

Institutul Politehnic „Traian Vuia” Timișoara
Facultatea de Tehnologie Chimică

ing. Maria Doina Vasilescu

Studiul maselor compozite
poroase aluminoase

Teză
pentru obținerea titlului de
doctor inginer

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA „POLITEHNICA”
TIMIȘOARA

Conducator științific
Prof. dr. ing. Ion Drăgoi

— 1988 —

539831
140 F

BUPT

C O N T I N U T

	<u>PAG.</u>
1. INTRODUCERE	1
1. DEFINIȚIA ȘI CLASIFICAREA C. FIBRILOR	3
1.1. Clasificarea compozitelor	4
1.1.1. Clasificarea compozitelor după faza inserată în matrice	4
1.1.2. Clasificarea compozitelor după porozitate	7
1.1.3. Clasificarea compozitelor după refractivitate	8
1.1.4. Alte criterii de clasificare	8
2. STRUCTURA CELULEI	9
2.1. Forma și mărimea porilor	10
2.2. Porozitatea	11

2.3. Tipurile de composite ușoare	14
2.3.1. Composite poroase, permeabile	14
2.3.2. Composite ușoare, izlante	16
2.3.2.1. Composite cu agregate ușoare	16
2.3.2.2. Composite celulare	17
3. CARACTERUL ȘI CANTITATEA NERAZOAR DE ALUMINA, SUAȘI ȘI ALIAȚI	18
3.1. Faza inertă	19
3.1.1. Sistemele Al_2O_3	19
3.1.2. Structura corindonului	23
3.1.3. Corindonul sintetic	24
3.1.4. Proprietățile corindonului	25
3.1.5. Alumina tabulară	27
3.1.6. Fibre aluminoase	28
3.2. Matricea ceramică	30
Matricea de parafină	32
4. CARACTERUL ȘI CANTITATEA CORP STRĂIN POREOS CANTITATEA ȘI CANTITATEA ȘI ALIAȚI	35
4.1. Materiile prime	36
4.1.1. Electrocorindonul	36
4.1.2. Generatorii de pori	38
4.1.3. Obținerea liantului multicomponent	40
4.2. Procesul tehnologic de obținere a produselor	51
4.3. Studiul influenței compozițiilor asupra caracteristicilor produselor	54
4.3.1. Influența raportului electrocorin- des-matrice multicomponent	55
4.3.1.1. Influența raportului SiO_2 asupra compoziției oxidice	57
4.3.1.2. Influența raportului SiO_2 asupra porozității și compactității	57
4.3.2. Influența generatorilor de pori	65

4.3.2.1. Comportarea la ardere a generatorilor de pori	66
4.3.2.2. Influența generatorilor de pori asupra porozității - compactității	75
4.3.2.3. Influența generatorilor de pori asupra distribuției mării porilor	87
4.4. Studii asupra compoziției mineralogice și texturii maselor	103
4.4.1. Analiza microscopică	104
4.4.2. Analiza reantgeografică	110
4.4.3. Analiza în spectrul infraroșu	117
5. CONCLUZII ASUPRA COMPOZIȚIILOR FOSFATE CU CONȚINUT RIDICAT DE AMELIA CU LIME COORDINATIE	119
5.1. Scrieritul	120
5.2. Obținerea liantului cordiaritic	126
5.3. Procesul tehnologic de obținere a produselor	134
5.4. Studiul influenței componentelor asupra caracteristicilor produselor	136
5.4.1. Influența raportului electrocorindon- matrice cordiaritice asupra compozi- ției oxilice	137
5.4.2. Influența raportului electrocorindon- matrice cordiaritice asupra porozită- ții-compactității	140
5.4.3. Influența generatorului de pori	145
5.5. Creșterea compoziției mineralogice și a texturii compozitelor	149
5.5.1. Analiza microscopică	149
5.5.2. Spectroscopia în infraroșu	155
5.5.3. Analiza reantgeografică	155
6. CONCLUZII	159
BIBLIOGRAFIE	165

INTRODUCERE

Compozitele percase cu conținut ridicat în aluminiu fac parte din nara familie, denumită astăzi, a materialelor neconvenționale.

Deoarece progresul continuu din diverse domenii ale tehnologiei este, în majoritatea cazurilor, dependent de materiale cu performanțe ridicate, au fost dezvoltate pe baze științifice, mai ales după cel de-al doilea război mondial, noi tipuri de materiale, așa cum sînt cele la baza cărora stă principiul compozit, adică materiale realizate prin asocierea a minimum doi componenți sau faze, de bază, într-o structură monolită, astfel concepută și realizată, încît să prezinte proprietăți superioare în raport cu cele ale componenților inițiali.

În principiu compozitele înseamnă parametrii structurali și proprietăți superioare celor ale componenților asociați în sistemul de faze.

Compozitele reprezintă un concept specific revoluției științifice-tehnice contemporane. Aceste materiale sînt creații ale inteligenței umane pe noile trepte ale evoluției științei și tehnicii, ale culturii și civilizației. Ele o-au conceput, rec-

lizat și dezvoltat din necesități obiective ale lumii contemporane, din necesitatea creșterii eficacității tuturor activităților umane, în vederea satisfacerii aspirațiilor crescânde ale omului: spre un standard de viață mai ridicat, spre o calitate mai bună a vieții materiale și spirituale.

Particularitatea capitală a noilor compozite constă în faptul că proprietățile lor se stabilesc apricori de către om, funcție de solicitările mecanice, termice, chimice etc., la care urmează să fie supuse produsele. Funcție de natura acestor solicitări, de mediul și condițiile în care se folosesc produsele, se alege sau se modelează natura și caracteristicile matricii, natura și tipul faței încrănte în aceasta, precum și tehnologia de asociere a componentelor.

Partidul Comunist Român acordă o mare importanță activității de cercetare științifică și consideră că această trebură are stea la baza dezvoltării întregii producții materiale din țara noastră. Directivele Congresului al VIII-lea al P.C.R. prevăd că: "activitatea de cercetare trebuie să ducă la valorificarea superioară a bogățiilor naționale, la dezvoltarea economică pe baza celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii. În mod deosebit cercetarea științifică trebuie să studieze temeinic structura materiei, procesele fizico-chimice și pe această bază, să realizeze noi materiale cu proprietăți superioare, noi tehnologii, satisfăcând astfel necesitățile societății noastre și sporind contribuția științei românești la îmbogățirea tezaurului cunoașterii universale." /x/

Încadrându-se pe această linie, lucrarea de față cuprinde rezultatele cercetărilor efectuate pentru promovarea în țara noastră a tehnologiei de obținere a unor compozite poroase cu conținut ridicat de alumina, a căror structură de rezistență este alcătuită din granule de corindon înglobate într-o matrice ceramică, utilizând, pe cât posibil, materii prime indigene.

Produsele obținute au: un conținut scăzut în oxizi alcalini, un înalt grad de puritate, rezistențe termice, chimice și mecanice ridicate, datorate corindonului și matricii ceramice înalt aluminoase; sînt ușoare, au suprafață specifică și permeabilitate mare, cu urmare a înaltei porozități deschise.

aceste proprietăți fac ca ele să poată fi utilizate: ca suporturi pentru catalizatori sau chiar ca și catalizatori; drept corpuri abrazive superporoase; ca refractare ușoare izo-lante; ca refractare permeabile la gaze și în același timp re-sistente la coroziune la temperaturi ridicate.

Pe lângă caracterul aplicativ acest studiu prezintă și importanță teoretică pentru că elucidează modul de influență a celor trei factori care concurează la realizarea maselor: faza imersată, matricea ceramică și agentul de pori, asupra texturii și proprietăților produselor.

Astfel s-a cercetat posibilitatea obținerii acestor mase cu diferiți lianți ceramici (liant alitic și liant cordieritic) și cu diferiți generatori de pori (oxalat de amoniu, acid oxalic, perle de polistiren, coacă de petrol crud și coacă de petrol calcinat); stabilindu-se influența naturii, cantității și granulometriei acestora asupra texturii și proprietăților maselor din sistemul: Cerizodon - Matricea.

Pe masele realizate s-a determinat: compoziția chimică; densitatea absolută; absorbția de apă; porozitatea aparentă și totală; mărimea și distribuția volumului porilor în funcție de rază; comportare la ardere cu ajutorul analizei termice diferențiale; compoziția mineralogică prin microscopie optică, analiză roentgenografică și spectroscopie în infraroșu.

Tesa de doctorat alcătuită pe baza unor lucrări comunicate și publicate, se extinde pe 175 pagini și cuprinde 72 figuri, 26 tabele și 224 referințe bibliografice.

Lucrarea este structurată în două părți și cuprinde 6 capitole.

Partea întâia reprezintă o sinteză a principalelor date din literatură privind compozitele poroase cu conținut ridicat în aluminiu.

Partea a doua cuprinde studiile și rezultatele experimentale privind modul de influență a diferiților factori asupra texturii și proprietăților maselor obținute.

În finalul tezei sînt sintetizate concluziile generale asupra cercetărilor efectuate și asupra valorificării lor în practică.

I

I

I

Cu această ocazie, doresc să aduc cele mai calde mulțumiri și recunoștință caducătorului științific prof. dr.ing. ION SIMONEI pentru sprijinul competent și îndrumarea acordată în timpul elaborării și redactării tezei.

De asemenea mulțumesc cu stîmă și recunoștință prof.dr.ing. LIVIU LILIEAT pentru competența și exigența cu care a îndrumat cercetările experimentale ce s-au realizat în laboratoarele Universității din Cluj-Napoca.

Totodată mulțumesc tuturor celor ce m-au ajutat în perioada de elaborare a tezei.-

DEFINIȚIA ȘI CLASIFICAREA COMPOZITELOR

Compozitele sînt materiale realizate prin reunirea a cel puțin doi componenți (compatibili și cu proprietăți complementare), dintre care unul are funcție de matrice, iar celălalt, inserat în primul, trebuie să fie foarte rezistent avînd rolul de a împriza anumite proprietăți compozitului /1-12/.

Compozitele reprezintă o categorie modernă de materiale de interes deosebit pentru industrie, deoarece ele au rezistențe mecanice mari și caracteristici de întreținere bune, atât la temperatură ambiantă cît și la temperaturi înalte.

Particularitatea compozitelor constă în faptul că proprietățile lor se stabilesc apriori de către om, funcție de solicitările mecanice, termice, chimice, electrice etc. la care urmează să fie supuse produsele.

Funcție de natură ecoster solicitări, de mediu și condițiile în care se vor folosi produsele, se aleg sau se modelează natura și caracteristicile matricei, natura și tipul fazei inserate, tehnologia de asociere a componenților etc.

Matricea are rolul de a realiza structura monolită a compozitului. Ea poate fi constituită din rășini, cetele și materiale ceramice. În această ultimă categorie se include și sticla, grafitul, ciocăturile și lianții chimici întăriți.

1.1. CLASIFICAREA COMPOZITELOR *****

Datorită complexității compoziției chimice și mineralogice, a structurii și texturii, precum și a proprietăților lor, compositele se pot clasifica după mai multe criterii.

1.1.1. Clasificarea Compozitelor după Tipul Matricei

După natura și tipul fazei încrețite în matrice, materialele compozite se clasifică în patru grupe:

a) Compozite fibroase (materiale armate cu fibre) în care whiskers-uri refractare sau fibre polieristaline sînt înglobate într-o matrice în scopul îmbunătățirii proprietăților mecanice.

b) Compozite laminare (lamelare): foi metalice sau de altă natură, precum și panglici subțiri sînt înglobate într-o matrice sau compozitul este constituit din straturi de diferite materiale sau din straturi (sub formă de foi, panglici, plăci, etc.) și matrice. Acest tip de compozit este proiectat în principal pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice și termice. Materialele de protecție, pe a căror suprafață se aplică foi și plăci pentru a servi la creșterea rezistenței la coroziune apar, în această categorie de compozite.

c) Materiale cu straturi cuperțiale. În contrast cu materialele de acoperire, aceste straturi sînt foarte subțiri. Ele se aplică prin diferite metode, inclusiv ca vopselă. Grosimea stratului variază de la câțiva microni la 100 μm . Ele servesc pentru protecția la coroziune și îmbunătățesc rezistența la uzură, atribuind, totodată, alte proprietăți fizice suprafeței materialului.

d) Compozite cu particule dispersate. Această grupă conține o varietate de materiale. Ea include de exemplu, încălzirea de particule anorganice nemetalice în metale sau ceramici, pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice ale acestora (metale durificate prin dispersie, ceramici durificate prin transformare) și de asemenea, materiale care conțin din particule anorganice, nemetalice legate printr-o fază liantă metalică, în cantitate redusă, sau o fază liantă hidraulică (beton).

După unii autori, această categorie de compozite este divizată în două: compozite cu particule, respectiv cu macroparticule dispersate. Compozitele cu macroparticule ar forma o clasă intermediară între materialele durificate prin dispersie și cele armate cu fibre. În cazul compozitelor durificate prin dispersie, particulele sînt foarte mici, proporția lor este de cîteva procente și ele acționează prin blocarea mișcării dislocațiilor. În compozitele armate cu fibre, dimpotrivă, proporția fibrelor este înaltă și ele sînt principalii purtători ai sarcinii. Compozitele cu macroparticule au proporția fazei dure de la cîteva procente pînă la 70%. În această categorie de compozite se includ și ales rocile, betonul, ceramicele, metalele dure de tipul WC-Co etc.

În tabelul 1 reținem schematic această clasificare /1/

TABELUL 1

Clasificarea materialelor compozite /13/

1. Fibroase	<ul style="list-style-type: none">- Materiale plastice armate cu fibre- Metale uşoare armate cu fibre- Metale grele armate cu fibre- Materiale de contact- Supraconductori- Materiale pentru legare speciale- Butucioase solidificate unidirecţional- Ceramici, sticle şi betoane armate cu fibre
2. Laminat (lamelare)	<ul style="list-style-type: none">- Bimetale- Materiale de contact- Materiale pentru legare- Materiale pişoate- Foi (lamelare) în ceramici
3. Cu acoperiri (straturi) superficiale	<ul style="list-style-type: none">- Acoperiri contra coroziunii, uzurii- Acoperiri pe fibre, pentru adesiune noi buzi cu matricea- Acoperiri pe unele materiale pentru creşterea sau scăderea conductivităţii electrice sau termice
4. Cu particule disperse	<ul style="list-style-type: none">- Materiale durificate prin dispersie (inclusiv ceramici durificate prin transformare)- Metale dure (carburi cementate)- Materiale de contact- Materiale pentru legare- Materiale magnetice- Betoane- Ceramici

1.1.2. CLASIFICAREA CERAMICELOR DURA REFRACTARE

Pentru clasificarea compozitelor din punct de vedere al porozității, al refractarității și al compoziției chimice se poate face apel, prin asimilare, la standardizarea utilizată pentru produsele ceramice și refractare.

Astfel conform STAS 130-76, în funcție de porozitate materialele și produsele se clasifică astfel:

- superdense, cu porozitate aparentă sub 16%.
- dense, cu porozitate aparentă cuprinsă între 16 și 30%.
- semiușoare, cu porozitate aparentă între 30 și 45%.
- ușoare, izolante, cu 45-70% porozitate totală.
- ultralușoare, cu peste 75% porozitate totală.

Porozitatea ridicată și înlocuirea porii de dimensiuni mici, conferă maselor și produselor capacități termice și fonoizolantă.

Clasificarea maselor și produselor termoizolante numai pe baza porozității este insuficientă, fapt ce a determinat introducerea a încă două criterii de clasificare, bazate pe densitatea aparentă și pe contracția ulterioară (postcontracția) după încălzire la o anumită temperatură /14-19/.

Densitatea aparentă, pentru un material dat, este în directă legătură cu porozitatea și de aceea fiind o determinare mai ușoară poate fi aleasă drept criteriu de clasificare.

Pentru a aparține unei anumite clase, produsul termoizolant nu trebuie să depășească o anumită densitate aparentă (care depinde de natura materialului) și nu trebuie să aibă o contracție ulterioară mai mare de 2%, după încălzire timp de 24 ore la o temperatură dată (care reprezintă limita de întrebuințare).

1.1.3. CLASIFICAREA CALORIFICĂ A MATERIALELOR REFRACTARE

În conformitate cu standardele noastre și cu cele din alte țări, refractaritatea minimă a materialelor și produselor refractare este de 1500°C (în unele țări 1580°C) /20-24/.

Materialele refractare, în funcție de valoare refractaritativă, se împart în trei clase /1/:

- refractare, cu refractaritate între $1500-1770^{\circ}\text{C}$;
- cu refractaritate ridicată, cu refractaritate între $1770-2000^{\circ}\text{C}$;
- superrefractare, cu refractaritatea peste 2000°C .

Există un număr mare de materiale utilizate în scopuri asemănătoare cu cele refractare, posedând deosebită ușoare și nu îndeplinesc condițiile de mai sus, fiind deci nerefractare și de rădăduse la temperaturi mai mici de 1500°C . Aceste materiale, cu refractaritate mai mică decît 1500°C , sînt denumite termorezistente. Multe din produsele porcease se încadrează în această categorie /25-26/.

1.1.4. ALTE CATEGORII DE CLASIFICARE

a) Cea mai importantă clasificare a compozitelor este după compoziția lor chimică. Din acest punct de vedere cercetările se vor ocupa în continuare, de compozitele cu conținut ridicat în alumina.

b) După natuza celor două țaze componente ale compozitelor, acestea pot fi:

- organo-metalice;
- organo-ceramice;
- metale-ceramice și
- total ceramice.

Cercetările din prezenta lucrare se vor axa pe studiul compozitelor total ceramice.

2

COMPOZITIA ESTARE

Materialele și produsele ușoare conțin pe lângă fazele cristaline și amorfe (vitroase) și poruri sub formă de pori și capilare.

Compozitele ușoare se obțin pornind de la un amestec de materii prime corespunzător dinamic compozitului ales, în interiorul cărui se creează artificial o porozitate suplimentară prin diverse procedee /1/.

Datorită porozității mari a acestor produse densitatea lor aparentă este mult mai mică decât a produselor dense cu compoziție chimică și mineralogică identică.

2.1. POREZI LA MASINA TURNIC.

Porii pot să aibă forme diferite (fig.1.) /29/. Unii sînt pori deschisi la ambele capete, putînd comunica între ei



- 1-Canale
 - 2-Pungi
 - 3-Sufluri, lacune, bule-pori
- inchiși
- } pori deschisi

Fig.1 Forma porilor

prin canale și capilare de forme diferite. Alți pori, din contra, nu pot comunica între ei, termenul exact pentru această categorie ar fi cel de bule, vacuole sau lacune; dar pentru a simplifica denumirea s-a convenit să fie numiți pori închiși.

După geometria lor, porii pot să fie sferici, cilindrici sau conici.

Din punct de vedere a mărimii lor porii se pot clasifica în:

- pori foarte mari (goluri, sufluri) > 1 mm;
 - pori mari: 1 mm - 25 μ m;
 - pori fini" 25 μ m - 0,1 μ m;
- Porii sub 100 μ m se împart în:
- micropori: 100 μ m - 1 μ m;
 - pori submicroscopici sub 1 μ m.

2.2. POROZITATEA

Porozitatea este măsura volumului porilor dintr-un material.

După forma și mărimea porilor porozitatea se clasifică astfel /30/:

Porozitate totală P

- închisă P_i
- deschisă (aparentă) P_a
 - permeabilă (efectivă) P_{eef}
 - de calitate $r > 2,5 \mu m$
 - nu de calitate $r < 2,5 \mu m$
 - impermeabilă

Porozitatea totală P (în volum) reprezintă volumul total al porilor (deschiși și închisi) raportat la volumul aparent al probei. Se calculează cu formula:

$$P = \frac{\rho - \rho_a}{\rho} \cdot 100 \quad /31 \text{ volum}/$$

unde: ρ este densitatea absolută și
 ρ_a densitatea aparentă

Porozitatea aparentă sau deschisă (P_a) reprezintă volumul porilor deschiși, umpluți cu apă la fierbere, față de volumul aparent al probei. Se calculează cu relația:

$$P_a = A \cdot S_a \quad /32/$$

unde: A este absorbția de apă și reprezintă masa apei absorbită în porii deschiși, la fierbere, raportată la masa probei uscate.

Valorile absorbției apei nu sînt exact comparabile, adică nu arată același grad de porozitate, la diferite tipuri de produse, deoarece acestea au densități diferite și deci mase egale în stare uscată, la același volum de geluri. Cu toate acestea fiind o mărime ușor de determinat este frecvent folosită.

Porozitatea închisă (P_2) reprezintă volumul porilor închisi față de volumul aparent al probei și este dată de diferența:

$$P_2 = P - P_a \quad /31/$$

Permeabilitatea sau porozitatea efectivă (P_{ef}) este proprietatea unor materiale cu porozitate deschisă care permit fluidelor să curgă prin pori sub o anumită diferență de presiune. Numii porii deschisi, comunicanți și de un anumit diametru au capacitatea de a fi permeabili. Deci permeabilitatea este influențată de dimensiunea porilor, de uniformitatea distribuției lor, de aria suprafeței lor interne și natura acestora, cât și de efectele de udare și capilaritate.

Vitezele de curgere a fluidelor incompresibile prin masele poroase pot fi determinate prin relația cunoscută sub numele de legea lui d'Arcy /31/:

$$\alpha = \frac{Q_v \cdot \mu}{\frac{\Delta P}{\Delta l} \cdot A}$$

în care: α este coeficientul de permeabilitate;

Q_v - debitul volumic de fluid;

A - aria secțiunii de curgere;

μ - viscozitatea fluidului;

$\frac{\Delta P}{\Delta l}$ - gradientul de presiune în direcția de curgere.

Unitatea de permeabilitate este Darcy /31/. Un material posedă o permeabilitate de un Darc dacă permite să treacă într-o secundă un cm^3 de fluid cu viscozitatea de un poise, sub un gradient de presiune de 1 dyn/cm^2 , printr-o secțiune de

1 cm². Permeabilitatea furnizează o imagine asupra conformației
modii a porilor și permite calcularea dimensiunii acestora.

Suprafața specifică reprezintă suprafața internă a
sistemului de capilare a porilor deschizi.

2.3. TIPIURI DE COMPOZITE TERMALE

După forma și mărimea porilor compozitele uçoare sînt de două tipuri:

- compozite poroase, permeabile;
- compozite uçoare, izolatoare.

2.3.1. COMPOZITE POROASE, PERMEABILE

Materialele și produsele poroase, permeabile sînt mase cu porozitate deschisă, conținînd pori care comunică între ei prin canale, fiind deschizi astfel spre suprafața exterioară a produsului.

Datorită acestei forme a porilor produsele sînt uçoare, permeabile și au o suprafață specifică mare. Aceste proprietăți sînt influențate de dimensiunea porilor, de uniformitatea distribuției acestora și de aria suprafeței lor interne.

Compozitele cu porozitate deschisă se obțin prin introducerea în amestecul de materii prime a unor substanțe, care pe parcursul procesului tehnologic crează gaze, ce se degajă lăsînd în urma lor pori deschizi. Aceste substanțe pot fi: materiale combustibile sau substanțe care sublimază sau care se descompun la încălzire cu degajare de gaze /32-35/.

a) Metoda producerii porilor deschizi prin utilizarea materialelor combustibile organice este cea mai folosită pentru obținerea compozitelor poroase permeabile. Cele mai înțrebuințate materiale combustibile, care după ardere vor lăsa pori deschizi în produs sînt: rumegușul de lemn, cocsul, cărbunele de lemn, antracitul, pasta de lemn, coji de nucii și alte materiale de acest tip.

Proprietăți ale produsului compozit ca: porozitatea, dimensiunea porilor, coeficientul de conductivitate termică etc., vor depinde nu numai de natura și cantitatea materiei și a particulelor inserate în ea, ci și de forma, mărimea

și cantitatea particulelor combustibile.

Natura materialului combustibil influențează procesul tehnologic în fazele de fabricare și ardere. Astfel, rășinagul de lemn poate fi folosit numai la fabricarea plasticilor sau prin vibrare, întrucât la presare el manifestă elasticitate și conduce la stratificări. În cazul folosirii cocoului, antracitului și mangalului sub formă pulverulentă sau granulară se poate utiliza presarea semiuscată.

În timpul arderii produselor trebuie să se asigure condițiile necesare pentru arderea completă a materialului combustibil, menținându-se în zona de prelucrare un mediu puternic oxidant.

Prin degajarea gazelor de ardere a materialelor combustibile, în produs se formează microfisuri, care defavorizează rezistențele mecanice, dar îmbunătățesc rezistența în șoc termic.

b) Metoda utilizării unor substanțe care sublimază la încălzire constă în introducerea în amestecul de materii prime a unor substanțe ca: polistiren granular, naftalina fulgi etc.. La încălzirea semifabricatului aceste substanțe sublimază, creând o cantitate mare de gaze, care se degajă lăsând în urma lor pori deschizi.

c) Metoda introducerii în amestecul de materii prime a unor substanțe care se decompun la încălzire cu degajare de gaze poate utiliza substanțe ca: oxalatul de amoniu, acid oxalic, carbonați, sulfuri etc. La folosirea acestor substanțe există unele restricții: să nu se producă reacții violente, să nu rezultă gaze toxice sau inflamabile, să nu lase în produs compuși care să influențeze negativ proprietățile acestuia.

2.3.2. COMPOZIIILE DE CARBONIZATE

Materialurile și produsele ușoare, izolatoare sînt materiale cu porozitate închisă, conținînd pori de diferite forme, care nu comunică cu suprafața exterioară a produsului.

Datorită acestei texturi produsele au densitate aparentă mică și sînt termice și fonoisolatoare. Aceste proprietăți sînt influențate de volumul total al porilor, de mărimea lor și de uniformitatea distribuției acestora. Un material este considerat termoisolant atunci cînd porozitatea sa totală este mai mare sau egală cu 45% /36-40/.

Compozitele cu porozitate închisă se obțin prin legarea agregatelor poroase într-o matrice sau prin crearea în acestea a unui număr foarte mare de bule gazoase.

După modul de realizare a porozității închise deosebim:

- composite cu agregate ușoare și
- composite celulare.

2.3.2.1. Composite cu agregate ușoare

Încercarea agregatelor ușoare în matrice este metoda cea mai folosită pentru obținerea compositei ușoare, izolatoare. Metoda este relativ ușoară, se realizează după un procedeu tehnologic asemănător cu cel utilizat la fabricarea compositei dense de aceeași compoziție /41,42/.

Agregatele ușoare utilizate pentru obținerea compositei ușoare aluminoase sînt: argila expandată /43-45/ și agregatele globulare (agregat refractar termoisolator argilos, alumina globulară, sfere goale de electrocorindon). Agregatele globulare se prezintă sub formă de sfere mici, goale în interior, avînd diverse diametre.

Agregatul refractar termoisolator argilos se obține prin calcinare și calcinare în apă fluidizată /46/.

Alumina globulară se obține prin suflarea aerului sau vaporilor de apă presiune înaltă asupra unei gurițe de alumina topită într-un captor electric. Se obțin astfel bule goale

în interior pentru că alumina topită are o vâscositate scăzută permițând forțelor de tensiune superficiale să formeze incluzii sferice /47/.

2.3.2.2. Compozite celulare

Compozitele ușoare celulare conțin un număr foarte mare de bule gazoase (pori sferici închizi) cu diametru între 0,5 și 7 mm, dispersate în masa compozitului /48,49/.

Velumul total al porilor, dimensiunea bulilor, uniformitatea distribuției acestora și a grosimii pereților rezistenți dintre ele influențează proprietățile izolatoare și rezistențele mecanice ale produsului.

Compozitele celulare se pot obține prin metoda degajării de gaze sau prin metoda spumării.

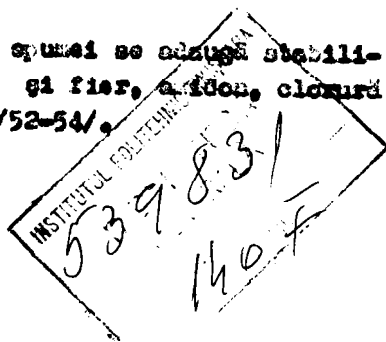
a) Metoda degajării de gaze constă în introducerea în amestecul de materii prime a unor substanțe care degajează gaze, în momentul când masa compozitului are consistența plastică.

Degajarea gazelor are loc ca urmare a unor reacții chimice specifice. Astfel se pot utiliza substanțe care se descompun prin reacții de oxidare-reducere și substanțe care reacționează între ele cu degajare de gaze. Frecvent se utilizează carbonați și acizi, pulberi de Al, Zn, Mg sau ferocloruri Fe-Si, Fe-Mn și hidroxizi. În general bulele gazoase conțin hidrogen, oxigen, gaz carbonic (CO_2) etc. /50-51/.

b) Metoda spumării constă în crearea în amestecul de materii prime, sub formă de barbotină, a unor spume stabile și cu pori fini, care să nu se distrugă în procesul de amestecare.

În drept generatori de spumă se întrebunțează substanțe superficial active: săpunul și acidul de colofoniu, spumogenul, saponina, acid oleic sau citric, albumină, detergenți, sulfat aluminat naftenic etc.

Pentru mărirea stabilității spumei se adaugă stabilizatori de spumă ca: "ăruș" de almir și fier, amidon, clorură de calciu, leșie lignosulfitică etc. /52-54/.



3

COMPOZITIE CU CONȚINUT RIDICAT DE
ALUMINĂ, TOTAL CERAMICE

Materialurile și produsele care conțin peste 45% Al_2O_3 sînt denumite, produse aluminoase de /2/ și superaluminoase de /55-57/.

Majoritatea lucrărilor /58-64/, precum și standardele noastre (STAS 131-76) denumesc această categorie de materiale, produse cu conținut ridicat de alumina și le clasifică în:

- aluminoase, cu Al_2O_3 între 45 și 62,5 și
- superaluminoase, cu peste 62,5 Al_2O_3 .

Cele superaluminoase, la rîndul lor se împart în:

- multitice, cu 62-72,5 Al_2O_3 ;
- multicorindonice, cu 72-90, Al_2O_3 și
- corindonice, cu peste 90,5 Al_2O_3 .

Compozitele total ceramice sînt constituite numai din faze ceramice, adică sînt matrică și faza imersată în ea, trebuie să fie de natură ceramică.

3.1. FAZA INTERMEDIARA

Particule inserate in matricea unui compozit trebuie sa aiba proprietati superioare acestora, proprietati prin care sa imbunataseasca caracteristicile de intrecuire ale compozitului. De aceea, pentru a realiza compozite cu continut ridicat de alumina, faza inserata trebuie sa aiba un continut cit mai mare de Al_2O_3 si rezistente mecanice si termice ridicate.

Faza inserata poate sa fie sub forma de:

- fibre, cind se obtin compozite pe baza de fibre si
- granule, cind se obtin compozite cu particule dispersate. Acestea pot fi corindonul sintetic sau alumina tabulara.

3.1.1. SILICIURUL Al_2O_3

Oxidul de aluminiu anhidru se prezinta sub mai multe forme polimorfe: corindon ($\alpha-Al_2O_3$) si alumine de tranzitie /65-68/.

$\alpha-Al_2O_3$ este forma cristalina de temperaturi inalti; cristalizeaza trigonal fiind anizotrop, birefringent cu indicele de refractie $n_g = 1,763$ si $n_p = 1,760$. Are greutatea specifica $3,99 g/cm^3$ si duritatea 9. Aceasta forma polimeru a aluminei este denumita corindon. Ea este cea mai stabila forma polimeru a oxidului de aluminiu si singura care se gaseste in natura. Se intilneste in corindonul natural si sintetic si in masele de silica tehnice.

Aluminale de tranzitie. Formele de tranzitie ale oxidului de aluminiu cuprind toate fazele cristaline, care apar prin calcinarea hidroxidului de aluminiu intre 200 si $1200^\circ C$. Toate aceste alumine de tranzitie nu se gasesc in stare libera in natura, ele obtinandu-se prin transformari termice si hidrotermale ale hidroxizilor de aluminiu (fig.2.) /68/ sau prin oxidarea aluminiului metalic /69/.

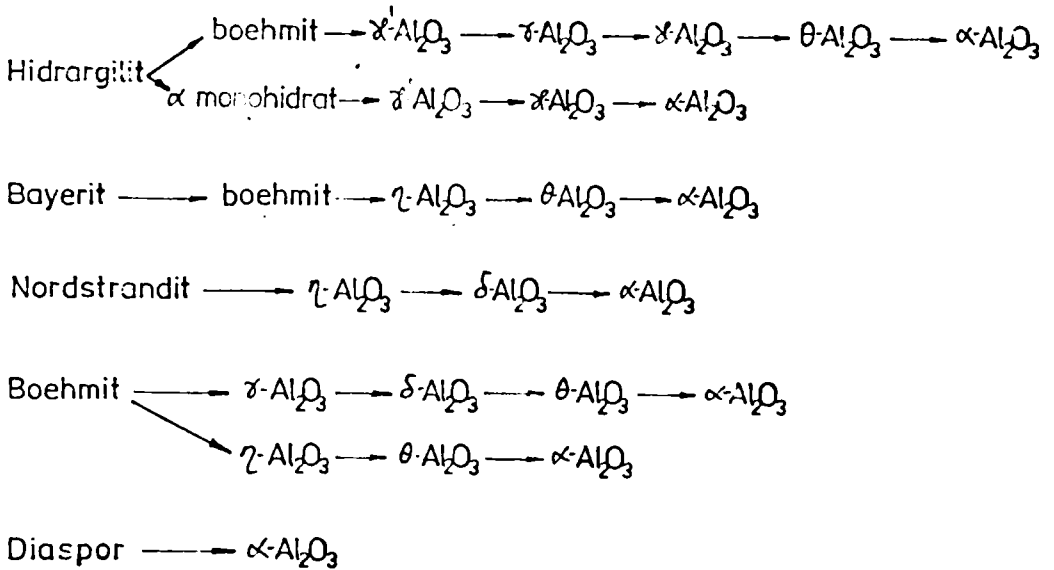


Fig.2 Schema transformărilor de fază ale oxidului de aluminiu

Tabloul 2

Caracteristicile micrologice ale aluminilor de tranziție

Faza cristalină	Sistemul cristalin	Parametrii celulei elementare /Å/			Indicii de Densitate refracție /one	
		a	b	c		
Gamma	tetragonal	7,95	7,95	7,79	1,736	3,42-3,47
Delta	tetragonal	7,967	7,967	23,47		3,2
Eta	cubic	7,95			1,55-1,65	2,5-3,6
Theta	monoclinic	5,63	2,95	11,36	1,66-1,67	3,56
Iota	ortorombic	7,73	7,73	2,32	1,604	3,71
Kapa	ortorombic	8,49	12,73	13,33	1,67-1,69	3,3
Lama	cubic	7,95				3

Aluminale de tranziție sînt formele: τ , δ , η , θ , l , α , ξ , ale Al_2O_3 . Structura și caracteristicile lor mineralogice sînt prezentate în tabelul 2 /71/.

