	5,56	0,47	0,01	0,14	0,11	0,38	0,16	0,06	0,14	0,89	0,41
Glazura G 42											
% greut.	58,54	7,32	0,35	1,51	0,64	3,77	1,7	1,6	3,27	11,98	9,14

Valorile calculate ale indicilor acestor compoziții sînt redată în tabelul 32.

TABEL 32

Indici pentru frite și glazuri

Indici	Masa suport	Frita 41	Frita 42	G 41	G 42
GDT	174,82	183,55	171,75	188,33	175,8
F		41,95	43	39,44	40,9
B/A		1/2,0	1/2,1	1/1,9	1/2,0

Limitele de variație a acestor indici pentru un acord corespunzător, respectiv topirea și întinderea glazurii în cazul glazurilor arse între 1000-1100°C sînt:

- GDT	+ 40	- 40
- F	45	-	55
- B/A	1/1,2	-	1/1,3

După cum se observă din tabelul 36, comparativ cu masa, dilatarea termică a glazurilor se situează în limitele admise, în schimb factorul de fuzibilitate F este prea scăzut la ambele glazuri. Acest fapt duce la întinderea insuficientă a glazurii la temperatura de ardere preconizată și la absența luciului. Pe de altă parte, un raport B/A mai mic decît cel admis contribuie la apariția de suprafețe mate, fapt confirmat experimental în cazul nostru /101/.

Rezultă că prin ușoare modificări ale compoziției fritei și mergînd pe același schelet de rețetă, nu se obțin glazuri cu caracteristicile cerute ale suprafeței. Aceasta ne-a condus să urmărim în continuare influența pe care o au diferitele adausuri asupra aspectului glazurii.

a) Glazură cu wollastonit (GW)

Pornind de la datele din literatură care evidențiază influența pozitivă a introducerii wollastonitului în compoziția glazurilor de ardere rapidă, s-a experimentat o glazură (cod. GW) preparată din următorul amestec: frită M₄ 70%, wollastonit 10%, borax 10%, azotat de potasiu 2%, caolin 6%, silicat de zirconiu 2%. Compoziția oxidică și molară, ca și valorile indicilor sînt redată în tabelul 33. De menționat că pentru încadrarea în același domeniu de tratament termic, în glazură alături de wollastonit s-au adăugat fondanți /101,102/, care fiind însă solubili în apă, necesită fritarea.

TABEL 33

Compoziția glazurii GW

Compo- ziția	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	ZnO	B ₂ O ₃	ZrO ₂
Oxi- dică	54,31	6,65	0,39	5,97	0,73	5,25	3,19	1,35	1,74	13,23	7,19
Mola- ră	3,27	0,28	0,01	0,39	0,06	0,31	0,13	0,03	0,07	0,69	0,21
CDT = 201			F = 49			B/A = 1/1,35					

Concluzii: deși valoarea coeficientului de dilatare termică este mai distanțată de valoarea masei, ea se găsește în limita valorilor admise. Pe de altă parte, atât valoarea factorului fondant cât și a raportului B/A sînt mai bune, ceea ce ar trebui să asigure o glazură de calitate. Dezavantajul tehnologic major îl constituie solubilitatea boraxului și a azotatului de potasiu, ceea ce obligă la o refritare a amestecului. Pentru a evita acest lucru s-a mers pe două căi: introducerea borului sub formă insolubilă sau folosirea altor substanțe fondante.

b) Glazură cu wollastonit și borat de calciu (GBC)

S-a preparat o glazură după următoarea rețetă: frită 80%, wollastonit 7%, borat de calciu 5%, caolin 6%, silicat de zirconiu 2%, a cărei compoziție e redată în tabelul 34.

TABEL 34

Compoziția glazurii GBC

Compo- ziția	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	ZnO	B ₂ O ₃	ZrO ₂
Oxidi- că	54,33	6,36	0,19	6,63	0,63	3,33	1,49	1,47	2,85	13,2	9,59
Molară	3,57	0,25	0,01	0,47	0,06	0,22	0,06	0,04	0,01	0,76	0,35
CDT = 184,2			F = 47			B/A = 1/1,68					

Concluzii: atât valoarea dilatării termice cât și a factorului fondant sînt bune; în ceea ce privește raportul B/A, acest influențează negativ calitatea suprafeței. Avantajul principal constă în posibilitatea corectării unei frite existente prin simplu adaus obținînd glazuri semifritate. Bineînțeles, boratul de calciu poate fi înlocuit cu succes de alte combinații insolubile, boratul de zinc fiind unul dintre cei mai indicați /103/.

c) Glazură cu litiu introdus ca spodumen (GLS)

Cunoscînd calitățile fondante, ca și unele comportări diferite față de celelalte alcalii ale litiului în compozițiile

ceramice, s-a preparat glazura din: frită 85%, wollastonit 6%, spodumen 4%, caolin 3%, silicat de zirconiu 2% (tabel 35).

TABEL 35

Compoziția glazurii GLS

Compoziția	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	BaO	ZnO	B ₂ O ₃	ZrO ₂
Oxidică	57,77	6,22	0,33	4,18	1,17	3,66	1,6	0,33	1,62	3,1	11,50	8,36
Molară	3,9	0,25	0,02	0,3	0,12	0,24	0,07	0,05	0,04	0,16	0,68	0,28
CDT = 179,9			F = 44,3				B/A = 1/1,6					

Concluzii: glazura prezintă același dezavantaj ca și cea precedentă, raportul de aciditate fiind la limită, fapt care conduce la scăderea proprietăților estetice.

d) Glazura cu sienit GFS

S-a preparat glazura din: frită 82%, sienit 5%, wollastonit 6%, caolin 5%, silicat de zirconiu 2% (tabel 36)

TABEL 36

Compoziția glazurii GFS

Compoziția	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	ZnO	B ₂ O ₃	ZrO ₂
Oxidică	58,2	7,36	0,50	4,17	0,64	3,86	1,71	1,52	2,95	10,82	7,85
Molară	4,25	0,32	0,03	0,33	0,07	0,29	0,08	0,04	0,16	0,69	0,29
CDT = 197,8			F = 42,2				B/A = 1/1,7				

Concluzii: factorul fondant este scăzut, necesitând ridicarea temperaturii de ardere, aciditatea este de asemenea relativ ridicată.

e) Introducerea simultană a boratului de calciu și a litiului (GLB)

Glazura s-a preparat din următorul amestec: frită 80%, borat de calciu 5%, carbonat de litiu 3%, wollastonit 7%, caolin 5% (tabel 37).

Concluzii: valorile sînt deosebit de bune, în plus atît boratul de calciu cît și carbonatul de litiu fiind practic insolubile se pot introduce nefritate.

Rezultatele obținute în urma experimentării glazurilor sînt centralizate în tabelul 38. La aprecierea lor trebuie să

țineam seama că asupra calității glazurii acționează o serie de factori care nu pot fi luați în calcul, cum ar fi natura materiilor prime, faptul că sînt utilizate în stare fritată sau nefritată etc. /104/.

TABEL 37

Compoziția glazurii GLB

Compoziția	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LiO ₂	BaO	ZnO	B ₂ O ₃	ZrO ₂
Oxidică	54,92	6,34	0,37	6,86	0,62	3,44	1,54	1,25	1,48	2,95	13,67	6,52
Moale	2,99	0,21	0,01	0,41	0,05	0,19	0,05	0,14	0,03	0,12	0,65	0,17
	CDT = 184			F = 51,6			B/A = 1/1,3					

TABEL 38

Caracteristicile glazurilor elaborate

Simbol	CDT	F	B/A	Grad alb	Acord (Steger)	Tensiune dyn/cm	Aspect
G41	188	39	1/1,9	82	bun	327	suprafață plană, matizată, înțepături
G42	176	41	1/2	83	bun	325	idem
G43	201	49	1/1,3	82	satisfăcător	316	suprafață plană, luciu moderat
GBC	184	47	1/1,7	83	bun	328	luciu bun, tendință de strîngere a glazurii
GLS	180	44	1/1,6	80	bun	329	suprafață netedă
GPS	198	42	1/1,7	80	satisfăcător	330	luciu moderat
GLB	184	52	1/1,3	84	bun	327	suprafață netedă, luciu bun

Capacitatea de întindere este legată de vîscozitatea glazurii la temperatura respectivă. Pentru a se întinde la temperatura de ardere, vîscozitatea trebuie să aibă o valoare optimă în diferent de compoziție /105/.

Gradul de alb s-a determinat cu un leucometru Zeiss - Jena utilizînd ca etalon BaSO₄.

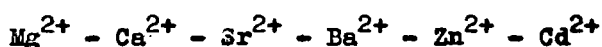
Determinarea vîscozității a fost efectuată cu un vîscosimetru Rinner. Datele obținute confirmă pe cele rezultate din cal-

culul tensiunii superficiale. Datorită valorii mici a acesteia, vîscozitatea glazurilor s-a încadrat în limitele prevăzute.

Grosimea stratului de glazură depus s-a măsurat cu un microcomparator și a fost în limitele 350-400 μm .

Fuzibilitatea glazurilor s-a urmărit la microscopul de temperaturi înalte, majoritatea glazurilor prezentînd aspectul caracteristic topirii începînd de la 800°C.

Conform calculelor efectuate după regula lui Appen, valoarea tensiunii superficiale a glazurilor testate variază între 250-350 dyn/cm. După cum se știe, tensiunea superficială a unei topituri vitroase scade în seriile:



Pe de altă parte, prezența zirconului conduce la o creștere a tensiunii superficiale /106/.

Tensiunea superficială a glazurii topite scade odată cu creșterea temperaturii. În cazul unor temperaturi de ardere limitate sau impuse, îmbunătățirea capacității de întindere a glazurii se realizează prin introducerea unor substanțe care măresc fuzibilitatea glazurii; astfel, B_2O_3 este principalul fondant al glazurilor neplumbine.

În prezența oxizilor de zinc sau de calciu, o cantitate prea mare de B_2O_3 are tendința de a compromite gradul de alb, mai ales dacă proporția de Al_2O_3 este scăzută. Acest fapt este cu atât mai important cu cît gecelorași glazuri li se cer și alte calități cum sînt: luciul, duritatea etc.

Adausul de B_2O_3 împiedică apariția fisurilor, fapt explicabil atît prin scăderea dilatării termice cît și prin solubilitatea oxidului de bor în masa argilooasă, contribuind astfel la formarea stratului intermediar.

În ceea ce privește oxidul de litiu, se poate spune că deși provine din materii prime cu preț de cost relativ ridicat, avantajele pe care le aduce justifică utilizarea lui în glazurile industriale /107/. Deși este metal alcalin, o serie de compuși ai litiului cum sînt carbonatul, fosfatul sau clorurile sînt atît de greu solubili încît se pot introduce în glazuri fără o fritare prealabilă. Pe lîngă faptul că Li_2O este puternic fondant, utilizarea lui contribuie la scăderea coeficientului de dilatare termică și conferă un luciul puternic glazurii. Cele mai bune rezultate se ob-

țin la introducerea lui sub formă de carbonat de litiu, dar rezultate satisfăcătoare apar și în cazul unor materii prime mai ieftine cum ar fi colemanitul. Spodumenul, compusul cel mai uzual, pe lângă o cantitate redusă de Li_2O (8% teoretic, 6% practic) aduce cu sine o cantitate însemnată de silice.

Legat de starea suprafeței o caracteristică importantă a glazurii este luciul, care contribuie esențial la aspectul estetic al produsului.

Difuzia luminii de către suprafața glazurată se traduce în luciul suprafeței respective. Impresia vizuală depinde de culoare, gradul de iluminare și evident de starea suprafeței. Există trei tipuri de difuzie (fig.59).

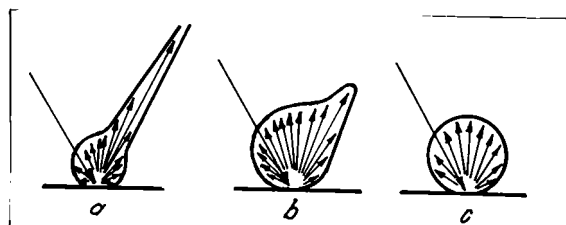


Fig.59. - Tipuri de difuzie

Suprafața glazurilor lucioase ceramice aparține tipului oglindă (a) în care difuzia este direcțională; în cazul suprafețelor mate difuzia are loc în toate direcțiile în mod haotic (c), o situație intermediară, a suprafețelor ușor matizate fiind cea din (b). După teoria lui Lie, difuzia depinde de indicele de refracție cristal-matrice, de numărul de difuzori independenți și de mărimea particulelor cristaline.

În mod practic, cu creșterea conținutului în oxizi cu indice de refracție mare crește componenta oglindă a glazurii; de asemenea luciul este favorizat de componenții grei, în acest sens oxizii de plumb, zinc și bariu fiind cei favorabili.

Pierderea luciului se poate datora mai multor cauze, cum ar fi: temperatura prea scăzută de ardere, gradul de măcinare insuficient, silicea reziduală etc. Pentru evitarea sa se recomandă ridicarea temperaturii sau scăderea refractarității compoziției, măcinarea mai avansată, adăusul de ZnO , BaO , Li_2C .

De multe ori matizarea suprafeței poate avea drept cauză devitrifierea care se confundă cu întinderea insuficientă;

la origine stă fie nerespectarea raportului Al_2O_3/SiO_2 , fie excesul unor oxizi ca ZnO .

În legătură cu luciul, un rol particular îl au și bulele de gaz din interiorul stratului de glazură (fig.60).

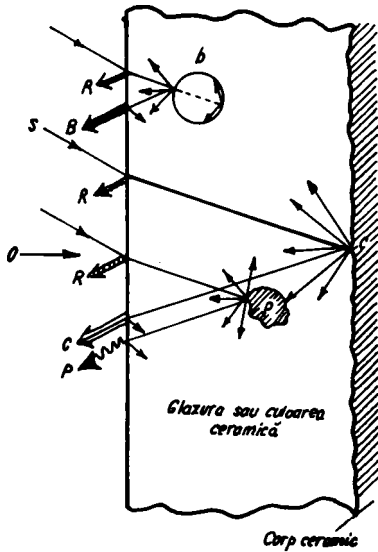


Fig.60. - Strat de glazură cu pigmenți și bule de gaz

Lumina întâlnind o peliculă de glazură dă naștere următoarelor fapte:

- se reflectă parțial la suprafața (raza R);
- este difuzată parțial pe interfața glazură-aer în jurul bulelor de gaz (raza B);
- este difuzată de corpul ceramic (raza C) și
- este difuzată de pigmenți în cazul glazurilor colorate (raza P).

În fig. 61 și 62 sînt redată imaginile obținute cu ajutorul microscopului optic (x 400) a glazurilor G 41 și GW.

Din compararea celor două imagini de microscopie optică rezultă diferențe de structură datorată tehnologiei diferite de obținere a glazurii. În timp ce la glazura inițială se

observă prezența unor incluziuni distribuite uniform într-o masă vitroasă (fig.61), odată cu introducerea wollastonitului sub forma

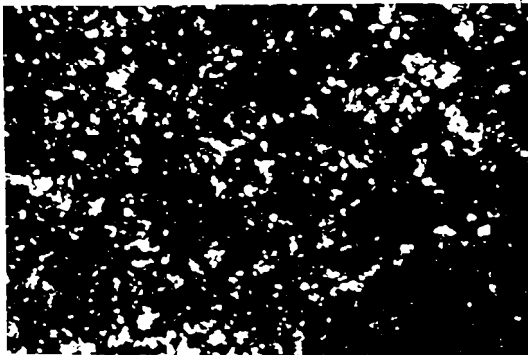


Fig.61. - Imagine microscopică a glazurii G 41 (x 400)

nefritată imaginea prezintă aspectul caracteristic al cristalelor de wellastonit (fig.62).