η - Al_2O_3 se obține prin deshidratarea hidrargilitului pseudoboehmitului și bayeritului între 500 și 650°C. Variația mare de densitate a η - aluminei (2,5-3,6) se datorează cantității de apă adsorbită în condiții normale de păstrare. Structura ei este cubică de tip spinel și rezultă din prezența în celulă sa elementari a unui număr fracționat de molecule de Al_2O_3 , ceea ce corespunde la opt grupuri de tipul $Al_{2/3}^{3+} O_4$. Tipul spinelic al acestei alumine prezintă vacanțe deoarece celula elementară conține mai puțini cationi decât în spinelul clasic /71/.

δ - Al_2O_3 se obține prin descompunerea hidrotersalului boehmitului cu conținut scăzut de H_2O la 1000°C sau prin arderea aluminei în oxigen /72/.

α - Al_2O_3 se obține prin calcinarea lentă a hidrargilitului în aer la 200-1000°C. Prezintă diagramă de difracție roentgen cu franje înguste, linia citată la 2,12 Å fiindu-i caracteristică.

τ - Al_2O_3 rezultă la calcinarea boehmitului în aer între 450 și 750°C sau prin calcinarea sărurilor de aluminiu. Structura lui prezintă deformarea tetragonală a spinelului, ceea ce face ca franjele diagramei de difracție roentgen corespunzătoare planelor (400) și (440) să se despică în câte un dublet /69/.

Prin creșterea temperaturii peste 750°C τ - alumina trece în α - alumina, transformarea fiind însoțită de modificarea indicelui de refracție. Trecerea τ - aluminei în α - alumina este monotropă fiind însoțită de micșorarea volumului (~ 20%) și de degajare de căldură de 7,8 kcal/mol /73/.

Reacția are cinetică de ordinul întâi așa cum se observă din fig.3 /74/.

Cercetările mai recente ale lui Steiner P.I. /75/ arată că cinetica acestei transformări este de ordin zero, sugestionată de dependența liniară între cantitatea de α - alumina

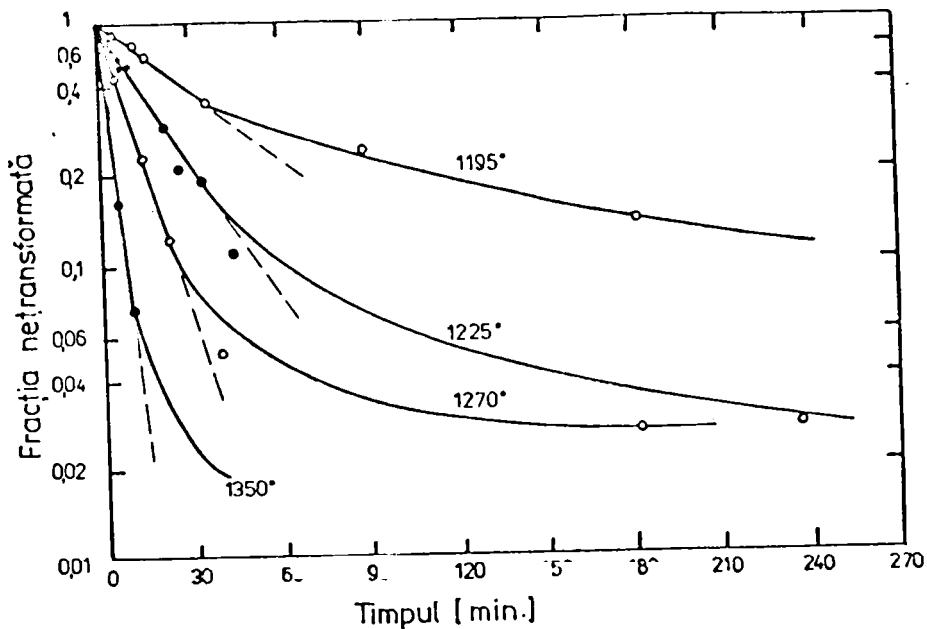


Fig.3. Transformarea $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ în $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

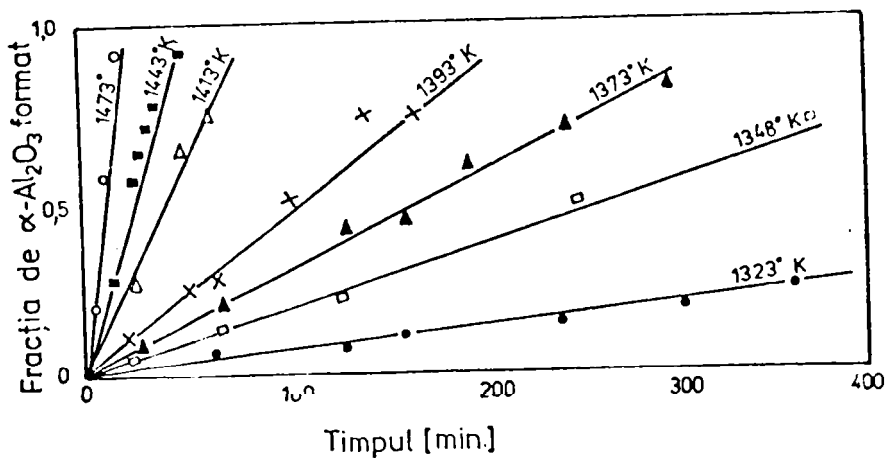


Fig.4. Cantitatea de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formată în transformarea $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

ni formată și timp (fig.4).

Există păreri diferite asupra temperaturii de trecere a δ - aluminei în α - alumina. Astfel unii autori consideră că transformarea are loc între 750-1100°C, alții că intervalul este de 930-1200°C, iar alții consideră că transformarea completă a δ Al_2O_3 în α Al_2O_3 nu are loc nici la 1450°C /71/.

δ - alumina se caracterizează printr-o capacitate de absorbție ridicată.

θ - Al_2O_3 se obține prin deshidratarea bayeritului boehmitului și a hidrargilitului între 900 și 1100°C /76/. Diagrama de difracție röntgen a θ - aluminei prezintă liniile caracteristice de 5,46 Å; 4,53 Å și 2,72 Å /77/.

Pe lângă aceste forme de tranziție în literatură sînt specificate și aluminalele: α' , δ' , φ , λ , . . . /78,79/.

3.1.2. STRUCTURA CRYSTALINĂ

α - Al_2O_3 cristalizează trigonal, cu habitus bipiramidal. În structura cristalină a corindonului ioni de oxigen și aluminiu sînt așezați într-o rețea ionică stratificată cu structură hexagonală compactă. Cationii de Al^{3+} sînt aranjați sub hexagoane (fig.5) între două din aceste straturi (cu centrul liber), umplînd două treimi din golurile octaedrice (adică golurile dintre șase atomi de oxigen, dintre care trei aparțin unui strat, iar alți trei, rotîți față de primii cu 180°, aparținînd altui strat de ioni de oxigen). În acest caz, grupele celor trei ioni de oxigen formează o față comună celor doi octaedri limitrofi din straturile vecine. Este caracteristic faptul că foile de oxigen sînt astfel suprapuse, încît în fiecare coloană de octaedri alternează două straturi ocupate cu un liber, iar perechile de octaedri ocupați, formează pe verticală axe ternare elicoidale. Celula romboedrică a Al_2O_3 aparține grupei spațiale D_{3d}^6 cu parametrii de rețea $a = 4,76$ Å; $c = 12,991$ Å și $\alpha = 55^\circ 17'$. Distanța medie între ioni de aluminiu și oxigen este de 1,92 Å iar între ioni de oxigen de

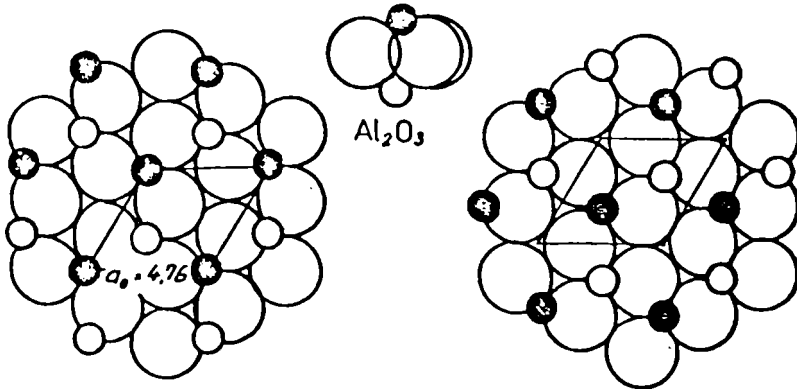


Fig.5 Structura α - Al_2O_3

de 4,76 Å. O rețea de împachetare densă a ionilor de oxigen și aluminiu, devenind caracteristici fizice și termofizice similare ale corindonului /29,30/.

3.1.3. Caracteristică chimică

Corindonul sintetic se mai numește electrocorindon și se obține din baukite sau alumina tehnică pe cale electrotermică, la temperaturi de peste 2200°C. Componentul de bază este corindonul (α Al_2O_3). În electrocorindon, în funcție de natură și esența impurităților pe lângă cristalele de α Al_2O_3 apar și următoarele faze cristaline: mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), hexaaluminaț de calciu ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), amorf ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), aluminaț alcalin ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$), spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), cordierit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) și titanat de aluminiu ($\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) /61/.

Există mai multe variații de electrocorindon /32-36/:

- Corindon ne-ruș, se obține prin simpla topire a baukitei cu conținut de aproximativ 75% Al_2O_3 .

- Electrocorindon negru, de culoare gri-maronie sau roșie-maronie, cu 94-96% Al_2O_3 și 1,5-3% SiO_2 ; se obține prin topirea bauxitei în mediu reductor cu carbune.

- Electrocorindon alb sau verde, se obține prin topirea aluminei și conține peste 99,5% Al_2O_3 .

- Corindonul fin se prezintă sub formă de cristale fine, cu rezistență mecanică ridicată; se obține prin răcirea rapidă a topiturii peste vaijuri metalice răcite.

- Monocorindonul constă din mici monocristale de Al_2O_3 .

- Corindonul roz (roșu) se obține prin topirea caze-
tecului de Al_2O_3 și Cr_2O_3 (0,9-15%). Față de verde, granulele
acestora de electrocorindon au tenacitate mărită.

- Sfera neagră de corindon se obține prin încălzirea
unui gaz inert într-o topitură de corindon.

3.1.4. INCALZIRIIA CORINDONULUI

Corindonul ($\alpha - Al_2O_3$) are următoarele caracteris-
tici:

Temperatura de topire este de $2041 \pm 2^\circ C$ în aer (mă-
surată cu pirometru optic) și de $2051 \pm 4^\circ C$ în vid (măsurată
cu pirometru fotoelectric) /86,87/.

Corindonul posedă rezistențe mecanice deosebite.
Astfel rezistența la compresiune este de 30.000 daN/cm^2 , rezis-
tența la tracțiune este 2650 daN/cm^2 , iar rezistența la încovoi-
ere este de 4000 daN/cm^2 . De asemenea el are rezistențe foarte
bune la uzură și la șoc termic. /80-91/. Corindonul își menține
aceste valori înalte ale rezistențelor până aproape de tempera-
tura de topire. Astfel rezistența la tracțiune este de 2650
 daN/cm^2 la temperatura ordinară, iar la $1300^\circ C$ rămâne încă la
2000 daN/cm^2 (Fig.6) /92/.

Corindonul are o stabilitate chimică deosebită. Cu
toate acestea el se hidratează superficial la o reacție prelung-

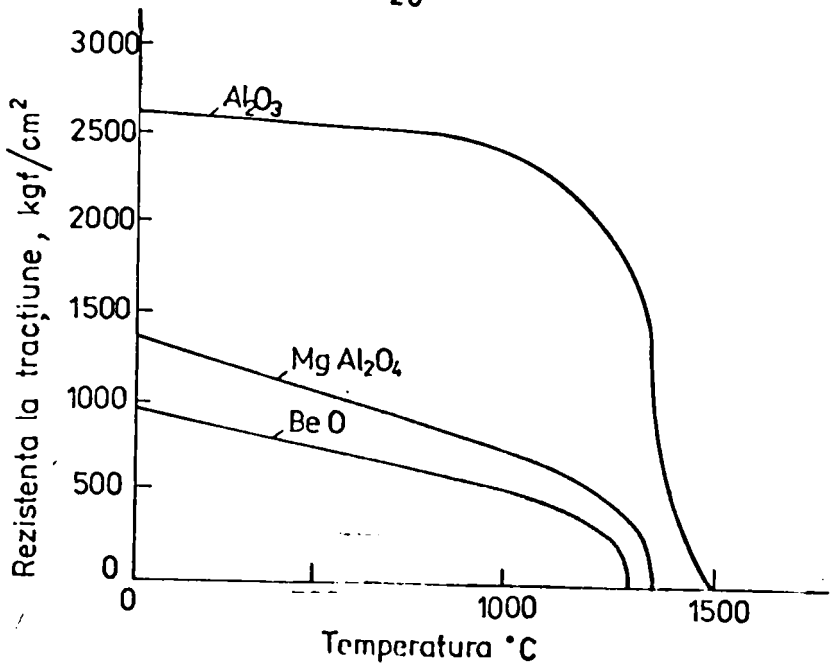


Fig.6 Rezistența la tracțiune în funcție de temperatură

gita în mediu aq. cu. la temperaturi ridicate se dizolvă numai în borax și fosfați /53,94/. El are un caracter cinic pentru sau amcter și este unul dintre cei mai stabili oxizi cilit în mediu oxidant cilt și în mediu reductor, rezistind foarte bine la temperaturi bogate în fier.

Densitatea are valoarea 3,992 g/cm³, duritatea 9 după scară Mohs și caldura specifică 0,206 cal/g.°C între 30 și 300°C. Coeficientul de dilatație termică este de 72-74.10⁻⁷ gră.⁻¹ perpendicular pe axa C și 82-62.10⁻⁷ gră.⁻¹ paralel cu această axă, variind aproape liniar cu temperatura /55-57/.

Modulul de elasticitate al coeficientului este de 4 dal/cm², iar conductivitatea termică este 4,7 kcal/m.h.°C între 20-1400°C /57-59/.

Datorită rezistenței mecanice remarcabile și a stabilității chimice deosebite, precum și pentru că poate fi obținut ușor, chiar în stare de puritate înaltă, în condiții economice avantajoase, electrocorindonul este folosit pentru a imprima aceste proprietăți compozitelor.

3.1.5. ALUMINA TABULARĂ

Alumina tabulară este alumina sinterizată la temperaturi apropiate de 2000°C , formată din cristale de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bine dezvoltate sub formă de tablete.

TABELUL 3

Caracteristicile aluminelor tabulare Alcoa

Caracteristici	Unit.	T = 60	T = 61	T = 71
Analiza chimică	%			
Al_2O_3	%	99,5	99,5	99,5
SiO_2	%	0,06	0,06	0,14
Fe_2O_3	%	0,06	0,06	0,06
Na_2O	%	0,20	0,02	0,11
Densitatea aparentă	kg/cm^3	1920	1920	1400
Încălzirea specifică	g/cm^3	3,65-3,8	3,65-3,8	3,65-3,8
Porozitatea aparentă	%	5	5	30-50
Absorbția de apă	%	1,5	1,5	15-25

Alumina tabulară prezintă următoarele caracteristici fizico-chimice: puritate chimică ridicată (peste 99,5% Al_2O_3); duritate înaltă a cristalelor (9 pe scara Mohs); densitate între 3,65-3,90 g/cm^3 ; temperatura de topire 2040°C ; inerție chimică, fiind atacată doar de acizii fluorhidric și fosforic; rezistențe mecanice și rezistență la șoc termic bune; stabilitate volumetrică, alumina tabulară fiind complet contractată; granulele au o suprafață reactivă, reprezentând încă fisuri sau crăpături capilare /100,101/.

În tabelul 3 se dau caracteristicile unor alumine tabulare de tip Alcoa /102/.

Toate aceste caracteristici superioare corindonului (nu însă și în domeniul abraziv) au determinat ca alumina tabulară să fie din ce în ce mai mult utilizată în materialele superaluminoase folosite în condiții tehnice deosebite.

Alumina tabulară T 71, datorită porozității sale mari (între 30-50%) este indicată în realizarea compozitelor ușoare.

3.1.6. FIBRE ALUMINOASE

Prin fibră se înțelege materialul, sub formă alungită, al cărui raport între lungimea L și diametrul D , este de minimum 10 și care are o suprafață a secțiunii de maximum $0,05 \text{ mm}^2$ /103,104/.

Fibrele pot fi: discontinue, când $L/D = 10-10^4$ sau continue (filamente), când L/D este mai mare de 10^4 .

Fibrele cu conținut ridicat de oxid de aluminiu sînt: fibrele aluminosilicice, fibrele de aluminiu și fibrele de safir.

Fibrele alumino-silicice au un conținut de pînă la 65% Al_2O_3 și se obțin prin topirea în cuptoare electrice la $1900-2000^\circ\text{C}$ a materiilor prime cu puritate ridicată (ceolin, bauzite, disten, ceolinetadus de aluminiu) și fibrizarea topiturii prin două metode: insuflarea cu aer comprimat sau vapori și filarea sau centrifugarea prin intermediul unor discuri rotative. Prin răcire rapidă produsul se solidifică în stare vitrosă, obținându-se fibre lungi, suple, cu aspect de bumbac. Proprietățile fibrelor depind de conținutul lor în aluminiu /105-107/.

Fibra de aluminiu. Obținerea fibrelor aluminosilicice din topitură este posibilă numai pînă la conținut de circa 65% Al_2O_3 . La proporții mai mari de aluminiu viscozi-

tatea topiturii este prea scăzută și nu mai permite formarea fibrelor. De aceea, această fibră este filată dintr-o soluție de săruri de aluminiu pure, la temperatura camerei. Aceste soluții de săruri sînt mai întii amestecate cu un liant organic care asigură coeziunea fibrei. După filare, fibrele sînt supuse unui tratament termic, în mai multe etadii, pînă la $1000-1300^{\circ}\text{C}$; cînd se arde materialul organic și sarea de aluminiu se transformă în alumina. Drept materii prime se pot folosi: clorura sau acetatul de aluminiu, aluminiu metalic + acizi, geluri de hidroxid de aluminiu, aluminat de sodiu, alama, sulfat de aluminiu.

Fibra de alumina, este de lungime medie, are o structură policristalină și este relativ fragilă. Temperatura de utilizare a acestor fibre crește cu conținutul de Al_2O_3 /100-110/.

Fibrala de safir, sînt fibre monocristaline de Al_2O_3 cunoscute sub denumirea de whiskers de alumina. Ele sînt monocristaline, filiforme, de dimensiuni scăzute: cu diametru de circa $1\ \mu\text{m}$ și lungime variind de la cîțiva μm la cîțiva cm ; sînt lipsite practic de defecte superficiale și ating rezistențe mecanice deosebit de mari.

Fibrele de safir se obțin prin vaporizarea aluminiului la $1300-1600^{\circ}\text{C}$ și condensarea sa într-o atmosferă de hidrogen care conține vapori de apă. Aceasta face ca aluminiu care se evaporă să se oxideze. Căldul de aluminiu format se depune sub formă monocristalină și are calitatea deosebită de a-și păstra caracteristicile mecanice foarte ridicate, la temperaturi înalte /111-113/.

3.2. Matrița ceramică

Matrița unui compozit este faza care are rolul de a lega particulele rezistente, sub formă de granule sau fibre, într-un tot unitar, rezultând un corp rigid, rezistent. De aceea ea trebuie să asigure posibilitatea de fasonare a produsului.

Matrița poate să fie constituită din rășini, metale și materiale ceramice.

Matrița ceramică poate fi formată dintr-o masă ceramică propriu-zisă sau din sticlă, grafit, cimenturi și lianți ceramici întăriți /2/. Deci după natura matriței (lianțului) compozitele total ceramice pot fi /14/:

- cu lianți ceramici;
- cu lianți hidraulici (cimenturi aluminacee, cimenturi portland, cimenturi de magneziu și stronțiu);
- cu lianți obișnuiți (lianți fosfatici, lianți magnezieni tip Sorel, sticlă solubilă).

La funcție de natura lianțului diferă și tehnologia de obținere a compozitului.

Astfel compozitele cu lianți ceramici se obțin prin tehnologii similare celor utilizate la fabricarea produselor ceramice și refractare. Adică: pentru a atinge rezistențele mecanice și caracteristicile necesare punerii în operă aceste produse trebuie fasonate, uscate lent și apoi arse la temperaturi înalte până are loc sinterizarea, vitrifierea sau topirea lianțului. De aceea aceste compozite sînt denumite produse fasonate arse.

Compozitele cu lianți hidraulici și cu lianți obișnuiți se obțin prin tehnologii similare celor utilizate la punerea în operă a betonurilor. Adică, prin amestecarea la rece a componentelor se obține o masă plastică, lucrabilă, care se pune în operă prin turnare și compactare și apoi se autoîntărește în timp, obținându-se rezistențe mecanice suficiente exploatării. Intrarea acestor tipuri de compozite se produce în funcție de natura lianțului, la rece sau la temperaturi joase,

ca urmare a unor procese de hidratare-hidroliză în cazul lianților hidraulici sau a unor reacții chimice de tip acid (sare) - oxid, în cazul lianților chimici /115-119/.

Deci, aceste compozite au avantajul că se pun în operă direct la locul de exploatare și se autofintăresc în timp, la rece, eliminându-se astfel operațiile de fasonare, uscare și ardere prealabilă. Ele se pot utiliza la executarea căptușelilor refractare ale agregatelor termotehnologice și ale instalațiilor anexe, unde în timpul exploatării și a utilizării, în materialul compozit, supus regimului termic de funcționare al agregatului, are loc realizarea legăturii ceramice, adică au loc procesele fizico-chimice specifice acestor temperaturi. Această categorie de compozite sînt denumite materială necersă sau nefasonată /28/.

La obținerea compozitelor cu conținut ridicat de Al_2O_3 matricea ceramică poate fi realizată utilizînd următorii lianți:

- lianți ceramici: materii prime sau amestecuri plastice cu conținut ridicat de alumina (argilă refractară, caolin + alumina etc.);
- lianți hidraulici: cimentul aluminos;
- lianți chimici: lianții fosfatici;

Cu alegția ne vom ocupa în capitolul următor.

PACIUA SARURILEMATA

Cercetările din prezenta lucrare s-au axat pe studierea compositelor poroase, cu conținut ridicat de alumina.

Complexitatea domeniului și numeroșii factori de influență ne-au determinat să ne restrângem preocupările, limitându-se doar la compositele total ceramice cu particule dispersate în matrice din categoria compositelor poroase cu conținut ridicat de alumina.

Compositele total ceramice sînt constituite numai din faze ceramice, adică atât matricea cît și faza încrustată în ea trebuie să fie de natură ceramică, pentru ca aceste compozite să aibă un conținut ridicat de alumina ambele faze trebuie să fie cît mai bogate în Al_2O_3 .

La compositele cu particule dispersate în matrice faza încrustată trebuie să fie sub formă de granule. În cazul nostru acestea pot fi electrocorindonul și/sau alumina tabulară. Noi am utilizat numai electrocorindonul deoarece prin geometria specifică particulelor sale el favorizează crearea structurii de rezistență și a porozității compozitului.

Matricea ceramică poate fi formată dintr-o masă

ceramică propriu-zisă sau din sticlă, grafit, cimenturi și lianți chimici întăriți /2/. În obținerea compozitelor cu conținut ridicat de aluminiă matricea ceramică poate fi realizată cu următorii lianți:

- lianți ceramici: materii prime sau amestecuri plastice cu conținut ridicat de aluminiă (argilă refractară sau caolin cu aluminiă);
- lianți hidraulici: cimenturi aluminose;
- lianți chimici: lianți fosfatici.

Deoarece matricea asigură posibilitatea de formare a produsului, tehnologia de obținere a compozitului este determinată de natura liantului utilizat.

Astfel, compozitele cu lianți ceramici se realizează prin tehnologia similară celor utilizate la fabricarea produselor ceramice și refractare, obținându-se produse fasonate arse /115-119/.

Compozitele cu lianți hidraulici sau cu lianți chimici se obțin prin tehnologii similare celor utilizate la punerea în operă a betonului, obținându-se betoane refractare sau produse fasonate la rece, nearse /20/.

Compozitele poroase sînt produse cu porozitate deschisă conținând pori care comunică între ei prin canale, fiind deschizi astfel spre suprafața exterioară. Structura acestei forme a porilor produselor sînt ușoare, cu permeabilitate și suprafață specifică mare. Aceste proprietăți sînt influențate de dimensiunea porilor, de uniformitatea distribuției lor, de aria suprafeței lor interne și de natura acestora.

Compozitele cu porozitate deschisă se obțin prin introducerea în amestecul de materii prime, a unor substanțe care pe parcursul procesului tehnologic creează gaze ce se degajă lăsa în urma lor pori deschizi. Aceste substanțe generatoare de pori pot fi: materiale combustibile și substanțe care sublimază ori se descompun la încălzire, cu degajare de gaze.

Compozitele poroase cu conținut ridicat de aluminiă au rezistențe termice și mecanice ridicate, datorate coeziunii și matricei ceramice înalt aluminosă; sînt ușoare, cu suprafață specifică și permeabilitate mare ca urmare a înaltei porozități deschise.

Aceste proprietăți fac ca ele să poată fi utilizate:

- ca suporturi pentru catalizatoru sau chiar ca și catalizatori /120-124/;
- drept corpuri abrazive superporoase /125,126/;
- ca refractare ușoare izolante /127,128/;
- ca refractare permeabile la gaze și în același timp rezistente la coroziune la temperaturi ridicate /129-133/.

Studiile întreprinse de noi au avut ca obiect obținerea unor compozite poroase cu conținut ridicat de alumina a căror structură de rezistență este alcătuită din granule de corindon înglobate într-o matrice ceramică; utilizând, pe cât posibil, materii prime indigene.

Deoarece literatura cuprinde numai referiri sumare asupra acestor compozite sau rezultate finale protejate prin brevete /1,2,134,139/, no-am propus să realizăm un studiu sistematic asupra influenței celor trei factori care concurează la realizarea produselor: faza inserată, matricea ceramică și agentul de pori.

4

Știința și Tehnica Compozitelor Polimerice
Sinteza și Proprietățile lor

Compozitele superaluminice fac parte din categoria compozitelor cu conținut ridicat de aluminiu și au peste 62% Al_2O_3 . După conținutul în aluminiu ele pot fi:

- mulțice, cu 62-72% Al_2O_3 ;
- mulțicorindonice, cu 72-90% Al_2O_3 și
- corindonice, cu peste 90% Al_2O_3 .

În prezentul capitol ne-am ocupat de compozitele poroase mulțicorindonice. Acestea trebuie să aibă o compoziție chimică bogată în oxid de aluminiu (72-90% Al_2O_3) și o porozitate deschisă ridicată.

Compoziția oxidică s-a realizat prin formarea structurii de rezistență din granule de electrocorindon înglobate într-o matrice mulțică, care s-a obținut utilizând un amestec de materii prime cu compoziția chimică corespunzătoare mulțicului (liant mulțic).

Porozitatea deschisă a rezultat prin adugarea unor substanțe generatoare de pori în amestecul de materii prime.

4.1. MATERIIILE PRIME

Materiile prime utilizate au fost alocate astfel încât să asigure atingerea acestei compoziții chimice supercaluminate și să fie, pe cât posibil, indigene.

De asemenea materiile prime trebuie să aibă un înalt grad de puritate și în general s-a urmărit reducerea la maximum a oxizilor alcalini din masă; deoarece în cazul utilizării compozitelor drept suporturi de catalizatori accepti oxizi influențează negativ randamentul catalitic.

Astfel, în afară de electrocorindon, care este din import, toate celelalte materii prime sînt indigene.

4.1.1. ELECTROCORINDONUL

Faza cristalină dispersată în matricea unui compozit trebuie să aibă proprietăți superioare acestora propriu-zise prin care să îmbunătățească caracteristicile de întrebuințare ale produsului obținut. De aceea, pentru a obține compozite multicoorindonice cu puritate ridicată, noi am utilizat electrocorindonul mobil (Verni).

Electrocorindonul are o stabilitate chimică deosebită fiind unul dintre oxizii cei mai stabili, atât în mediu oxidant cât și în mediu reductor și rezistă foarte bine la topiturile bogate în fier. /71,73/.

De asemenea, el are rezistențe mecanice deosebite, precum și rezistențe bune la uzură și șoc termic. Corindonul își menține aceste proprietăți pînă aproape de temperatura de topire /30/.

Electrocorindonul mobil are o puritate ridicată. Compoziția oxidică a lui este indicată în tabelul 2.

Pe lângă compoziție și proprietăți, faza dispersată influențează proprietățile compozitului poros și

prin cantitate și granulaj, în cel granulaj electrocorindonului este mai mare cu atât este necesară o cantitate mai mică de liant pentru a asigura realizarea matricii.

Tabelul 4

compoziția oxidică a electrocorindonului nobil

Oxidul	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
%	0,20	99,00	0,10	0,03	0,35	0,25	0,06	0,01

Electrocorindonul se livrează sub diferite denumiri comerciale (almud, corak, aloaid, abrazit, diamantia, durul, corundin, electrorubin, heliocorund etc.) și în diverse granulajii.

Tabelul 5

Granulometria electrocorindonului E₁₂

Procentajul granulometric (/ / m)	Cantitatea Procentajului (%)
200 - 160	3,309
160 - 125	60,828
125 - 100	31,420
100 - 90	2,512
90 - 71	1,777
71 - 63	0,074

nr. de granulaj în:	Sistem metric	12
	Țoli	100

În cercetările noastre nu am studiat influența granulajului electrocorindonului asupra proprietăților; acest parametru a fost menținut constant, prin utilizarea unui singur tip de granulometrie de electrocorindon. Notarea granulajului se face după sistemul metric sau în țoli. Noi am adoptat sistemul metric și am simbolizat electrocorindonul utilizat cu (E₁₂). Cifra înmulțită cu 10 reprezintă dimensiunea granulelor cu pondere maximă, exprimată în micrometri. Granulajul electrocorindonului (E₁₂) utilizat și corespondența lui în cele două sisteme de notare este redat în tabelul 5.

4.1.2. GENERATORII DE PORI

Agentații de pori sînt substanțe care se introduc în amestecul de materii prime cu scopul de a realiza porozitatea deschisă. Pe parcursul procesului tehnologic, aceste substanțe crescă gaze care se degajă și lasă în urma lor pori deschși /144-144/.

Substanțele generatoare de pori pot fi:

- materiale combustibile (rumagușul de lemn, cocs, cărbune de lemn, antracit, huilă etc.);
- substanțe care se descompun la încălzire cu degajare de gaze;
- substanțe care sublimază la încălzire cu degajare de gaze.

La alegerea substanțelor utilizate drept agenți de pori am unșrit ca acestea să nu impurifice masa cu oxizi ne-doriți sau ceașă, rezultați prin arderea lor.

Astfel, din prima grupă am utilizat cocsul de petrol; din a doua, oxalatul de amoniu și din a treia acidul oxalic cristalizat și perlele de polistiren (P.F.S.-7 din prima grupă)

Cocsul de petrol se obține din rezidurile petrolifere prin distilare uscată la 500-700°C la presiune atmosferică sau prin cracere la presiunea de 12-17 at. La încălzire cocsul de petrol arde rezultînd dioxid de carbon și vapori de apă /145,146/.

Am utilizat două calități de cocs de petrol:

- cocs de petrol crud, simbolizat cu C.P.C. și
- cocs de petrol calcinat, simbolizat cu C.F.C.

Analiza acestora efectuată conform STAS 8160-81 este indicată în tabelul 6.

La cazul utilizării cocsului sub formă pulverulentă sau granulară se poate realiza fasonarea produselor prin extrudare sau presare semiuscată.

În timpul arderii trebuie să se asigine un mediu puternic oxidant între 500 și 1100°C pentru a asigura arderea

completă a cocsului.