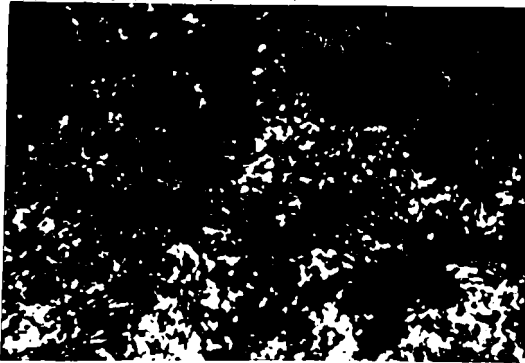
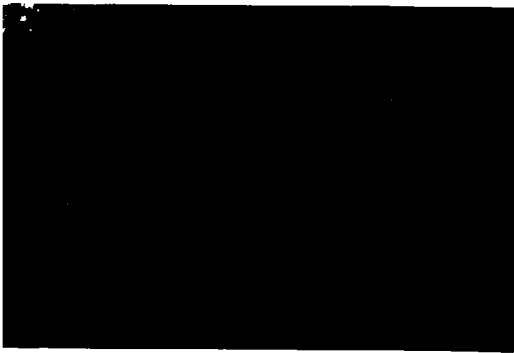
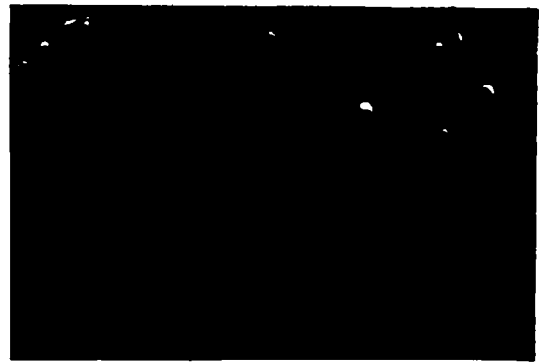


Fig.62. - Imagine microscopice a glazurii GW (x 400)

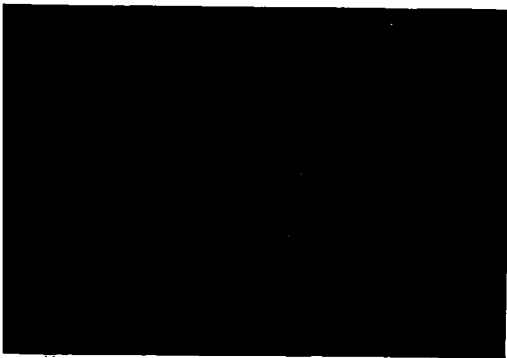
Imaginile electronmicroscopice evidențiază o structură de liquație a glazurilor studiate. Astfel, existența unei structuri



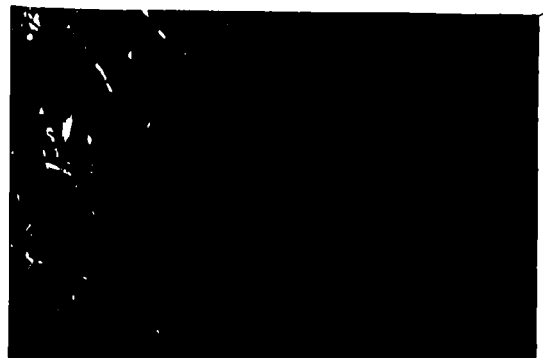
a)



b)



c)



d)

Fig.63. - Imagini electronmicroscopice (x 10.000) ale glazurilor sintetizate: a - GLB; b - GLS; c - GW; d - GFS

de liquație cu picături mărunte și foarte uniforme determină o suprafață netedă a glazurii datorită faptului că aceste picături formează o barieră în raport cu bulele de gaz care au tendința de a ieși din glazură (fig.63). Prezența ionului Li^+ contribuie la dispersia uniformă a picăturilor. Pe de altă parte, introducerea litiului ca spodumen contribuie la apariția unor picături mai mari și rar dispersate (fig.63 b). Se observă, de asemenea, cristalizarea zirconului pe fondul acestei liquații.

Prezența wollastonitului conduce la o deformare vizibilă a picăturilor care arată tendința spre cristalizare. Picături de dimensiuni mari ar putea împiedica întinderea glazurii (fig.63 c).

Structura glazurii cu sienit are aspect de material cristalizat (fig.63 d), probabil și datorită prezenței oxidului de fier.

Corelarea tuturor aspectelor urmărite asupra seriei de glazuri experimentate conduce la următoarele concluzii mai importante:

- glazurile prezintă un grad de alb avansat;
- acordul masă-glazură este bun;
- opacizarea este realizată, astfel că nu se mai vede ciobul suport; conținutul ridicat de litiu diminuează gradul de opacizare;
- structura de liquație este mai favorabilă în comparație cu cea omogenă; ea contribuie la o întindere bună a glazurii chiar dacă conținutul ei în alcalii este scăzut. Acest lucru se poate explica prin faptul că picături mici de fază de separație lumecă într-o matrice de sticlă formată din anhidrida borică și alți oxizi. În plus, o asemenea glazură prezintă mai puține înțepături datorită barierei formate.

Procesul liquației este mai complex decât în sticle, deoarece frita suportă și alte modificări la elaborarea glazurii, astfel se explică faptul că în cazul în care liquația nu este finalizată în frite ea poate continua la arderea glazurii.

La o examinare atentă majoritatea glazurilor prezintă mici înțepături datorită bulelor de gaz care se elimină la sfârșitul arderii. Se remarcă:

- efectul favorabil al litiului, datorită pe de o parte structurii de liquație, iar pe de altă parte realizării unei viscozități optime a topiturii;

- orice compus care duce la o cristalizare grosieră înrăutățește aspectul suprafeței prin formarea de defecte numite "coajă de ou";

- o suprafață gen "oglină" se obține în condițiile realizării unei vâscozități optime (în jur de 2000 poise) și a unei tensiuni superficiale de peste 300 dyne/cm.

4. INSTALAȚIE PILOT PENTRU FABRICAREA PLACILOR DE FAIANȚA PRIN PROCEDEUL ARDERII RAPIDE

Cercetările întreprinse, prin care s-au stabilit compozițiile de mase și glazuri și parametrii tehnologici au furnizat toate datele necesare proiectării și execuției instalației de fabricație a plăcilor de faianță prin procedeul arderii rapide.

4.1. Linia tehnologică

Instalația, pilot, realizată și pusă în funcțiune, are o capacitate de prelucrare de 200 m²/24 ore ardere biscuit și glazură, respectiv 60.000 m²/an produs finit.

Instalația are în componență un singur cuptor, pe care se arde alternativ biscuit sau produs glazurat, prin reglarea parametrilor funcționali la valorile prescrise.

Utilajele componente asigură prelucrarea pe fazele fluxului de fabricație începând de la materiile prime și până la obținerea produsului finit - placa de faianță.

Materiile prime plastice-caolin și argilă-se deliază în bazin delaior cu elice până la desfacerea completă, când se obține o barbotină omogenă cu greutatea litrică de 1600-1620 g/l; pentru corecția fluidității barbotinei, în delaior se pot adăuga electroliți.

Materiile prime degresante, dozate conform rețetei, la care se adaugă cca. 10% în greutate component plastic pentru menținerea în suspensie, se macină în mori cu bile, raport material:bile: apă de 1:1,8:0,6 până la o finețe corespunzând restului de 8% ± 1 pe sita 0063, rezultând o barbotină fluidă cu greutatea litrică de 1600-1620 g/l.

Cele două barbotine se amestecă și se sitează pe sита vibratoare cu țesătură 02 (950 och/cm²) după care bartobina finală se menține sub agitare lentă 24 ore pentru omogenizare completă.

Barbotina astfel obținută se usucă în ștamizorul cu duză, rezultând pudra de presare cu caracteristicile:

- umiditate 5-7%;
- greutate volumetrică 960-980 g/l;
- granulometria:

rest pe sита, ϕ, mm	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	01
%	10-14	18-22	32-36	18-22	6-10	0-2

Pudra se însilozează timp de 24 de ore pentru uniformizarea umidității granulelor și se sitează pe sита 071 pentru îndepărtarea particulelor aglomerate.

Operațiunea de fasonare a plăcilor se execută cu o presă hidraulică, instalația pilot fiind dotată cu o presă tip PYE de 250 tone.

Presarea se realizează în două etape, cu o primă fază de compactare-dezaerare, urmată de presarea finală.

Plăcile proaspăt presate au o umiditate de 4-5%, astfel că în vederea arderii necesită o uscare pînă la umiditatea remanentă de sub 0,2%.

Operațiunea de uscare se poate efectua sau cu plăcile suprapuse în pile (față în față) așezate pe cărucioare sau containere în uscătoare tip tunel cu aer cald în contracurență, sau monostrat în uscătoare rapide verticale.

În cadrul lucrărilor de cercetare s-a realizat un uscător vertical, varianta "cu plepteni" pentru uscarea rapidă a plăcilor biscuit. Instalația pilot este dotată cu un uscător tunel.

La ieșirea din uscător, plăcile sînt încărcate pe conveiorul cu role și intră la arderea biscuit în cuptorul electric cu role, utilaj prototip de 24 m lungime și 750 mm lățime, capacitatea de ardere 400 m²/24 ore.

Cuptorul electric monostrat cu role a fost proiectat și realizat în cadrul cercetărilor prin care s-a asimilat tehnologia de ardere rapidă a plăcilor de faianță.

Plăcile biscuit sînt preluate la capătul de ieșire

al cuptorului și stocate în containere în vederea glazurării.

Pentru glazurare, stația pilot are în dotare o instalație pe care se execută succesiv următoarele operațiuni:

- alimentarea automată sincron cu viteza conveierului cu role al cuptorului;
- secțiunea de polizare a muchiilor;
- secțiunea de desprăfuire;
- secțiunea de preumidificare;
- secțiunea de glazurare cu peliculă;
- secțiunea de glazurare prin pulverizare;
- secțiunea de curățire a canturilor;
- secțiunea de legătură cu conveierul cuptorului.

Secțiunile de glazurare au viteze reglabile. Cantitatea de glazură depusă pe placă și aspectul suprafeței se realizează prin reglarea parametrilor funcționali ai instalației (viteză de avans, debit barbotină glazură, viteze rotație discuri, tambur etc.).

Instalația de glazurare funcționează sincron "în tandem" cu cuptorul, plăcile cu glazura crudă fiind preluate pe conveierul cu role al cuptorului prin sistemul automat, fără stocare intermediară sau intervenție din partea personalului de supraveghere.

Faza următoare și ultima a procesului tehnologic este arderea glazurii, rezultând produsul finit - plăcile de faianță care se sortează și ambalează în vederea expedierii la beneficiari.

Produsele fabricate prin tehnologia descrisă întrunesc toate caracteristicile tehnice și funcționale impuse prin standarde pentru plăci de faianță. Datorită menținerii la valorile prestabilite, practic fără abateri, a tuturor parametrilor pe fluxul de fabricație, produsele rezultate sînt de calitate superioară, cu o remarcabilă constanță a dimensiunilor, aspectului și nuanțelor chiar la cele mai sensibile glazuri.

4.2. Uscarea rapidă

Uscarea reprezintă una din fazele cele mai importante în tehnologia produselor ceramice.

Teoria uscării ceramice, care se referă în mod tradițional la produsele fasonate prin turnare sau în stare plastică, nu este suficientă pentru explicarea fenomenelor care se petrec în timpul uscării unui produs ceramic fasonat prin presare semiuscătă,

așa cum este cazul plăcilor de faianță /108/.

Practica a demonstrat că uscarea unui corp ceramic fasonat prin presare semiuscătă poate fi mai dificilă decât în cazul produselor fasonate plastic sau prin turnare.

Aspectele energetice ale uscării corpului ceramic presat semiuscăt, în conducerea procesului de uscare, nu privesc numai asigurarea stabilității volumetrică și integrității mecanice a produsului; astfel, sub 10-12% umiditate apa prezentă în produs nu mai poate fi considerată complet liberă, ea fiind legată de solid, în parte de forțe de tip capilar, iar în parte de forțe de tip electrostatic. Datorită acestor forțe, energia pentru ruperea legăturilor, deși dependentă de natura și structura fiecărui corp ceramic, este superioară în toate cazurile celei necesare pentru evaporarea apei libere. În particular, forțele de tip electrostatic pot să ducă prin ele însele la constituții de apă cu densitate superioară lui 1 kg/dm^3 ; o asemenea apă este puternic legată de componentul argilos și de aceea numai cu administrarea unei energii puternice poate fi eliberată /109,110,111/.

În uscătoarele tradiționale, vagonetii cu plăcile așezate în stivă parcurg tunelul de uscare în contracurent cu aerul cald, durata procesului fiind comparabilă cu a arderii biscuit (40-80 ore).

Deși toată căldura este recuperată de la cuptor, procedeul, pe lângă dublarea stocului interfazic și lungirea ciclului de fabricație, nu permite automatizarea procesului, respectiv integrarea uscătorului într-o linie conveer de ardere rapidă monostrat /112,113/.

S-a studiat, de aceea, soluția constructivă de uscător în regim rapid, care asigură uscarea individuală a plăcilor, în condiții teoretice optime.

În funcție de felul produsului supus arderii, adică plăci neglazurate (care se pot răsturna) sau plăci glazurate, se alege varianta constructivă a uscătorului. Astfel, pentru uscarea plăcilor de faianță biscuit și a gresiei natur se utilizează varianta "cu piepteni", iar pentru placile glazurate, prin una sau două arderi, varianta "cu talere". În toate cazurile, uscătorul are un traseu vertical, care pentru varianta "cu talere" poate avea și o prelungire în plan orizontal atunci când considerente constructive limitează înălțimea utilajului

/114,115,116/.

Uscătorul rapid e bazat pe principiul schimbului termic prin convecție prin intermediul aerului cald recuperat de la cuptorul monostrat de ardere rapidă.

Principiile de funcționare ale unui uscător rapid sînt prezentate în fig.64 în care sînt evidențiate trei zone de tratament a materialului:

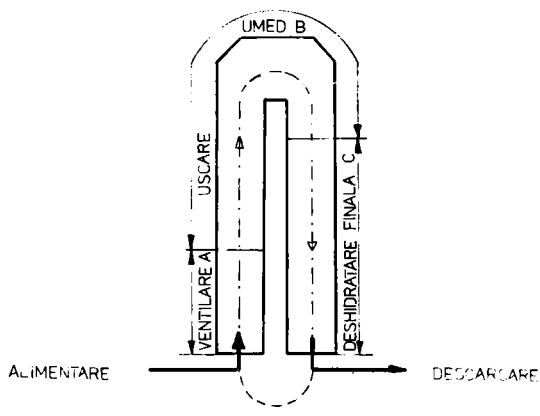


Fig.64.- Schema funcțională a uscătorului rapid vertical

- zona A: ventilarea produsului în condiții de umiditate relativă ridicată a aerului de uscare și la temperaturi mai coborîte. Această fază trebuie să permită destinderea tensiunilor de compresiune din placa proaspăt presată și eliminarea sau reducerea diferențelor de umiditate din masa produsului;

- zona B: uscarea "umedă" a produselor; în această zonă procesul de deshidratare traversează stadiul de echilibru al umidității între mediul ambiant al uscătorului și produsul ceramic

- zona C: deshidratarea finală și eventuala încălzire a produsului /117,118,119/.

Cum se vede, practic s-au transferat la uscarea rapidă aceleași concepte care în mod obișnuit se foloseau la uscătoarele tunel. Elementul calitativ nou este rapiditatea mare a uscării, permisă de faptul că în uscătorul rapid procesul de deshidratare poate acționa numai asupra unui singur strat.

Randamentul industrial al procesului de uscare rapidă va fi deci condiționat atât de factori specifici ai materialului

ceramic ce se tratează (formă, compactitate, caracteristici chimico-fizice) cât și de factori externi care țin de concepția constructivă a instalației de uscare /120,121,122/.

Diagrama de conducere a uscării rapide industriale este redată în fig. 65 în care sînt specificate și cele trei zone (A,B,C) convenționale ale uscătorului /114,123/.