ANEXA 6

Analiza cocsului de petrol

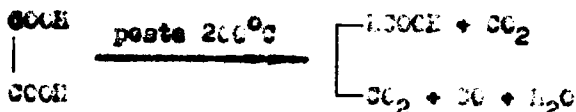
Denumirea determinării	U.l.	Valoarea determinării	
		cocs petrol crud (G.P.C.)	cocs petrol cald sint (G.P.C.)
Cenușă	%	0,57	0,34
Substanțe volatile	%	6,06	0,30
Umiditate	%	4,00	3,77
Fe ₂ O ₃	%	-	0,010
Greutate specifică reală	g/cm ³	-	2,17

Oxalatul de amoniu - (NH₄)₂C₂O₄·2H₂O - este o substanță cristalizată în sistem rombic, are masa moleculară 148,10 și densitatea 1,5 g/cm³. Prin încălzire rapidă peste 200°C el se descompune în: oxid de carbon, bioxid de carbon, apă și amoniac, conform reacției /147,148/:



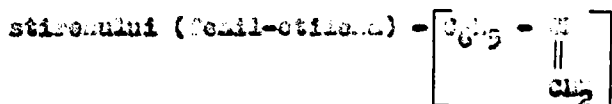
Acidul oxalic - (C₂O₄H₂)·2H₂O - este o substanță cristalizată în sistem rombic piramidal, cu masa moleculară 126,04 și densitatea 1,9 g/cm³. Apa de cristalizare se îndepărtează prin încălzire peste 100°C, iar la 150°C sublimază.

Prin încălzire rapidă, peste 200°C se descompune în acid formic și bioxid de carbon sau în oxid de carbon, bioxid de carbon și apă, conform reacției /149,149/:



Este o substanță otrăvitoare.

Leziile de polimerizare (L.P.) sunt granule sticloase perfect transparente, cu densitatea 1,06 g/cm³. Polimerizarea este o substanță macromoleculară obținută prin polimerizarea



Polistirenul este o substanță termoplastă, adică la încălzire se amolează progresiv până devine fluid, fără să se observe un punct de topire net.

La încălzire peste 200°C el arde.

Proprietățile produsului finit ca: porozitatea, dimensiunea și distribuția porilor, vor depinde nu numai de natura și cantitatea materialului ce poartă deasupra, dar și de formă, mărimea și cantitatea particulelor agentului de pori. Deci pe lângă natura sa, agentul de pori influențează și prin cantitate și granulatie.

4.1.3. COMPOZIȚIA MANTULUI CERAMIC

În structura compozitului, mantul are rolul de a lega într-un tot unitar și rezistent granulele dispersate. De aceea el trebuie să asigure posibilitatea de fascinare a produselor ceea ce face necesar ca mantul ceramic să aibă o plasticitate corespunzătoare metodei de fascinare utilizate.

Mulitul - $(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ - este singurul compus binar de echilibru termic în condiții de presiune normală, din cadrul sistemului $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Inițial, după cercetările lui Bowen și Greig din 1924, fig.7 /150/, mulitul a fost considerat ca un compus incongruent, dissociindu-se la 1810°C, în:



Studii ulterioare (Voropov și Sulzhov 1951, Kulnikov 1962, Aramaki și Roy 1962, Staronka 1968) /121-123/, au dovedit topirea congruentă a acestuia la temperaturi care nu corespund întotdeauna, probabil ca urmare a condițiilor de lucru adoptate. Din acest motiv există un număr mare de variante ale diagramei

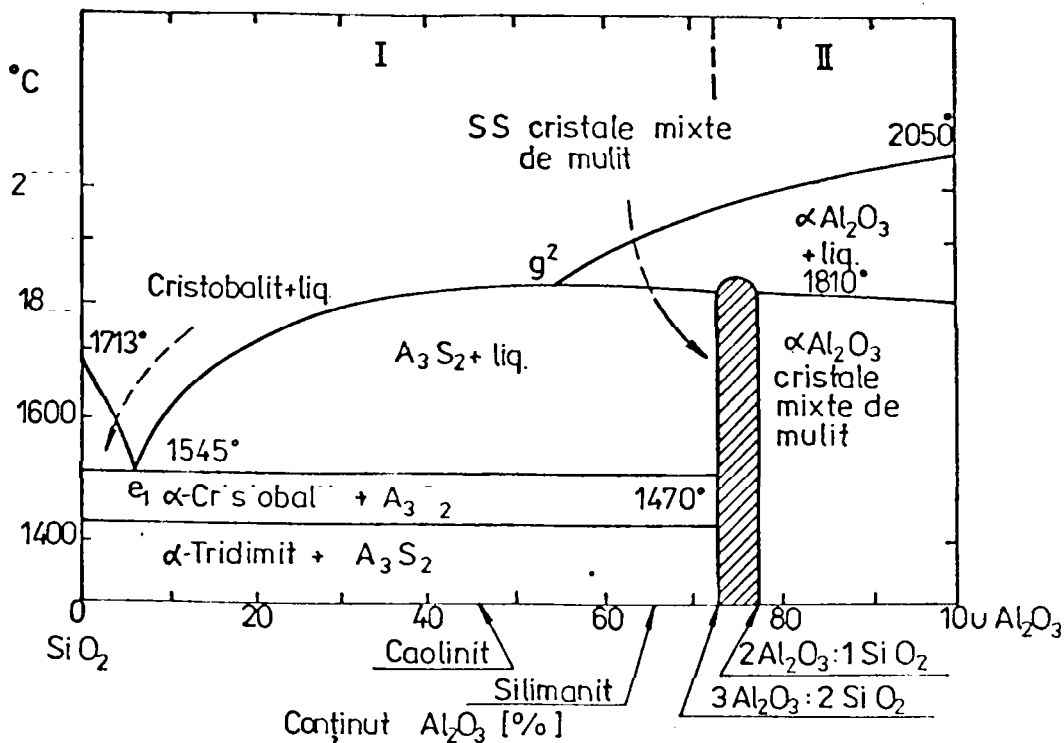


Fig.7 Sistemul SiO_2 - Al_2O_3 după Bowen și Greig

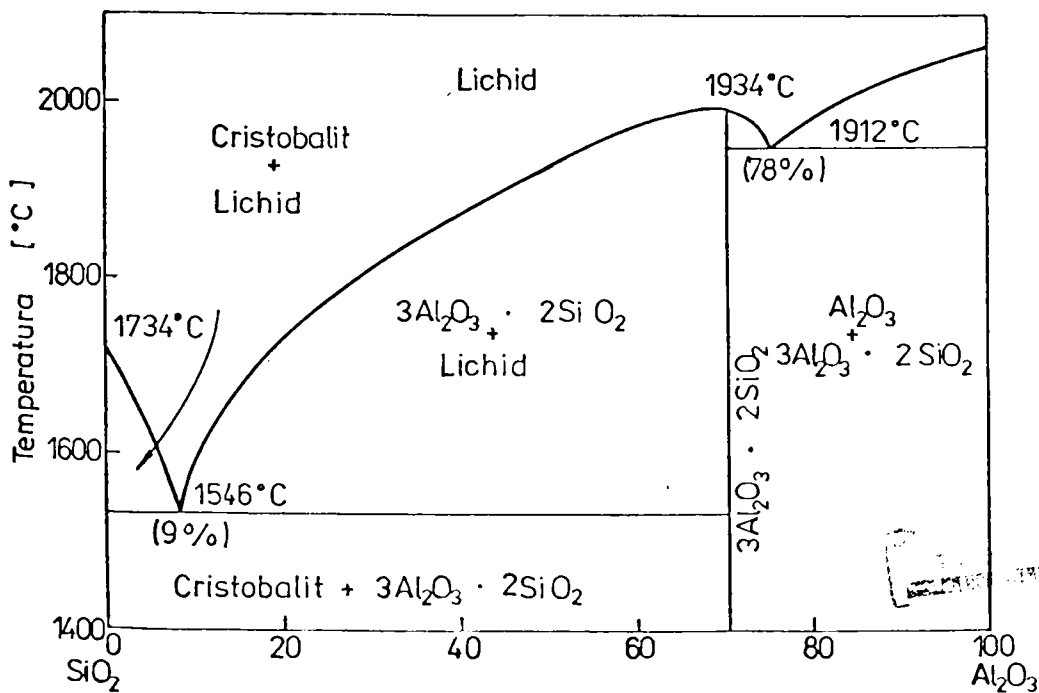


Fig.8 Sistemul SiO_2 — Al_2O_3 după Staronka

de stare. Una dintr-acestea in fig.8. Gendroverzata este de acemana și compoziția mulitului. Acemantă compoziție depinde de condițiile de formare. Mulitul coținut prin sistematizare corespunde formulei $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (71,8% Al_2O_3). În timp ce mulitul separet prin cristalizare din topitură, are compoziția $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (70% Al_2O_3). Între aceste două limite se extinde domeniul care după Levlans și Niclarta, cuprinde o serie constantă de cristale miste. Existența celor două forme limite ale mulitului se explică după Miller-Hesse prin aceea că, odată cu creșterea temperaturii, mulitul primește în rețeaua sa cantități crescînde de Al_2O_3 . Aceasta nu se separet la răsire, datorită legăturilor puternice din rețea /154,155/.

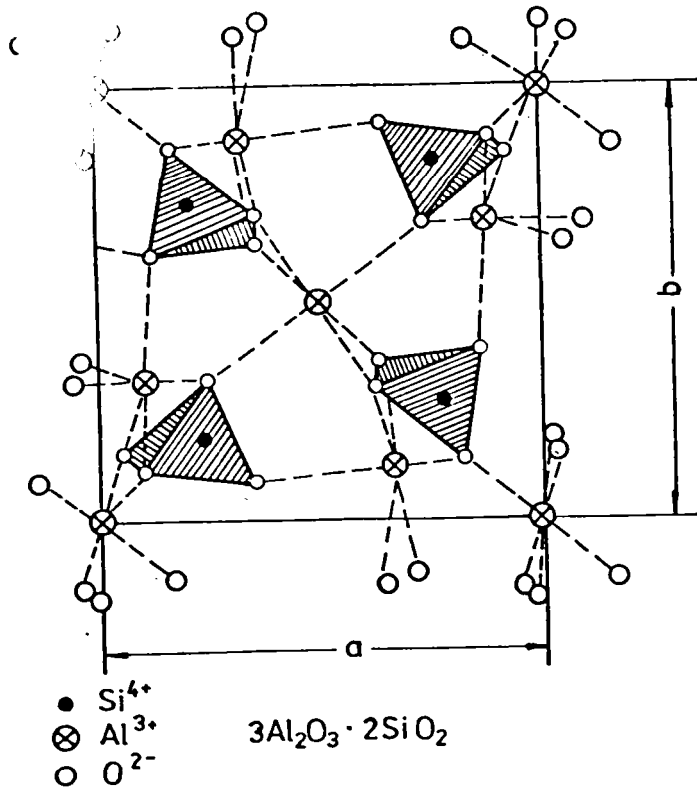


Fig.9 Structura mulitului

Mulitul = $(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ - prezintă o structură tipic insulară, formată din tetraedre izolate $[SiO_4]^{4-}$ și octaedre izolate $[AlO_6]^{9-}$ (fig.9). /156,157/

Din punct de vedere al regulii valențelor se observă că fiecare ion de oxigen de la vîrfurile tetraedrelor își împarte valoanța liberă la doi ioni de Al^{3+} , deci oferă câte 1/2 valențe. Deoarece, Al^{3+} este înconjurat de șase ioni de oxigen, rezultă că primește $6 \cdot 1/2 = 3$ valențe și deci regula valențelor este respectată.

Mulitul primar se prezintă sub formă de solzi, iar mulitul secundar sub formă de cristale aciculare rombice.

Mulitul are rezistențe mecanice mari, modul de elasticitate ridicat, duritate mare, coeficient de dilatare mic, termocostabilitate, rezistență chimică ridicată la atacul bazelor și acizilor /29/.

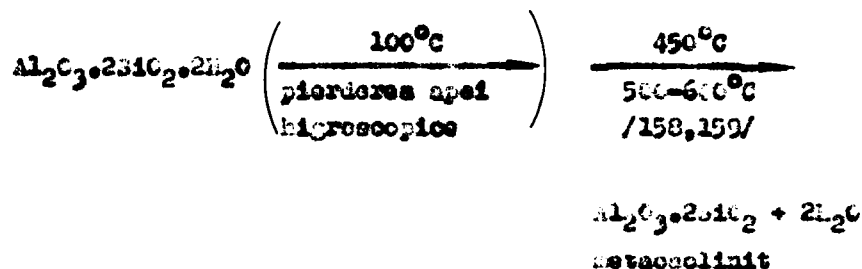
Astfel, mulitul are /1/:

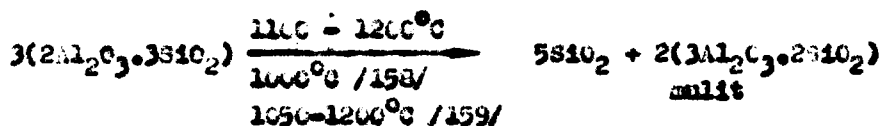
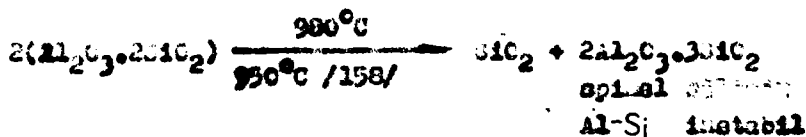
- rezistența la compresiune: 19.000 daN/cm²;
- modulul de elasticitate: 2,5 daN/cm²;
- rezistența la încovoiere: 1500 daN/cm²;
- rezistența la întindere: 1400 daN/cm²;
- deformare: 0,06%;
- densitatea: 3 g/cm³.

Mulitul are o rezistență foarte bună la temperaturile silicice, precum și la acțiunea acizilor: o soluție de 20% HF nu atacă acest compus /21,65/.

Mulitul se obține din amestecuri de caolin sau aluzit de cuarț și bentonit sau aluzit. Noi am ales varianta de obținere a liantului mulitic din caolin și aluzit.

Componentul mineralogic principal din caolinuri este caolinitul = $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$. Acesta în timpul arderii suferă următoarele transformări care pot fi redată schematic, după /1,2/, astfel:





Deci prin ardere pînă la cea. 1200°C caolinul se transformă în milit și silice amorfă. Pentru a nu permite silicei amorfe să se transforme în stări polimorfe nedorite trebuie să se legea, introducînd în sistem alumina. Alumina introdusă în sistem, începînd cu 1200°C - devine insolubilă în topitură, intră în reacție în fază solidă cu bioxidul de siliciu amorf rezultat din diocidarea metacaolinului; se formează o fază de interacție intermediară avînd compoziția stoichiometrică a militului; militul cristalin se pune în evidență - cantitativ corespunzător reacțiilor de echilibru termic fazal, numai la temperaturi peste 1400°C /29/.

În cercetările noastre, deoarece am unscut reducerea la unisim a oxizilor aluminei din masa compozitului am utilizat ca materie primă cu rol de plastifiant caolinul Agiroș.

Drept aporțor de alumina, am utilizat alumina hidratată, cu scopul de a mări viteza de reacție în fază solidă dintre oxidul de aluminiu și silicea amorfă /160,161/.

În vederea reducerii temperaturii de ardere a maselor, am utilizat drept mineralizatori: TiO₂, BaO, CaO și MgO, introducînd în amestecul de materii prime: dolomită, carbonat de bariu și bioxid de titan /162/.

Oxidul de bariu se topete la 1923°C, deci este un compus cu refractaritate înaltă. Totuși în prezența altor oxizi acționează ca un fondant energic. Astfel, eutecticul cel mai coborît în sistemul BaO-Al₂O₃-SiO₂ este la 1236°C /163/.

Bioxidul de titan este cel mai eficient mineralizator pentru sinterizarea aluminei, el se adaugă în proporție de 2 % /164/.

Căziii de calciu și magneziu rezultăți din descompunerea dolomităi sînt și ei fondași. Astfel, eutecticul cel mai ușor fuzibil din sistemul $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ se topește la 1170°C . Topitura formată este foarte fluidă și are o capacitate de dizolvare, considerabil mai mare decît cea a topiturii feldspatice.

Căldul de magneziu rezultat din disocierea carbonatului, reacționează mai lent decît cel de calciu. Eutecticul cel mai ușor fuzibil din sistemul $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ se topește deabia la 1345°C , dînd o topitură mai vîscoză decît cea calcică /163/.

Vaporii de apă și bioxidul de carbon rezultăți în timpul tratamentului termic au deranjează, ci din contră, măresc porozitatea compozitului.

Compoziția chimică a materiilor prime utilizate la obținerea liantului mullitic, determinată conform STAS 166-72, este redată în tabelul 7.

TABELUL 7

Compoziția chimică a materiilor prime pentru liantul mullitic

Materia primă	Compoziția oxidică (%)									
	P.C.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Ba_2O	K_2O	Na_2O
Caolin	12,67	52,00	31,49	0,40	1,34	0,50	0,30	0,10	0,90	-
Aghiroș										
Alumină hidratată	33,36	0,28	65,30	0,02	0,29	0,24	0,22	0,03	0,01	-
Dolomită	43,71	6,25	0,12	-	0,16	29,96	19,00	-	-	-
Carbonat de bariu	22,34	-	-	-	-	-	-	-	-	77,06
Bioxid de titan	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-

Formulă de la compoziția oxidică a acestor materii prime au calculat rețeta în așa fel încît raportul $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ să fie egal sau mai mare decît 2,55, valoare ce corespunde mullitului. Astfel am ajuns la următoarea rețetă de materii prime pentru obținerea mullitului:

36 %	scelina Agriros
59 %	alumină hidratată
3 %	dolomită măcinată
1 %	carboant de bariu
1 %	bioxid de titan

TOTAL 100

Se observă că toate sînt materii prime indigene.

În procesul de obținere a liantului am urmarit realizarea unei compoziții cât mai omogene și a unei fineți de măcinare finantate, în vederea mării vitezei reacțiilor ce vor avea loc în timpul tratamentului termic aplicat produsului. De aceea prepararea liantului s-a făcut prin măcinarea amestecului de materii prime în mori cu bile pe cale usedă, raport matorialsapăsbile = 1:1:1,5; pînă la o finețe de măcinare corespunzătoare rezidului zero pe sita nr. 609 (de 4900 ochiuri/cm²) STAS 1677-57.

Barbotina astfel obținută a fost sitată, defoantată și apoi transformată în pulbere fină. Această trecere de la barbotină la pulbere în condiții industriale sau de stații pilot se face prin atomizare. În condiții de laborator sau în lipsa atomizerului se poate realiza prin filtrare, uscare, afărinare în moară dezintegratoare și sitare.

Prepararea liantului sulitic se poate realiza după fluxul tehnologic din fig. 10.

Compoziția chimică a liantului sulitic astfel obținut este indicată în tabelul 8. Ea a fost determinată conform STAS 166-72, pentru liantul crud și calculată pentru masa arsă.

TABELUL 8

Compoziția chimică a liantului sulitic

Liantul	Compoziția oxidică (%)									
	P.O.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO
Crud	26,06	19,08	49,91	1,15	0,65	1,22	0,77	0,06	0,33	0,77
Ars	-	25,80	67,50	1,56	0,08	1,65	1,04	0,08	0,45	1,04

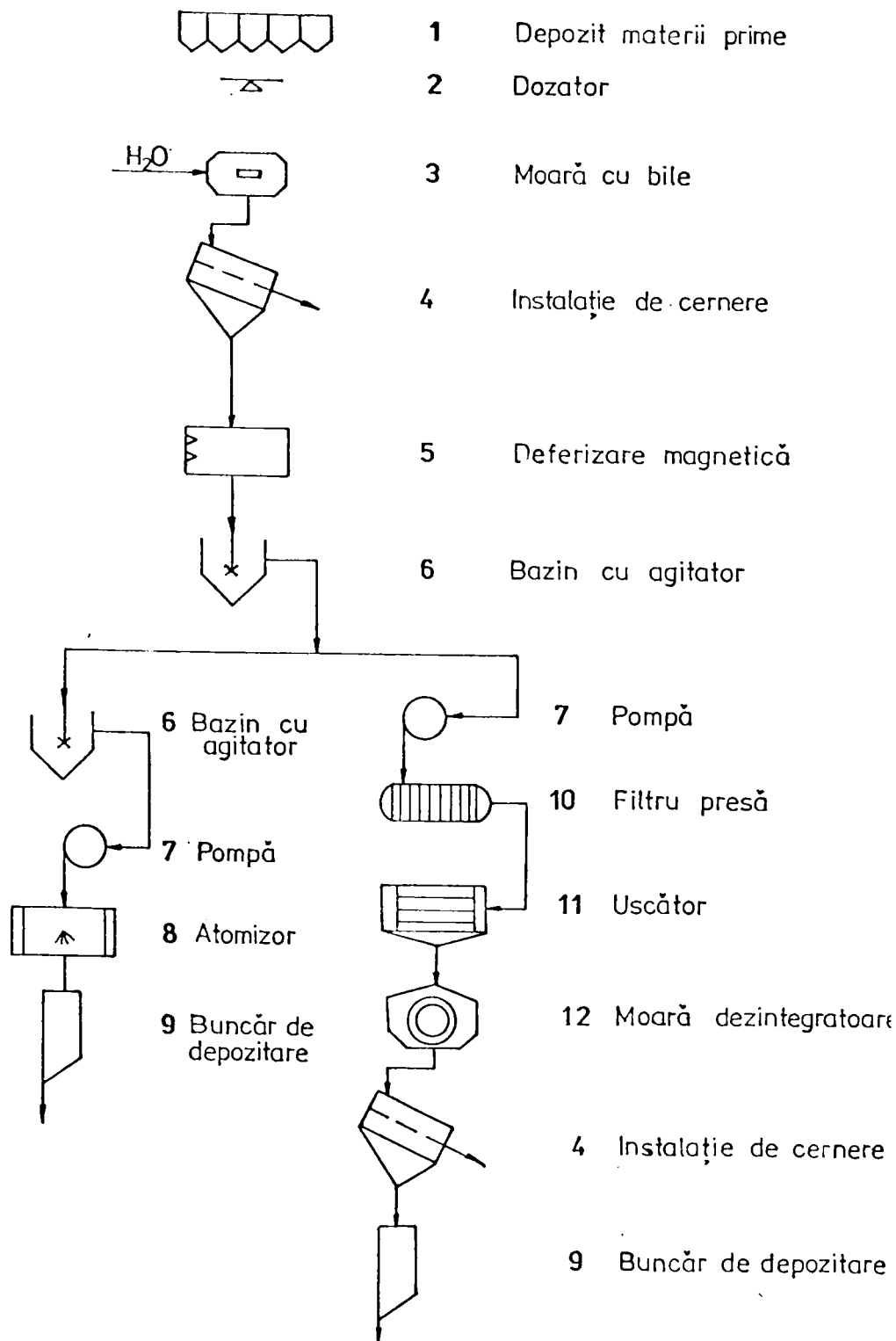


Fig. 10 Fluxul tehnologic de preparare a liantului multistadial

Raportul $\frac{Al_2O_3}{SiO_2} = 2,62$, deci este mai mare decât

2,55; înseamnă că avem oxid de aluminiu în ușor exces față de cantitatea alicotă necesară saturării SiO_2 la sulfit.

Pentru a determina reacțiile și transformările de fază ce apar pe parcursul procesului de ardere în masa liantului sulitic, am efectuat analiza termică diferențială asupra acestuia. Curbele termoderivate grafice sînt redată în Fig. 11.

Pe curba de analiză termică diferențială se observă prezența a patru efecte endoterme și a unui efect exoterm.

Primul efect endoterm apare la $310^{\circ}C$ și se datorează pierderii apei din alumina hidratată (reacția 1).

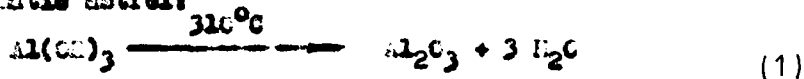
Cel de-al doilea efect endoterm are loc la $565^{\circ}C$ și este atribuit eliminării grupelor hidroxil din rețeaua caolinului (reacția 2).

Al treilea efect endoterm este sesizat la $770^{\circ}C$ și indică descompunerea dolomitei cu degajare de dioxid de carbon. De fapt această descompunere are loc în două etape: prima reprezentînd descompunerea carbonatului de magneziu, urmată apoi de cea a carbonatului de calciu. Acest lucru se poate pune în evidență pe derivatogramă numai dacă viteza de încălzire a probei este mică, $2-3^{\circ}/min$ (reacțiile 3 și 4) /165,166/.

Efectul exoterm de la $1010^{\circ}C$ reprezintă reacția în fază solidă de formare a spinelului Si-Al instabil (reacția 6).

La $1270^{\circ}C$ se conturează începutul unui efect endoterm. După /65/ la temperatura de $1250^{\circ}C$ trebuie să apară un efect exoterm, care să pună în evidență formarea sulitului și dioxidului de siliciu din spinelul Si-Al (reacția 6). Deoarece pe curba noastră apare la $1270^{\circ}C$ un efect endoterm datorat reacției în fază solidă de formare a sulitului din oxid de aluminiu și dioxid de siliciu (reacția 7), considerăm că cele două efecte se suprapun.

Astfel reacțiile și transformările ce survin în masa liantului sulitic pe parcursul procesului de ardere pot fi redată schematic astfel:



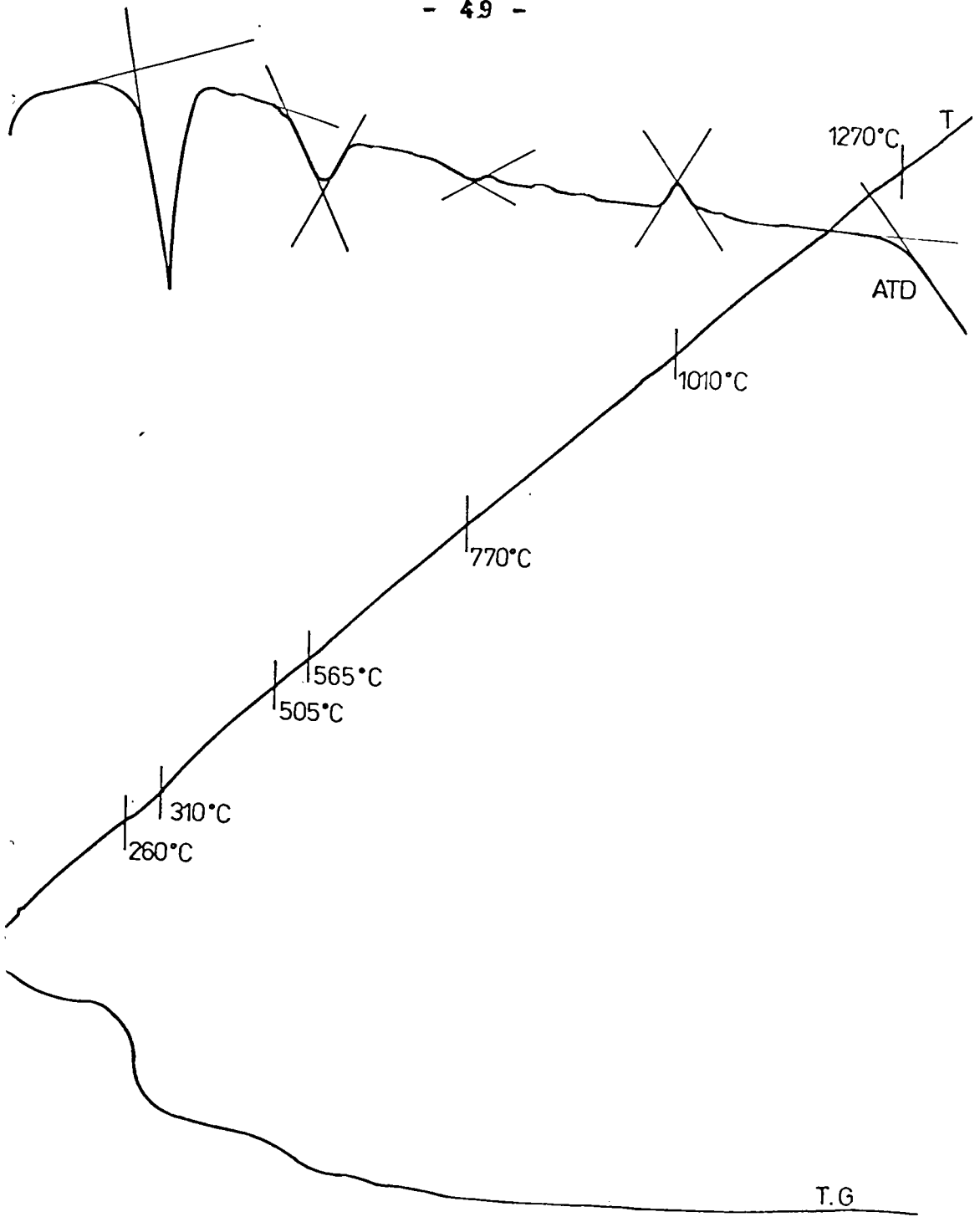
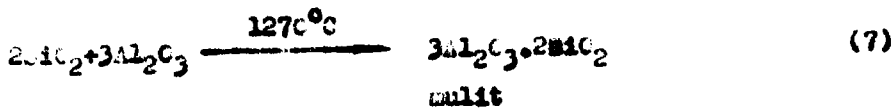
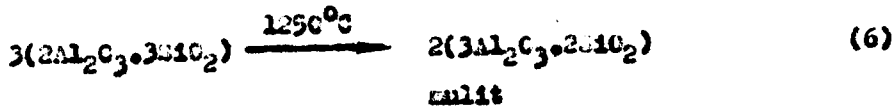
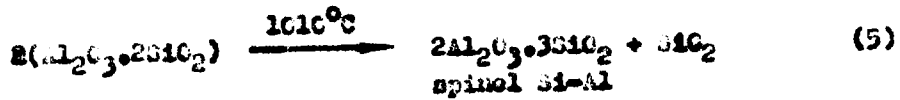
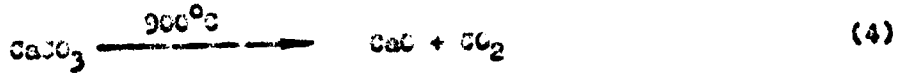
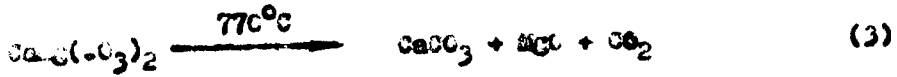
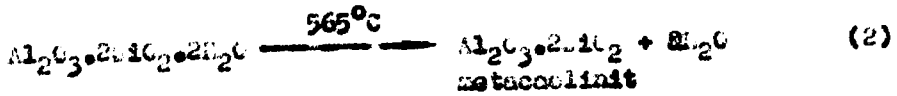


Fig.11 Derivatograma lantului multitic



4.2. PROCESUL TEHNOLOGIC DE OBTINERE DE PRODUSE

A. AMESTEC

Sei trei componente: electrocorindonul, liantul anilitic și generatorul de pori, deși conform rețetei dorite, au fost amestecați intim, pe cale uscată, cu ajutorul unui amestecător pantalon.

Facșarea produselor se poate realiza prin presare sau prin extrudare în funcție de produsele pe care dorim să le obținem. Noi am utilizat procedeul prin extrudare, prin care am realizat cilindri și bile cu diametrul de 6-10 cm. Pentru aceasta am umedit materialul până am obținut consistența necesară (cantitatea de apă este în concordanță cu cantitatea de liant din amestec), apoi prin extrudare am realizat baghete pe care le-am tăiat la lungimi egale cu diametrul. Pentru realizarea bilelor am rotunjit cilindrii într-un granulator cu taler /167/.

Opruvetele astfel confecționate au fost uscate lent, în etape, la început 2 ore la temperatura de 50-60°C și apoi 3 ore la 100-150°C.

În vederea stabilirii regimului termic optim, pentru ficare mai bună, opruvetele au fost arse la diferite temperaturi conform curburilor de ardere prezentate în fig. 12. Regimurile termice: $R_1 = 1400^\circ\text{C}$, $R_2 = 1450^\circ\text{C}$ și $R_3 = 1500^\circ\text{C}$, au avut un polier de 3 ore și s-au efectuat într-un cuptor de laborator tip K.C.II, cu sare de superkanthal; iar regimurile termice: $R_4 = 1540^\circ\text{C}$ și $R_5 = 1600^\circ\text{C}$ au avut polierul de 1,5 ore și s-au realizat în cuptor tiner /168/.

Fluul tehnologic de obținere a produselor facșate arse din composite porcease multicoerindonice este indicat în fig. 13.