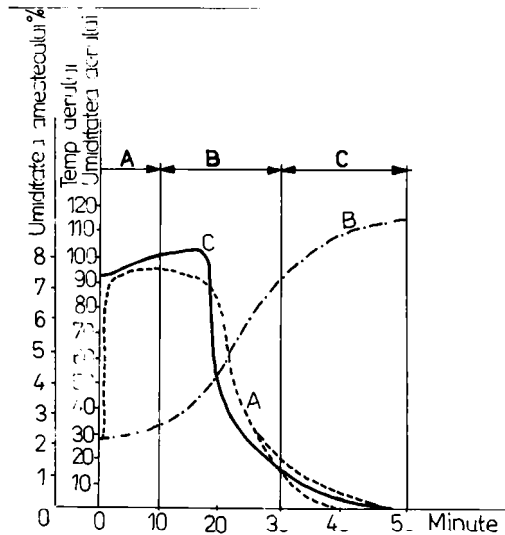


Fig.65. - Diagrama de conducere a uscării rapide:
A-curba umidității relative a aerului;
B-curba temperaturii aerului; C-curba umidității amestecului (dehidratare)

4.2.1. Model experimental de uscător rapid

Pe baza datelor de literatură s-a procedat la proiectarea și execuția unui model experimental de uscător rapid vertical, varianta "cu pinteni".

Uscătorul funcționând cu aer cald recuperat din zona de răcire a cuptorului, capacitatea lui de uscare s-a corelat cu cea a modelului experimental de cuptor electric monostrat cu role.

Dimensionarea constructivă a avut la bază calculul termic al uscătorului, pornind de la o capacitate a utilajului de 40 kg/h, cât avea și modelul experimental de cuptor /124,125.

126/ rezultând următoarele consumuri teoretice:

- consum specific de aer uscat 125 kg/kg apă evaporată;
- consum specific de căldură 2500 kJ/kg apă evaporată.

Pe baza datelor de calcul termic s-a procedat la dimensionarea modelului experimental de uscător rapid /109,114,115,127/

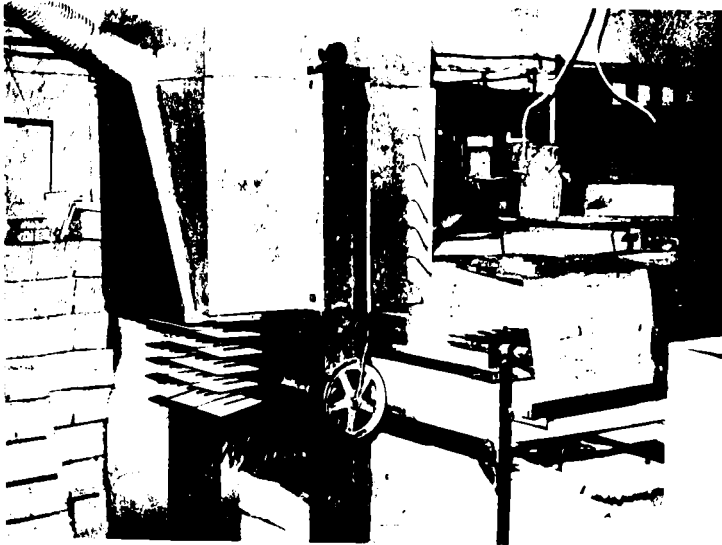


Fig. 66

Uscător rapid vertical (model experimental)

Transportul produsului util în interiorul uscătorului este asigurat de un conveior cu lant de 1" care susține "pieptenii" a căror "dinți" susțin produsul util. Construcția este în întregime metalică, avînd izolația termică din vată minerală (fig.66).

La ciclul de ardere de 45 minute ținînd seama de viteza de avansare a plăcilor pe vatra de role a modelului experimental de cuptor, pentru o durată a uscării de 48 minute /109,110,115/ a rezultat lungimea activă a conveiorului uscătorului de 42 etaje de uscare, iar luînd în calcul și bucla inferioară de întoarcere o lungime totală de 2,90 m.

Consumul real de căldură pentru 1 kg de apă evaporată este de 15540 kJ/kg (sau 3700 kcal/kg) și poate scădea pînă la 12400 kJ/kg (sau 2950 kcal/kg) prin recircularea agentului de uscare /118,129,130/.

Randamentul termic al uscătorului:

$$\eta = \frac{r}{q}$$

/18/

unde:

r - căldura latentă de vaporizare a apei, determinată la temperatura materialului la uscare (temperatura termometrului umed), J/kg /124,131/.

Din diagrama I-x, pentru I=150 kJ/kg, $\phi_2 = 0,65$ și $\theta_2 = 30^\circ\text{C}$, rezultă $\theta_m = 37^\circ\text{C}$, iar din /125/ tabel LVI $r = 2407$ J/kg.

$$\eta_{\text{teoretic}} = \frac{2407}{2500} = 96,5\% \quad /19/$$

$$\eta_{\text{real}} = \frac{2407}{15540} = 15,6\% \quad /20/$$

$$\eta_{\text{posibil}} = \frac{2407}{12400} = 19,4\% \quad /21/$$

Pe baza datelor experimentale s-a proiectat un uscător rapid - varianta pilot avînd următoarele caracteristici principale:

- productivitate: 200 kg/h;
- temperatura aerului la intrare: 120°C ;
- temperatura aerului la ieșire: 30°C ;
- consum de căldură: 132.000 kJ/h;
- dimensiuni de gabarit:
 - lungime 2980 mm;
 - lățime 1380 mm;
 - înălțime 3920 mm.

4.3. Cuptor electric monostrat cu role pentru ardere rapidă a plăcilor de faianță

Progresele realizate în tehnologia arderii plăcilor ceramice începînd din anii '50 au la bază un complex de factori, din care menționăm:

- cunoașterea mai profundă a fenomenelor care au loc în cursul arderii compozițiilor ceramice;
- creșterea costului energiei;

- creșterea volumului producției și diversificarea sortimentelor, ca urmare a solicitărilor pieței;
- cerințe de creștere a productivității muncii;
- afirmarea tehnologiei de monoardere;
- dezvoltarea unor concepții noi în proiectarea cuptoarelor;
- realizarea de sisteme ingenioase de mecanizare, automatizare și autoreglare în domeniul cuptoarelor.

Făcînd o succintă privire retrospectivă asupra evoluției cuptoarelor, remarcăm că dacă în prima jumătate a secolului nostru s-a impus cuptorul tunel cu vagoneti, începînd cu deceniul al șaselea a apărut în Europa cuptorul cu role monostrat /5,9,129/.

Natura sursei de energie a evoluat și ea, de la gaz de generator la gaz natural, combustibil lichid (derivate ale petrolului) și în sfîrșit energia electrică.

Opțiunea pentru una sau alta dintre aceste surse a fost determinată de disponibilitatea și preț, dar cu implicații profunde asupra randamentului energetic, respectiv asupra consumului specific de energie /8,130,131/.

Modul de realizare a transportului produsului util în interiorul cuptorului cu funcționare continuă a evoluat și el: dacă la cuptoarele tunel tradiționale se foloseau vagoneti pe șine, la următoarele generații de cuptoare apare placa refractară suport glisantă sau rulantă (pe role sau bile), placă pe care produsul ce se arde poate fi așezat într-un singur strat sau în stivă de mică înălțime, pentru ca arderea monostrat să utilizeze transportoare cu role sau cu plase, grinzi pășitoare sau transportul pe pernă de aer.

Căutările care au dus la adoptarea noilor soluții au urmărit reducerea cantității de căldură pierdută ca și restrîngerea sau eliminarea accesoriilor refractare suport pentru ardere, cum sînt: stelaje, casete, plăci etc. /132-135/.

Durata ciclului de ardere s-a putut reduce de la cîteva zeci de ore în cazul cuptoarelor tunel cu vagoneti la mai puțin de o oră în cuptoarele monostrat.

Viteza mare de încălzire și răcire a produselor, specifică arderii rapide, este realizabilă numai prin amplasarea plăcilor în strat unic și expunerea lor schimbului termic pe ambele fețe /136,137,138/.

Cuptoarele de ardere rapidă monostrat se caracterizează

printr-o înaltă elasticitate în funcționare (permit schimbarea în mers a formatelor) și printr-o redusă inerție termică, ceea ce face posibilă schimbarea diagramei de ardere sau pornirea și oprirea instalației în timpuri scurți /23,139,140/.

Transportul produsului util în interiorul cuptorului monostrat de ardere rapidă se poate face cu plăci refractare suport, platforme refractare glisante, vagonete ușori cu picioare din oțel refractar, grinzi pășitoare, vatră cu role sau pe pernă de aer.

În prezent, soluția vetrei cu role, fără plăci suport, este cea mai răspândită. Absența refractarelor suport, pe lângă reducerea cheltuielilor de investiții, asigură schimbul intens pe ambele fețe ale plăcilor și consumuri energetice minime /141-147/.

4.3.1. Model experimental de cuptor electric monostrat cu role

Cercetările privind arderea rapidă monostrat a plăcilor de faianță au impus de la început construirea modelului experimental de cuptor, întrucât în țară nu se găsea în funcțiune nici un utilaj similar /148,149/.

S-a ales soluția vetrei cu role îmbrăcată într-o incintă termoizolată. Cercetările efectuate pe un prim tronson de cuptor electric cu rezistori a permis verificarea calculelor de dimensionare a principalelor elemente constitutive cum sînt conveiorul cu role, izolația termică, distribuția rezistorilor, sistemul de reglare a curentului în rezistori.

Fluxul caloric prin radiație "Q" spre încălzirea în funcție de distanța "l" la emițător

l (m)	Q (MJ/m ² h)
0,1	303
0,3	221
0,6	147
1	96

Acest prim tronson experimental de cuptor a fost

îmbunătățit succesiv, ajungându-se la un model de cuptor electric monostrat cu role în lungime de 6,5 m și lățime utilă 0,60. O secțiune prin zona echipată cu rezistori este redată în fig.67.

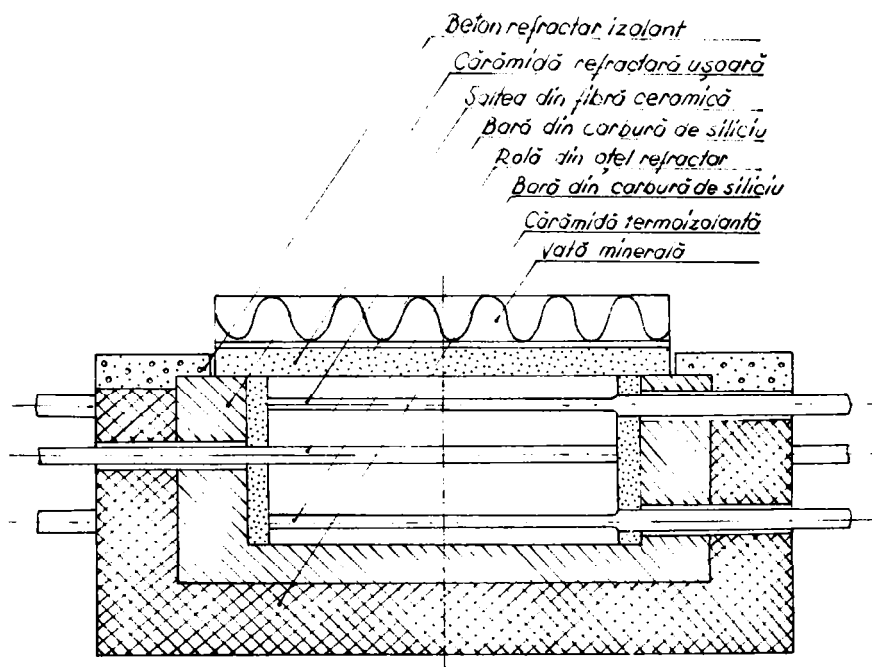


Fig.67. - Model experimental de cuptor electric monostrat cu role - secțiune transversală

La realizarea incintei termoizolante s-au utilizat materiale refractare și izolante cu caracteristici superioare, cum sînt: cărămizi refractare izolante, beton termoizolator, fibre ceramice, vată minerală /150-158/.

Rolele s-au executat din țevă de oțel refractar 15 SNC 250, avînd dimensiunile $\varnothing 38 \times 5$ mm și lungimea 1500 mm, iar interaxul 70 mm.

Pentru arderea plăcilor de faianță, deci la temperaturi maxime de regim de pînă la 1100°C , soluția cu role metalice este mai adecvată decît cu role ceramice, în special datorită lipiturilor pe role, provenite din scurgeri accidentale de glazură pe dosul plăcilor. Topitura aderă pe rola ceramică degradîndu-i

suprafața și generînd tensiuni care provoacă fisurarea rolelor după un timp limitat de funcționare. Acest fenomen nu are loc la rolele metalice, deoarece la răcire masa ceramică depusă pe metal sare (din cauza contracțiilor diferite), astfel că rolele se autocurăță. O geometrie deficitară a rolelor datorată aderențelor duce la deranjarea reciprocă a plăcilor în înaintarea lor prin cuptor, cu consecințe defavorabile în funcționare (încălcări, blocări etc.) care scad productivitatea și fiabilitatea cuptorului /159-167/.

Cuptoarele electrice cu rezistoare se caracterizează prin puterea totală instalată, puterea în regim de lucru, dimensiunea spațiului de lucru, numărul zonelor electrice, temperatura de lucru, productivitatea și atmosfera de lucru.

Elementele încălzitoare se aleg, dimensionează și amplasează în funcție de necesitățile energetice, constructive și de protecția a cuptorului.

Echipamentul electric al cuptoarelor cu rezistoare se proiectează funcție de tipul de rezistoare ales și de puterea necesară.

Materialele din care se confecționează rezistorii trebuie să satisfacă următoarele condiții:

- lipsa transformărilor de faze;
- temperatura de fuziune înaltă;
- refractaritate ridicată;
- rezistență electrică mare;
- coeficient de temperatură al rezistivității scăzut;
- rezistență mecanică bună la temperaturi înalte care să asigure lipsa deformărilor;
- rezistență bună la agenți chimici /11,12,168-170/.

S-au experimentat două tipuri de rezistori: bare din carbură de siliciu și sîrmă rezistivă (tip "kanthal") fasonată sub formă de spirală și protejată în tub ceramic.

Carbura de siliciu satisface parte din condițiile impuse, întrucît nu prezintă transformări de faze, are temperatura de fuziune înaltă și refractaritate ridicată, dar prezintă neajunsuri în ceea ce privește rezistivitatea electrică, coeficientul de temperatură al rezistivității, rezistența mecanică. Variația rezistenței specifice cu temperatura superficială a barelor de silită este redată în fig.68, curba prezentînd o ca-

racteristică negativă pînă la 750-800°C, după care devine iar pozitivă.

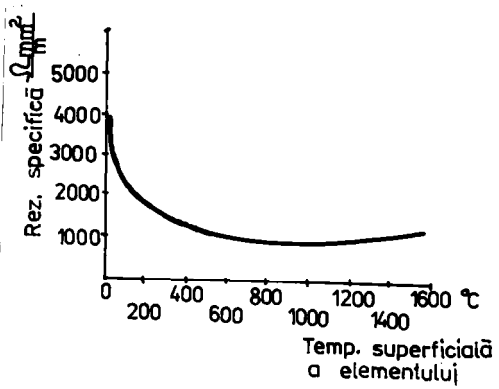


Fig.68. - Variația rezistenței specifice cu temperatura superficială a barelor de silită

Alura caracteristicii pînă la 650°C depinde de gradul de impurificare al materialului. Calculele de proiectare se fac luînd în considerare rezistența la 1070°C sau se iau valorile din curba de rezistență normalizată $RT/R 1000^\circ\text{C}$ funcție de temperatură (fig.69).