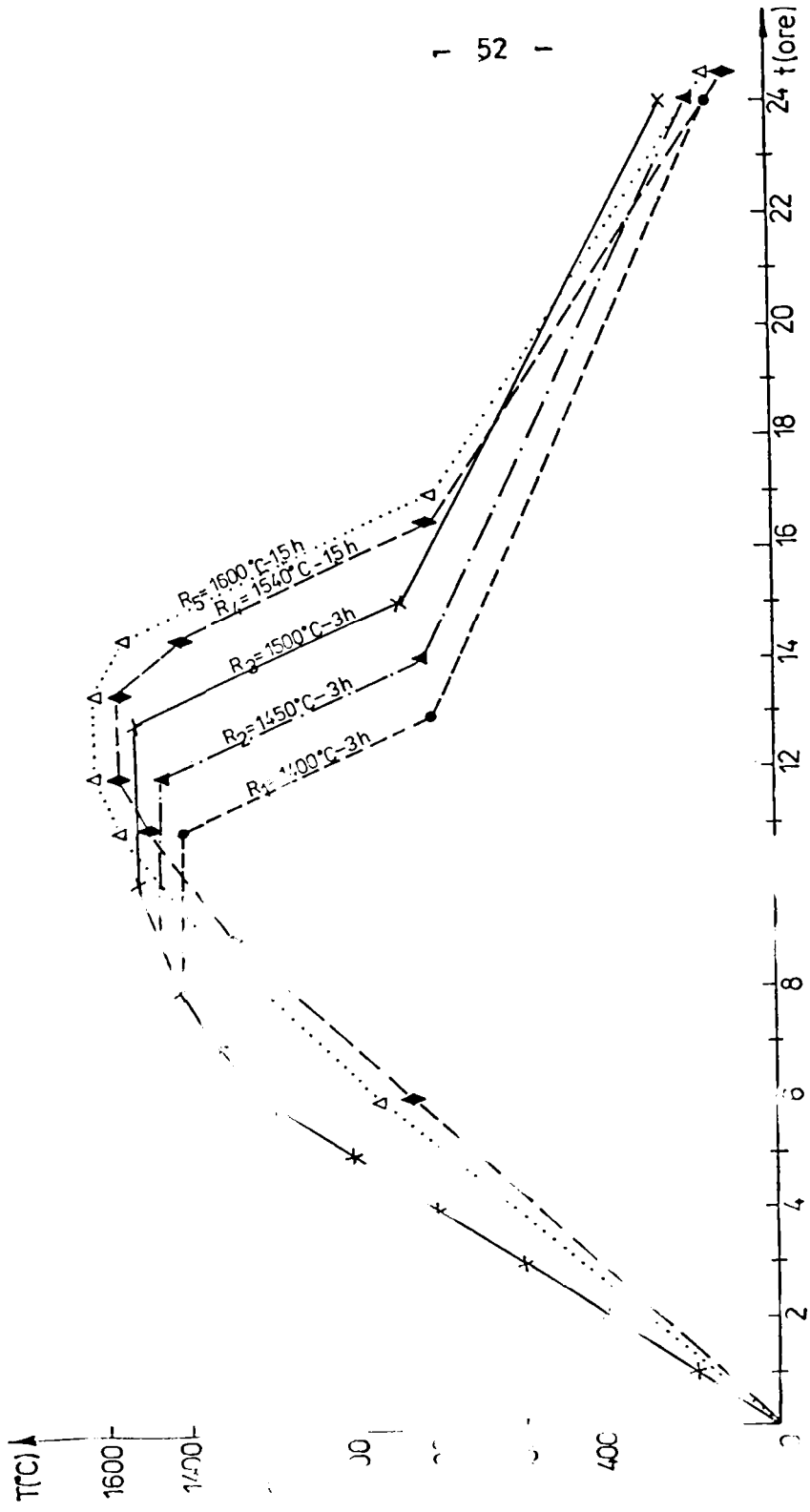


Fig. 12 Căminele de ardere a maselor M

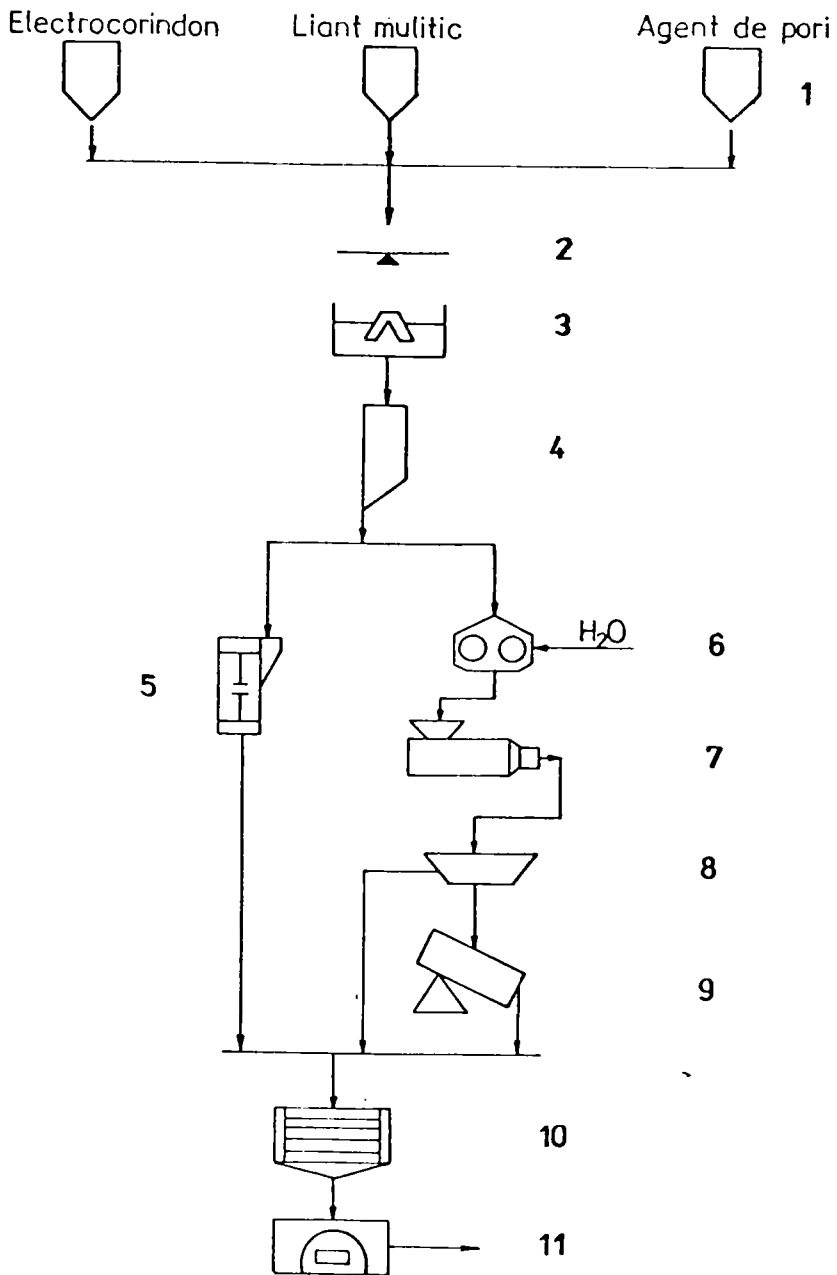


Fig.13 Fluxul tehnologic de obținere a produselor

- | | |
|----------------------------|-----------------------------|
| 1. Depozit materiale | 7. Vacuumpresă de extrudare |
| 2. Dozator | 8. Dispozitiv de tăiere |
| 3. Omogenizator pantalon | 9. Granulator cu taler |
| 4. Buncăr de depozitare | 10. Uscător |
| 5. Presă | 11. Cuptor funel |
| 6. Omogenizator cu valțuri | |

4.3. Proprietățile fizicochimice ale activității catalitice

PROPRIETĂȚILE FIZICOCHIMICE ALE CATALIZATORILOR

Proprietățile compozitului poros sînt determinate atât de compoziția și structura fazelor prezente, cît și de mărimea, forma și distribuția în masă a granulelor lor și a porilor; ceea ce constituie textura corpului.

Termenul de textură este folosit pentru caracterizarea solidelor la nivel microscopie, prin considerarea orientării și distribuției fazelor, a concentrației sau porozității sale.

În cazul compozitelor utilizate drept suporturi de catalizatori, compoziția chimică și fizică, textura, suprafața de expunere și de fixare a componentului catalitic activ, alături de rezistențele mecanice și termice, sînt caracteristici definitorii pentru performanțele maselor de contact. Dintre acestea, notabilă pentru actul de cataliz. eterogenă s-a dovedit a fi structura poroasă a acestor corpuri dată prin formă, dimensiunea, volumul și distribuția porilor.

În cercetările noastre am studiat influența tuturor factorilor ce influențează aceste caracteristici.

Cei trei componenți: electrocorindonul, liantul și generatorul de pori, influențează complex proprietățile compozitului prin compoziția, cantitatea și granulația lor. De aceea în cercetările noastre am studiat pe rînd factorii de influență, variînd oarecînd un parametru și menținîndu-l constant pe ceilalți.

4.3.1. INFLUENȚA RAPORTULUI ELECTROCORINDON - MATRICE MALTICĂ

Compoziția chimică a compozitului este influențată numai de electrocorindon glijant.

De asemenea raportul dintre cantitatea de electrocorindon și cea de liant determină gradul de legare a granulelor în matrice și ca urmare rezistențele mecanice ale produsului.

Pentru a studia influența raportului electrocorindon - matrice maltică am realizat rețetele din tabelul 9.

În aceste mase am menținut constante:

- agentul de pori, adăugând la toate rețetele 40 părți în greutate (respectiv 20 procente în volum) ocaș de petrol crud, cu granulăția $200-315 \mu\text{m}$, peste 100 părți în greutate material compozit ars, și

- granulăția electrocorindonului (am Felosit S₁₂).

Am variat proporția electrocorindon - matrice, electrocorindonul reprezentând între 30 și 80 procente din greutatea produsului ars. Procentul de electrocorindon nu se poate scrii peste 80, deoarece liantul devine insuficient pentru a îngloba granulele și pentru a asigura rezistențe mecanice ale produsului în stare crudă și arsă. El se poate micșora sub 30, dar scade mult porozitatea anselor.

Masele le-am simbolizat cu (A), urmat de o cifră. Simbolul (A) provine de la liantul maltic, iar cifra reprezintă procentul în greutate de electrocorindon din masa arsă.

Cantitatea de liant crud a fost calculată ținând cont de pierderea la calcinare a acestuia.

Din fiecare masă am confecționat opruvete sub formă de bile cu diametrul de 8-10 mm, după fluxul tehnologic redat în fig. 13. Opruvetele au fost arse după cele 5 diagrame de ardere indicate în fig. 12.

Exemplele astfel preparate și arse au fost cercetate sub aspectul, compoziției chimice, compoziției mineralogice, al absorbției de apă, al porozității aparente și totale, precum și al rezistențelor mecanice.

Rezultate de compozitii caloare ale compozitilor M

Modelul compozitului	Et-125 (g)	Amout calitio 200 - g/35	C.P.C. 200 - (g)	Amout brut	Et-125	CaO	Fe ₂ O ₃	CaO	CaO	Fe ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃
60	30	27,05	40	47,05	5,21	93,37	0,32	0,19	0,34	0,21	0,06	0,09 0,21
70	70	40,58	40	50,57	7,80	90,15	0,46	0,20	0,50	0,31	0,06	0,13 0,31
60	60	54,10	40	54,10	10,39	86,88	0,62	0,37	0,66	0,42	0,06	0,10 0,42
55	55	60,86	40	55,86	11,68	85,25	0,70	0,41	0,75	0,47	0,07	0,20 0,47
50	50	67,62	40	57,68	12,96	83,60	0,79	0,46	0,83	0,52	0,07	0,22 0,52
45	45	74,38	40	59,38	14,27	82,02	0,85	0,49	0,91	0,57	0,07	0,25 0,57
40	40	81,15	40	61,16	15,55	80,38	0,93	0,54	1,00	0,63	0,07	0,27 0,63
35	35	87,91	40	62,91	16,84	78,78	1,01	0,58	1,07	0,68	0,07	0,29 0,68
30	30	94,67	40	64,67	18,13	77,18	1,08	0,62	1,15	0,73	0,07	0,31 0,73

4.3.1.1. Influența raportului electrocoxidare - matrice multifață asupra compoziției oxidice

Compoziția oxidică a maselor arse, verificate conform STAS 166-72, este indicată în tabelul 9. De asemenea în tabel mai este redată și pierderea la calcinare a amestecului brut de materii prime pentru obținerea produsului.

Se observă că masele arse au conținutul în oxid de aluminiu între 77 și 93,5%, deci se încadrează în categoria compozitelor superaluminice multicoxidice (72-90% Al_2O_3). Conținutul de calzi alcalini este foarte scăzut (Na_2O între 0,06 - 0,07% și K_2O între 0,09 și 0,31%); la fel și oxidul de fier este între 0,19 și 0,62%. Deoarece am limitat acești calzi fundamentali, din cauza prejudiciilor ce le aduc produselor în exploatare, este de așteptat ca masele să sinterizeze la temperaturi ridicate.

Conținutul de siliciu este între 5 și 13%, crescând odată cu scăderea conținutului de alumina.

Calizii calzi introdusi ca mineralizatori: K_2O , Na_2O , CaO și MgO sînt fiecare sub 1%.

4.3.1.2. Influența raportului electrocoxidare - matrice multifață asupra compatibilității - porozității produselor

Textura produselor solide este definită de proporția, dimensiunile, forma și distribuția fazelor solide și a porilor. Aceasta poate fi exprimată în termenii compatibilității sau prin noțiunea opusă acesteia și cauze a porozității.

Porozitatea este măsura volumului porilor dintr-un material. Porii pot să aibă formă diferită; ei pot să se comunice sau nu, cu exteriorul. Deosebim astfel porozități și pori deschizi.

Porozitatea se exprimă prin: porozitate deschisă sau aparentă, porozitatea închisă și porozitatea totală, dată de suma celor două porozități.

Porozitatea totală (F) reprezintă volumul total al porilor, închisi și deschisi, raportat la volumul aparent al probei; și se exprimă în procente de volum.

Porozitatea aparentă (P_a) reprezintă volumul porilor deschisi, umpluți cu apă la fierbere, față de volumul aparent al probei; și se exprimă în procente de volum.

Că mărime înrudită cu porozitatea deschisă este absorbția de apă (A). Ea reprezintă masa apei absorbite la fierbere, raportată la masa probei uscate.

Valorile absorbției apei nu sînt exact comparabile, încă și nu arată același grad de porozitate, la masele cu densitate absolută diferită. Deci ea se poate utiliza numai la aprecierea porozității maselor cu aceeași densitate absolută.

Densitatea aparentă (ρ_g) este o altă mărime prin care se poate aprecia compactitatea - porozitatea materialelor. Ea reprezintă masa unității de volum, inclusiv porii materialului. Și această mărime nu se poate utiliza la aprecierea porozității maselor cu densitate absolută diferită.

Rezistențele mecanice ale produselor depind direct proporțional de compactitatea acestora. Deoarece, porozitatea este o mărime inversă compactității, este evident că rezistențele mecanice și porozitatea sînt caracteristici opuse. De aceea la caracterizarea produselor trebuie să luăm în considerare ambele măriri și să alegem soluția optimă impusă de destinația produsului.

Pentru a stabili regiunea termică optimă de ardere a produselor pe epruvetele arse s-a determinat densitatea absolută, porozitatea aparentă și totală precum și rezistențele mecanice.

a) Densitățile absolute au fost determinate conform STAS 12548-87 și sînt redată în tabelul 10 pentru masele M arse după diferitele regiuni termice.

Se observă că densitatea absolută a maselor crește odată cu ridicarea temperaturii de ardere, ocazional indicînd mărirea gradului de miltizare a coajului și de sinterizare a produsului.

De asemenea se observă că densitatea reală a maselor arse la aceeași temperatură crește liniar cu conținutul

Definiton absolută și usura la abreviune prin rulare ale unghiilor arse la diferite temperaturi
 - Definiton absolută (g/cm³) - U - Usura la abreviune prin rulare (g)

	1400°C	1450°C	1500°C	1540°C	1600°C	1400°C	1450°C	1500°C	1540°C	1600°C
U-80	3,79	3,86	3,81	3,815	3,82	36,73	32,15	12,00	9,00	3,00
U-70	3,74	3,71	3,72	3,725	3,73	35,50	30,65	15,26	8,25	2,85
U-60	3,62	3,68	3,64	3,645	3,65	32,60	27,50	12,15	7,30	2,45
U-55	3,57	3,58	3,59	3,595	3,60	30,65	25,35	11,00	6,60	2,20
U-50	3,53	3,54	3,55	3,555	3,56	28,30	23,00	10,75	5,85	2,00
U-45	3,49	3,50	3,51	3,515	3,52	25,75	20,25	9,40	5,10	1,75
U-40	3,45	3,46	3,47	3,475	3,48	22,90	17,30	8,00	4,20	1,25
U-35	3,41	3,42	3,43	3,435	3,44	19,85	14,25	6,45	3,25	1,00
U-30	3,37	3,38	3,39	3,395	3,40	16,50	10,85	5,00	2,45	0,65

! U !

de electrocorindon. Acest lucru este normal, deoarece electrocorindonul are densitatea 4 g/cm^3 , iar pulitul $3,15 \text{ g/cm}^3$.

Deoarece masele au densitatea absolută diferită, compararea densităților aparente și a absorbției de apă nu are sens.

b) Porozitățile aparente (ρ_a) și porozitățile totale (ρ_t) au fost determinate și calculate conform STAS 123 - 87 și sînt redată în tabelul 11.

Variația porozității aparente și totale în sistemul electrocorindon-întrice multică, la diferite temperaturi de ardere a maselor este ilustrată în fig.14.

Se observă că atât porozitatea aparentă, cit și porozitatea totală, scade cu creșterea temperaturii de ardere a maselor, în domeniul de temperaturi studiat. Această scădere se manifestă mai pregnant la temperaturi sub 1500°C , peste această temperatură diferențele sînt mult mai mici.

De asemenea se reamărește faptul că porozitatea aparentă și respectiv porozitatea totală a maselor arse la aceeași temperatură, scad odată cu mărirea conținutului de întrice multică din sistem, această scădere este mai pregnantă la temperaturi peste 1500°C .

Comparînd cele două porozități ale maselor arse la aceeași temperatură, se observă că porozitatea totală este cu puțin mai mare decît porozitatea aparentă. Acest lucru denotă că în masa precedînd porii deschîși, cantitatea de pori închiși fiind mult mai mică.

c) Rezistențele la uzură abrazivă. Uzura abrazivă apare ca urmare a mișcării relative a două corpuri. În preocupare, în primul rînd, existența unei frecări între două suprafețe.

Uzura abrazivă trebuie deosebită de cea erozivă. Eroziunea are loc prin impactul produs pe o suprafață prin mișcarea particulelor solide.

Rezistența la eroziune înseamnă vîntreaga suprafață a corpului este solicitată, pe cînd în cazul celei la eroziune este atacată numai fața cu rezistență minimă

/176/.

Table 11

Temperature dependence of total dielectric loss in liquid emulsions

Dielectric loss	Temperature dependence of total dielectric loss in liquid emulsions									
	140°C	145°C	150°C	154°C	160°C	166°C	170°C	175°C	180°C	184°C
0-00	75.52	75.03	67.26	65.43	63.39	76.02	73.20	70.98	68.95	69.14
1-70	73.60	70.04	64.44	63.07	60.61	74.22	71.52	69.59	67.18	65.66
2-60	71.69	68.48	61.33	59.05	57.92	72.24	69.33	65.66	64.75	62.85
3-55	70.83	67.42	60.21	58.32	56.23	71.18	68.25	64.64	63.02	61.26
4-50	69.37	66.21	58.65	56.85	54.94	70.11	67.12	62.32	61.56	59.68
5-45	68.23	65.02	56.88	55.05	52.80	69.07	65.96	60.83	60.09	58.12
6-40	67.12	63.73	54.65	53.04	50.87	67.02	64.76	59.09	58.15	56.33
7-35	65.07	62.34	52.24	50.95	48.63	65.43	63.31	57.12	56.18	54.24
8-30	64.62	61.03	48.94	48.14	45.65	65.13	63.00	55.55	54.05	52.08

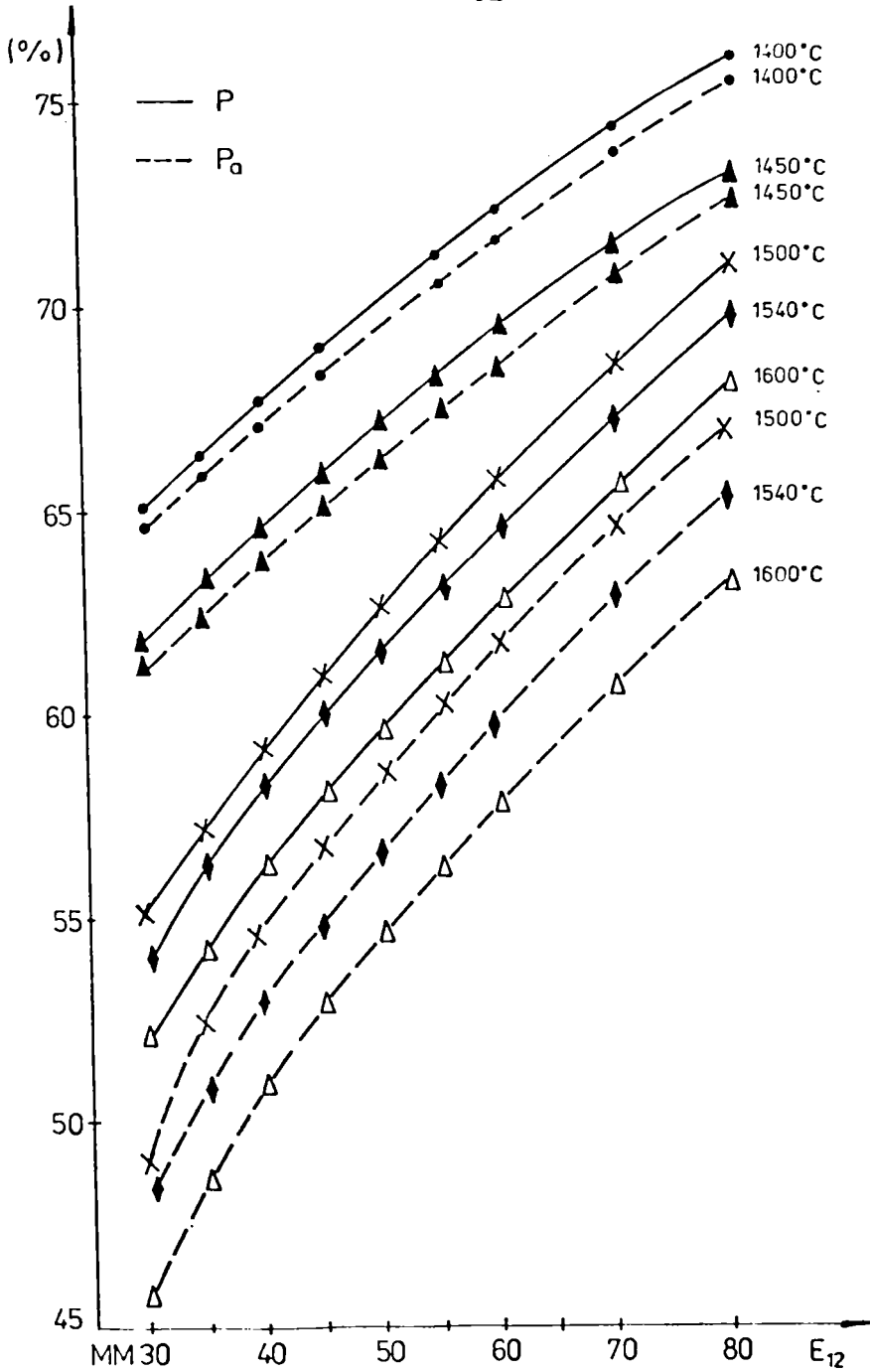


Fig.14. Variația porozității totale (P) și a porozității aparente (P_a) în sistemul Electrocorindon-Matrice mulitică, la diferite temperaturi .

Rezistența la uzură nu depinde numai de compatibilitatea și rezistența mecanică a produselor ci și de textura lor, de stabilitatea legăturii dintre granulele materialului.

Deoarece produsele noastre, utilizate drept suporturi de catalizatori, au formă granulară și lucrează ca un lutură în reactor, prin mișcarea fluidelor din reactor, ele se vor freca unele de altele, deci vor fi solicitate la uzură abrazivă. De aceea am considerat că determinarea rezistenței la uzură abrazivă este mărimea cea mai potrivită pentru a caracteriza produsele noastre din punct de vedere al rezistențelor lor mecanice.

Rezistența la uzura abrazivă se poate determina prin mai multe metode.

Noi am adoptat o metodă de determinare a uzurii prin rulare, similară metodei Deval STAS 730-84. Adică, într-o lucră de laborator am încărcat o anumită cantitate de produse și am rulat-o cu viteză mică (pentru a realiza un regim de rectogolire a încărcăturii), timp de 30 minute, pe cale uscată și fără să adăugăm corpuri de măcinare. Apoi am determinat pierderea de masă suferită de probă. Prin această metodă se determină uzura datorată în principal frecării granulelor între ele și de pereții morii.

Rezultatul determinării se exprimă sub formă de uzură la abraziune prin rulare.

Uzura la abraziune prin rulare reprezintă pierderea de masă suferită de probă și se exprimă în procente față de masa inițială. Ea se calculează cu formula:

$$U = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100 \quad / \%$$

în care: m - este masa inițială a probei, în grame;
 m_1 - reprezintă masa rămasă după încercare, în grame.

Rezultatele determinărilor de uzură la abraziune prin rulare efectuate pe modelele 2 arse după diferitele regiuni termice sînt prezentate în tabelul 10. În figura 15 este ilustrată variația uzurii la abraziune prin rulare în sistemul

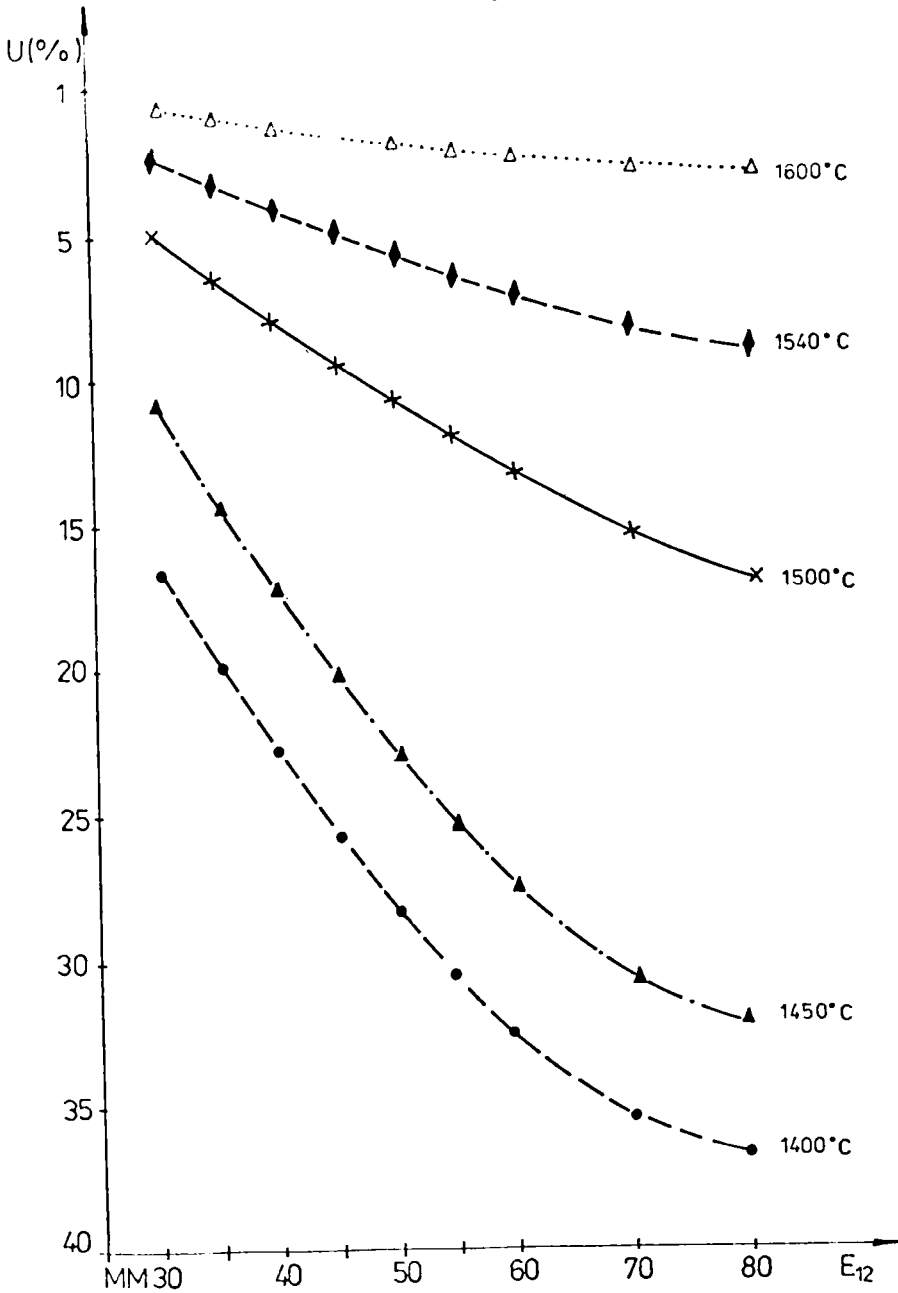


Fig.15. Variația uzurii la abraziune prin rulare în sistemul Electrocorindon – Matrice multigrade, la diferite temperaturi

electrocorindon-întrice multitică pentru aceste arse la diferite temperaturi.

Analizând această figură, se observă că rezistența la uzură abrazivă scade odată cu creșterea conținutului în electrocorindon, această scădere este cu atât mai mică cu cât crește temperatura de ardere. La temperatura de 1600°C această scădere este foarte mică, fapt ce denotă că aceasta este temperatura de ardere a liantului multitic.

4.3.2. INFLUENȚA COMPOZIȚIEI SAȘI

Generatorii de pori sînt substanțe care în timpul procesului de ardere a produselor în care sînt înglobate, creează gaze care se degajă și lasă în urma lor pori deschizi.

Agenții de pori influențează textura produsului prin natură, prin cantitatea și prin granulația lor.

La alegerea substanțelor utilizate drept agenți de pori am urmărit ca acestea să nu impurifice masa cu cenuși sau cu oxizi nedorizi. De aceea am folosit: oxalatul de amoniu, acidul caalic, perlele de polietilen, coesul de petrol crud și cel calcinat.

Pentru a studia influența acestor generatori de pori asupra texturii produselor am menținut constant raportul electrocorindon-întrice și am variat pe rînd cantitatea și granulația fiecărei substanțe generatoare de pori.

Astfel, la toate rețetele elaborate am menținut constantă rețeta compozitului dens, la masa 1-45; adică 45 procente în greutate electrocorindon Si_2 și 55 procente în greutate întrice multitică arsă (respectiv 74,33 părți în greutate liant multitic crud).

Deoarece substanțele utilizate drept generatori de pori au densități diferite, pentru a putea face comparație între toate rețetele elaborate, am exprimat cantitatea de agent de pori utilizat în procente de volum adăugate peste 100 părți în greutate compozit dens.

Pentru a studia influența granulației generatorului de pori am utilizat trei sorturi granulometrice, pe care le-am

simbolizat cu cifre conform tabelului 12.

Tabelul 12

Simbolul sorturilor granulometrice

Sortul granulometric (μm)	160-200	200-315	315-400
Simbolul (S)	2	3	4

celele vor fi simbolizate astfel

M (cifra 1) - X_2 - (cifra 2)

- unde: M - reprezintă simbolul masei multiple;
cifra 1 - reprezintă procentul de electrocoagulați din masă;
 X_2 - reprezintă simbolul agentului de pori și anume: (C) pentru oxalat de amoniu, (AC) pentru acid oxalic, (P.P.S.) pentru perle de polistiren, (C.P.A.) pentru coes de petrol calcinat și (C.P.C.) pentru coes de petrol crud;
 S - reprezintă simbolul sortului granulometric sub formă de cifră și
cifra 2 - reprezintă procentele în volum de agent de pori utilizat în rețetă.

Provizorele au fost confecționate conform fluxului tehnologic redat în fig.13 și apoi au fost arse la diferite temperaturi, după regimurile termice indicate în fig. 12.

4.3.2.1. Comportarea la ardere a generatorilor de pori

Pentru a cunoaște comportarea la ardere a generatorilor de pori utilizați în masele noastre, în vederea realizării porozității deschise, am supus analizei termice diferențiale amestecurile brute de masă M-45, care conțineau diferite substanțe drept agenți de pori.

În figura 16 este redată derivatograma masei M-45 -

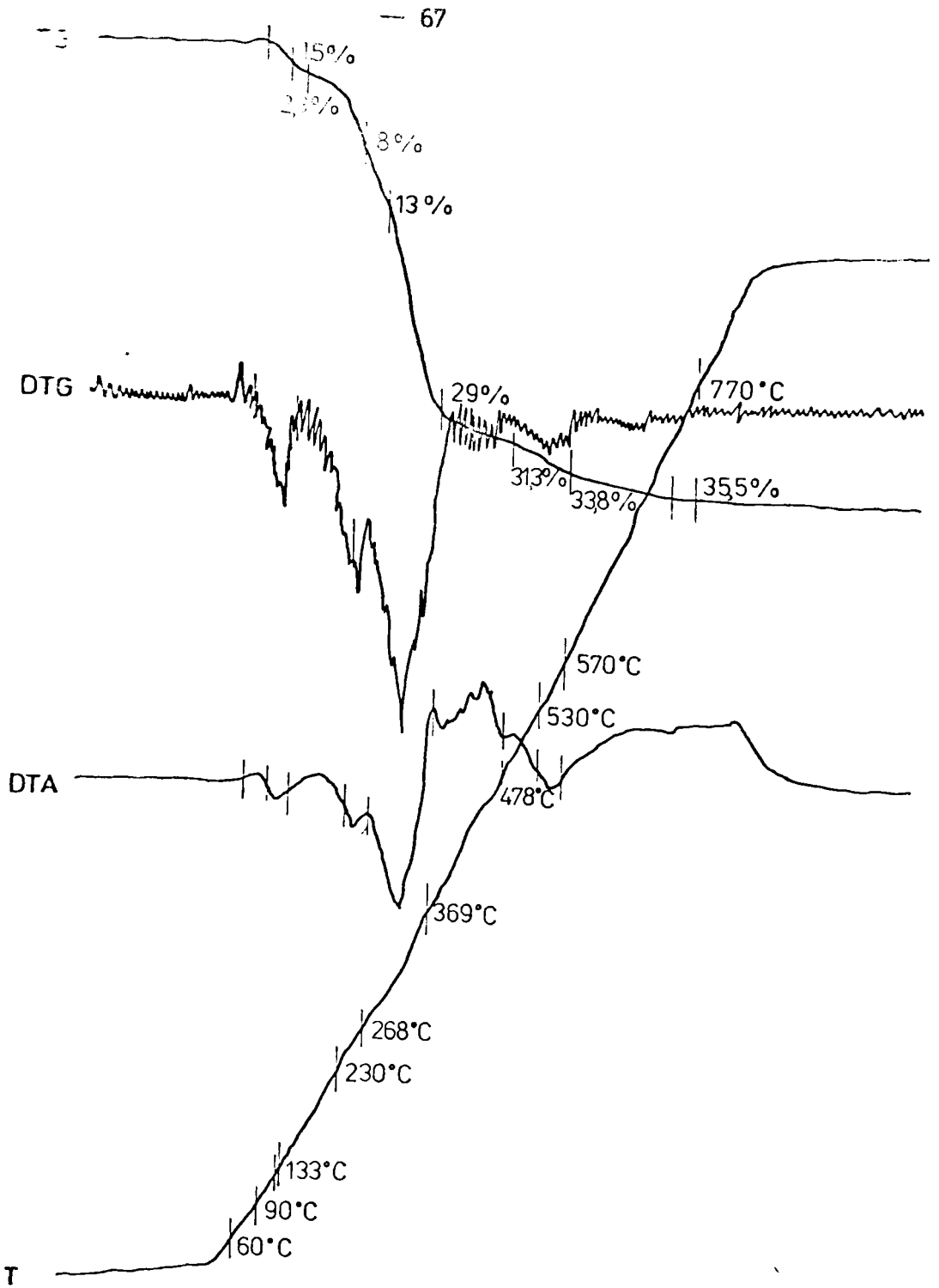


Fig. 16. Derivatogram masei M45-O₂-18

C_2-18 ; adică a masei $m-45$ cu un conținut de 18 procente în volum oxalat de amoniu sortul 2, adăugate peste 100 părți greutate masă arsă.

Pe curba de analiză termică diferențială se observă efectele endoterme caracteristice liantului multicit din masă, efecte care au fost puse în evidență prin analiza termică efectuată asupra acestuia și care sînt redată în derivatograma din figura 11.

Pe lângă aceste efecte, caracteristice liantului, pe curba de analiză termică diferențială a masei $m-45-C_2-18$ apar și efectele caracteristice oxalatului de amoniu. Astfel: între 90 și $133^{\circ}C$ apare un efect endoterm datorat eliminării apei de cristalizare; între 230 și $260^{\circ}C$ apare un efect endoterm ce caracterizează descompunerea oxalatului de amoniu și între 369 și $478^{\circ}C$ apare un efect exoterm datorat arderii oxidului de carbon rezultat prin descompunerea oxalatului.

Curba 18 indică o scădere continuă care atinge valoarea maximă de $35,5\%$ la $770^{\circ}C$.

Analiza confirmă faptul că oxalatul de amoniu este un generator de pori de temperatură joasă și atestă faptul că toate transformările de fază din masă, care se petrec cu pierdere în greutate, se desfășoară sub temperatura de $770^{\circ}C$.

Figura 17 reprezintă derivatograma masei $m-45-AC_2-18$; adică a masei $m-45$ cu un conținut de 18 procente de volum acid oxalic, sortul 2, adăugate peste 100 părți greutate masă arsă.

Pe curba de analiză termică diferențială, pe lângă efectele caracteristice liantului multicit, apar și următoarele efecte: între 50 și $143^{\circ}C$ apare un efect endoterm datorat eliminării apei de cristalizare; între 143 și $255^{\circ}C$ apare un efect endoterm datorat descompunerii acidului oxalic; iar între 365 și $475^{\circ}C$ se remarcă un efect exoterm datorat arderii oxidului de carbon rezultat prin descompunerea acidului oxalic.

Pierdere maximă în greutate indicată de curba 20 se atinge la $730^{\circ}C$.

Analiza confirmă că și acidul oxalic este un generator de pori de temperatură joasă. Și aici toate transformările de fază din masă, care se petrec cu pierdere în greutate, se desfășoară sub temperatura de $730^{\circ}C$.

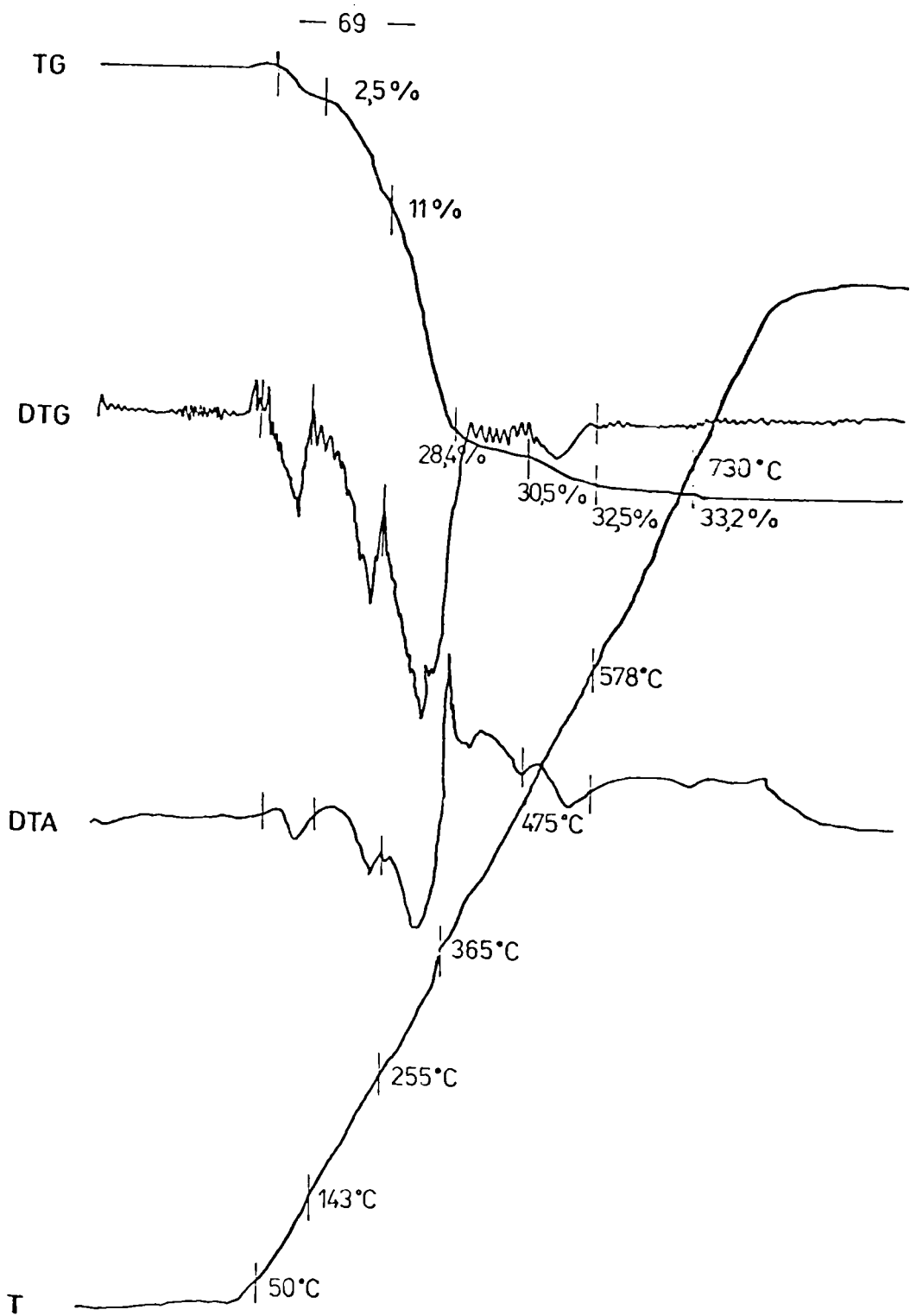


Fig.17. Derivatograma masei M45 – AO₂-18

Comparând derivatogramele din figurile 16 și 17 se constată că oxalatul de amoniu și acidul oxalic se comportă similar la ardere, ambii fiind generatori de pori de temperatură joasă.

În figura 18 este prezentată derivatograma masei L-45-PP-25; adică a masei L-45 cu 25 procente în volum perle de polistiren, adăugate peste 100 părți greutate masă arsă.

Pe curba de analiză termică diferențială pe lângă efectele caracteristice liantului multitic se remarcă un efect endoterm între 342 și 460°C datorat aprinderii polistirenului și un efect puternic exoterm între 460 și 700°C dat de procesul de ardere al carbonului rezultat din procesul de dizociere și oxicare al substanțelor organice.

Fierderea maximă în greutate se atinge la temperatura de 800°C, deci și perlele de polistiren sînt un generator de pori de temperatură joasă.

Figura 19 redă analiza termică diferențială a masei L-45-CPG₃-20; adică a masei L-45 cu 20 procente în volum coacăz de petrol crud, sortul 3, adăugate peste 100 părți în greutate masă arsă.

Pe curba de analiză termică diferențială apar toate efectele caracteristice liantului. Coacăzul de petrol dă curbei o pantă ascendentă, un efect exoterm între 55 și 1176°C datorat arderii sale în masă. Fierderea maximă în greutate se atinge la 1205°C.

Derivatograma masei L-45-CPA₃-20 este redată în figura 20-a, iar a masei L-45-CPA₃-16 în figura 20-b. Ambele sînt mase L-45, cu coacăz de petrol calcinat, sortul 3, dar în procente diferite.

Curbele de analiză termică diferențială arată o comportare similară; adică un efect exoterm între 70 și 1325°C, arderii coacăzului. Fierderea maximă în greutate se atinge doar la 1325°C.

Comparînd derivatogramele din fig. 19 și 20 se constată că cele două tipuri de coacăz au comportare similară numai cu, coacăzul de petrol crud arde la temperaturi mai joase decît coacăzul de petrol calcinat.

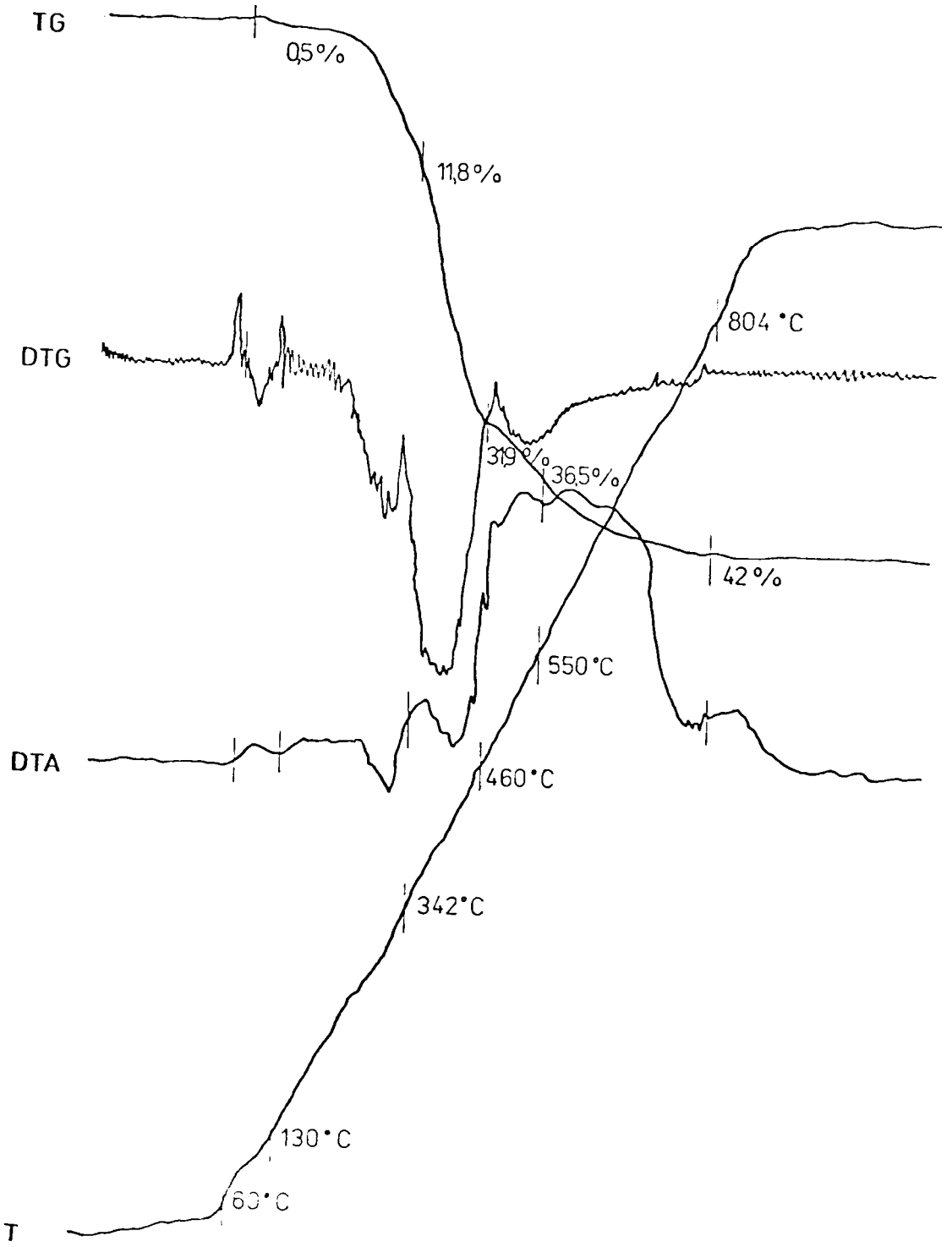


Fig.18. Derivatograma masei M:45-PPS-25

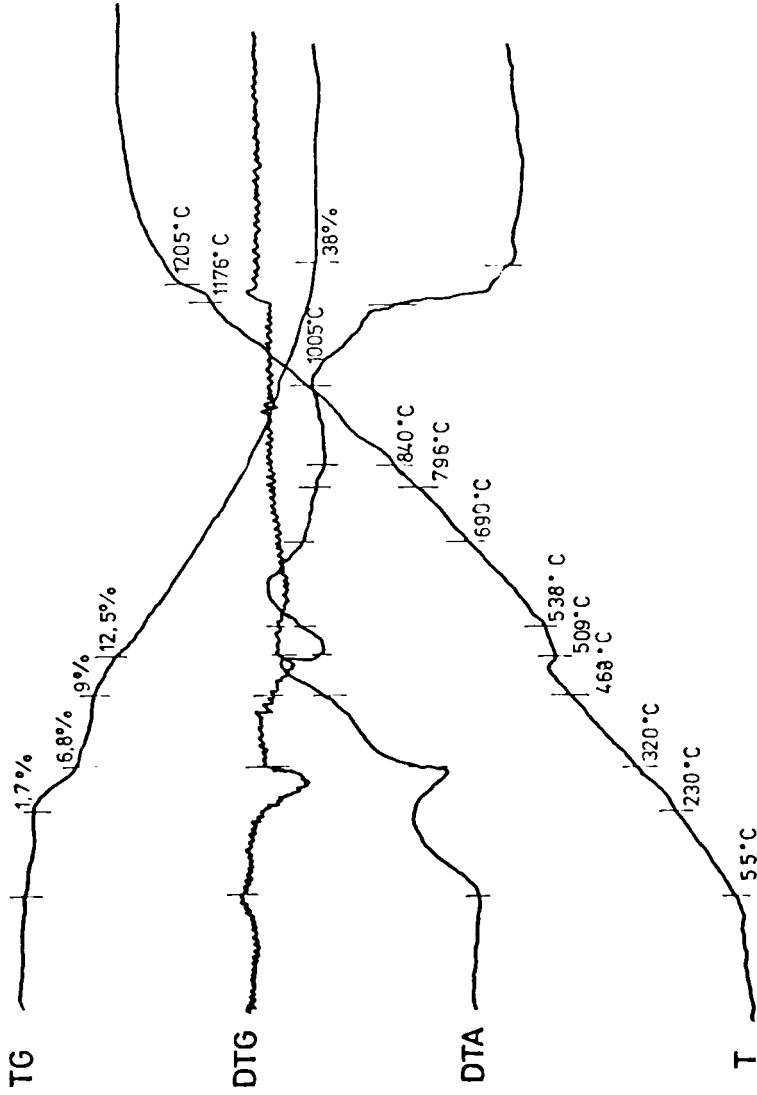


Fig.19. Derivatograma masei M45-CPC₃-20.

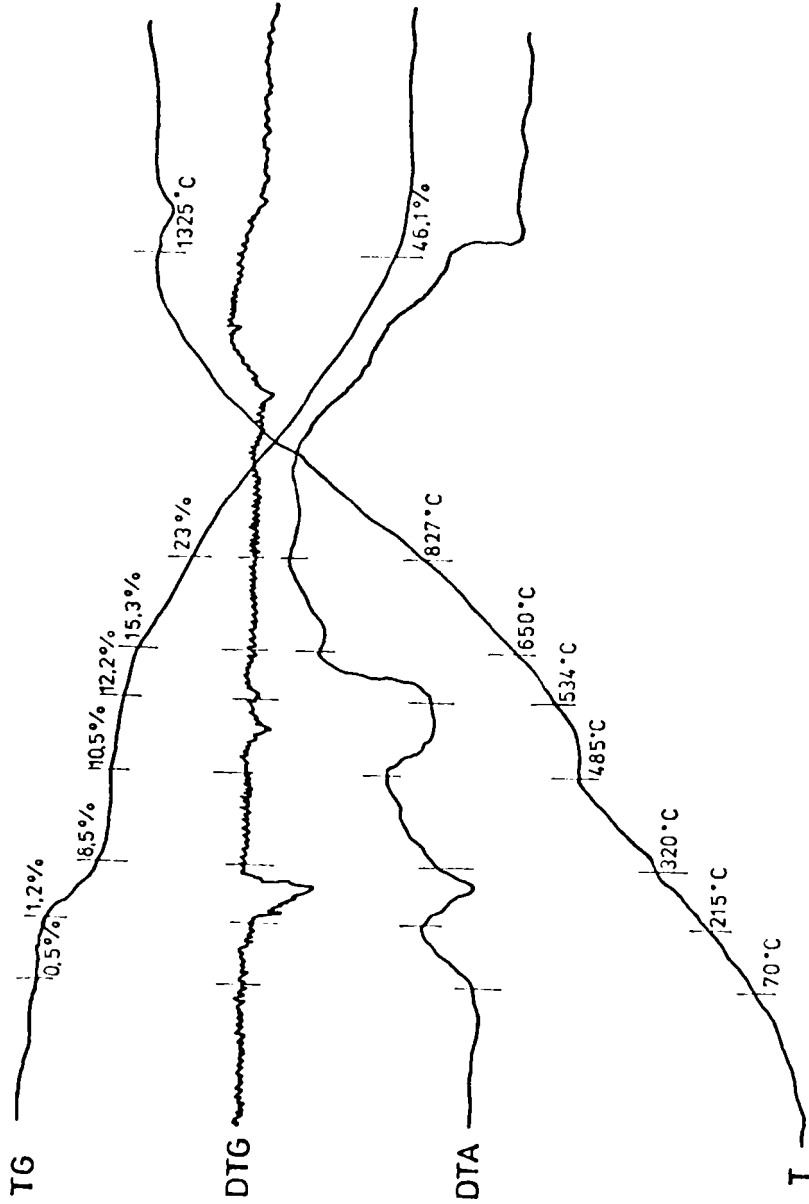


Fig.20-a. Derivatograma masei M45-CPA3-20.

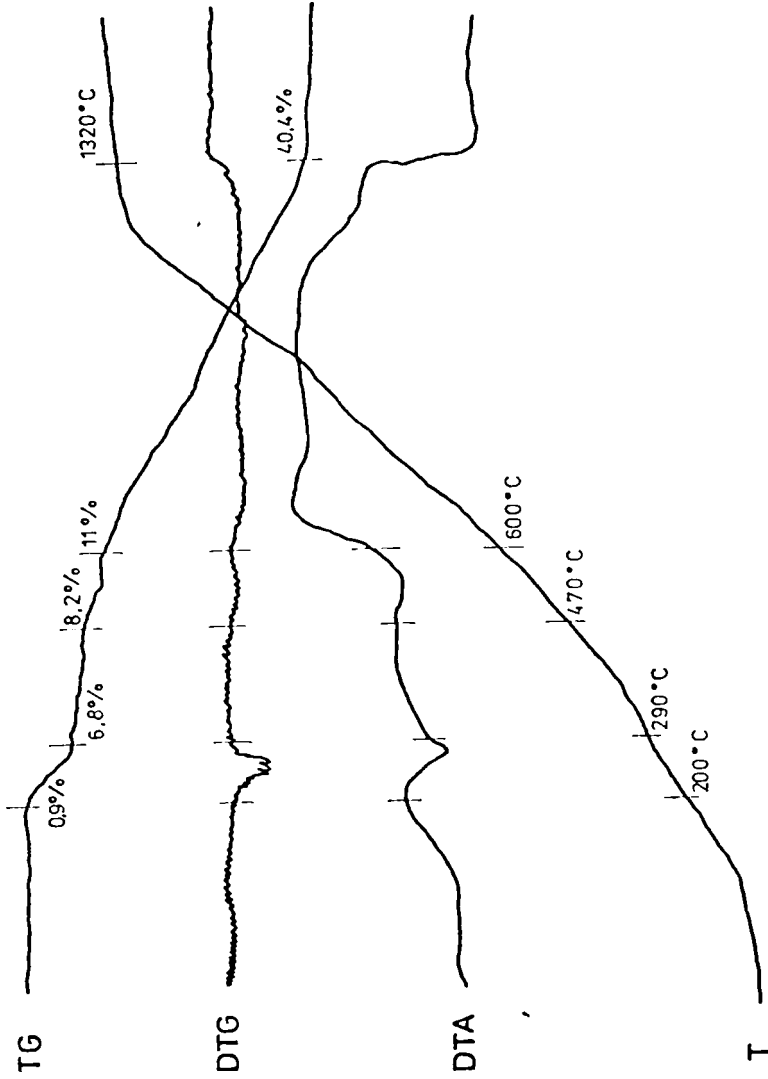


Fig.20-b. Derivatograma masei M45-CPA3-16 .

4.3.2.2. Influența generatorilor de pori asupra porozității-compacității

Pentru a stabili influența diferiților agenți de pori asupra porozității-compacității produselor, pe epruvetele arce la diferite temperaturi s-a determinat absorbția de apă, densitatea aparentă, porozitatea aparentă, porozitatea totală și rezistențele mecanice.

a) Absorbția de apă (A) se exprimă în procente greutate și reprezintă masa apei absorbite la fierbere, raportată la masa probei uscate.

Importul elec. recorder-antrice multicolor, fiind constant la toate rețetele 1-45, înseamnă că ele vor avea aceeași densitate absolută. Acest lucru ne permite să apreciem porozitatea descrisă prin absorbția de apă.

Absorbția de apă este o mărime care se determină ușor, conform STAS 125-67 și este suficientă pentru a aprecia și compara volumul porozității deschise obținută prin utilizarea diferiților generatori de pori.

În cercetările inițiale am utilizat drept generatori de pori oxalatul de amoniu, acidul oxalic și perlele de polistiren /171/. Deoarece aceste substanțe degajă gaze toxice și necesită măsuri speciale de protecție a muncii, am căutat înlocuirea lor cu coacă de petrol; care nu prezintă aceste dezavantaje și este mai ieftin. Am utilizat două tipuri de coacă de petrol unul crud și unul ars.

La masele cu oxid de zinc (C) și acid oxalic (AC) am utilizat două sorturi granulometrice: sortul 2 (160-200 μm) și sortul 4 (315-400 μm).

La fiecare sort granulometric am realizat mase 1-45 cu diferite proporții de generator de pori (10, 20, 25 etc.).

Absorbția de apă a acestor mase, arce la diferite temperaturi, este indicată în tabelul 13 pentru rețetele cu oxalat de amoniu și în tabelul 14 pentru cele cu acid oxalic.

În 20, 21 este evidențiată variația absorbției de apă a maseilor 1-45 în funcție de conținutul în coacă de petrol, la

Annexa 13

Abordarea de ap. cu usura la abordarea prin rulare ale senzorilor 1-45 cu esculot de aramă, urse la diferite temperaturi

Simbolul	A - Abordarea de ap. (°C)		B - Temperatura la abordarea de ap. (°C)		C - Temperatura la rulare (°C)		D - Temperatura la abordarea de ap. (°C)			
2001	145°C	150°C	154°C	160°C	145°C	150°C	154°C	160°C		
1-45-0 ₂ -18	36,45	30,40	22,18	21,12	19,53	26,50	21,10	10,25	6,00	2,65
1-45-0 ₂ -20	36,74	31,63	22,25	21,37	19,89	26,60	21,00	10,40	6,10	2,70
1-45-0 ₂ -25	37,46	32,49	23,47	22,42	20,55	26,75	21,25	10,35	6,05	2,75
1-45-0 ₂ -33	38,05	33,76	24,90	23,98	22,33	27,00	21,30	10,50	6,15	2,80
1-45-0 ₄ -18	34,10	20,10	19,95	18,08	17,27	26,50	21,00	10,15	6,05	2,60
1-45-0 ₄ -20	34,50	20,78	20,11	19,12	17,63	26,60	21,15	10,30	6,00	2,70
1-45-0 ₄ -25	35,22	29,00	21,23	20,19	18,59	26,65	21,20	10,45	6,10	2,75
1-45-0 ₄ -33	35,80	31,50	22,74	21,60	20,10	26,80	21,30	10,50	6,20	2,80

Abordarea de apă caldă la circulația prin rubino la număr 45 cu acid oxalic, arse la diferito temperaturi

Abordul	A - Abordarea de apă caldă (°C)	B - Diferența la abordarea prin rubino (°C)	C - Diferența la abordarea prin rubino (°C)	D - Diferența la abordarea prin rubino (°C)	E - Diferența la abordarea prin rubino (°C)	F - Diferența la abordarea prin rubino (°C)	G - Diferența la abordarea prin rubino (°C)
1-45-AC ₂ -16	38,62	34,43	25,03	24,75	23,13	26,50	21,05
1-45-AC ₂ -18	38,87	34,90	26,09	24,96	23,34	26,65	21,00
1-45-AC ₂ -20	39,15	35,35	26,52	25,52	24,02	26,70	21,20
1-45-AC ₂ -25	39,86	36,36	27,76	26,75	25,23	27,00	21,25
1-45-AC ₄ -16	36,35	32,16	23,56	22,48	20,96	26,50	21,00
1-45-AC ₄ -18	36,61	32,53	23,77	22,70	21,09	26,55	21,10
1-45-AC ₄ -20	36,88	33,08	24,25	23,25	21,76	26,60	21,20
1-45-AC ₄ -25	37,59	34,60	25,49	24,48	22,96	26,75	21,30

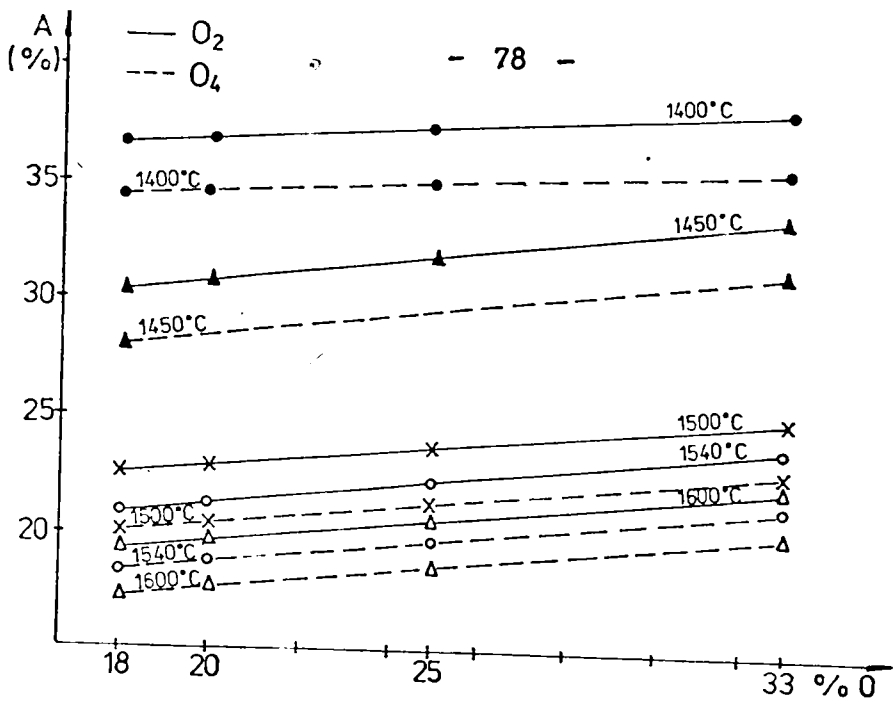


Fig.21 Variația absorbției de apă a maselor M45 cu conținutul de oxalat de amoniu și temperatura de ardere

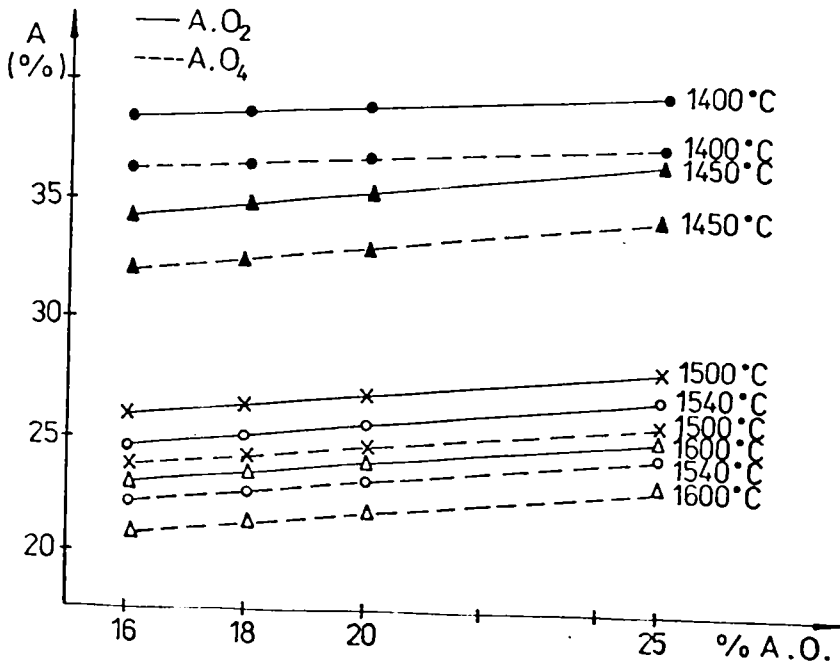


Fig.22 Variația absorbției de apă a maselor M45 cu conținutul de acid oxalic și temperatura de ardere .

diferitele temperaturi de ardere a maselor. De asemenea, se face diferențierea între masele realizate cu sortul 2 (linie continuă) și cele cu sortul 4 de oxalat de amoniu (linie discontinuă).

În fig.22 este ilustrat același lucru pentru masele cu acid oxalic.

Analizând fig. 21 și 22 se observă că oxalatul de amoniu și acidul oxalic se comportă asemănător din anumite puncte de vedere.

Astfel, se evidențiază că absorbția de apă crește linear cu conținutul de apă de pori. Se mai observă că absorbția de apă scade cu ridicarea temperaturii de ardere a produselor. Dacă comparăm valorile absorbției de apă ale maseilor arse la aceeași temperatură, dar realizate cu sorturi granulometrice diferite de generatori de pori, se remarcă faptul că valori mai mari s-au obținut cu frecințusa granulometrică 2.

Deci în cazul oxalatului de amoniu și a acidului oxalic mai eficient este sortul 2.

Carla de polistiren (T.L.S.) au avut doar u. cort (160-200 μm). Absorbția de apă a maseilor 1-45 realizate cu aceste perle și arse la diferite temperaturi este indicată în tabelul 15.

Tabelul 15

Absorbția de apă și uzura la abraziune prin rulare ale maseilor 1-45 cu perle de polistiren, arse la diferite temperaturi

Denumirea masei	A - Absorbția de apă (%)				
	1400°C	1450°C	1500°C	1550°C	1600°C
1-45-PPS-16	46,56	40,30	28,90	28,05	28,05
1-45-PPS-18	46,92	41,38	31,00	31,97	30,94
1-45-PPS-20	47,35	42,25	32,55	32,52	32,50
1-45-PPS-25	48,40	44,96	36,78	36,77	36,76
	U - Uzura la abraziune prin rulare (%)				
1-45-PPS-16	-	-	50,00	42,25	31,50
1-45-PPS-18	-	-	52,10	43,50	32,20
1-45-PPS-20	-	-	53,25	45,30	33,40
1-45-PPS-25	-	-	57,30	46,29	35,15

În fig. 23 este redată variația absorbției de apă a maselor M-45 în funcție de conținutul în perle de polistiren, la diferitele temperaturi de ardere a maselor.

Din grafic se observă că absorbția de apă crește liniar cu conținutul de generator de porii și scade cu ridicarea temperaturii de ardere a produselor.