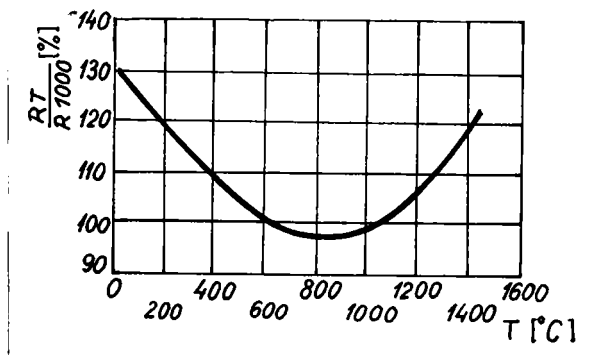


Fig.69. - Rezistența RT electrică normalizată în funcție de temperatură pentru CSI

În cursul utilizării intervin diferiți factori care influențează durata de viață a rezistorilor din carbură de siliciu:

- temperatura de lucru;
- încărcarea electrică aplicată elementelor;
- compoziția atmosferei de lucru;
- modul de lucru al cuptorului: continuu, intermitent;
- modul de funcționare al cuptorului: continuu - discontinuu.

Temperatura de lucru și încărcarea aplicată elementelor este funcție de natura produselor, productivitatea și construcția cuptorului și se poate determina din caracteristica încărcării superficiale admisibile a părții incandescente în funcție de temperatura incintei cuptorului în atmosferă normală (fig. 70 a), în gaz format din maximum 20% H_2 , restul N_2 sau amestec 20% H_2 , 10-15% CO , 4-7% CO_2 , restul N_2 (fig. 70 b) sau în amestec de gaze H_2 și N_2 cu peste 20% H_2 (fig. 70 c).

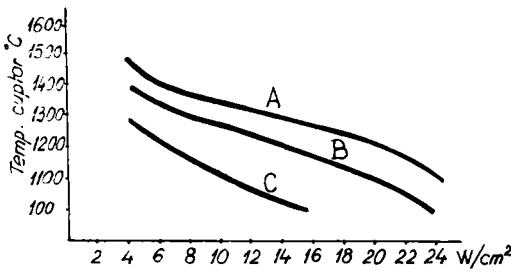


Fig. 70 - C

încărcării superficiale admisibile a barelor de silită

În cazul degajărilor de gaze în procesul arderii, forma curbei de încărcare se modifică în funcție de natura atmosferei.

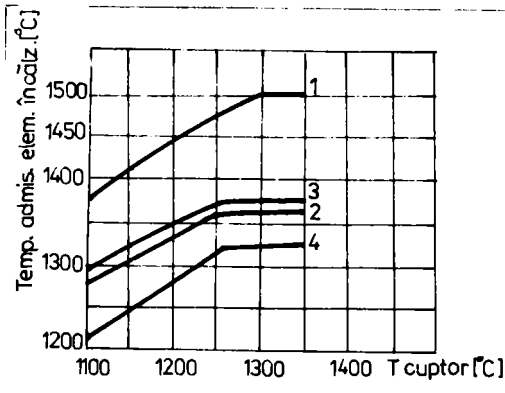


Fig. 71. - Temperatura elementelor de încălzire funcție de temperatura necesară din incinta cuptorului a diferite atmosfere

Temperatura elementelor de încălzire este funcție de temperatura necesară arderii produselor și de atmosfera din interiorul cuptorului, așa cum e redată în fig. 71, în care curba 1 reprezintă temperatura de încălzire a barei de silită în aer iar curba 2 în atmosferă conținând amoniac, hidrogen și oxid de carbon. Curbele 3 și 4 se referă la elemente de încălzire din sîrmă

de kanthal în aceleași condiții.

Durata de funcționare a elementelor de încălzire din carbură de siliciu este mult influențată de compoziția atmosferei din cuptor. Substanțele bazice ca alcaliile, elementele alcalino-pămîntoase, oxizii elementelor grele, ca și o serie de silicați și borați cu punct de fuziune scăzut exercită la temperatura de funcționare un efect de distrugere asupra barei de silită.

Aerul și bioxidul de carbon provoacă oxidarea progresivă a carburii de siliciu care cauzează creșteri importante ale rezistenței electrice. Vaporii de apă, hidrogenul și amestecurile de gaze cu conținut mare de hidrogen descompun carbura de siliciu. Amestecurile de gaze reducătoare degajate în cuptor provoacă de asemenea îmbătrânirea barelor de silită.

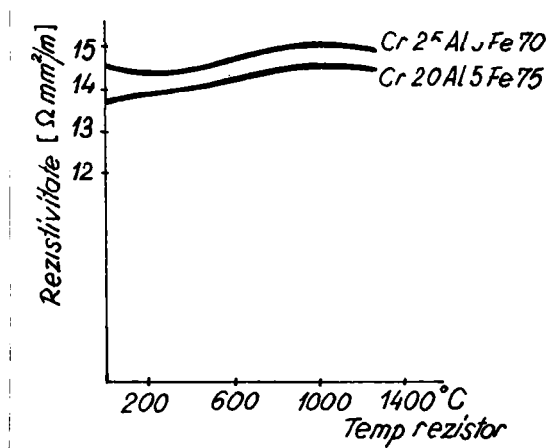


Fig.72. - Caracteristica de variație a rezistivității în funcție de temperatura de lucru a rezistorului de kanthal

Rezistorii confecționați din sîrmă de kanthal satisfac condițiile impuse pentru elementele de încălzire; coeficientul de temperatură a rezistivității este foarte redus, așa cum se vede și din fig.72. Pe de altă parte, durata de viață a rezistorilor de sîrmă spiralată protejată în tub ceramic este mult prelungită datorită separării de atmosfera cuptorului și de (inerentele) solicitări mecanice.

Compararea în funcționare a rezistorilor are mai multe aspecte: caracteristici, eficiență, fiabilitate, întreținere.

Din punctul de vedere al comportării electrice, carbura de siliciu, prezentînd o caracteristică de rezistivitate - temperatură neliniară, impune asigurarea unui surplus de tensiune pentru pornire de trei ori mai mare decît tensiunea de regim, la care trebuie să se țină seama și de gradul de îmbătrînire care duce la creșterea rezistivității.

În ceea ce privește eficiența, barele din carbură de siliciu au suprafața de radiație mai mică decît rezistorii din sîrmă spiralată. Pe de altă parte, datorită rezistivității neliniare în funcție de temperatură, durata de intrare în regim a barelor de silită este mai mare ca a rezistorilor din kanthal, raportul fiind de circa 3 la 1, datorită caracteristicii de rezistivitate - temperatură liniare, rezistorii de kanthal pot prelua încărcarea maximă chiar din momentul cuplării tensiunii de alimentare.

Pierderile energetice prin capetele rezistorilor care traversează zidurile laterale sînt incomparabil mai reduse în cazul sîrmei de kanthal, cu diametre de 4-8 mm, față de barele de silită, ale căror capete îngroșate au diametrul de 22 mm.

Și din punctul de vedere al fiabilității, rezistorii spiralăți din sîrmă rezistivă protejați în tub ceramic sînt superiori barelor din carbură de siliciu, a căror rezistență la încovoiere redusă le face foarte sensibile.

Prin separarea de atmosfera cuptorului, durata de viață a rezistorului se prelungește apreciabil; barele de silită în contact cu atmosfera cuptorului îmbătrînesc, astfel că, după primele 100 ore de funcționare rezistivitatea lor crește cu 15-20%.

Rapiditatea montării și eficacitatea întreținerii este de asemenea un criteriu important în exploatare. Din acest punct de vedere, barele de silită se înlocuiesc mai greu, avînd fragilitate ridicată, implică decuplarea cuptorului de la rețea un timp relativ mai mare ca în cazul rezistorilor din sîrmă datorită sistemelor de realizare a contactelor mai complicate și apoi trebuie avut în vedere și faptul că barele rămase au rezistivitate schimbată, astfel că s-ar recomanda înlocuirea întregului set de bare legate în serie.

Este de menționat că la rezistorii din kanthal apare un fenomen magnetostriktiv datorită spiralării sîrmei, fenomen ce dispăre după ce rezistorul a depășit punctul Curie demagnetizare.

Toate aceste aspecte au condus la adoptarea sîrmei rezistive protejată în tub ceramic ca soluția cea mai adecvată de rezistor pentru cuptorul electric monostrat cu role /171-174/.

În modelul experimental de cuptor rezistorii cu care s-a echipat zona de ardere s-au grupat în 8 circuite de reglare, din care 4 deasupra și 4 dedesubtul rotelor.

Gruparea pe circuite s-a făcut pentru asigurarea unor viteze controlate de creștere a temperaturii în lungul zonei conform curbei de ardere prestabilită, respectiv un gradient termic admisibil care să nu periclitizeze integritatea produselor /175,176/.

Cantitatea de căldură pentru încălzirea produselor s-a calculat ținînd cont de faptul că viteza maximă de încălzire pentru produse ceramice va fi aceea la care tensiunile ivite în corp vor fi aproape de rezistența de rupere a materialului, iar în acest caz:

$$\theta_{adm} = \frac{\sigma_{adm} \cdot 3(1-\mu)}{E} \quad /^{\circ}\text{C}/\text{h} / \quad /22/$$

în care, pentru plăcile de faianță glazurată: σ_{adm} - tensiunea admisibilă la rupere = 200 kgf/cm²; μ - coeficientul de formă Poisson = 0,25; α - coeficientul de dilatare liniară = 6.10⁻⁶ °C⁻¹; E - modulul de elasticitate.

Deci:

$$\Delta \theta_{adm} = \frac{200 \cdot 3(1-0,25)}{6 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^4} = 7500 \text{ } ^{\circ}\text{C}/\text{h} = 125 \text{ } ^{\circ}\text{C}/\text{min}$$

valoare în concordanță cu datele de literatură /168,169/.

Cunoscîndu-se curbă de ardere a produselor, lungimea cuptorului se obține din relația:

$$L_c = \frac{D \cdot t_1}{m_{pL}} \quad / \text{m} / \quad /23/$$

în care:

- D - productivitatea cuptorului, m²/h;
- t₁ - timpul de ardere, h;
- m_{pL} - încărcătura pe unitatea de lungime a cuptorului m²/m (rezultă din calcul la densitatea optimă a plăcilor pe vatră).

Pentru fiecare subzonă aferentă unui grup de rezistori legați în serie, de lungime L_n , din curba de ardere se stabilesc temperaturile θ_{pn} la limita cu zonele învecinate.

Pentru dimensionarea elementelor încălzitoare se pleacă de la densitatea fluxului termic în zona n:

$$q_{pn} = \frac{c_p \cdot \rho_p' \cdot \varepsilon_c}{t_n} (\theta_{pn} - \theta_{pn-1}) \quad /24/$$

în care:

$$t_n = \frac{L_n \cdot m_{pL}}{D}$$

- c_p - căldura masică a materialului, J/kg.K;
 ρ_p' - densitatea produsului ceramic supus arderii;
 ε_c - grosimea de calcul a piesei.

Se ține seama că densitatea fluxului termic nu poate depăși valoarea:

$$q_p \leq \varepsilon_{adm} \frac{2\lambda_p}{\varepsilon_c} \quad /25/$$

unde:

- λ_p - conductivitatea termică a materialului ceramic.

Durata încălzirii de la θ_{pn-1} la θ_{pn} va fi:

$$t_1 = \frac{m_p \cdot c_p (\theta_{pn} - \theta_{pn-1})}{q_p \cdot A_p} \quad /26/$$

în care:

- m_p - masa produsului, kg;
 A_p - suprafața încălzită a piesei.

Transmisia căldurii în interiorul plăcii subțiri, așa cum e placa de faianță, este condiționată de natura materialului și condițiile de fasonare și caracterizată prin criteriul $Bi < 0,5$.

Căldura totală necesară în cele 4 zone va fi:

$$Q = \sum_1^n Q_n \quad /27/$$

în care:

$$Q_n = Q_{un} + Q_{agn} + Q_{pn} \quad /28/$$

unde:

$$Q_{un} = c_p E (\theta_{pn} - \theta_{pn-1}) \quad \text{este c\u0103ldura util\u0103,}$$

$$Q_{agn} = m_a c_a (\theta_{an} - \theta_{an-1}) + m_g c_g (\theta_{gn} - \theta_{gn-1}) \quad /29/$$

este c\u0103ldura necesar\u0103 \u00e2nc\u0103lzirii instala\u021biilor auxiliare \u015fi gazului din cuptor,

$$Q_{pn} = k_p \cdot p_{tn} \cdot t_n \quad \text{este c\u0103ldura pierdut\u0103} \quad /30/$$

Puterea electric\u0103 instalat\u0103 \u00een zona n este:

$$P_n = k_n \frac{Q_{in}}{t_n} \quad /31/$$

\u00een care: k_n este un coeficient de siguran\u021b\u0103 av\u00e2nd valorile 1,2 ... 1,5, iar puterea cuptorului:

$$P = \sum_1^n P_n \quad /kW/ \quad /32/$$

Reglajul automat al temperaturii \u00een conformitate cu cerin\u021bele procesului tehnologic se realizeaz\u0103 modific\u00e2nd puterea \u00een fiecare subzon\u0103 prin varia\u021bia tensiunii de alimentare.

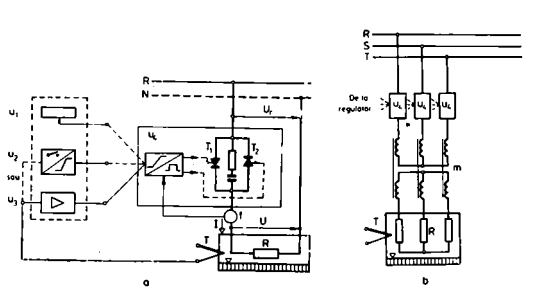


Fig.73. - Schema bloc a variatorului de tensiune alternativ\u0103 cu comanda unghiului de conduc\u021bie al tiristoarelor pentru:
 a - cuptor monofazat;
 b - cuptor trifazat.

S-a ales solu\u021bia de variere a tensiunii de alimentare prin utilizarea tiristoarelor \u00een schema de variator continuu de tensiune alternativ\u0103 (care permite un reglaj foarte precis al temperaturii) \u015fi anume variator cu comanda unghiului de conduc\u021bie a

tiristoarelor (fig.73). Variația tensiunii este redată în fig.74.

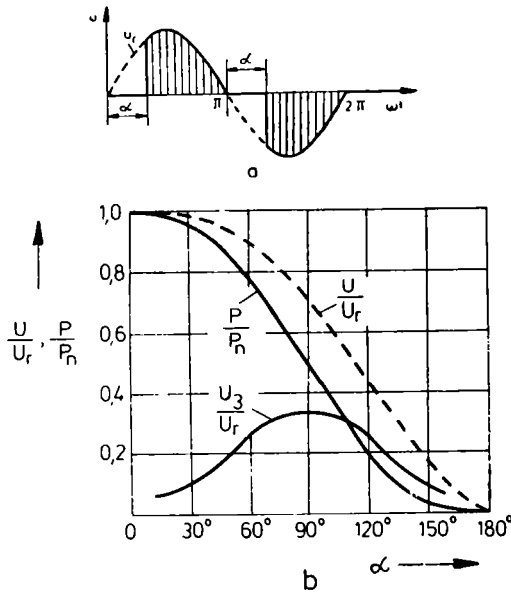


Fig.74. - Variația în timp a tensiunii U de alimentare (a) și variația valorii eficace a tensiunii U, puterii P și armonicii de ordinul 3 a tensiunii (b) în funcție de unghiul α de conducție al tiristoarelor

Prin modificarea unghiului α de cuplare, care se face prin intermediul unui potențiomtru, se obțin variațiile puterii, tensiunii și a curentului cupterului, conform relațiilor:

$$\frac{P}{P_n} = 1 - \frac{\alpha}{\pi} + \frac{1}{2\pi} \sin 2\alpha \quad /33/$$

$$\frac{U}{U_r} = \sqrt{1 - \frac{\alpha}{\pi} + \frac{1}{2\pi} \sin 2\alpha} \quad /34/$$

și

$$I = \frac{P_n}{U_r} \sqrt{1 - \frac{\alpha}{\pi} + \frac{1}{2\pi} \sin 2\alpha} \quad /35/$$

reprezentate în fig.74.