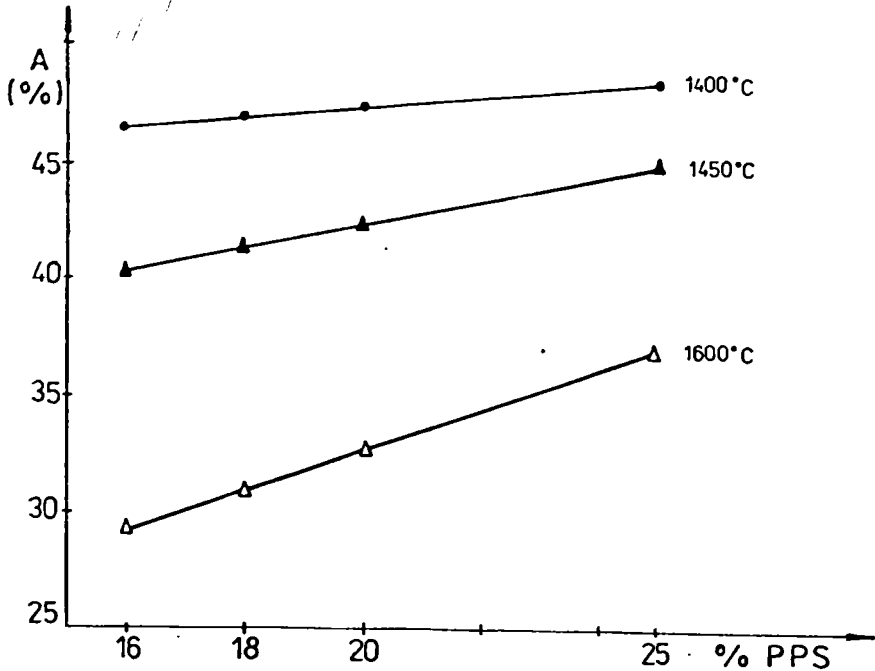


Fig.23. Variația absorbției de apă a maselor M45 cu conținutul de polistiren și temperatura de ardere.

Această scădere a absorbției de apă cu creșterea temperaturii se manifestă numai în temperaturi sub 1500°C , peste această temperatură valorile se mențin aproape constante. Diferențele sînt atât de mici încît nu au putut fi redate pe grafic.

În masele cu conținut de perle de calcinat (C.a.L.a.) și conținut de perle de arde (C.a.A.) am utilizat două sorturi granulometrice: sortul 3 ($200-315\mu\text{m}$) și sortul 4 ($315-475\mu\text{m}$).

Absorbția de apă a maselor L-45 realizate cu diferite procente de generator și arse la diferite temperaturi este indicată în tabelul 16 pentru rețetele cu coacă de petrol calcinat (C.F.A.) și în tabelul 17 pentru cele cu coacă de petrol crud (C.A.C.).

În fig. 24 este evidențiată variația absorbției de apă a maselor L-45 în funcție de conținutul de coacă de petrol calcinat, la diferite temperaturi de ardere a maselor. De asemenea se face distincția între masele realizate cu sortul 3 (linie continuă) și cele cu sortul 4 de coacă de petrol calcinat (linie discontinuă).

În fig. 25 este ilustrat același lucru pentru masele cu coacă de petrol crud.

Analizând fig. 24 și 25 se observă că cele două tipuri de coacă de petrol se comportă asemănător în unele privințe.

Astfel, se evidențiază că absorbția de apă crește liniar cu conținutul de agent de pori și scade cu ridicarea temperaturii de ardere a produselor.

Dacă comparăm valorile absorbției de apă ale maselor arse la aceeași temperatură dar realizate cu sorturi granulometrice diferite de generator de pori se remarcă că valori mai mari s-au obținut cu fracțiunea granulometrică 3. Diferențe între valorile absorbției de apă ale maselor obținute cu sorturi granulometrice diferite se observă numai la temperaturi sub 1500°C , peste această temperatură valorile sînt practic aceleași.

Pentru a face comparație și a evidenția eficacitatea celor cinci agenți de pori utilizați, în fig. 26 am redat variația absorbției de apă în funcție de temperatură pentru masele L-45 realizate cu același procent (20%) din fiecare generator de pori.

Se observă că absorbția de apă crește în ordinea: oxalat de magneziu, acid oxalic, coacă petrol calcinat, perle de polistiren, coacă petrol crud.

Acidul oxalic și oxalatul de magneziu au moduri de comportare similare (concluziile la fig. 21 și 22), dar acidul oxalic dă porozitate deosebită mai mare la aceeași volum de generator de pori utilizat.

La fel coacă de petrol crud și cea ars au moduri de comportare similare în timpul arderii (observații la fig. 24

Abordarea de apă și usura la circulația prin sulare ale roților L-45 cu ouș de petrol calcinat, arse la diferite temperaturi

Abordul L-45	Temperatura de apă (°C)		Temperatura la circulația prin sulare (°C)		R					
	145°C	150°C	145°C	150°C						
L-45-CFA ₃ -16	30,32	33,70	26,20	25,12	23,12	25,45	20,10	9,20	4,90	1,60
L-45-CFA ₃ -10	29,10	34,05	28,13	27,10	25,00	25,60	21,05	9,30	5,00	1,65
L-45-CFA ₃ -20	40,05	36,03	30,11	29,22	27,12	25,70	20,20	9,35	5,00	1,70
L-45-CFA ₃ -23	43,72	37,42	32,67	31,09	29,09	26,00	20,25	9,45	5,10	1,80
L-45-CFA ₃ -18	34,65	32,35	26,12	25,06	23,09	25,50	20,00	9,10	4,85	1,60
L-45-CFA ₃ -13	36,45	33,25	28,00	27,15	24,95	25,60	20,10	9,25	5,00	1,70
L-45-CFA ₃ -20	38,20	34,50	30,00	29,17	27,09	25,70	20,15	9,40	5,05	1,70
L-45-CFA ₃ -23	41,05	35,90	32,55	31,83	29,80	25,00	20,25	9,50	5,20	1,75

Abordajia de apa si uatura la abramurile prin rulare ale masinii -45 cu coas de petrol crud, cu o viteza de 1000 r/min.

Stabilizant	A - abramurile de apa (C)		B - abramurile de petrol crud (C)							
	1400°C	1500°C	1540°C	1600°C						
2-45-CFC ₂ -16	56,71	44,75	36,03	34,08	33,15	25,50	20,10	9,25	4,25	1,60
2-45-CFC ₂ -16	51,17	45,93	37,52	36,56	35,00	25,60	20,10	9,35	5,000	1,70
2-45-CFC ₂ -20	51,68	47,11	39,05	37,93	36,25	25,75	20,25	9,40	5,10	1,75
2-45-CFC ₂ -23	52,72	43,88	41,30	40,26	38,65	26,00	20,30	9,50	5,20	1,90
2-45-CFC ₂ -16	47,50	42,52	39,52	34,83	33,10	25,55	20,00	9,20	4,90	1,65
2-45-CFC ₂ -18	47,96	43,71	37,40	36,50	35,05	25,65	20,15	9,30	5,00	1,70
2-45-CFC ₂ -20	45,47	44,07	38,96	37,85	36,20	25,75	20,20	9,45	5,10	1,75
2-45-CFC ₂ -23	45,51	46,65	41,18	40,20	38,60	25,90	20,35	9,55	5,25	1,80

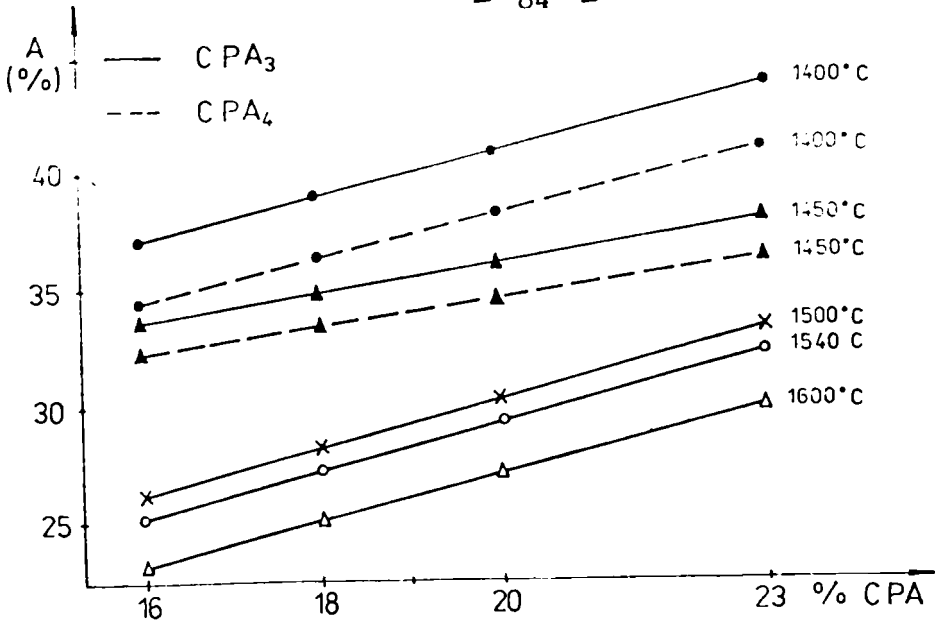


Fig. 24 Variația absorbției de apă a maselor M45 cu conținutul de cocs de petrol calcinat și temperatura de ardere

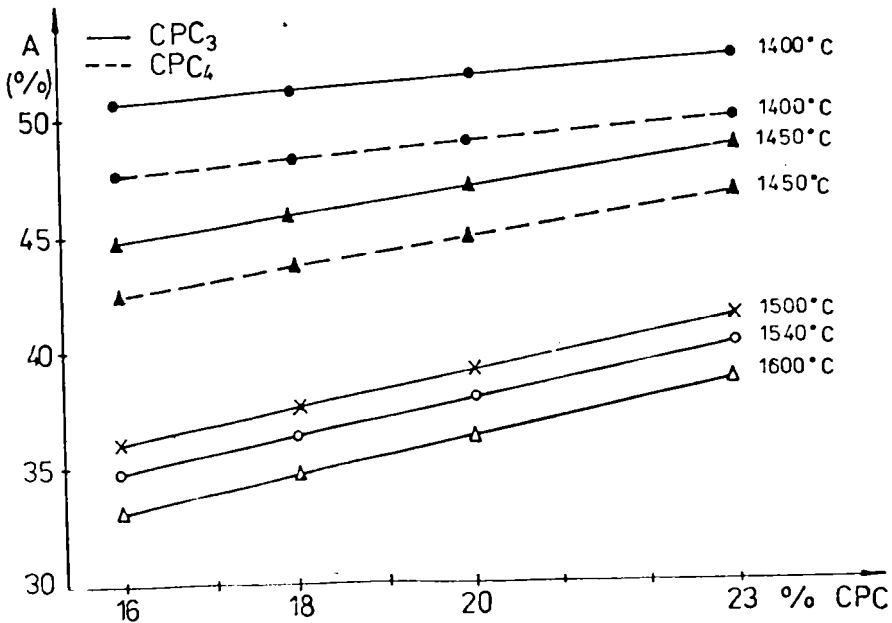


Fig. 25 Variația absorbției de apă a maselor M45 cu conținutul de cocs de petrol crud și temperatura de ardere

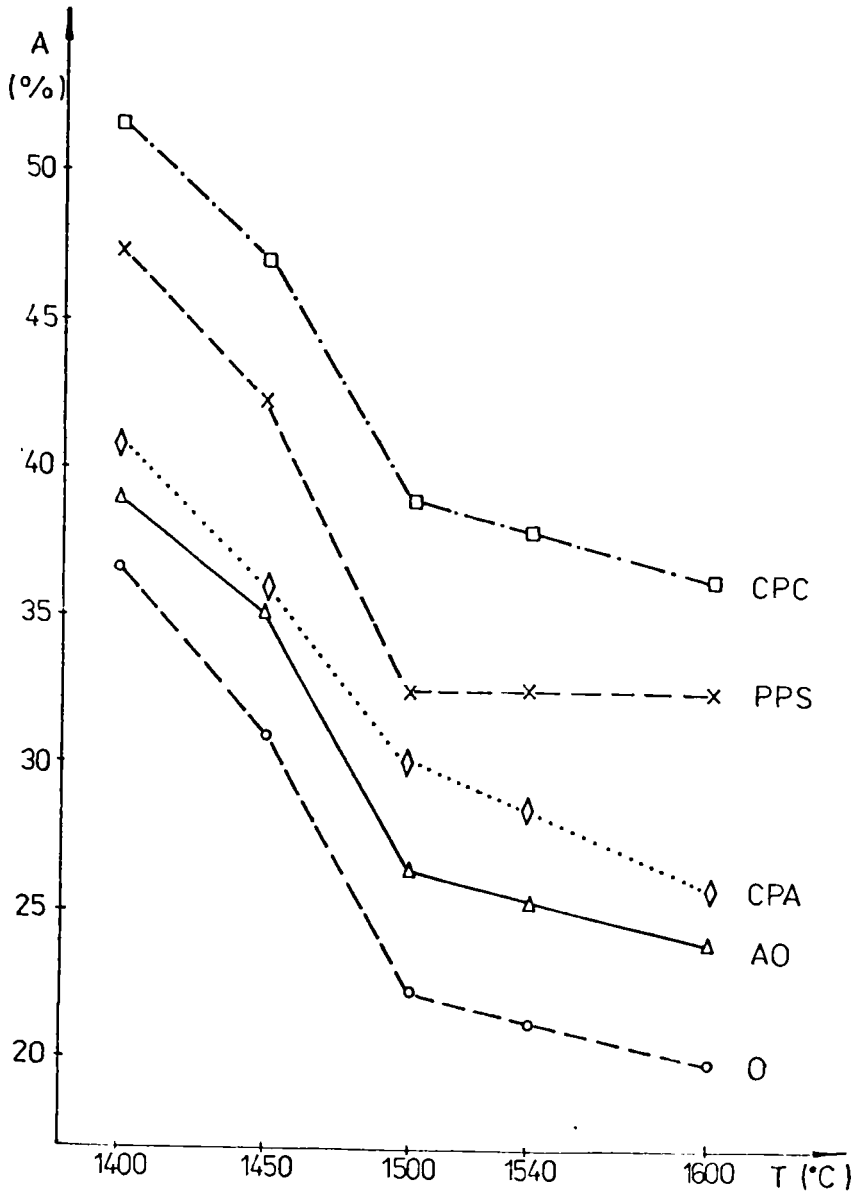


Fig. 26. Absorbția de apă a maselor M 45 cu conținut de 20% generatori de pori diferiți în funcție de temperatură.

și 25), dar cocoul de petrol crud are eficacitate mult mai mare.

Dintre cei cinci generatori de pori studiați cocoul de petrol crud dă cele mai mari valori ale absorbției de apă.

b) Rezistența la uzură abrazivă a fost determinată prin rulare după metoda indicată la subcapitolul 4.3.2.1. (c)

Uzura la abraziune prin rulare pentru masele M-45, arse la diferite temperaturi este redată în: tabelul 13 pentru masele cu conținut de oxalat de amoniu; tabelul 14 pentru cele cu acid oxalic; tabelul 15 cele cu perle de polistiren; tabelul 16 cele cu coacă de petrol calcinat și în tabelul 17 pentru cele cu coacă de petrol crud.

Analizând aceste rezultate se desprinde concluzia generală că indiferent de natura agentului de pori și de cantitatea acestuia rezistențele cresc sensibil odată cu creșterea temperaturii de ardere. La 1600°C toate masele au rezistențe bune, deci înseamnă că toate masele au această temperatură de ardere. Temperatura de ardere a maselor este hotărâtă de natura chimico-mineralogică a liantului.

De asemenea se remarcă tot ca o regulă generală, că rezistențele scad ușor cu creșterea procentului de agent de pori, deci cu porozitatea masei.

La mici un generator de pori nu se sesizează diferențe ale rezistențelor la uzură, în funcție de sortul granulometric utilizat, mici diferențe se apar ocazional nu se supun vreunei legi ci se datoresc erorilor de determinare sau neomogenității materialului.

Masele cu oxalat de amoniu (tabelul 13) și cele cu acid oxalic (tabelul 14), au aproximativ aceleași valori ale rezistenței la abraziune.

De asemenea masele conținând coacă de petrol calcinat (tabelul 16) și coacă de petrol crud (tabelul 17) prezintă același nivel de uzură la abraziune prin rulare.

Masele cu coacă de petrol au rezistențe mai bune decât cele cu acid oxalic sau cu oxalat de amoniu, datorită aportului lor caloric propriu ce apare ca urmare a arderii lor.

Uzura la abraziune prin rulare a maselor cu perle de polistiren este redată în tabelul 15. Analizând aceste rezultate

se observă că masele realizate cu porii de polistiren au rezistențe foarte mici. Sub 1500°C aceste rezistențe mici nu pot fi măsurate; porile se prezintă exfoliate, cu fisuri și sînt sfîrșicioase. Peste temperatura de 1500°C rezistențele încep să crească, dar încă și la 1600°C ele rămîn destul de mici. Aceste rezultate duc la concluzia că porile de polistiren nu pot fi utilizate ca generator de pori în aceste mase.

4.3.2.3. Influența caracterelor de pori asupra distribuției mării porilor deschisi

Permeabilitatea sau porozitatea efectivă este o proprietate fizică a unor materiale cu porozitate deschisă care permite fluidelor să curgă prin pori sub o anumită diferență de presiune. Marea porii deschisi interconectați și de un anumit diametru au capacitatea de a fi permeabili. Deci, permeabilitatea este influențată de dimensiunea porilor, de uniformitatea distribuției lor, de aria suprafeței lor interne și natura ei, cît și de efectele de udare și capilaritate. În consecință nu există o corelare generală între porozitate și permeabilitate, aceste două caracteristici fiind complet distincte.

Canalele porilor deschisi se leagă între ele, dar unele pot avea secțiuni ultramicroscopice. Deci penetrarea fluidelor incompresibile în porii unui material poros va depinde de dimensiunea acestor canale. La aceeași porozitate deschisă, cu cît canalele porilor vor fi mai largi, cu atît permeabilitatea va fi mai mare.

Curgerea gazelor prin materiale cu pori deschisi de diferite dimensiuni se face în mod diferit. Din acest punct de vedere materiale permeabile sînt de trei tipuri de textură, fiecare aplicîndu-i-se o lege specifică de curgere a gazelor. Astfel, pentru materialele cu pori mari ($20\ \mu\text{m} - 1\text{mm}$) se aplică legea Poiseuille (permeabilitatea gazelor decreește oînd temperatura crește). Pentru materialele cu pori fini ($0,1 - 25\ \mu\text{m}$) se aplică legea de difuzie a gazelor (curgerea gazelor este proporțională cu temperatura, trecîndu-se printr-un minia între 150 și 400°C). Pentru fisuri se aplică legea lui Torricelli - Graham /172,173/.

Porozibilitatea furnizează o imagine și asupra conformației medii a porilor și deci permite să se construiască histogramme, diferențiale și integrale de repartiție a porilor după dimensiunea lor.

Distribuția diametrelor echivalente ale capilarelor pe baza comportării acestora față de pătrunderea lichidelor, se determină prin mai multe metode:

- Prin absorbția, centrifugarea, uscarea sau eliminarea cu aer comprimat a unui lichid care udă materialul și determinarea cantității de lichid extras din diferitele etape ale procedurii, adică la diverse grade de umplere a sistemului capilar.

- Prin presarea în capilare a unui lichid care nu udă solidul - de obicei - mercur - și măsurarea cantității acestuia, intrată la presiuni (p) variate; diametrul porilor se deduce din presiunea aplicată:

$$p \cdot r = - 2 \sigma \cos \theta$$

în care: r este raza unui capilar;

σ - tensiunea superficială a lichidului;

θ - unghiul de udare.

Considerând σ și θ constante, volumul dV al porilor de raza cuprinsă între r + dr are forma:

$$dV = D(r)dr = - D(r) \frac{r}{p} dp$$

unde: D(r) este o funcție de distribuție a porilor.

Prin integrarea ecuației (27) se obține valoarea lui V și r dat, respectiv distribuția porilor /174,175/.

În cercetările noastre s-a determinat distribuția globală a porilor prin porosimetrie cu mercur și distribuția porilor între 0,0075 și 7,5 μ m calculată din izotermele de sorbie ale acestui lichid evaluate cu o instalație corptometric tip Carlo Erba /176/.

Aceste determinări s-au efectuat pentru mase 3-45 care conțin diferiți agenți de pori în același procent de volum (20%); sau care conțin același agent de pori, cu aceeași granulație, dar în cantități diferite (excluz de exemplu

29) și 33)) sau care conțin același agent de pori, în aceeași cantitate, dar de sorturi diferite (oxalat de amoniu 20% sortul 2 și 4, acid oxalic 20% sortul 2 și 4). Fiecare dintre aceste mase a fost arăd după trei regimuri termice: $R_1 = 1400^{\circ}\text{C}$, $R_2 = 1500^{\circ}\text{C}$ și $R_3 = 1600^{\circ}\text{C}$.

Rezultatele acestor determinări pentru masele cu oxalat de amoniu sînt trecute în tabelul 18, pentru cele cu acid oxalic și perle de polistiren în tabelul 19 și pentru cele cu coasă de petrol crud și calcinat în tabelul 20.

a) Pe baza de la aceste rezultate, pentru fiecare masă, au recalcultat distribuția diferențială a volumului porilor (calculat în μ^3) în funcție de mază. Histogramele care evidențiază această distribuție sînt redată în figurile: 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 41.

Fiecare dintre aceste figuri cuprinde histogramă de distribuție diferențială a volumului porilor funcție de mază, pentru aceeași masă arăd diferit, după trei regimuri termice: $R_1 = 1400^{\circ}\text{C}$; $R_2 = 1500^{\circ}\text{C}$ și $R_3 = 1600^{\circ}\text{C}$.

Din aceste figuri se observă că indiferent de natura generatorului de pori și la granulațiile utilizate de noi, toate oganicele caracterizate cu proporția covârșitoare a porilor în domeniul 10^5 - 10^6 Å. Apertul microporilor ca și a celor peste 10^6 Å este neînsemnat și cu caracter aleator. Nu se poate desprinde o regulă generală în ceea ce privește gradul de distribuție a volumului porilor în funcție de mază. Pentru aceasta ar fi fost necesar un număr mult mai mare de determinări, pentru fiecare tip de generator de pori în parte; ori posibilitățile acestora au se-au permis acest lucru.

Oicum, scopul propus de noi în această privință a fost realizat prin asigurarea unei distribuții practic mono-disperso a porilor, în domeniul 10^5 - 10^6 Å (10 - 100 μm) /177/.

b) Distribuția integrală a volumului porilor (calculat în cm^3/g) în funcție de mază a fost calculată pe baza recalculelor din tabelule: 18, 19, 20 și este redată în figurile: 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42.

Fiecare dintre aceste figuri cuprinde distribuția integrală a volumului porilor funcție de mază, pentru aceeași masă arăd diferit după trei regimuri termice: $R_1 = 1400^{\circ}\text{C}$, $R_2 = 1500^{\circ}\text{C}$;

Distributia volumului porilor în suloare 1-45 cu diametru de trecere

V_p (0,0075 - 7,5) cm^3/g C_1 0,075 C_2 0,1 C_3 0,1 C_4 0,1 C_5 0,1 C_6 0,1 C_7 0,1 C_8 0,1 C_9 0,1 C_{10} 0,1 C_{11} 0,1 C_{12} 0,1 C_{13} 0,1 C_{14} 0,1 C_{15} 0,1 C_{16} 0,1 C_{17} 0,1 C_{18} 0,1 C_{19} 0,1 C_{20} 0,1 C_{21} 0,1 C_{22} 0,1 C_{23} 0,1 C_{24} 0,1 C_{25} 0,1 C_{26} 0,1 C_{27} 0,1 C_{28} 0,1 C_{29} 0,1 C_{30} 0,1 C_{31} 0,1 C_{32} 0,1 C_{33} 0,1 C_{34} 0,1 C_{35} 0,1 C_{36} 0,1 C_{37} 0,1 C_{38} 0,1 C_{39} 0,1 C_{40} 0,1 C_{41} 0,1 C_{42} 0,1 C_{43} 0,1 C_{44} 0,1 C_{45} 0,1 C_{46} 0,1 C_{47} 0,1 C_{48} 0,1 C_{49} 0,1 C_{50} 0,1 C_{51} 0,1 C_{52} 0,1 C_{53} 0,1 C_{54} 0,1 C_{55} 0,1 C_{56} 0,1 C_{57} 0,1 C_{58} 0,1 C_{59} 0,1 C_{60} 0,1 C_{61} 0,1 C_{62} 0,1 C_{63} 0,1 C_{64} 0,1 C_{65} 0,1 C_{66} 0,1 C_{67} 0,1 C_{68} 0,1 C_{69} 0,1 C_{70} 0,1 C_{71} 0,1 C_{72} 0,1 C_{73} 0,1 C_{74} 0,1 C_{75} 0,1 C_{76} 0,1 C_{77} 0,1 C_{78} 0,1 C_{79} 0,1 C_{80} 0,1 C_{81} 0,1 C_{82} 0,1 C_{83} 0,1 C_{84} 0,1 C_{85} 0,1 C_{86} 0,1 C_{87} 0,1 C_{88} 0,1 C_{89} 0,1 C_{90} 0,1 C_{91} 0,1 C_{92} 0,1 C_{93} 0,1 C_{94} 0,1 C_{95} 0,1 C_{96} 0,1 C_{97} 0,1 C_{98} 0,1 C_{99} 0,1 C_{100} 0,1

V_p (0,0075 - 7,5) cm^3/g	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{18}	C_{19}	C_{20}	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	
0,0075 - 0,01	0,33	0,314	0,290	0,41	0,392	0,365	0,29	0,276	0,25																	
0,01 - 0,03	0,40	13,72	0,43	21,31	10,02	10,93	14,12	12,41	0,26																	
0,03 - 0,10	1,76	2,94	0,60	2,75	2,80	0,55	5,40	0,90	0,20																	
0,10 - 1,00	0,02	0,93	0,75	5,50	10,30	9,29	6,50	0,40	0,49																	
peste 1,00	01,82	80,29	76,90	60,25	69,40	56,16	63,56	78,29	41,46																	
	0	2,12	0,32	10,19	7,40	15,07	10,44	0	11,51																	

V_p (0,0075 - 7,5) cm^3/g	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{18}	C_{19}	C_{20}	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	
0,0075 - 0,01	0,0305	0,036	0,0379	0,095	0,084	0,09	0,054	0,0478	0,028																	
0,01 - 0,03	11,76	9,30	16,20	5,26	9,25	13,04	12,50	20,51	16,20																	
0,03 - 0,06	38,23	44,10	34,88	40,35	24,08	41,30	37,50	25,64	37,21																	
0,06 - 0,1	11,77	10,61	13,96	19,30	11,11	4,35	12,50	25,64	2,32																	
0,1 - 0,5	0,02	4,65	9,30	15,73	1,05	17,39	10	0	10,61																	
0,5 - 1	14,71	0,98	4,60	5,22	6,45	2,10	15	2,56	2,33																	
peste 1	0	9,30	0	5,30	6,51	0	12,50	2,57	0																	
	14,71	6,98	26,93	0,78	40,75	21,74	0	23,03	23,26																	

Distribuição volumétrica por tamanho de partículas em resina L-45 ou ácido oxálico 91 porlo de polímero

Tamanho de partícula (µm)	L-45-A 2-2L										
	1400°C	1500°C	1600°C	1400°C	1500°C	1600°C	1400°C	1500°C	1600°C	1500°C	1600°C
V_p - total	0,343	0,338	0,314	0,345	0,290	0,266	0,425	0,420	0,417		
0,0075 - 0,1	7,34	17,17	16,41	0,43	9,23	16,94	12,27	10,26	11,58		
0,1 - 1	0,89	5,25	3,30	2,35	3,10	0	2,82	2,23	3,66		
1 - 10	6,17	2,72	7,53	2,14	3,40	3,52	10,35	12,59	8,80		
10 - 100	80,23	74,88	67,43	85,60	82,51	71,28	62,22	63,36	61,13		
resto 100	5,97	0	5,33	1,40	1,76	0,36	13,34	11,06	14,35		

Tamanho de partícula (µm)	L-45-A 2-2C										
	1400°C	1500°C	1600°C	1400°C	1500°C	1600°C	1400°C	1500°C	1600°C	1500°C	1600°C
V_p (0,0075-7,5)	0,0455	0,075	0,034	0,034	0,037	0,037	0,069	0,055	0,065		
0,0075 - 0,01	12,75	18,60	15,21	15,20	16,20	25,50	9,99	17,06	12,12		
0,01 - 0,03	21,20	34,80	39,13	35,90	32,43	41,30	36,60	39,28	39,39		
0,03 - 0,06	4,26	11,63	4,35	20,51	21,63	13,79	20	7,14	15,16		
0,06 - 0,1	17,09	11,63	17,39	2,57	2,70	17,25	0	17,06	6,06		
0,1 - 0,5	2,06	11,63	13,05	20,51	24,33	0	23,32	10,72	12,12		
0,5 - 1	0	11,63	2,17	0	0	0	6,60	7,14	6,06		
1 - 7,5	42,55	0	8,70	5,13	2,71	0	3,33	0	9,09		

Distribuija volumului porilor pentru masele M-45 cu coac de potrel

masa porilor		măritorii de măsură		M-45-0,03-30		M-45-0,03-30	
(/cm)		1400°	1500°	1600°	1400°	1500°	1600°
V_p - total	cm ³ /g	0,378	0,36	0,33	0,515	0,499	0,47
0,0075 - 0,1	g	0,06	14,14	0,36	6,09	10,02	7,1
0,1 - 1	g	0,50	2,26	1,41	0,56	2,80	0,08
1 - 10	g	9,23	5,65	10,37	6,33	10,30	8,72
10 - 100	g	75,00	54,30	67,20	79,80	69,40	70,45
peste 100	g	7,21	23,65	12,06	6,60	7,46	12,05
$V_p(0,0075-7,5)$	cm ³ /g	0,0216	0,039	0,0375	0,0307	0,032	0,026
0,0075 - 0,01	g	0	10,25	9,01	12,12	9,25	16,66
0,01 - 0,03	g	36,36	30,77	40,91	45,45	44,00	38,09
0,03 - 0,06	g	18,18	20,5	27,27	9,09	11,11	11,11
0,06 - 0,1	g	4,55	12,57	9,09	33,34	21,95	22,22
0,1 - 0,5	g	26,26	17,69	13,64	0	12,96	11,52
0,5 - 1	g	4,55	2,56	0	0	5,62	0
1 - 7,5	g	0	5,66	0	0	5,13	0

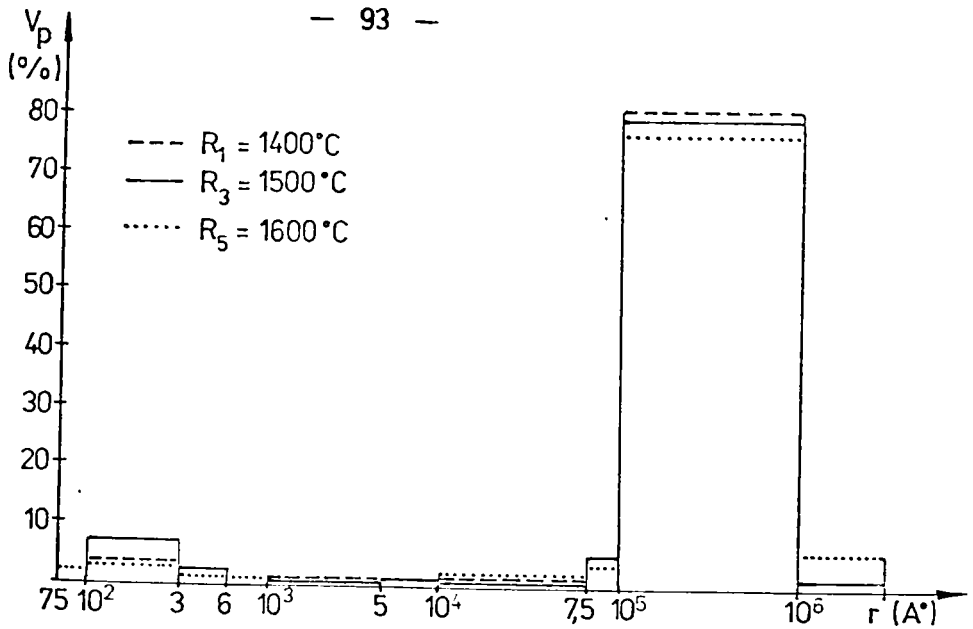


Fig. 27. Masa M45– O₂- 20; distribuția diferențială a volumului porilor funcție de rază

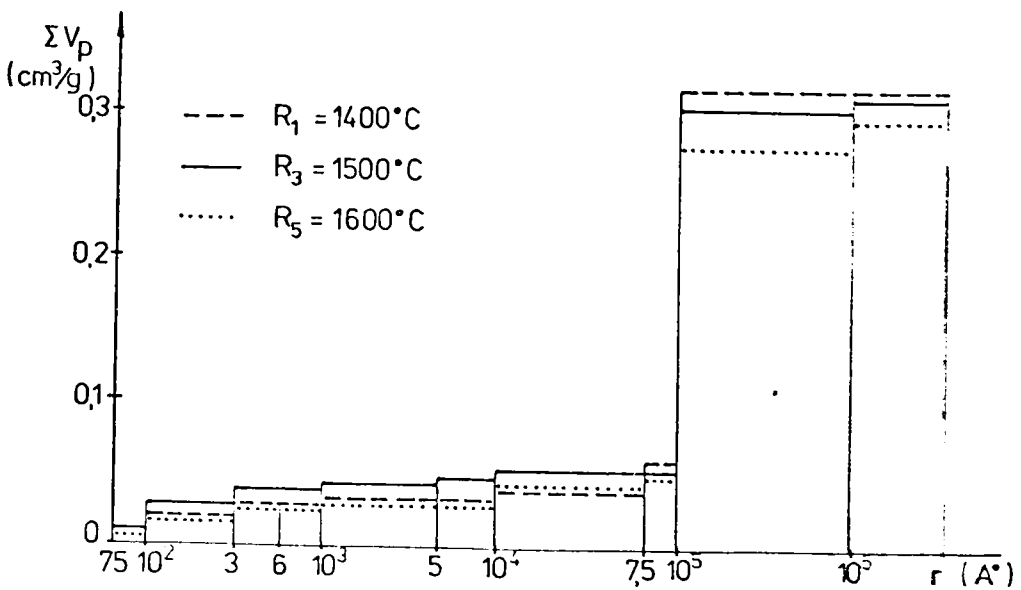


Fig. 28. Masa M45– O₂- 20 ; Distribuția integrală a volumului porilor funcție de rază

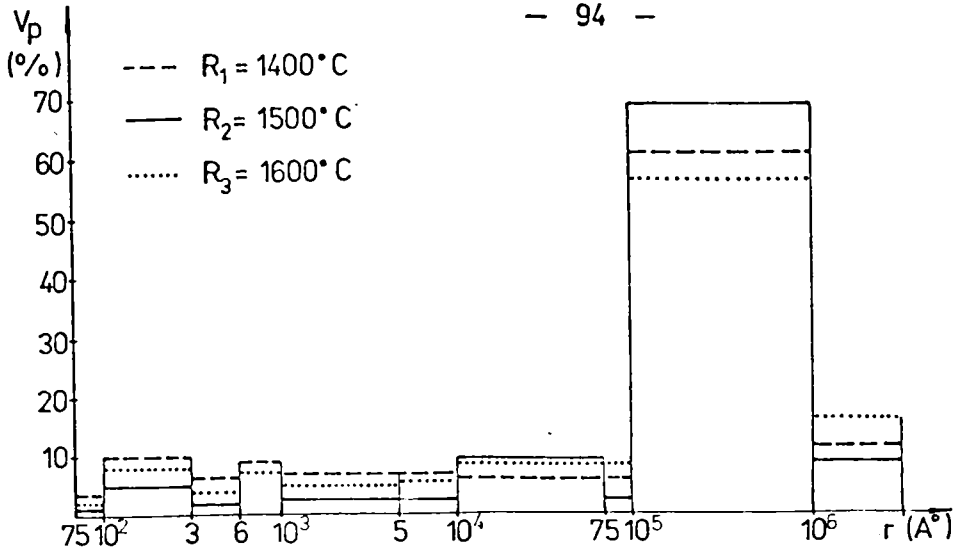


Fig. 29. Masa M45-O₂-33 ; distribuția diferențială a volumului porilor funcție de rază

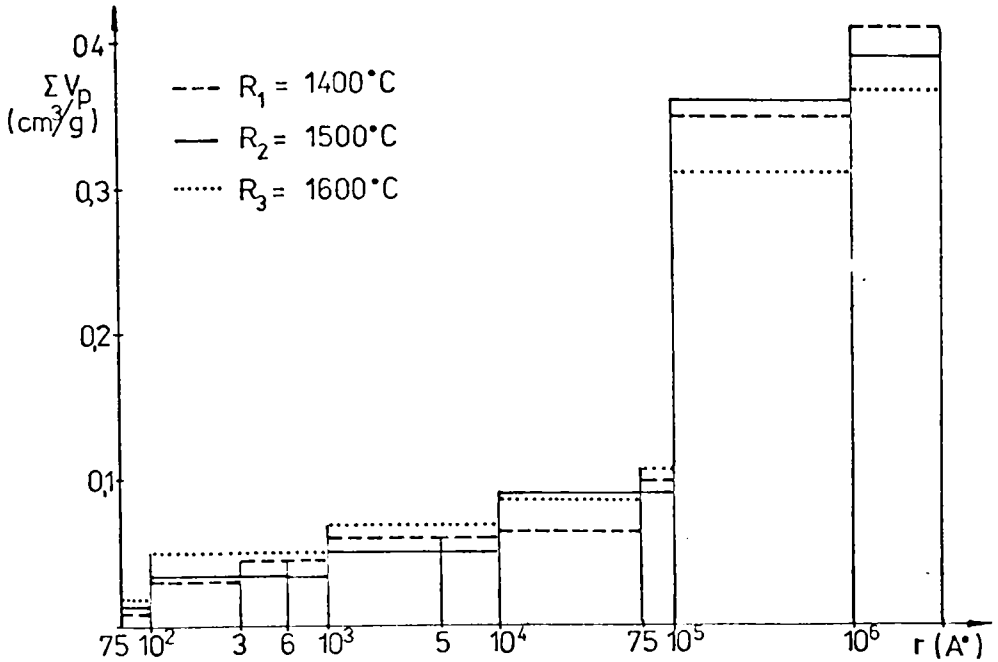


Fig. 30. Masa M45-O₂-33 ; distribuția integrală a volumului porilor funcție de rază

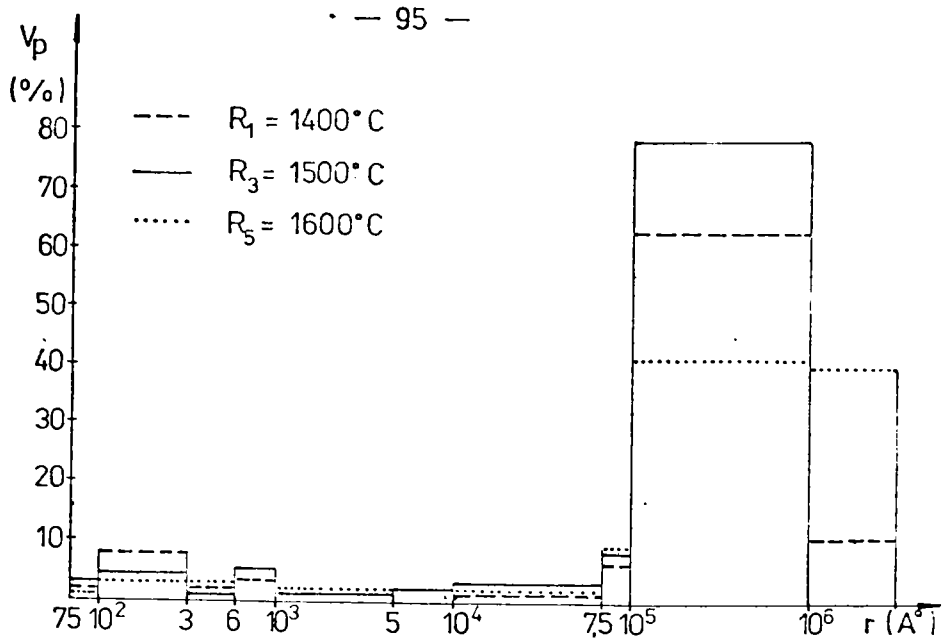


Fig. 31. Masa M45-O₂-20 ; distribuția diferențială a volumului porilor funcție de rază.

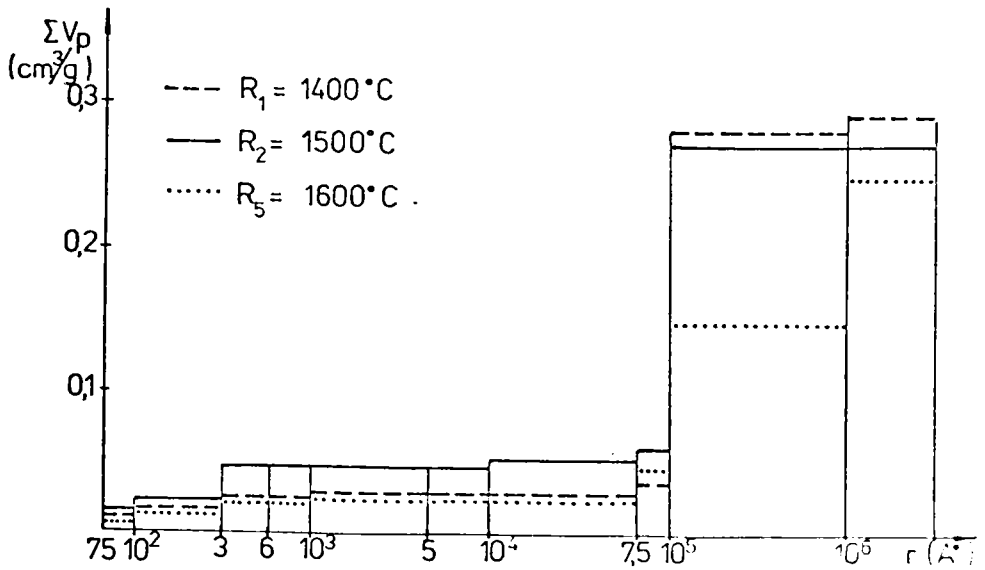
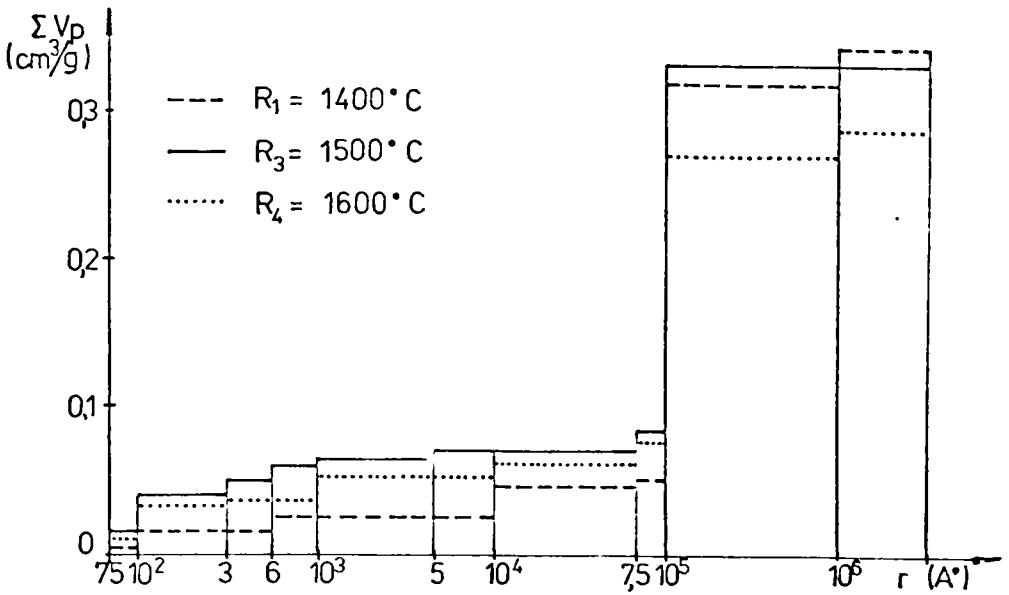
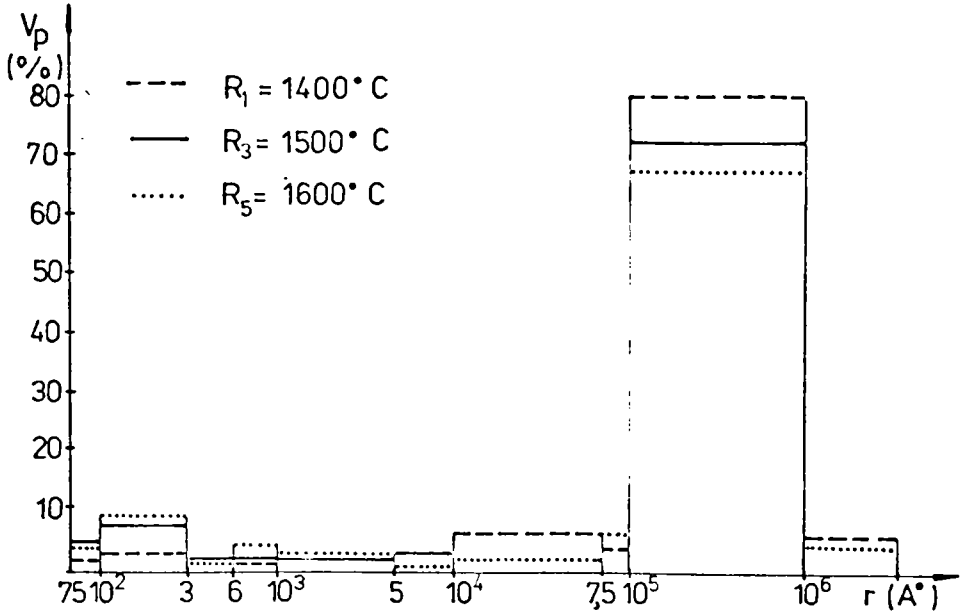


Fig. 32. Masa M45-O₂-20 ; distribuția integrală a volumului porilor funcție de rază.



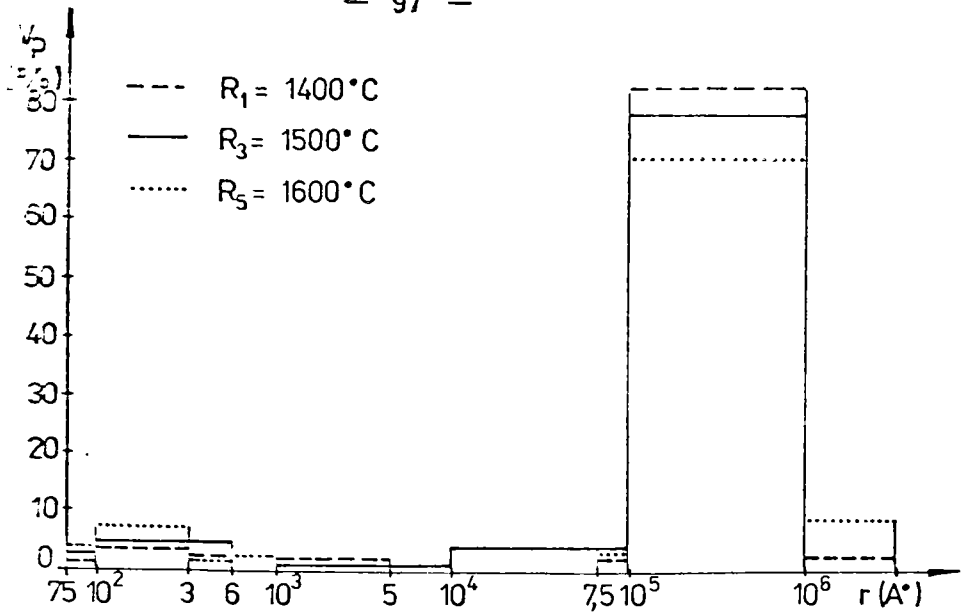


Fig. 35. Masa M45-AO₄-20 ; distribuția diferențială a volumului porilor funcție de rază

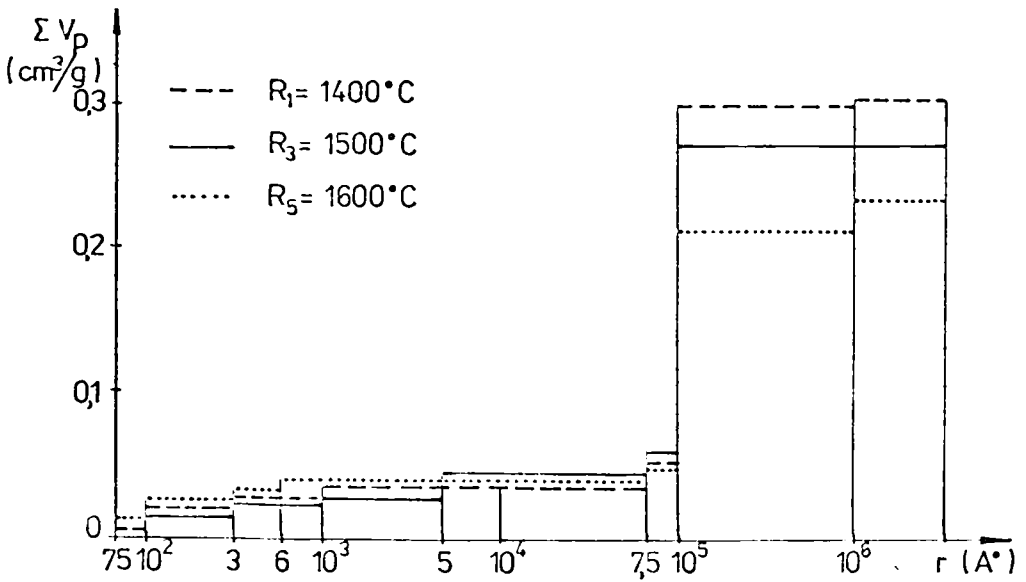


Fig. 36. Masa M45-AO₄-20 ; distribuția integrală a volumului porilor funcție de rază

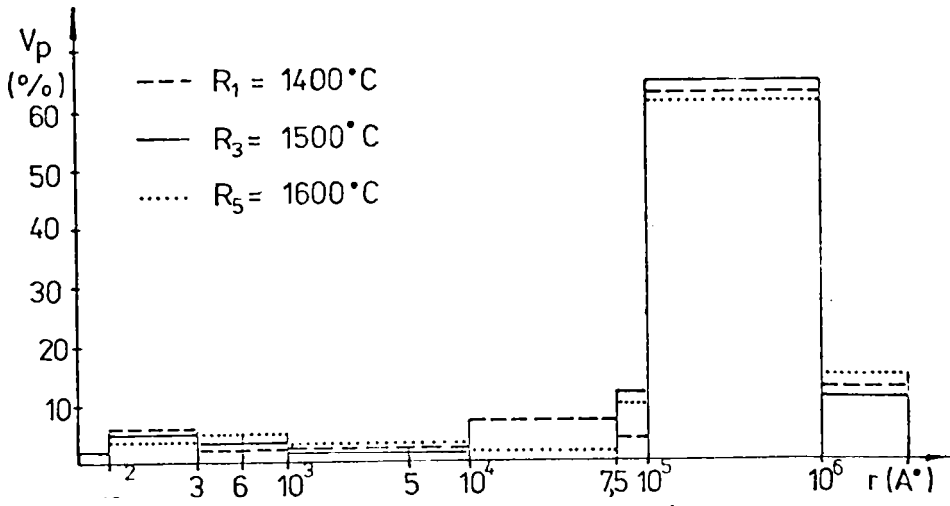


Fig. 37. Masa M45-PPS-20 : distribuția diferențială a volumului porilor în funcție de rază.

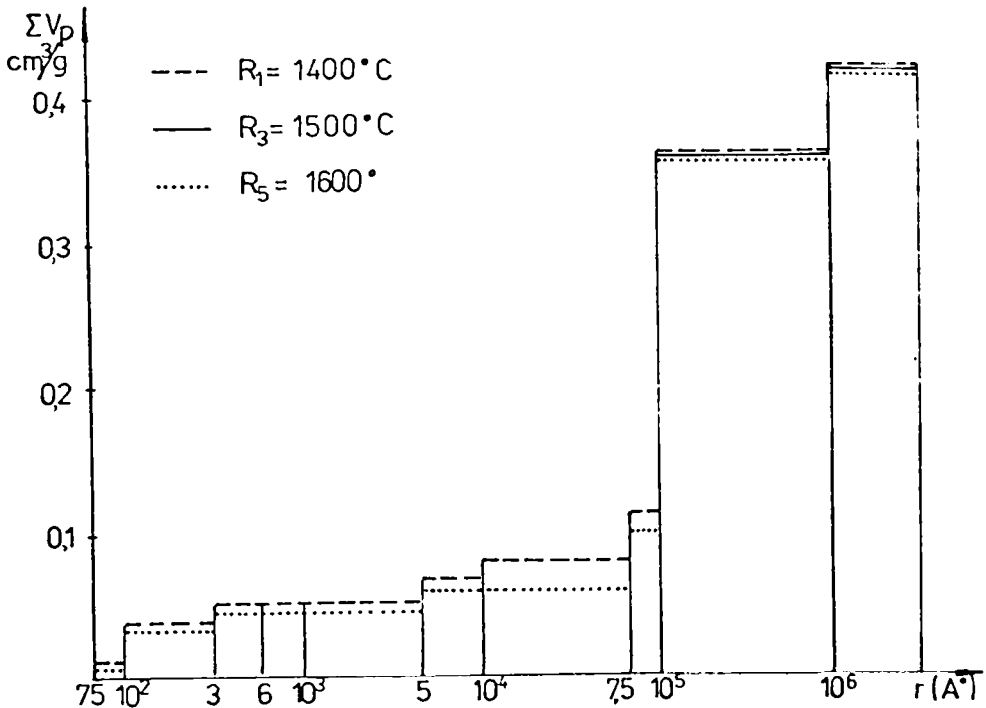


Fig.38. Masa M45-PPS-20 : distribuția integrală a volumului porilor funcție de rază.

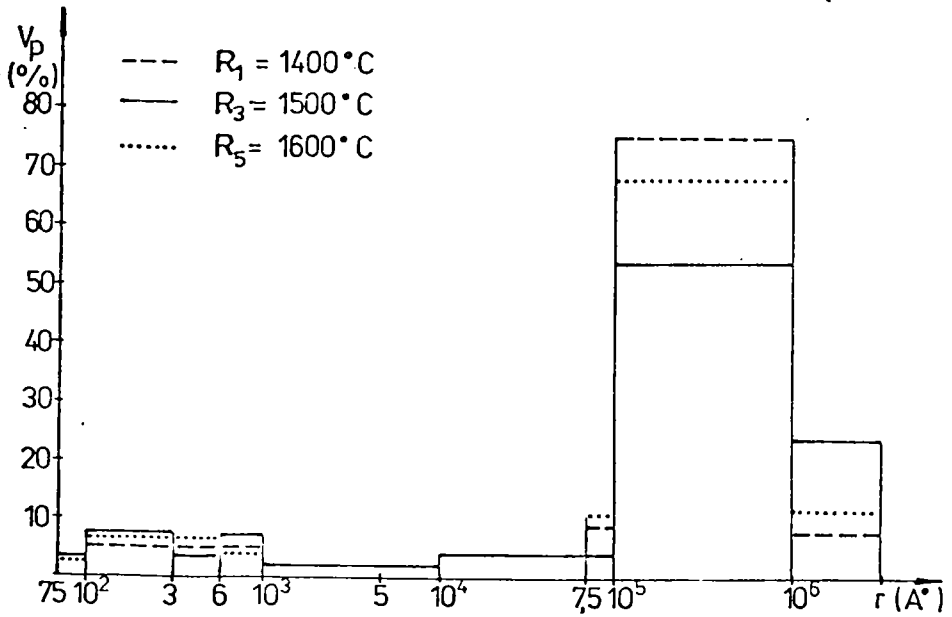


Fig. 39. Masa M 45 - CPA₃-20 ; distribuția diferențială a volumului porilor funcție de rază

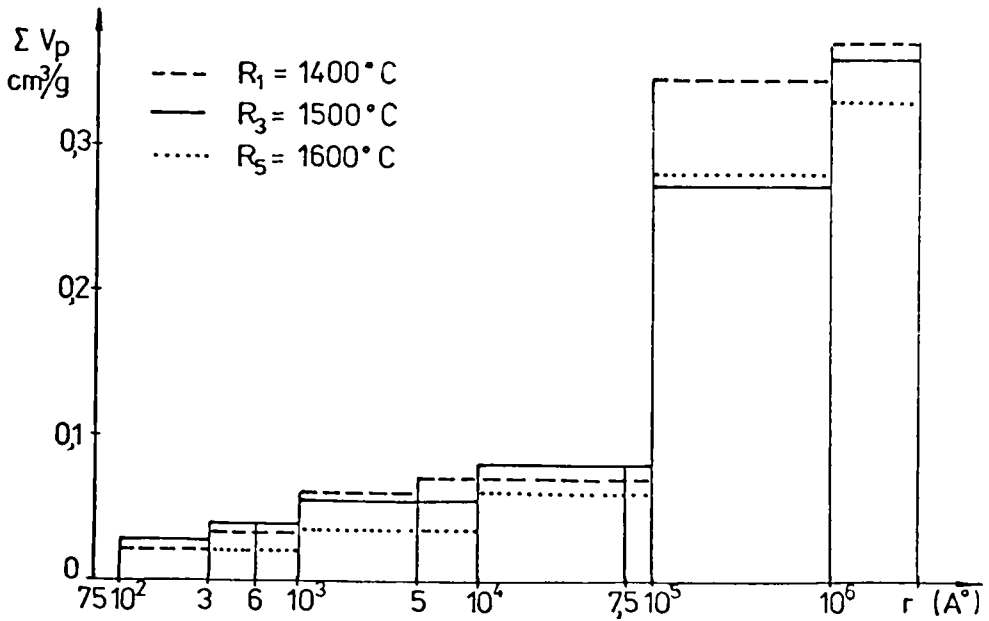


Fig. 40. Masa M 45 - CPA₃-20 ; distribuția integrală a volumului porilor funcție de rază

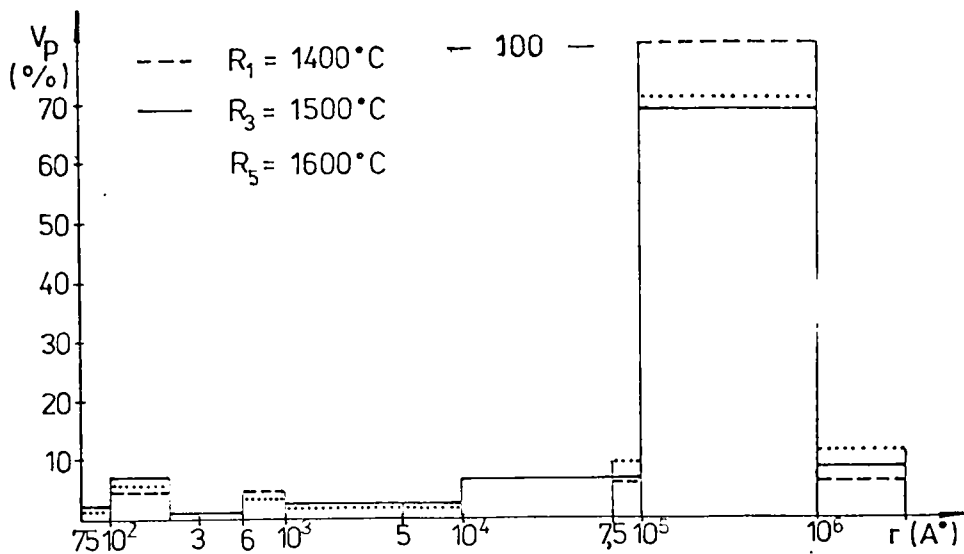


Fig. 41. Masa M45-CPC₃-20 ; distribuția diferențială a volumului porilor funcție de rază.

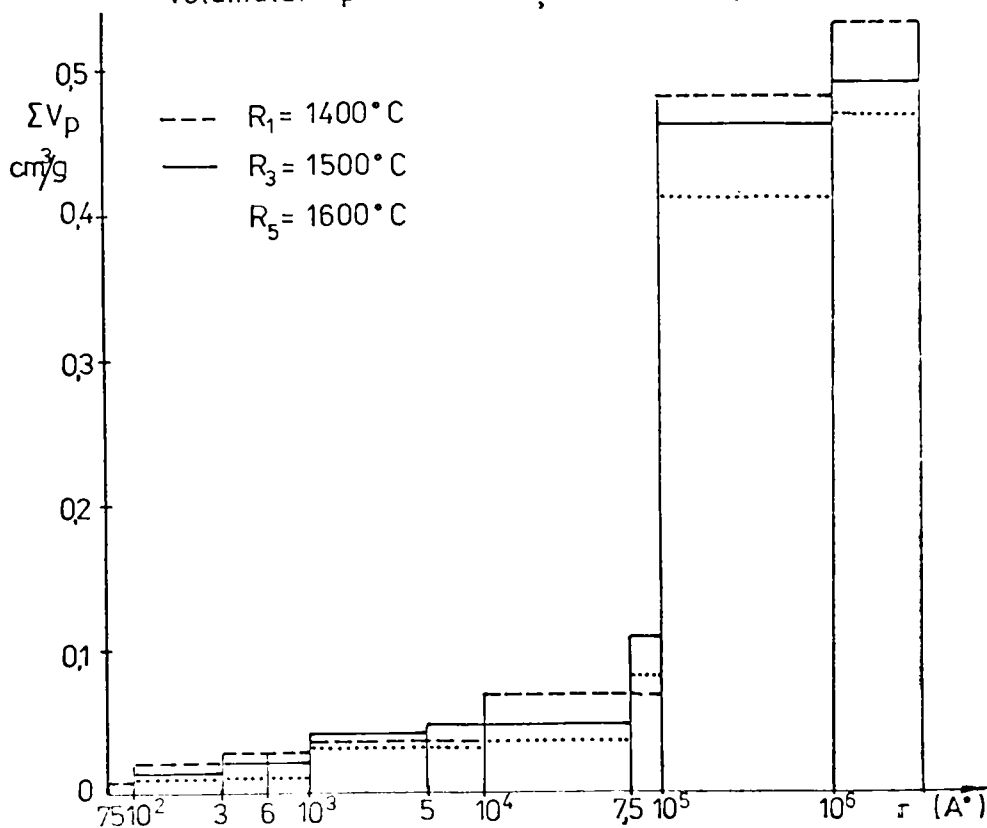


Fig. 42. Masa M45-CPC₃-20 ; distribuția integrală a volumului porilor funcție de rază.

$t_5 = 1600^\circ\text{C}$.

Din aceste figuri se observă că indiferent de natura generatorului de pori, a proporției sau a granulajului lui volumul total de porii deschizi exprimat în cm^3/g scade odată cu ridicarea temperaturii de ardere.

Pentru a putea face o comparație și pentru a evidenția eficacitatea generatorilor de pori utilizați în fig. 43 am redat variația volumului porilor deschizi în funcție de temperatura de ardere pentru masele M-45 realizate cu diferiți generatori de pori.

Comparând masele cu același conținut de generator de pori se observă că volumul porilor deschizi crește în ordinea: oxalat de amoniu, acid oxalic, coes de petrol calcinat, porii de polistiren și coes de petrol crud. Deci cea mai mare eficacitate o are coesul de petrol crud. Comparând comportarea maselor cu oxalat de amoniu sortul 2, în ca. tități diferite (20 și 33%) se observă că volumul porilor deschizi crește odată cu scăderea proporției din același generator de pori.

Analizând masele cu oxalat de amoniu și acid oxalic utilizat în aceeași proporție (20%) dar sorturi diferite (2 și 4) se observă că la aceste tipuri de generatori de pori sortul 2 este cel optim.

Aceste concluzii sînt în concordanță cu cele rezultate din analiza influenței generatorilor de pori asupra absorbției de apă.

c) Suprafața specifică a porilor deschizi reprezintă suprafața internă a sistemului de capilare. Ea poate fi definită în funcție de raza medie (r_m) a capilarelor ($S = 2 Va/r_m$) sau în raport cu porozitatea și permeabilitatea.

Suprafața specifică a fost calculată pentru masele discutate la acest capitol și toate au valori sub $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

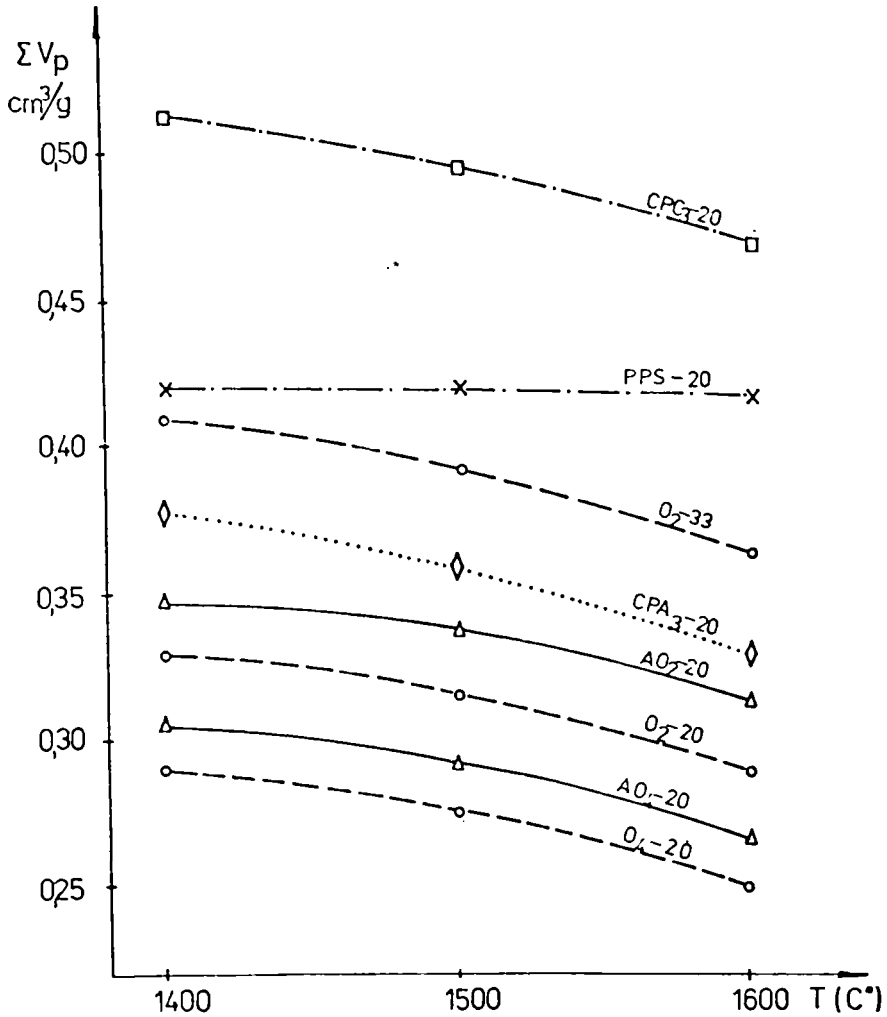


Fig.43. Variația volumului porilor deschiși funcție de temperatura de ardere a maselor M45 conținând diferiți generatori de pori.