Pe baza datelor de calcul, modelul experimental de cuptor a fost echipat cu rezistori din sîrmă kanthal avînd

rezistivitatea de $1,39 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$, respectiv o rezistență de $3,3 \Omega$. Fiecare din cele patru subzone a cuprins câte 8 rezistori deasupra rozelor și tot atîția dedesubt, rezultînd un număr de 8 circuite de alimentare și o putere totală instalată de 56 kW.

Datele rezultate din funcționarea modelului experimental de cuptor au evidențiat următorii parametri (tabel 39).

TABEL 39

Parametrii funcționali ai modelului experimental

Parametrul	Ardere biscuit	Ardere glazură
Productivitate, m^2/h	5,7	4,25
Productivitate pe masă uscată, kg/h	50	40
Durata ciclului de ardere, min	30	45
Consum energie electrică kWh/h	30,4	27
Temperatura plăcilor la ieșire, $^{\circ}\text{C}$	70	50
Aer cald recuperat în zona de răcire		
- debit, m^3/h	330	250
- temperatura, $^{\circ}\text{C}$	160	160
Gaze de ardere evacuate în zona de preîncălzire:		
- debit, m^3/h	230	170
- temperatura, $^{\circ}\text{C}$	90	90

Rezultă următoarele consumuri specifice de energie aferente arderii:

- arderea biscuit $5,33 \text{ kWh}/\text{m}^2$ respectiv $525 \text{ kcal}/\text{kg}$;
- arderea glazurii $6,35 \text{ kWh}/\text{m}^2$ respectiv $580 \text{ kcal}/\text{kg}$.

4.3.2. Cuptorul pilot

Avînd stabilit soluțiile constructive, materialele, sistemele de alimentare și reglare a regimului termic din cuptor, s-a procedat la proiectarea cuptorului electric monostrat cu role, utilaj de mărime pilot, integrat în instalația pilot de fabricație a plăcilor de faianță prin procedeul arderii rapide /177-182/.

Din punct de vedere constructiv, cuptorul pilot are:

- lungimea 24,0 m
- lățimea canalului de ardere 750 mm

- înălțimea totală a canalului de ardere	540 mm
din care: - spațiul deasupra rozelor	215 mm
- spațiul dedesubtul rozelor	325 mm
- număr tronsoane (a 2,0 m lungime)	12
din care: - precuptor	2
- preîncălzire	3
- ardere	2
- răcire forțată	2
- răcire liberă	2
- răcire cu jet	1
- durata ciclului de ardere	20 min-2 ore (reglabil)
- distanța interax de la role	
- la rezistori superiori	162 mm
- la rezistorii inferiori	128 mm
- diametrul rozelor	45 mm
- pasul între role	70 mm
- număr circuite alimentare	30
din care: - deasupra rozelor	15
- dedesubtul rozelor	15
- număr circuite de reglare	10
din care: - deasupra rozelor	5
- dedesubtul rozelor	5

Tronsoanele sînt realizate prefabricat în structură metalică modulară, îmbinate la locul de montaj.

Tronsoanele de preîncălzire, ardere și răcire forțată sînt îmbrăcate în zidărie refractară izolantă executată din refractare izolante RI 23 în asociere cu fibre ceramice. Aceste tronsoane au prevăzute la rosturile de îmbinare ecrane reglabile, atît în vatră cît și în boltă, care au rolul de a preveni convecția necontrolată a aerului în lungul zonelor, permițînd astfel fixarea regimului termic la parametri prestabiliți.

La intrarea în cuptor, produsele parcurg primele două tronsoane, așa numitul "precuptor" în care se încălzesc pe seama schimbului de căldură în contracurent cu aerul cald recuperat în zona de răcire rapidă, pînă la 150-200°C.

Apoi plăcile trec în zona de preîncălzire, cu lungimea convențională de trei tronsoane, unde are loc o creștere progresivă a temperaturii în conformitate cu diagrama de ardere prestabilită.

Următoarele două tronsoane constituie ceea ce în cuptoarele clasice se numește zona de ardere, în cazul nostru o porțiune de cuptor cu temperatură maximă, pe care plăcile o parcurg, la timpul uzual al întregului proces de 30-45 minute în 6-8 minute.

Produsele trec după aceste cinci tronsoane echipate cu rezistori în zona de răcire forțată care constă din două tronsoane de cuptor, în zonă în care ele se răcesc de la temperatura maximă de ardere la cca. 700°C. Răcirea se realizează prin însuflarea cu un ventilator a aerului rece sub formă de perdele reglabile și orientabile pe ambele fețe ale plăcii, schimbul de căldură între produse și aer având loc în echicurent.

Prin reglarea corespunzătoare a jeturilor de aer are loc răcirea rapidă a plăcilor în intervalul de temperatură în care nu au loc transformări structurale,; răcirea celor două fețe ale plăcii se poate în acest fel realiza simultan sau diferențiat în timp, după cum o cere tehnologia.

În continuare, pe lungimea a două tronsoane, în structura metalică, plăcile traversează zona de răcire liberă, în care se răcesc pe seama convecției naturale a aerului până la cca. 160-180°C. Ultimul tronson al cuptorului asigură răcirea finală a produselor la 40-50°C (pentru a permite manipularea) prin însuflarea directă de aer rece.

Bilanț termic de proiect

Pentru dimensionarea zonelor cuptorului și a izolației termice, iar din aceasta să rezulte consumul energetic la ardere,

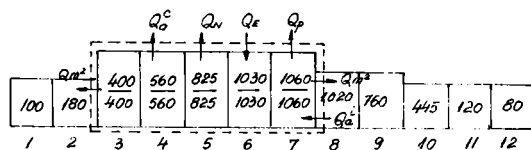


Fig.75. - Conturul bilanțului de proiect al cuptorului pilot

s-a întocmit bilanțul termic de proiect. Conturul de bilanț cuprinde zonele echipate cu rezistori, adică preîncălzirea și arderea (fig.75).

În fig.75 sînt notate și temperaturile în fiecare zonă

Iar în fig.76 este redată curba de ardere precum și curbele ipotetice de variație a temperaturii masei și a temperaturii pereților interiori în tronsoanele care constituie centurul de bilanț.

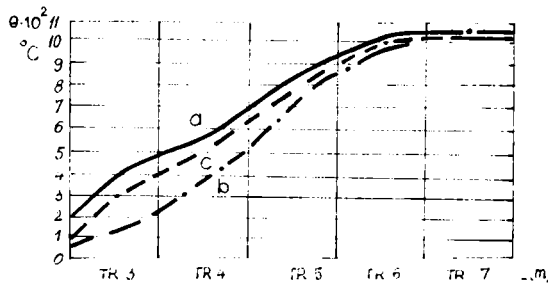


Fig.76. Diagrama de ardere (curba a), variația temperaturii masei (curba ipotetică b) și variația temperaturii pereților interiori (curba ipotetică c)

Parametrii funcționali ai cuptorului pilot, la arderea plăcilor de faianță 150x150x4,5 mm fabricate din masă și respectiv glazură tipice de ardere rapidă sunt redați în tabelul 40.

TABEL 40

Parametrii funcționali ai cuptorului pilot

Parametrul	Ardere biscuit	Ardere glazură
Productivitate, m ² /h	25	17
Productivitate pe masa uscată, kg/h	220	165
Masa materialului supus arderii, kg/m ²	8,800	9,700
Număr plăci pe lățime	4	4
Fasul plăcilor în lungime, mm	155	165
Număr plăci în cuptor	620	580
Ciclu de ardere, min.	30	45

Notații:

- Qⁱ - căldura intrată;
- Q^e - căldura ieșită;
- Q_m - căldura materialului

- Q_a - căldura aerului;
- Q_N - căldura chimic necesară procesului;
- Q_p - căldura pierdută prin pereți, boltă, vatră și pierderi electrice.

Bilanțul pe contur

1. Căldura intrată

A. Căldura intrată cu materialul Q_m^i

$$Q_{m1}^i = M_1 \cdot c_p \cdot \theta_m^i = 220 \cdot 0,84 \cdot 150 = 27720 \text{ kJ/h} = 7,700 \text{ kW} \quad /36/$$

$$Q_{m2}^i = M_2 \cdot c_p \cdot \theta_m^i = 165 \cdot 0,84 \cdot 150 = 20790 \text{ kJ/h} = 5,775 \text{ kW} \quad /37/$$

B. Căldura intrată cu aerul ce provine din zona de răcire rapidă și care are rolul de a evacua la coșul de tiraj natural produsele de descompunere termică. Volumul de aer s-a calculat în ipoteza că viteza sa în luagul cuptorului este de 0,05 m/s.

$$v_a = 3600 \cdot s \cdot v = 3600 \cdot 0,54 \cdot 0,75 \cdot 0,05 = 72,9 \text{ Nm}^3/\text{h} \quad /38/$$

$$Q_a^i = v_a \cdot c_p \cdot Q_a^i = 72,9 \cdot 1,3 \cdot 100 = 9477 \text{ kJ/h} = 2,633 \text{ kW} \quad /39/$$

C. Căldura dezvoltată de rezistori Q_E

2. Căldura ieșită

A. Căldura ieșită cu aerul evacuat la coș Q_a^e

$$Q_a^e = v_o \cdot c_p \cdot Q_a^e = 72,9 \cdot 1,3 \cdot 560 = 53077,2 \text{ kJ/h} = 14,74 \text{ kW} \quad /40/$$

B. Căldura chimic necesară procesului

$$Q_{N1} = M_1 \cdot h_p = 220 \cdot 418,6 = 92092 \text{ kJ/h} = 25,581 \text{ kW} \quad /41/$$

$$Q_{N2} = M_2 \cdot h_g = 165 \cdot 251,16 = 41441,4 \text{ kJ/h} = 11,512 \text{ kW} \quad /42/$$

C. Căldura ieșită cu materialul Q_m^e

$$Q_{m1}^e = M_1 \cdot c_p \cdot \theta_m^e = 220 \cdot 0,84 \cdot 1060 = 195888 \text{ kJ/h} = 54,414 \text{ kW} \quad /43/$$

$$Q_{m2}^e = M_2 \cdot c_p \cdot \theta_m^e = 165 \cdot 0,84 \cdot 1060 = 146916 \text{ kJ/h} = 40,81 \text{ kW} \quad /44/$$

D. Căldura pierdută prin pereți, boltă și vatră și pierderi termoelectrice Q_p

D₁. Căldura pierdută prin pereți, boltă și vatră Q_p^t (pierderi de natură termică)

Datorită temperaturii diferite a fiecărui tronson, pierderile de căldură s-au calculat pe tronsoane, prin metoda indicată în literatură de specialitate /147,156,166,168,169, 175,181/.

TABEL 41

Structura izolației termice

Strat izolație	Pereți laterali		Bolta		Vatra	
	Mate- rial	Grosi- me, m	Mate- rial	Grosi- me, m	Mate- rial	Grosi- me, m
1	RI 23	0,25	RI 23	0,23	RI 23	0,04
2	Fibre ce- ramice	0,186	BIP ^x	0,076	Fibre ce- ramice	0,09
3	-				ISC 08	0,132

Nota: BIP - beton izolator cu perlit

Alcătuirea elementelor constructive ale cuptorului în zonele echipate cu rezistori e afătată în tabelul 41, iar în tabelul 42 sînt date pierderile calculate pentru fiecare tronson.

TABEL 42

Pierderi de natură termică

Tronson	Tempe- ratura Q_1 °C	Căldura pierdută (kW) prin				Pierderi totală Q_p kW
		Pereți laterali	Role	Boltă	Vatră	
		Q_p^l	Q_p^r	Q_p^b	Q_p^v	
6 și 7	1100	1,806	0,525	2,885	2,550	7,766
5	1000	1,820	0,239	1,310	1,160	3,529
4	825	0,670	0,197	1,080	0,957	2,904
3	500	0,400	0,120	0,654	0,580	1,754

Pierderi totale de natură termică:

$$Q_p^t = (Q_p^{6,7} + Q_p^5 + Q_p^4 + Q_p^3) : z \quad /kW/ \quad /45/$$

unde: z - coeficient care ține seama că nu s-au luat în considerare pierderile prin punțiile metalice, vizoare

guri de golire, orificii termocuple etc.

$$z = 1,5$$

Rezultă că pierderile totale de natură termică prin elementele constructive ale cuptorului electric monostat cu role în zonele echipate cu rezistori vor fi:

$$Q_p^t = (7,766 + 3,529 + 2,904 + 1,754) \cdot 1,5 = 23,93 \text{ kW}$$

D. Pierderile electrice, determinate de scurt-circuite, micșorarea locală a izolației, trecerea capetelor rezistorilor prin pereți etc.

Aceste pierderi se apreciază în raport cu pierderile termice ale cuptorului la valori de 0,5-1,0 din acestea.

$$Q_p^E = 0,7 \cdot Q_p^t = 0,7 \cdot 23,93 = 16,751 \text{ kW}$$

Deci pierderile totale sînt:

$$Q_p = Q_p^t + Q_p^E = 40,681 \text{ kW} \quad /46/$$

$$\text{Incheierea bilanțului: } Q_1 = Q_e \quad /47/$$

$$Q_m^i + Q_a^i + Q_E^i = Q_a^e + Q_N^e + Q_m^e + Q_p \quad /48/$$

$$Q_E^1 = (14,74 + 25,581 + 54,414 + 40,681) - (7,700 + 2,633)$$

$$Q_E^1 = 125,083 \text{ kW}$$

$$Q_E^2 = (14,74 + 11,512 + 40,81 + 40,681) - (5,775 + 2,633)$$

$$Q_E^2 = 99,335 \text{ kW}$$

Consum specific calculat de energie electrică la arderea plăcilor de faianță în cuptorul pilot:

Arderea biscuit:

$$C_{sp}^b = \frac{Q_E^1}{M_1} = \frac{125,083}{25} = 5,003 \text{ kWh/m}^2$$

sau

$$\frac{125,083}{220} = 0,568 \text{ kWh/kg} = 490 \text{ kcal/kg}$$

Arderea glazură:

$$c_{sp} = \frac{Q_F^2}{M_2} = \frac{99,335}{17} = 5,843 \text{ kWh/m}^2$$

sau

$$\frac{99,335}{165} = 0,602 \text{ kWh/kg} = 520 \text{ kcal/kg}$$

După punerea în funcțiune a cuptorului pilot, datele de bilanț real orar pe conturul întregului cuptor date în tabelul 43.

TABEL 43

Bilanț real						
Denumirea	Arderea biscuit			Arderea glazurii		
	kWh/h	kJ/h	%	kWh/h	kJ/h	%
Intrări						
Q_{a1}^1		4040	0,64		3897,12	0,71
Q_{a1}^2		128710	19,36		117380,12	21,23
Q_F	138,778	499601	79	119,841	431426,88	78,06
Total Q_i		632351	100		552704,12	100
Iegiri						
Q_{a2}^1		359808	56,90		396522,4	71,74
Q_{a2}^2		129522	20,48		22181,6	4,01
Q_{a2}^3		11196	1,77		11091,81	2,01
Q_{a2}^4		131825	20,85		122908,31	22,24
Total Q_e		632351	100		552704,12	100

5. REFRACTARE IZOLANTE PENTRU CONSTRUCTIA CUPTOARELOR MONOSTRAT DE ARDERE RAPIDA

La construcția cuptoarelor monostrat de ardere rapidă, cerințe constructive și funcționale impus realizarea elementelor de închidere - pereți, tavan și vatră - cu greutate mică, dar mai ales cu grosime cât mai redusă /183,184/.

Materialele refractare izolante, fie ele cărămizi, fibre sau produse nefasonate, tind tot mai mult să înlocuiască refractarele dense, deși linia de demarcație cu a-

cestea din urmă devine tot mai vagă de vreme ce cărămizile izolante avansează spre fața fierbite, în multe cazuri constituind ele însele întreaga zidărie a cuptorului /185,186/.

Un avantaj imediat care decurge din utilizarea refractarelor izolante constă în scăderea greutății cuptorului atât pe seama zidăriei refractare cât și a aceleia a greutății scheletului metalic /187-190/.

Cuptorul de ardere rapidă monostrat a plăcilor ceramice, prin însăși sistemul său constructiv, beneficiază de toate avantajele pe care le-au adus refractarele izolante: gabarit și greutate redusă, posibilitatea prefabricării și transportului ca tronsoane gata pentru asamblare, inerție termică redusă, uniformitatea temperaturii, flexibilitate în funcțiune /191-193/.

5.1. Cercetări asupra realizării de refractare izolante pentru cuptoare electrice monostrat de ardere rapidă a plăcilor de faianță

Cercetările asupra maselor și glazurilor de ardere rapidă pentru plăci de faianță au condus la realizarea de compoziții ceramice care se ard la temperaturi care nu depășesc 1100°C.

Pe de altă parte, adoptarea arderii electrice prin încălzirea cu rezistori previne apariția de zone sau porțiuni supraîncălzite local, așa cum e cazul în jurul arzătoarelor la cuptoarele cu combustibil gazos.

În aceste condiții de exploatare, zidăria refractară izolantă a cuptorului electric monostrat cu role pentru arderea produselor de tip faianță se poate realiza integral utilizând refractare izolante care se încadrează în grupa 23 conform ASTM C-155.

Particularitățile constructive ale cuptoarelor monostrat cu role impun realizarea de pereți și în general elemente de închidere cu grosime și greutate redusă, cu bună stabilitate dimensională. Asemenea elemente constructive se realizează integral din refractare izolante /194-197/.

Refractarele izolante pentru cuptoare monostrat cu role trebuie să satisfacă o serie de cerințe ținând de densitate, rezistențe mecanice la rece și la cald, stabilitate dimensională și să prezinte valori scăzute ale conductivității termice, atât la temperatura ambiantă, dar mai ales la temperatura de utilizare /198 - 201/.

Toate acestea se pot întruni prin creerea unui sistem în care atât faza solidă cât și structura de pori să contribuie la realizarea cerințelor specifice produsului.

Fînă în prezent, cele mai răspîndite refractare izolante din clasa luată în discuție sînt pe bază de șamotă mulțică în care s-a realizat o structură de pori prin diferite procedee tehnologice /202-208/.

Dintre metodele de porizare, cele indicate de literatură de specialitate pentru realizarea de produse cu densitate sub $0,6 \text{ kg/dm}^3$ și porozitate peste 75%, care să asigure performanțele cerute produsului, ar fi expandarea și înspumarea /209-211/. Incercările efectuate, apelînd la aceste două procedee, nu au condus la rezultatele scontate, datorită în special variației mari a parametrilor și dificultății dirijării porozității.

În aceste condiții s-a apelat la metoda introducerii de adausuri combustibile (în asociere cu descompunerea unora din componentele amestecului) cu toate că indicațiile bibliografice prevedeau prin această metodă o porozitate maximă de 65% /212-215/. Cercetările întreprinse au condus la realizarea unui produs refractar izolant pe bază de anortit de sinteză, cu porozitate dirijată /216-218/.

De ce anortit ? Pentru a răspunde la această întrebare, ne vom referi mai întîi la fenomenele care intervin în mecanismul transmisiei căldurii la încălzirea corpurilor ceramice poroase.

Se știe că în materialele dielectrice așa cum sînt cele două mase ceramice luate în discuție, transmisia căldurii se datorează vibrațiilor reticulare, a căror natură nearmonică determină atenuarea undelor termoelastice în interiorul produsului.

Amplitudinea vibrațiilor depinde de conținutul de energie (temperatura) a particulei respective.

Dacă se crează o diferență de temperatură într-un cristal, atomii din partea mai caldă vibrînd cu amplitudine mare vor transmite energia lor atomilor învecinați și frontul undei termice se va deplasa de-a lungul cristalului cu viteza sunetului.

Particulele cristalului fiind amplasate într-o structură tridimensională, continuă, cu cît este mai simplă și mai simetrică rețeaua, cu atît este mai puțin eficientă la atenuarea undei frontale. Dacă atomii sînt legați în molecule mari

și rețeaua este mai puțin simetrică, traversarea sistemului devine mai dificilă și conduce la o conductivitate mai scăzută.

Deci faza solidă este indicat să aibă o densitate cât mai scăzută, o structură cristalină mai puțin simetrică, adică o structură mineralogică complexă, ca și o dezvoltare mai puțin avansată a edificiilor sale cristaline.

Revenind la cele două mase în discuție, se știe că mulitul cristalizează rombin fiind un sălicat cu structură insulară, pe când anortitiul cristalizează în lamele tricline și are structură spațială; densitatea mulitului este 3, iar a anortitului 2,74.

Aceste considerații evidențiază că o masă anortitică este mai adecvată sub aspectul caracteristicii de termoizolație decât o masă mulitică.

Pe lângă conductivitatea fazei solide, în corpurile poroase se manifestă și un mecanism de transfer de energie prin radiație termică. La temperaturi normale și medii, contribuția sa este foarte mică și depinde în mare măsură de indicele de refracție optică al materialului, însă crește rapid cu temperatura.

În materialele opace, porii acționează ca centre de dispersie și reduc substanțial efectul conductivității datorate radiației. Cu cât este mai mică raza porului, cu atât este mai eficient efectul de dispersie. S-a constatat că porii mari, cu diametrul peste 0,5 mm, favorizează puternic mecanismul de radiație, ceea ce are ca efect creșterea accentuată a coeficientului de conductivitate termică la temperaturi de peste 700°C.

De asemenea, prezența fazei vitroase în peretele porului influențează negativ calitățile termoizolante ale produsului.

Radiația este diminuată la produsele în care macroporii nu depășesc 0,5 mm și posedă o microporozitate de ordinul a 30% din porozitatea totală, microporii având diametrul de pînă la 20 μm și preferabil forma plată.

Ori, realizarea unei asemenea porozități s-a constatat experimental că este destul de dificilă în cazul maselor de șamotă mulitică, dar posibil de obținut în procesul de sinteză a masei anortitice.

5.2. Obținerea de refractare izolante din anortit

Pentru obținerea masei de anortit s-a aplicat metoda sintezei prin sinterizare.

Amestecul de materii prime a fost astfel calculat

încît să fie cît mai apropiat de compoziția oxidică teoretică a anortitului (20,1% CaO; 36,7% Al₂O₃; 43,2% SiO₂). S-a utilizat un amestec de argile refractare și/sau caolinuri cu eventuala corecție de alumina hidrat, iar ca aportor de oxid de calciu și totodată liant la rece s-a folosit ipsosul.

Pentru porizare, în rețetă s-a folosit rumeguș (de o anumită granulație), dar s-a luat în considerare și porizarea creată prin descompunerea termică a sulfatului de calciu hidratat.

Compoziții, aflați la gradul de finețe optimă, s-au amestecat cu apa și apoi înainte ca ipsosul să înceapă priză, masa se aduce în matriță; după terminarea prizei ipsosului, produsul se scoate din matriță și se introduce direct la ardere. Procesul de ardere trebuie astfel condus încît efectul exoterm de ardere a ingredientelor organice să se suprapună cu efectele endoterme datorate evaporării apei și a proceselor de descompunere care se petrec la asemenea temperaturi. Cu această precauție, arderea se poate face la 1260-1300°C, nivelul temperaturii maxime depinzînd de compoziția materialului și lungimea diagramei.

Produsul ars rezultat constă dintr-o masă preponderent anortitică a cărei porozitate deschisă în general depășește 75%; și celelalte caracteristici fizico-mecanice, ca și forma și distribuția dimensională a porilor sînt adecvate, contribuind la excelentele calități de termozilație ale produsului.

În urma experimentărilor s-au tras următoarele concluzii cu privire la parametrii procesului de sinteză:

- compoziția amestecului de materii prime trebuie să fie cît mai apropiată de cea teoretică a anortitului; oxizii însoțitori proveniți din impuritățile materiilor prime (R₂O, Fe₂O₃, TiO₂, MgO etc.) substituie parțial în rețetă oxidul de calciu din conținutul teoretic al anortitului;

- conținutul în oxizi fondanți trebuie să fie limitat, astfel încît să se prevină apariția fazei vitroase în peretele porului;

- oxizii care participă la reacția în fază solidă cu formarea de anortiti trebuie să provină în cadrul sistemului în urma reacțiilor de descompunere în cursul procesului de tratament termic.

Porozitatea este influențată de:

- finețea fiecărui component al rețetei;

- conținutul în apa de fasonare;
- conținutul de ingredient organic și șamot propriu;
- viteza procesului de ardere.

5.3. Instalație pilot de fabricație a refractarelor izolante anortitice RI 23

Cercetările privind stabilirea tehnologiei de fabricație a refractarelor izolante RI 23 au furnizat toate datele necesare pentru proiectarea și realizarea instalației pilot la fabricația a acestor produse.

Instalația s-a dimensionat pentru o capacitate de producție de 40 t/an, cu care să asigure necesarul anual pentru două cupatoare monostrat cu role de capacitate industrială.

Schema fluxului tehnologic este redată în fig.77.

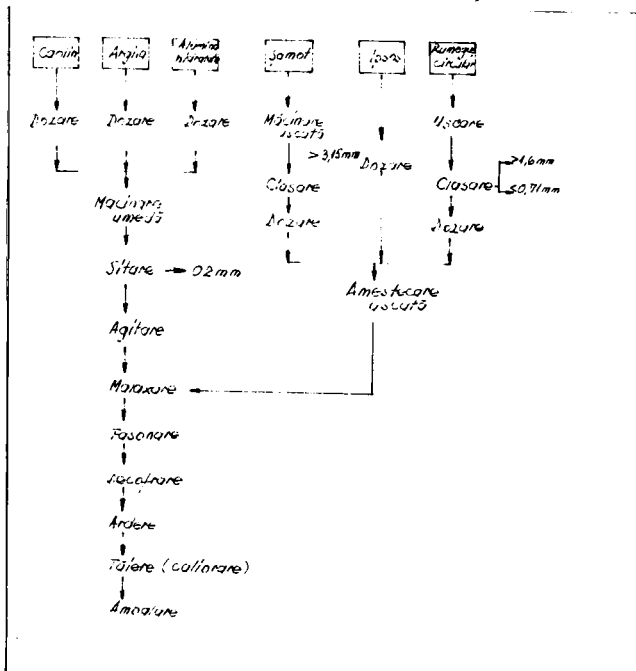


Fig.77. - Schema fluxului tehnologic

Materiile prime utilizate în rețeta de fabricație sînt redată în tabelul 44.

Utilajele componente ale instalației pilot au fost

proiectate pentru prelucrarea șarjelor de 120 kg echivalent material uscat, șarje care asigură realizarea producției planificate.

TABEL 44

Compoziția oxidică a materiilor prime

Component	PC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Caolin B	11,5	52,56	32,84	1,06	0,26	0,80	0,40	0,14	0,84
Alumină hidratată	34,5		62,20	0,01				0,28	
Samot		42,10	37,96	0,82		16,58	0,50	0,90	
Ipsos modelaj	59,9	2,05	0,66	0,39		37,80			

Rețeta de fabricație și calculul șarjei de lucru pentru condițiile concrete de fabricație din instalația pilot sînt date în tabelul 45.

TABEL 45

Rețeta și șarja de lucru

Nr. crt.	Component	Rețeta %	P.g.	Umiditatea - %	Șarja kg
1.	Caolin B	47,3	56,3	16	67,600
2.	Alumină hidratată	7,9	9,5	10	10,600
3.	Ipsos modelaj	21,8	26,2		26,200
4.	Samot propriu 0-0,2 mm	6	7,2		7,200
5.	Samot propriu 0,2-0,7 mm	3,8	4,6		4,600
6.	Rumegus rășinoase 0,8-2 mm	13,2	15,8	30	22,600
TOTAL		100	120		138,800
Apa		94 %	113		94

Dozajul de apă are o deosebită importanță în asigurarea consistenței optime de fasonare, întărirea blocurilor arunde, cît și asupra caracteristicilor produsului finit.

Tehnologia de lucru este următoarea: caolinul și alumina hidrat se macină în moara cu bile împreună cu întreaga cantitate de apă din rețetă, obținîndu-se după 30-60 minute o barbotină fluidă cu greutatea litrică 1280-1320 g/l care trece

integral prin sita 0063; eventualele impurități sînt reținute la golirea morii pe o sită vibratoare cu 950 coh/cm^2 .

În paralel, cele două sorturi granulometrice de șamot, împreună cu rumegușul și ipsosul se amestecă uscat într-un malaxor cu cădere liberă timp de 1-2 minute, respectiv pînă la omogenizarea completă.

Barbotina se aduce în malaxorul special pentru pastă - utilaj prototip realizat prin cercetare - iar amestecul uscat în pîlnia aceluiași malaxor. După punerea în mișcare a paletelor, se deschide șibărul de sub pîlnie care lasă să treacă amestecul uscat în malaxor. Amestecarea durează 1 minut, după care pasta rezultată este golită direct în tiparul special pentru fasonarea blocurilor de format a 5 cărămizi normale (plus adausul aferent contracției la ardere și tăierii la dimensiuni).

După aproximativ 30 de minute blocurile se întăresc, astfel că pot fi manipulate pentru introducerea la ardere. În vederea arderii, produsul nu se usucă ci se introduce în cuptor direct cu umiditatea de fasonare. Pentru ardere, blocurile cu dimensiunile $650 \times 300 \times 80 \text{ mm}$ se așează pe platforma vagonetilor în poziție verticală (pe cant cu baza 650×80).

În cursul arderii, blocurile suferă contracții de 6-8%, însoțite de ușoare deformări. Fasonarea finală la dimensiunile cărămizii normale se face prin tăierea la mașina cu două discuri - utilaj special proiectat și executat prin cercetare, asigurîndu-se astfel perfectă paralelitate a fețelor.

Căderile la tăiere se reutilizează în rețetă ca șamot propriu, cu rolul de material de umplură și mineralizator în

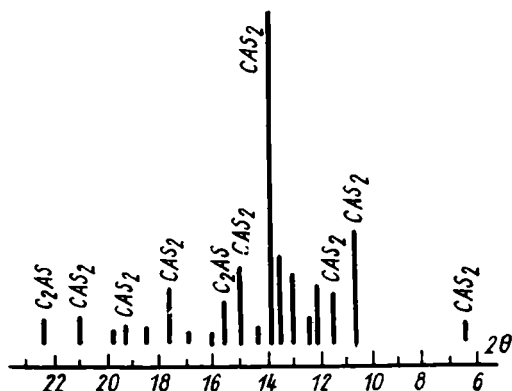


Fig.78. - Difratograma masei anortitice

INSTITUT

HNIC

BUPT

procesul de formare a anortitului.

Produsul RI 23 se prezintă ca o masă poroasă de culoare albă sau alb-gălbui, în a cărei spărtură se mai poate recunoaște sporadic habitusul granulelor de rumeguș.

Structura și textura produsului iau naștere ca urmare a reacțiilor în fază solidă în cursul procesului de ardere.

Produsul ars rezultat constă dintr-o masă preponderant anortitică (fig.78) a cărei porozitate deschisă este de 78%; forma porilor se vede în fig.79.



Fig.79. - Forma porilor, x 160

Histograma și funcția de repartiție a porozității sînt redată în fig.80.

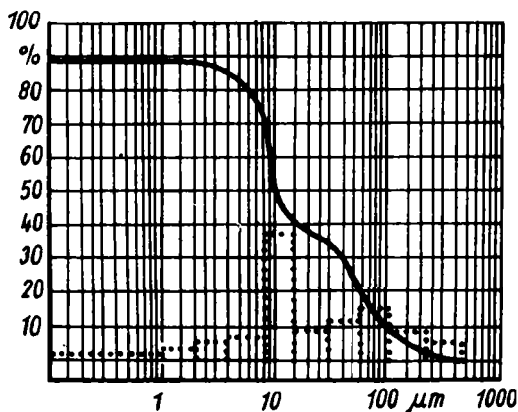


Fig.80.- Histograma și funcția de repartiție a porozității

și celelalte caracteristici fizico-mecanice sînt

adecvate (tabel 46).

Structura produsului este practic integral cristalină, din punct de vedere mineralogic constituenții preponderanți fiind feldspatul plagioclaz-anortitul, prezent cu edificii cristaline bine dezvoltate decelabile difractometric în procent de peste 60%.

TABEL 46

Caracteristici fizico-mecanice

Caracteristica	U/M	Valoare
Densitatea aparentă	kg/dm ³	0,52
Rezistența la compresiune la rece	daN/cm ²	17
Dilatarea termică reversibilă 1100°C	°C ⁻¹	0,6
Contractia liniară permanentă 1200°C	%	0,2
Rezistența la compresiune la cald, la 1200°C ^x	%	0,16

Notă: ^x exprimată ca procent de deformare după menținerea 1,5 ore sub sarcina de 0,7 kgf/cm²

Conductivitatea termică, măsurată prin metode firului cald, are următoarele valori (tabel 47):

TABEL 47

Conductivitatea termică

°C	200	400	600	800	1000
λ , W/mK	0,13	0,14	0,16	0,17	0,19

Instalația experimentală este pusă în funcțiune la întreprinderea beneficiară, lucrează la capacitatea proiectată și produce cărămizi refractare izolante cu format normal sau special care sînt comercializate sub denumirea "Cărămizi Sanex RI 23".

C O N C L U Z I I

Cercetările întreprinse au avut ca obiectiv asimilarea în țară a tehnologiei de fabricație a plăcilor de faianță prin procedeul arderii rapide.

Pentru realizarea acestei tehnologii au fost parcurse mai multe etape distincte.

1. Crearea bazei materiale pentru desfășurarea cercetărilor prin proiectarea și realizarea unui prim model experimental de cuptor de ardere rapidă, cu încălzire electrică, întrucît în țară nu se găsea un utilaj similar.

2. Stabilirea compozițiilor oxidice și de materii prime precum și a tehnologiei de elaborare a masei ceramice de faianță pentru arderea rapidă.

2.1. În vederea stabilirii compozițiilor de ardere rapidă, s-a constatat experimental că masele de faianță destinate arderii lente în cuptoare tunel ca și unele mase cu adaus de material de umplutură prearse nu se comportă corespunzător la vitezele mari de încălzire și răcire, respectiv nu asigură terminarea reacțiilor care să conducă la formarea structurii și texturii finale a ciobului ceramic.

2.2. S-a studiat întreaga gamă de compoziții de masă de faianță posibil de realizat din punct de vedere tehnologic care s-au localizat în sistemul cuaternar $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, în ale căror rețete de fabricație au intrat alături de caolinuri și argile skarnul wollastonitic și talcul.

2.3. S-a urmărit influența conținutului de wollastonit asupra parametrilor tehnologici ai maselor și structurii mineralogice a ciobului ars, pe baza cărora s-a stabilit compoziția optimă de masă de ardere rapidă.

O atenție specială s-a acordat studierii wollastonitului, a rolului său în compozițiile ceramice destinate arderii rapide, constatîndu-se că skarnul wollastonitic de Băița Bihor poate fi utilizat ca atare (fără o preparare minieră pentru înobilare) în rețetele de mase de ardere rapidă, întrucît bună parte din mineralele însoțitoare nu deranjează acest regim de tratament termic.

Avînd în vedere că minereul de talc din zăcămintul Leleș-Carișor, jud. Hunedoara, este puternic impurificat cu carbonați care ar avea influență negativă în procesul de ardere rapidă, s-a limitat conținutul de talc din rețete la procente care să pună în valoare mai ales efectul său favorabil în operațiunea de presare semiuscată.

2.4. S-a stabilit diagrama optimă de ardere biscuit a masei ceramice. S-a constatat că durata minimă a ciclului de ardere biscuit în modelul experimental și cuptorul electric pilot este de 30 minute, iar temperatura maximă 1060°C .

2.5. S-au efectuat experimentări pentru punerea la punct a unei diagrame adecvate arderii biscuit în cuptorul electric cu role a maselor de faianță silico-calcaroasă pe bază de carbonați, constatându-se că ele se pot arde pe diagrama de 45 minute și temperatura maximă 1060-1070°C.

2.6. S-a constatat că fenomenul "inimă albă" care apare în plăcile de faianță la arderea biscuit rapidă în cuptor electric nu afectează calitatea și durabilitatea produsului.

3. Stabilirea compozițiilor oxidice și de materii prime precum și a tehnologiei de elaborare a glazurii pentru faianța arsă rapid.

3.1. S-au studiat compoziții de glazuri adecvate arderii pe diagrame de mai puțin de o oră. S-a cercetat modul de formare a glazurii pe placa de faianță în condițiile arderii rapide, formarea și dezvoltarea stratului intermediar glazură - ciob, structura glazurilor și factorii care influențează calitatea suprafeței.

Cercetările asupra formării glazurii pe ciobul de faianță au permis optimizarea diagramei de ardere, constatându-se experimental că o durată totală de 45 minute, cu palier 6 minute la 1060°C este cea mai adecvată arderii glazurii în cuptorul electric monostrat cu role.

3.2. În privința stratului intermediar, s-a constatat că formarea acestuia este avantajată în cazul maselor calcice pe bază de wollastonit, când în el apar silicați de calciu cu diferite raporturi între oxizi.

S-a stabilit tehnica experimentală pentru evidențierea formării stratului intermediar, a cărui grosime în cazul masei, glazurii și diagramei de ardere cercetate este de 5 μm , fiind deci mult mai dezvoltat decât indică unele date din literatura de specialitate.

3.3. S-a constatat, în ceea ce privește structura glazurilor, că cele tipic frite, așa cum sînt ele cunoscute din tehnologia tradițională de fabricație a faianței, nu conduc în condițiile arderii rapide la suprafețe de bună calitate.

S-au stabilit compoziții de frite precum și adausurile optime care prin arderea rapidă să permită formarea de glazuri bine întinse, lucioase, în perfect acord cu ciobul ceramic suport.

Observațiile, prin microscopie optică și electronică asupra glazurilor cu diferite compoziții au arătat că structura de

liquație este cea mai adecvată pentru realizarea unor suprafețe glazurate de bună calitate.

4. Realizarea instalației pilot productive cu capacitatea de 200 m²/oră.

4.1. În prima etapă s-a studiat procesul de uscare rapidă, realizându-se un prim model experimental de uscător rapid vertical, care a permis uscarea în condiții tehnologice și economice competitive a plăcilor de faianță proaspăt presate în timp de mai puțin de o oră. Modelul de uscător rapid conceput este integrabil într-o linie conveer de fabricație a plăcilor de faianță, el eliminând operațiunea de stivuire a plăcilor proaspăt presate. Datele obținute din cercetările pe modelul experimental s-au folosit la proiectarea unui uscător vertical de mărime pilot.

4.2. S-a proiectat și realizat un prim model experimental de cuptor electric monostrat cu role, pe care s-a studiat comportarea compozițiilor de mase și galzrui pe diferite diagrame de ardere, s-au testat materialele de construcție a cuptorului și s-au experimentat soluțiile constructive, sistemele de automatizare și autoreglare ale regimului termic.

4.3. Pe baza datelor experimentale privind compozițiile de mase și glazuri și parametrii tehnologici de prelucrare pe fazele succesive ale fluxului de fabricație s-a proiectat și realizat stația pilot de ardere rapidă, cu o capacitate de prelucrare de 200 m²/24 ore. Instalația, dotată cu un cuptor electric monostrat cu role, având lungimea de 24 m și lățimea utilă 750 mm, este pusă în funcțiune și lucrează la capacitatea proiectată.

Observațiile asupra comportării în timp, ca și determinările de bilanț energetic au demonstrat că arderea faianței în cuptor electric cu role este o alternativă valabilă la arderea cu combustibil fosil superior.

5. Realizarea de refractare izolante cu caracteristici cerute de regimul de lucru al cuptorului de ardere rapidă.

5.1. Pentru asigurarea materialelor necesare construirii cuptorului electric monostrat cu role s-a cercetat și realizat rodusul refractar izolant cu caracteristicile cerute de regimul de lucru al acestor cuptoare. S-a sintetizat o masă anortitică având porozitatea dirijată, care se remarcă prin

densitate scăzută, constanță dimensională și mai ales valori mici ale conductivității termice la rece și la cald, care o recomandă pentru fabricarea de cărămizi cu care se înzidesc cuptoarele de ardere rapidă.

Din acest material, cod RI 23, s-a realizat zidăria refractară izolantă a cuptorului electric monostreat cu role din stația pilot de ardere rapidă, zidărie care se prezintă în cele mai bune condițiuni după un mare număr de cicluri de funcționare.

5.2. Pe baza datelor de cercetare s-a proiectat și realizat și este pusă în funcțiune instalația de fabricație a refractarelor izolante RI 23 cu capacitatea de 40 t/an, inclusiv utilajele specifice acestei tehnologii. Produsul refractar izolant RI 23 este deosebit de solicitat nu numai la construcția cuptoarelor de ardere rapidă din industria ceramică, dar și a agregatelor termice din industria constructoare de mașini, industria chimică și petrochimică.

Datele obținute prin cercetările care fac obiectul prezentei teze au fost preluate în proiectele de modernizare ale instalațiilor de fabricație a plăcilor de faianță din sectorul industriei materialelor de construcții.

B I B L I O G R A F I E

1. Oliveri, G.: Ceram. Inf., nr.152, 1979, p.7.
2. x x x : L'ind.Céram., nr.6, 1980, 413.
3. Becherescu, D., Lascu, M.: "Perspective ale modernizării tehnologiilor de fabricație a plăcajelor ceramice în vederea reducerii consumurilor energetice", Simpozion CMST, București, noiembrie, 1981.
4. Lascu, M., Mureșan, M.: Materiale de construcții, vol.XIII, nr.2., 1983, p.87.
5. Saino, A.: Keram. Z. nr.11, 1976, p.603.
6. Rusu, E., Lunteanu, M., Mureșan, M., Lascu, M.: "Unele considerații asupra arderii rapide", Consilox III, Brașov, 1980.
7. Sedmidubsky, I.: L'ind.céram., nr.9, 1979, p.595.
8. Padoa, L.: Ceramurgia, VII, nr.5, 1977, p.276.
9. Marx, F., Becherescu, D.: Materiale de construcții, vol.V, nr.3, 1975, p.103.
10. Berestein, P.I.: Steklo i Keram., nr.1, 1976, p.22.
11. Brunklaus, J.H.: Cuptoare industriale (traducere din limba germană), Ed.Tehnică, București, 1977.
12. Comșa, D., Pentelimon, L.: Electrotermie, Ed.Didactică și Pedagogică București, 1979.
13. Mori, M.: Ceram. Inf., nr.168, 1980, p.199.
14. Singer, F., Linger, S.S.: Industrial Ceramics, Chapman and Hall Ltd, London, 1963.
15. Kingery, D.: Introduction to ceramics, John Wiley and Sons, New York, 1960.
16. Lascu, M., Gagea, L., Tîrșu, M.: Materiale de construcții, vol.VII, nr.2, 1977, p.92.
17. Lascu, M., Gagea, L., Maior, E., Tîrșu, M.: Materiale de construcții, vol.XIII, nr.1, 1983, p.39.
18. Grosjean, P.: L'ind.céram., 779, nr.1, 1984, p.38.
19. Elias, X.: Interceram, 31, nr.2, 1982, p.123.
20. Lissov, F.M.: Troud.Niistroit.Keram., 33, 1971, p.123.
21. Rak, Z.: Interceram, vol.30, nr.4, 1981, p.392.
22. x x x : L'ind.céram., 717, nr.5, 1978, p.364.
23. Loos, P.: Interceram, nr.2, 1978, p.112.
24. Fierens, P.: Silicates industriels, nr.2, 1976, p.59.
25. Solacolu, S.: Chimia fizică a silicaților tehnici, Ed.Tehnică, București, et.II, 1968.

26. Grosjean, P.: L'ind.céram., 780, nr.2, 1984, p.106.
27. Grosjean, P.: L'ind.céram., 781, nr.3, 1984, p.189.
28. Fabbri, B., Perugini, G.C., Venturi, I.: Ceram.Inf., nr.227.
1984, p.666.
29. Lascu, M.: Materiale de construcții, nr.1, 1986, p.43.
30. Grange, J.P.: L'ind.céram., nr.11, 1981, p.766.
31. Cole, W.F.: J.of the Amer.Ceram.Soc., 45, nr.9, 1962, p.428.
32. Pavlov, V.P., Salamax, I.V.: Steklo i Keram, nr.3, 1980, p.17.
33. Berger, I.: Silikattechnik, nr.25, 1974, p.129.
34. Jouane, G.A.: "Céramique Générale. Notions de Physico-
chemie", Paris, Gauthier-Villars, 1961.
35. Becherescu, D., Cristea, V., Marx, Fr., Menassy, I., Winter, F.:
Metode fizice în chimia silicaților, Ed.știin-
țifică și enciclopedică, București, 1977.
36. Moertel, H.: Ceramurgia, VII, nr.4, 1977, p.201.
37. Avgustinik, A.J.: Silikattechnik, nr.12, 1961, p.275.
38. Munier, P.: Technologie de faïences, ed.Gauthier-Villars,
Paris, 1957.
39. Leonard, A.J.: J'Am.Ceram.Soc., vol.60, nr.1-2, 1977, p.37.
40. Schejbal, F.: Sprechsaal, nr.10, 1974, p.425.
41. Percival, H.J., Duncan, J.F., Foster, P.K.: J'Am.Ceram.Soc., vol.
57, nr.2, 1974, p.57.
42. Teoreanu, I., Ciocea, N., Bărbulescu, A., Ciotea, M.: Tehnologia
produselor ceramice și refractare, Ed.Tehnică, Bu-
curești, 1985.
43. Cordera, G.: Ceram.Inf., nr.224, 1984, p.652.
44. Prieur, C.: L'ind.Céram., 693, nr.8, 1976, p.175.
45. Volker, W.: L'ind.céram., 636, 1971, p.41.
46. Brevet U.S.A.: 2910760.
47. Lach, V.: Stavivo, 47, 1969, p.417.
48. Lach, V.: Sklar a Keramik, 21, 1971, p.314.
49. Lach, V.: Stavivo, 3, 1976, p.65.
50. Lach, V.: Tonind.Ztg., 100, 1976, p.7.
51. Lach, V.: Ceramurgia, VIII, nr.2, 1978, p.63.
52. Svec, C.: Ceramic Industry, nr.8, 1965, p.56.
53. Benes, V.: Stavivo, 50, 1972, p.338.
54. Polar, A.L.: Ceramic Industry, iun., 1959, p.78.
55. Lecrivain, L., Maretheu, A., Miny, J.C.: L'ind.céram., 598, 1967, p.615.
56. Kwiczyn, K.G., Wührer, J.: Interceram, nr.2, 1971, p.119.
57. Lascu, M., Piso, P.: "Posibilități de valorificare a zăcămintu-

- lui de wollastonit indigen", simpozionul "Valorificarea substanțelor nemetalifere", Cluj-Napoca, 26-28, nov. 1979.
58. Copeland, J.R.: Min. engineering, 5, 1979, (31); p.578.
59. Choate, L.W.: L'ind.céram., nr.5, 1978.
60. Bechereșcu, D., Lascu, M.: "Wollastonitul în masele ceramice, mijloc important de reducere a consumurilor energetice", simpozion "Valorificarea substanțelor nemetalifere, Cluj-Napoca, 26-28, nov. 1979.
61. Blin, C., Lewandansky, L.: L'ind.céram., sept., 1964, p.435.
62. Svetkov, V.Y., Tapkov, N.T.: Steklo i Keram., 21 (6), 1964, p.340.
63. Matveev, M.A.: Steklo i Keram., febr., 1964, p.29.
64. Pugh, F.M.: Guide de roches et des minereaux, Delachaux et Niestle Neuchatel, Suisse, 1972.
65. Bechereșcu, D., Cristea, V., Marx, F., Menessy, I., Winter, F.: Chimia stării solide, Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București, 1983.
66. Levin, E.M.: Phase Diagrams, the American Ceramic Society, part. I., 1956.
67. Tôropov, V.A.: Diagrami sostoiانيا silikatnîh sistem, Spravochnik, tom 3, izd. Nauka, Leningrad, 1972.
68. Biehl, N.: Silikattechnik, 23, nr.4, 1972, p.134.
69. Ohachi, Y., Finger, L.W.: American Mineralogist, 63, 1978, p.274.
70. Kurczyk, H.G.: Ceramurgia, VIII, nr.3, 1978, p.128.
71. Tigu, L. Golcea, N.: Materiale de construcții, nr.2, 1971, p.101.
72. Mastacan, G.: Mineralogie, vol.II, Ed. Tehnică, București, 1976.
73. Golcea, N.: Rev. Metale Rare, nr.1, 1970, p.38.
74. Gassedateleva, O.: Silikattechnik, nr.1, 1976, p.11.
75. Galperina, M.K.: Steklo i Keram, nr.11, 1985, p.20.
76. Kurczyk, H.G.: Keram.Z., 23, 1971, p.1.
77. Kurczyk, H.G.: Keram.Z., 27, 1975.
78. Kurczyk, H.G.: Keram.Z., 30., 1978, p.245.
79. Konopicky, K.: Le matériau de construction refractaire, Paris, 1961.
80. Schwicte, H.: Ber. DKG, 43, 1966, nr.1, p.91.
81. de Philipet, M., Binet, M.: L'industrie céramique, mai, 1971, p.640.
82. Ducarre, R.: L'ind.céram, 660, 1973, p.169.
83. Galperina, M.K.: Steklo i keram, nr.3, 1976, p.21.
84. Holdridge, D.A.: Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 64, nr.2, 1965, p.92.
85. Cerchez, M., Comănescu, I.: Rev. Mater. de Constr., 9-10, 1966, p.544.
86. Rasch, H.: Silicaț j., sept., 1978, p.236.
86. Fiori, C., Ravaglioli, A.: Ceram. Inf., 96, 1974, p.505.

87. Moruzov, B.I.: *Steklo i Keram*, 4, 1978, p.23.
88. Lehnhauser, W.: *Glasuren und ihre Farben*, Dusserdorf, 1959.
89. Lehnhauser, W., Jaeger, J.: *Spreshaal für K.b.F.*, nr.1, 1960.
90. Rusu, ..., Muntean, M., Martaian, D., Lascu, M.: *Mater.de Constr.* nr.2, 1980, p.86.
91. Claude Vittel: *Pates et glacures céramiques*, Ed.1977, Paris.
92. Parmelle, C.W.: *Ceramic Glazes*, Ind.Publications Inc., Chicago, Illinois, 1951, p.85.
93. Grun-Grjmailov, O.A., Kviatkovskaia, K.K.: *Steklo i Keramika*, nr.9, 1980, p.14.
94. Becharescu, D., Menessy, I., Cristea, V., Winter, F., Radu, R., Lascu, M.: "Studiul etapelor de formare a unei glazuri prin spectrofotometrie de reflexie difuză" CERO 2, 9-11 sept., 1982, Cluj-Napoca.
95. Bull, A.: *Ceramics*, 23 (281), 1972, p.14.
96. Cool, B.: *Ceram., Age.*, nr.7, 1967, p.20.
97. Lengersdorff, M.: *Practische Berechnungen von Massen und Glasuren*, Ed.Sprechsaal, 1974, Coburg.
98. Ferrari, R., Furlani, C., Hreglich, S., Locardi, B.: *Interceram*, nr.1, 1987, p.27.
99. Castels, X.F.: *Z.internațional*, 11, 1979, p.688.
100. Becherescu, D., Cristea, V., Menessy, I., Winter, F., Lascu, M.: "Cercetări asupra formării stratului intermediar la arderea rapidă a plăcilor de faianță", Simpozion ICPMC, mai, 1982, București.
101. Radford, C.: *Trans.J.Brit.Ceram.Soc.*, 76, nr.3, 1977, p.20.
102. Hilico, V.: *Stroit.mat.*, 290, nr.11, 1979, p.27.
103. Berestein, P.: *Steklo i Keram*, nr.5, 1968, p.29.
104. Emerique, M.: *La ceramique Moderne*, 18 (193), 1977, p.3.
105. Dubuisson, M.: *Bull.inf.Ceram.*, nr.9, 1969, p.13.
106. Markart, D.: *Ceramics*, 675, 1978, p.916.
107. Tellier, C.: *Bull.Soc.Fr.Ceram.*, 125, nr.10-12, 1979, p.21.
108. Jamarin, C.: *Bull.Soc.Fr.Ceram.*, nr.114, 1977, p.3-33.
109. Piovon, U.: *Ceram.Inf.*, nr.145, 1979, p.145-160.
110. Tellier, C., Risse, M.: *Bull.Soc.Fr.Ceram.*, nr.122, 1979, p.35-43.
111. Zotov, V.L.: *Steklo i Keram*, nr.2, 1975, p.30-32.
112. Davies, T.E.: *Ceram.ind.*, nr.95, 1, 1970, p.34-35.
113. Pixley, F.: *Am.Ceram.Soc.Bull.USA*, vol.59, nr.11, 1960, p.1153-1154.
114. Olivieri, G.: *Ceram., Inf.*, nr.152, 1979, p.7-13.
115. Roget, R.: *L'ind.céram.*, 739, nr.5, 1980, p.328-329.

116. x x x : Keram.Z.nr.3, 1974, p.154-155.
117. Thater, H.: Sprechsaal, nr.7, 1974, p.277-278
118. Podmore, F.: L'ind.ceram., nr.12, 1979, p.748.
119. x x x : L'ind.ceram., nr.4, 1980, p.270.
120. Moravek, J.: Interceram, vol.28, nr.2, 1979, p.132-135.
121. Toporkova, A.A.: Stekla i Keram., nr.11, 1974, p.16-18.
122. Hermansson, L., Carlsson, R.; Trans.J.Brit.Ceram.Soc., 78(5), 1979, p.98-102.
123. Şhan, K.: Brit.clay.W, 1980, 79 (935), p.24-25.
124. Dăscălescu, A.: Uscarea și aplicațiile industriale, Ed.Tehnică, București, 1964.
125. Pavlov, K., F., Romankov, P.G., Moskov, A.A.: Procese și aparate în ingineria chimică, Ed.Tehnică, București, 1981.
126. Werkmeister, G.: Ber.Dt.Keram.Ges., 57 (4-5), 1980, p.G.W.1-G.W.8.
127. Ustiankov, V.D.: Stroitel'nie materialy, nr.9, 1979, p.29.
128. Olsanski, A.I.: Steklo și Keram, nr.8, 1975, p.23-25.
129. Baumstein, I.P., Belopolskii, M.S.: Steklo i Keram, nr.2, 1979, p.14-16.
130. Moravek, J.: Keram.Z., 32 (3) 1980, p.129-132.
131. Kokunov, A.I., Berenstein, P.I.: Steklo i Keram, nr.9, 1978, p.23-25.
132. Gotzke, H.: Keram.Z., 19, nr.9, 1977, p.56.
133. Harkart, D.: Sprechsaal KGES, 103, nr.18, 1970, p.787.
134. Saino, A.: Keram.Z., 23, nr.2, 1971, p.80.
135. Gotzke, H.: Keram.Z., 22, nr.4, 1970, p.239.
136. Barre, R.: Bull.Soc.Fr.Ceram., nr.110, 1976, p.79.
137. Holmes, W.H.: Trans.J.Br.Ceram.Soc., 77, nr.1, 1978, p.25.
138. Ticky, O.: L'ind.ceram, 724, nr.1, 1979, p.42.
139. Lascu, M., Muregan, M.: Materiale de construcții, XIII, nr.2, 1983, p.87.
140. Pels-Lendsen, C.O.: L'ind.ceram., 687, 1975, p.557.
141. Gorsler, M.W.: L'ind.ceram, 658, nr.1, 1973, p.29.
142. Lascu, M.: "Utilizarea cuptoarelor electrice la arderea rapidă monostrat a plăcilor ceramice" - Simpozion "Știința modernă și energia" ed.III, martie, 1982, Cluj-Mapoca.
143. Lenz, R.: Keram.Z., 21, nr.7, 1969, p.438.
144. Shelley, D.P.: Keram.Z., 21, nr.2, 1969, p.89.
145. Kot, J., Kochem, T.: Szklo i Keram, XXVIII, 1977, p.286.
146. Engmann, E.: Keram.Z., 23, nr.8, 1971, p.446.
147. Teoreanu, I., Becherescu, D.: Instalații termotehnologice, Ed.Tehnică, București, 1979.

148. Becherescu, D., Lascu, M.: Materiale de constructii, XII, nr.1, 1982, p.23.
149. Rusu, E., Munteanu, M., Mureşan, M., Lascu, M.: Mater.de constr. XI, nr.3, 1981, p.155.
150. Zarehikov, G.A.: Steklo i Keram., nr.8, 1964, p.20.
151. Beyersdorfer, K.: Berichte der DKG, 46/1969/, nr.10, p.534.
152. Schultz, W.B.: Keram.Z., nr.7, 1975, p.351.
153. Berestein, P.I.: Steklo i Keram., nr.1, 1976, p.22.
154. de Rattolemis, E.: L'ind.ceram., nr.703, nr.2, 1977, p.99.
155. x x x : L'ind.ceram., vol.705, nr.4, 1977, p.245.
156. Beilich, E., Becherescu, D.: Cuptoare şi utilaje în industria silicaţilor, Ed.didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1973.
157. Lingl, H.: Berichte der D.K.G., nr.1, 1978, p.38.
158. x x x : Ceram.inf., nr.140, febr.1978, p.118.
159. x x x : Ceramurgia, III, nr.1, 1973, p.69.
160. x x x : L'ind.ceram., nr.2, 1979, p.120.
161. Carnevali, G.F.: Ia ceramica, nr.5, 1981, p.1.
162. Harkort, D.: Ceramic Industry Magazine, oct., 1972, p.26.
163. Berestein, P.I.: Steklo i Keram, nr.1, 1979, p.16.
164. Busev, Iv.M., Kraev, W.H.: Steklo i Keram, nr.5, 1979, p.14.
165. Guerrieri, G.: Ceram.inf., nr.162, oct., 1979, p.651.
166. Brunklaus, J.H.: Cuptoare industriale, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1977.
167. Wolf, E.: Sprechsaal, 113, nr.1, 1980, p.66.
168. Ghinzburg, D.B.: Cuptoare şi uscătorii în industria silicaţilor, vol.II, Ed.de stat ptr.arhitectură şi construcţii, Bucureşti, 1954.
169. x x x : Manualul inginerului termotehnic, vol.III, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1961.
170. Altgauzen, A.P.: Instalaţii electretermice industriale, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1975.
171. Micu, E.: Construcţia şi exploatarea cuptoarelor electrice în industrie, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1975.
172. Kegel, K.: Elektrowärme, Theorie und Praxis, Essen, Verlag, W. Girardet, 1974.
173. Lauster, F.: Manuel d'électrothermie industrielle, Ed.Dunod, Paris, 1968.
174. Stepanek, J.: Industrielle Wärmetechnik, Essen, Vulkan-Verlag, 1977.

175. Comşa, D.: Proiectarea instalațiilor electrice industriale, Ed.did. și pedagogică, București, 1979.
176. Petcu, D.: Construcția de mașini, 31 (1979), nr.8, p.441.
177. Svencianskii, A.D.: Elektriceskie promišlennîe peci, Moskva, Gos.energheticeskoe izdatelstvo, 1968.
178. Lacroix, M.: L'industrie céramique, 751, nr.6, 1981, p.468.
179. Gaulon, J., Vidal, C.: L'ind.céram., 751, nr.6, 1981, p.401.
180. x x x : Machine moderne, Franța, nr.843, mar.1980, p.47.
181. Kokunov, A.I., Berestein, P.I.: Steklo și Keram., sept. 1978, p.23.
182. Kiteley, K.: Keram.Z., nr.10, 1979, p.612.
183. Lascu, K., Petre, I., Radu, K., Maior, E., Nedelcu, S., Martaian, D.: Mater.de constr., nr.2, 1985, p.95.
184. Duncan, R., Mc.Cracken, H.: L'ind.céram., nr.749, 1981.
185. Schröder, K.J., Leusmann, U.: InterCeram., nr.4, 1982, p.417.
186. Glegg, I.A.W.: Refractory J.vol.55, nr.5, 1980, p.10.
187. Billot, F., Dramais, R.: Silicates ind., 46, 1981, nr.7-8, p.135.
188. Spencer, D.R.F.: Refractories J., vol.54, nr.3, 1979, p.12.
189. Agst, J.: Gaswarne international, vol.28, nr.6-7, 1979, p.369.
190. x x x : Rev.Gén.Therm., Fr., nr. 204, 1978, p.959.
191. Blanghnia, I.A.: Steklo & Keramika, vol.27, nr.8, 1982, p.20.
192. Deică, N.: Utiliz. rațională a produselor refractare, Ed.Tehnică, București, 1982.
193. Jukov, A.V.: Ogneupori, vol.45, nr.7, 1978, p.54.
194. Landa, Ia.A.; Glazacev, B.S.: Ogneupori, nr.3, 1979, p.20.
195. Fay, G.C.: Ceramic Bulletin, vol.57, nr.12, 1978, p.1097.
196. Juje, S.I., Krilova, B.V.; Ogneupori i futerovki (trad. din l. japoneză) Ed.Metalurgia, Moskva, 1976.
197. Prost, L.: Verres et Refr., vol. 22, nr.1, 1968, p.24.
198. Harjes, W.: Silikattechnik, vol.35, nr.1, 1984, p.14.
199. Clements, I.F.: Trans.Brit.Ceram.Soc., vol.65, nr.8, 1966, p.479.
200. Aliprandi, G.: Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Ed.Septima, Paris, 1979.
201. Norton, F.G.: Refractories, IV, Ed.Mc.Graw-Hill, Book Company, New York - San Francisco - Toronto - London - Sydney, 1968.
202. Le Doussal, H., Bisson, G.: Bull.Soc.Fr.Ceram., nr.127, 1980, p.3.
203. x x x : Bull.Soc.Fr.Ceram., nr.126, 1980, p.15.
204. DIN 510146 - 76.
205. PRE 1977 in Bull.Soc.Fr.Ceram., nr.117, 1977, p.9.

206. Le Doussal, H., Bisson, G.: L'ind.céram., nr.749, 1981, p.283.
207. Hagemann, L., Peters, E.: Intercceram, nr.2, 1982, p.131.
208. Chen, Y.I.: A.Ceram.Soc.Bull., vol.61, nr.7, 1982, p.718.
209. Jouanne, A.C.: Traité de céramiques et matériaux minéraux, Ed.Septina, Paris, 1975.
210. Konopicki, K.: Les matériaux de construction refractaires, STAR, Paris, 1961.
211. Goriainov, K.Z., Goriainova, C.K.: Tehnologhia teploizohaționih materialov i izdelii, Moskva, Stroiizdat, 1982.
212. Teorașu, I., Ciocas, M.: Tehnologhia produselor ceramice și refractare, vol.II, Ed.Tehnică, București, 1985.
213. Budnikov, P.P.: Tehnologhia produselor ceramice și refractare, (trad.din l.rusă), Ed.Tehnică, București, 1960.
214. Grosse, H.P.: Intercceram, vol.31, nr.1, 1982, p.33.
215. Fujitsu, M.: J.chem.engng,japan, vol.10, nr.3, 1977, p.242.
216. Iascu, M.: Consilox IV, Cluj-Mapoca, Romania, 1984.
217. Iascu, M.: Silikattechnik, vol.37, nr.6, 1986, p.205.
218. Mihăilescu, E., Iascu, M.: Materiale de construcții, vol.XVI, nr.2, 1986, p.110.