4.4. STUDIUL ASUPRA COMPOZIȚIILOR MINERALOGICE

SI ANALIZII LOR

Proprietățile compozitului poros sînt determinate de textura sa, precum și de compoziția mineralogică a fazelor prezente.

Textura reprezintă structura fazelor prezente în corpul solid, mărimea, forma și distribuția în spațiu a granulelor lor și a porilor, la dimensiuni microscopice.

Compoziția mineralogică este hotărîtoare pentru rezistența la coroziune a produselor și pentru stabilitatea lor termică.

Determinarea texturii și a compoziției mineralogice a compozitelor eterogene se poate efectua cu o serie de metode fizice moderne ca: microscopie optică, analiză röntgenografică și spectroscopie în infraroșu. Aceste metode se caracterizează printr-un înalt grad de reproductibilitate și sensibilitate precum și prin precizie ridicată.

Microscopia optică permite determinarea structurii, texturii, porozității, formei și distribuției granulelor din corpul solid. De asemenea permite identificarea calitativă și cantitativă a componentelor mineralogice pe baza proprietăților optice caracteristice ale lor.

Analiza röntgenografică este o metodă de spectroscopie prin difracție care utilizează raze X cu lungimi de undă mult mai mici decît lumina, avînd ca stare o putere de pătrundere mai mare decît aceasta. Metoda își găsește aplicație largă în identificarea constituenților mineralogici avînd avantajul de a fi mai precisă și mai expeditivă.

Spectroscopia în infraroșu este o metodă de spectroscopie prin absorbție bazată pe iradierea probelor cu raze infraroșii. Acestea au lungimi de undă mai mari decît lumina, în domeniul în care se găsesc spectrele de rotație și vibrație ale molecu-

lelor. Metoda permite identificarea compoziției mineralogice pe baza spectrelor de absorbție caracteristice structurii moleculare.

4.4.1. ANALIZA MICROSCOPICĂ

Analiza microscopică oferă date asupra structurii, texturii, porozității, formei, dimensiunilor și distribuției produselor din produsele studiate. De asemenea permite identificarea calitativă și cantitativă a componentelor mineralogice pe baza proprietăților optice caracteristice.

Proprietățile optice sînt unele dintre cele mai importante proprietăți fizice ale cristalelor, care determină comportarea cristalelor față de razele de lumină. Metodele optice bazate pe aceste proprietăți se întrebunțesă frecvent la studierea maselor silicice, fiind metode simple, rapide și la îndemîna tuturor, fiindcă nu necesită o aparatură complicată.

Studiul optic al cristalelor se face cu microscopul polarizant, prevăzut cu doi nicoli, în lumină transmisă polarizată liniar.

Studiul cristalelor cu ajutorul acestui microscop se poate realiza fie în lumină paralelă, fie în lumină convergentă, în ambele cazuri observațiile putîndu-se efectua fie cu un nicol, fie cu doi nicoli. Planele de vibrație ale celor doi nicoli fiind perpendiculare între ele, înrînd între nicoli înrîndișăși /90/.

Preparatele utilizate pentru cercetarea microscopică pot fi pulberi, probe lustruite sau secțiuni subțiri.

Am utilizat metoda secțiunilor subțiri cu scopul de a vizualiza textura produselor și pentru a identifica componenta mineralogică prezente în probă. Pentru aceasta proba este acuză prin șlefuire la formă unei plăci de grosimea sub 0,03 mm ca să devină transparentă față de razele de lumină. Pentru cristalele fine, de exemplu malitul, grosimea secțiunii trebuie să fie sub 0,015 mm.

Studiul microscopic se realizează în trei etape:

- în lumina naturală (cu un singur niel);
- în lumină polarizată paralelă (ortoscopie);
- în lumină convergentă (conoscopie) /165/.

În lumina naturală pot fi studiate textura masei, forma și dimensiunile componentelor, alivajul cristaloizilor, culoarea și pleocroismul, incluziunile și relieful.

Cercetarea cristaloizilor în lumină paralelă nu permite determinarea caracterului optic (isotrop, anisotrop, uniax sau biax), dacă observarea se face pe o secțiune normală pe axa optică. Aceasta se poate realiza numai în lumină convergentă.

În masele studiate de noi prin microscopie optică se vizualizează cristaloizii de corindon înglobați în matricea multifaasă și pori mari.

Corindonul apare sub formă de cristale (cristalai trâgonați) prismatice sau sub formă de plăcuțe cu contururi neregulate. Are relief și margini pronunțate, datorită valorii mari a lui n_g . În alivaj, este înecul sau slab colorat, prezentând pleocroism albastru pal după n_g și verde-galbuș pal după n_p .

Formarea multului înecul pe temperaturi peste 1100°C , la început sub formă de cristaloizii, apoi pe măsură ce temperatura crește, sub formă aciculară cu împănătură și în final sub formă de cristale lamelare.

În condițiile industriale, apariția și dezvoltarea cristaloizilor de mult este condiționată și de interacțiunea coexistenței cu celalți componente ai masei, interacțiune care se intensifică după formarea topiturii antectice. Se deosebesc astfel două tipuri de mult: mult primar, rezultat din coexistența prin reacții în fază solidă, cu o formă lamelară alungită și mult secundar sub formă aciculară.

Multul secundar se formează la temperaturi ridicate, în prezența topiturii, când aceasta pătrunde în agregatele de mult primar (lamelar) pe care le corodează și le asimilează prin dizolvare. Din această topitură supra-saturată în mult, se separă cristale aciculare de mult secundar. Multul secundar, acicular, se poate forma la temperaturi ridicate și în sau pe marginea lamelilor de mult primar.

La microscop multul trebuie observat cu obiective put

termice. El este incolor sau slab pleocroic (ros-trandafiriu după λ_g și incolor după λ_m și λ_p).

Porii din masa produsului apar negri epoci între nicoli în cruce /165.

Am să efectuez pe secțiuni subțiri în lumină transmisă, polarizată, cu nicoli paraleli și în cruce cu microscop Carl Zeiss Iona, pe masele M-55, M-45 și M-30, arse la 1600°C.

Studiul urmărește aspectul matricei multice și a modului de înglobare a electrocorindonului în aceasta; forma, dimensiunea și distribuția porilor, precum și identificarea componentelor mineralogici.

În fig. 44 este redată microfotografia masei M-55, arse la 1600°C, studiată cu nicoli paraleli și mărită de



Fig. 44. - Microfotografia masei M-55 -1600°C, nicoli paraleli, mărire 80 ori.

80 de ori.

În masă se evidențiază cristalele angulare de corindon, transparente și cu relief pregnant cuneate într-o matrice criptocristalină.

Corindonul nu permite clivaj, iar din punct de vedere optic este uniax negativ ($\lambda_g - \lambda_p = 0,099$). Dimensiunile granulelor de corindon sînt între 0,0375 x 0,0375 μ m și

0,1425 x 0,052 mm.

În masa transparentă a liantului apar aglomerări sferice de consistență argilooasă, microcristaline, formând concentrații de culoare mai închisă. Atribuim aceste formații multitudinii format pseudomorfi în masa corindonului sau corindonului inițial.

Se disting de asemenea goluri în masa matricei, de cele mai multe ori sferice cu diametre variabile între 0,1125 și 0,085 mm. Când golurile apar la limita dintre granulele de corindon și matrice acestea au contur poligonal.

Analiza microscopică a masei M-45, arce la 1600°C este redată în fig. 45 la o mărire de 80 de ori și vizualizată cu nicoli paraleli; și în fig. 46, pentru aceeași secțiune studiată cu nicoli în cruce, tot la o mărire de 80 ori.

Se observă cristalele angulare de corindon, înglobate într-o matrice transparentă, ușor vitrificată, cryptocristalină cu aglomerări microcristaline cu aspect argiloo. Solurile au diametrul mediu de 0,105 mm.

Analiza microscopică a masei M-31, arce la 1600°C este redată în fig. 47 pentru o secțiune vizualizată cu nicoli paraleli și mărită de 80 ori; și în fig. 48 pentru aceeași secțiune privită cu nicoli în cruce și mărită tot de 80 ori.

Se observă că matricea este o masă vitreasă cu aglomerări de mase argilooase microcristaline. Corindonul apare sub forma de cristale angulare transparente bine înglobate în matrice. La nicoli în cruce matricea prezintă frecvent crucea neagră de interferență, dovadă de izotropizare a constituenților masei.

Solurile, reprezentând secțiuni prin canale și pori sînt predominant sferici cu diametrul variind între 0,100 și 0,025 mm.

Ca și concluzii la analiza microscopică se remarcă faptul că cu oit cantitatea de liant din masă este mai mare cu atît granulele de electrocorindon sînt mai bine înglobate în masă.

Dimensiunea porilor este de același ordin de mărime. Cristalele marunte, de multe ori cu contur pseudomorfi

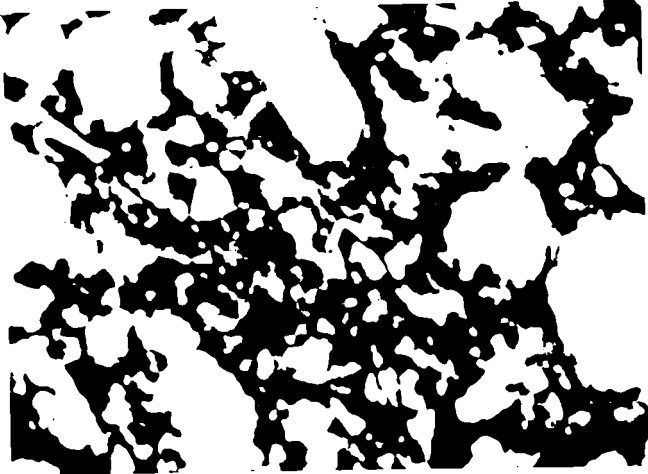


Fig.45. - microfotografia masoi 1-45 - 160°C,
nucii paraleli, marire 80 ori

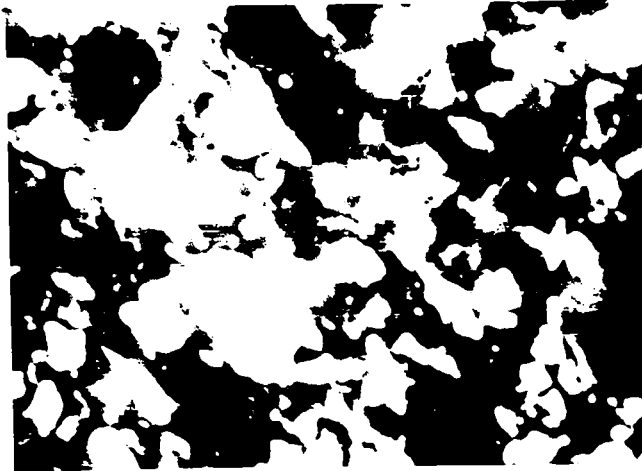


Fig.46. - microfotografia masoi 1-45 - 160°C,
nucii in cruce, marire 80 ori



Fig.47. - Microfotografia nănci 1-30 - 1600°C,
nănci pănăci, durine 30 ori

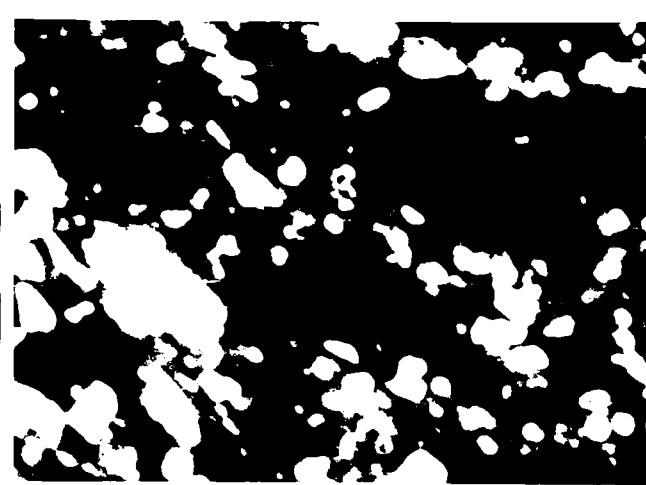


Fig.48. - Microfotografie nănci 1-30 - 1600°C,
nănci în cruce, durine 30 ori

cu înțeles prea multă precizie cu privire la natura constitu-
țională mineralogică formării /170/.

4.4.2. ANALIZA RĂDĂRII X-RAY

Analiza röntgenografică prezintă avantajul de a fi mai precisă, mai expeditivă, având domenii mai largi de aplicații. Această metodă își găsește o aplicație largă la identificarea constituenților mineralogici ai silicaților tehnici.

Caracteristic razelor X este faptul că ele sînt vibrații electromagnetice cu lungime de undă mult mai mică ($100 - 0,1 \text{ \AA}$), avînd ca atare o putere de penetrare mai mare decît razele de lumină, ceea ce le extinde domeniul de utilizare.

Studiul structurii cristalelor și măsurarea distanțelor (d_1) dintre nodurile rețelei cristaline se poate face cu radiații X, pentru că lungimea de undă a acestor radiații este de același ordin de mărime cu parametri (d_1) ai rețelei cristaline).

Măsură acestor parametri se efectuează proiectînd un fascicul de raze X de lungime de undă cunoscută, asupra probei și măsurînd unghiurile de reflexie (θ), ale fasciculelor de difracție pe planurile reticulare de parametri d_1 . Valorile pentru diferiți (d_1) se deduc din relația lui Bragg:

$$d_1 = \frac{a \lambda}{2 \sin \theta}$$

Determinările curente se efectuează pe probe pulverulente ($30-40 \mu\text{m}$) înregistrîndu-se unghiurile (θ_1) și intensitățile lor măsurate cu contorul Geiger-Müller.

Spectrele de difracție vor avea următorul aspect: impulsurile contorului Geiger-Müller amplificate și înregistrate cu ajutorul unui dispozitiv electronic duc la obținerea unor curbe cu o serie de maxime ascuțite (picuri) care marchează unghiurile de difracție (θ). Deci fiecărui vîrf de maxim îi corespunde un θ caracteristic, legat prin relația lui Bragg

de o familie de plane reticulare cu constanta

$$d = a \lambda / 2 \sin \theta$$

Analiza calitativă de fază cristalină cu ajutorul spectrelor de difracție se bazează pe calcularea distanțelor (d) pentru toate liniile (maximale) de difracție aparute în spectrul corpului policristalin și compararea lor cu valorile (d) date în literatură pentru faze cunoscute /179-184/.

Pentru identificarea unei faze cristaline cu ajutorul liniilor și de difracție, de obicei este suficientă prezența în spectru a primelor trei linii în ordinea intensității descrescânde și corespondența intensităților relative.

Investigațiile noastre au urmărit studierea gradului de transformare al liantului în sulfit, la diferitele temperaturi de ardere; pentru a stabili regiul termic optim de ardere.

S-a lucrat cu un difractometru de raze X, tip Philips PW-750 cu contor Geiger-Müller, anticatod de cupru și filtru de nichel.

Astfel, am cuprins analiza röntgenografică masa A-50 arse la trei temperaturi diferite: 1300, 1500 și 1600°C. Spectrul de difracție al masei arse la 1300°C este redat în figura 49, al celei arse la 1500°C în figura 50 și a celei arse la 1600°C în figura 51 /185/.

Analizând figura 49 difractograma indică prezența a trei componenți majori: corindonul, cristobalitul și sulitul. Intensitatea și frecvența liniilor $\alpha - Al_2O_3$, atestă caracterul dominant al corindonului și aluminei. Realizăm că electrocorindonul a fost introdus ca adare în rețetă, deci el nu este rezultat prin arderea masei.

Imediat următor ca pondere este cristobalitul, iar sulitul apare foarte puțin. Aceasta denotă că temperatura de ardere și palierul au au fost suficiente pentru definitivarea reacțiilor de transformare a silicei în sulfit.

În proba arse la 1500°C (figura 50) se observă pe lângă corindonul preponderant și prezența sulitului care s-a format în detrimentul cristobalitului.

Cristobalitul este prezent în cantitate mai mică

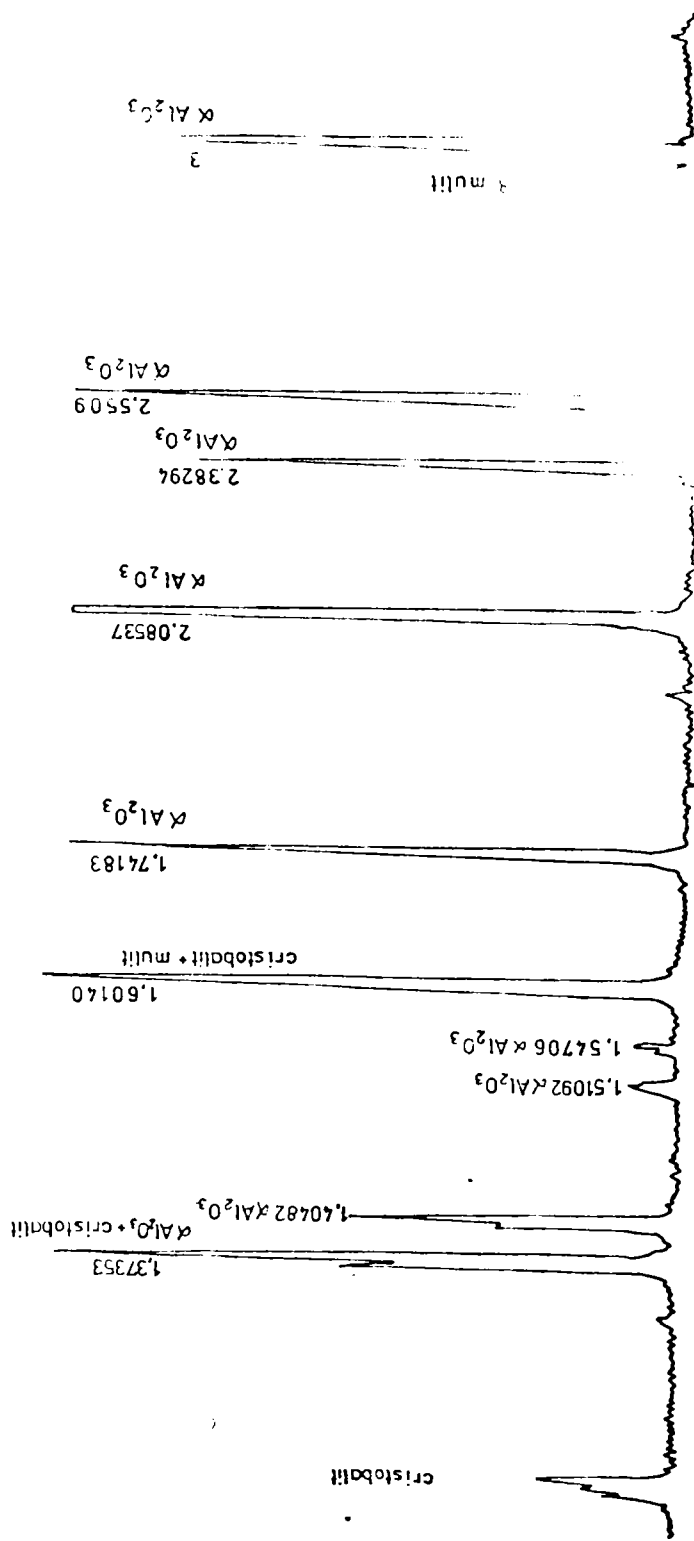


Fig.49. Difractograma de roze X em 1300°C

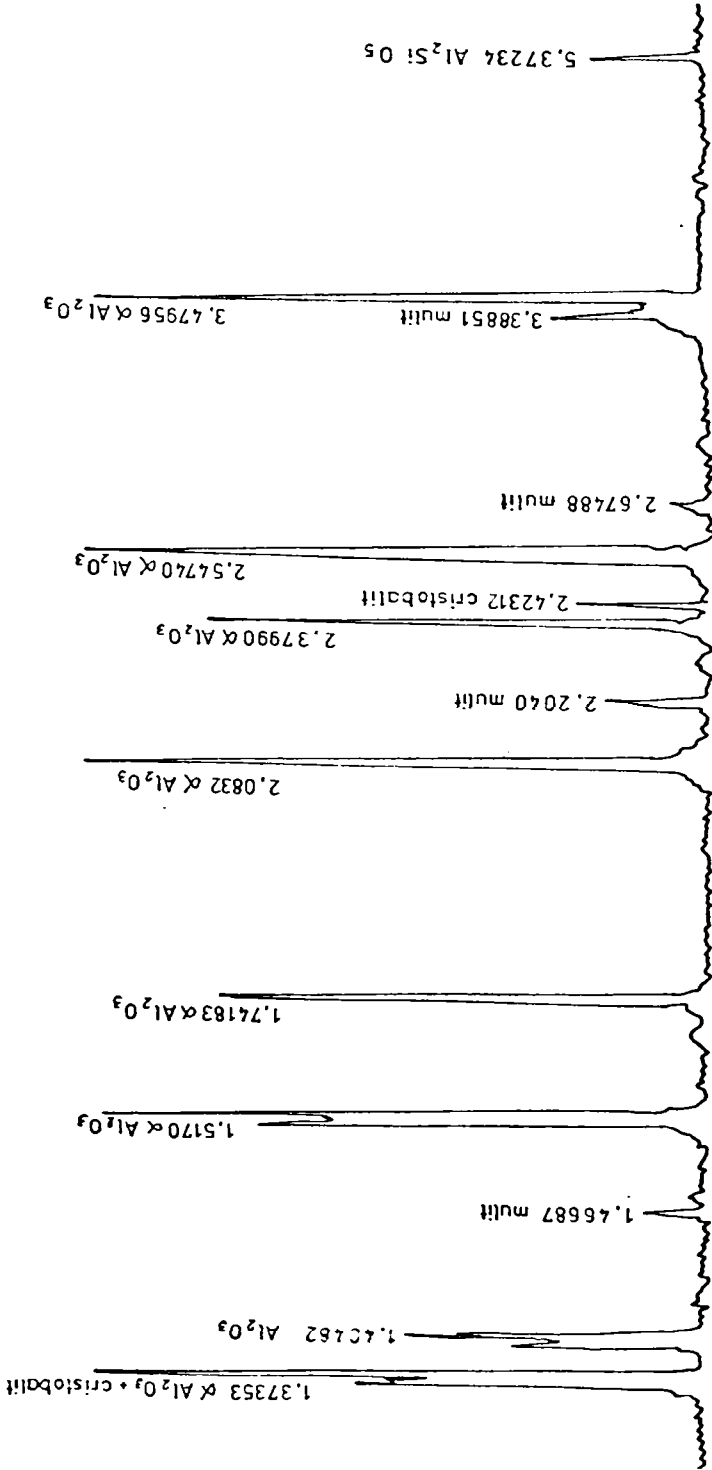


Fig. 50. Difractograma de raze X pentru masa M60 arsă la 1500°C

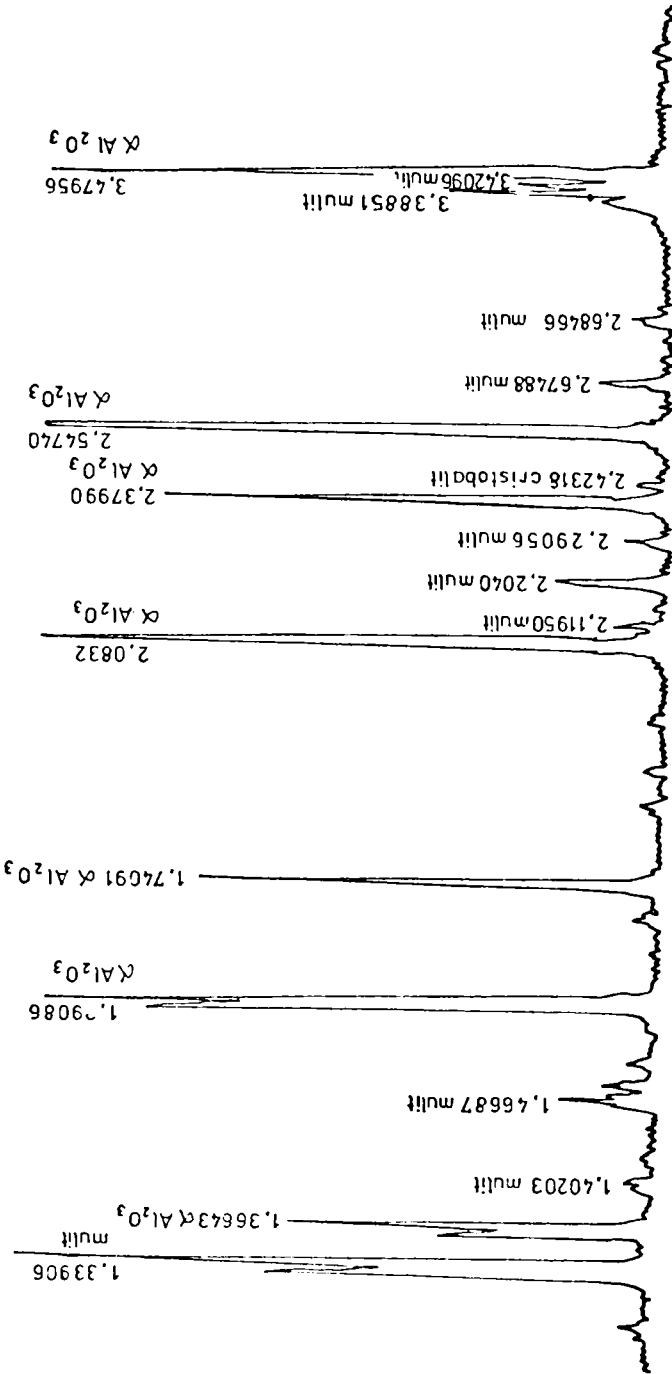


Fig.51. Difractograma de raze X pentru masa M60 arsă la 1600°C

deci în proba arsă la 1300°C și deasemenen se remarcă și prezența silicelui de aluminiu.

Proba tratată la 1600°C (figura 51) denotă modificări semnificative. Alături de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, proporția de sulfit s-a sporit, atrage atenția asupra caracterului stabilizator calitate al matricei. Cristalinitatea masei este ferm ilustrată de aspectul net al liniilor atribuite compuşilor identificați.

Comparând cele trei figuri se remarcă transformarea tratată a componentelor liantului în sulfit. Masa arsă la 1600°C denota că sulfitizarea liantului a avut loc integral, matricea prezentând un puternic caracter cristalin.

În figura 52 am redat difratograma masei M-45 arsă la temperatura de 1600°C . Si această masă are în spectru preponderant, reflexe caracteristice corindonului, component majoritar. Pe lângă aceste se remarcă sulfitul cu aspectul net al liniilor sale caracteristice, care denotă cristalinitatea matricei.

Prin aceste analize röntgenografice s-a determinat că temperatura de ardere a maselor M cu liant sulitic este de 1600°C . La această temperatură liantul s-a transformat complet în sulfit, masa fiind formată practic din granule de corindon înglobate într-o matrice sulitică.

4.4.3. ANALIZA ÎN SPECTRUL INFRAROȘU

Spectroscopia în infraroșu se bazează pe iradierea probei cu radiații infraroșii și măsurarea absorbției razelor incidente; deci este o metodă de spectroscopie prin absorbție.

Radiațiile infraroșii sînt unde electromagnetice cu lungimea de undă cuprinsă între 0,8 și 300 micrometri; deci cu lungimi de undă mai mari decît ale spectrului vizibil. Acesta este domeniul în care se găsesc spectrele de rotație și vibrație ale moleculelor, care pot fi excitate prin undele electromagnetice ale razelor infraroșii.

O influență reciprocă între razele infraroșii și gruparea moleculară este posibilă numai dacă prin undele electromagnetice are loc o modificare a dipolmomentului electric. Vibrațiile

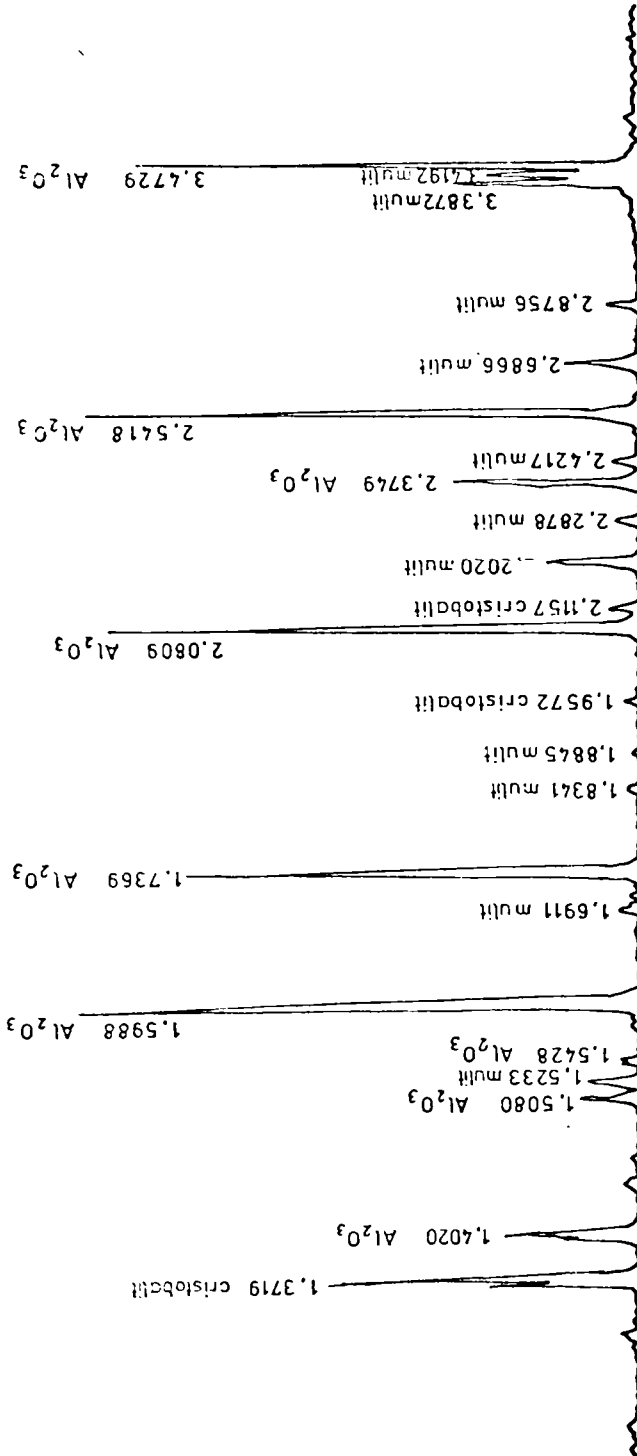


Fig. 52. Difractograma de raze X pentru iasa M45. arsă la 1600°C.

și rotațiile excitate prin razele infraroșii conduc la absorbția anumitor lungimi de undă din spectrul infraroșu, adică la beași de absorbție. Intrucît vibrațiile și rotațiile sînt funcție de parametrii structurali și anume de natura le ătarilor dintre atomi, acestea pot fi stabilite cu ajutorul spectrogramelor în infraroșu.

Constituenții mineralogici prezintă spectre caracteristice în funcție de natura legăturilor dintre elementele constituate: Si-O, Al-O, R-O etc.

Reprezentarea grafică a absorbției sau a transmisiei, în procente, în funcție de lungimea de undă, numărul de undă sau frecvență se numește spectru infraroșu al probei cercetate. Pentru numărul de undă (ν) se utilizează unitatea (cm^{-1}).

Spectrul infraroșu constituie una din caracteristicile fizice cele mai importante ale unei substanțe, faptul că el este determinat de natura, numărul și poziția relativă a atomilor componenți, adică de structura moleculei, orice modificare a unui element structural implică modificarea corespunzătoare a spectrului.

Practic, această proprietate este utilizată la identificarea substanțelor, prin compararea spectrului obținut cu spectre etalon. În general pentru diferite domenii ale chimiei există colecții și cataloage de spectre care se folosesc în acest scop. Pentru silicați și combinații oxidice nu s-au elaborat cataloage /165, 186, 187/, exhaustive.

În cercetările noastre am dorit să analizăm numai matricea formată. Pentru aceasta am sfărîmat ușor proba, fără să măruațim granulele de electrocriston, pe care le-am îndepărtat prin sitare. Proba astfel pregătită a fost analizată cu un spectrofotometru UR-10 Zeiss Jena.

Spectrul de absorbție IR pentru matricea obținută prin arderea liantului mulitic este redată în figura 53.

Inregistrrările IR sînt mai puțin concludente, spectrul indicînd prin maxime de absorbție destul de puțin caracteristic, vibrațiile de valență pentru legături Si-O, Al-O ca și de reșea. Este cazul maximumului 1180 cm^{-1} cu absorbție relativă de 71% al vibrației de legătură Si-O-Si dat de cuarț, sero și iocsilicați. De asemenea maximele de la 460 și 1080 cm^{-1} pot

fi atribuite atât cuarțului cât și aluminei /188/.

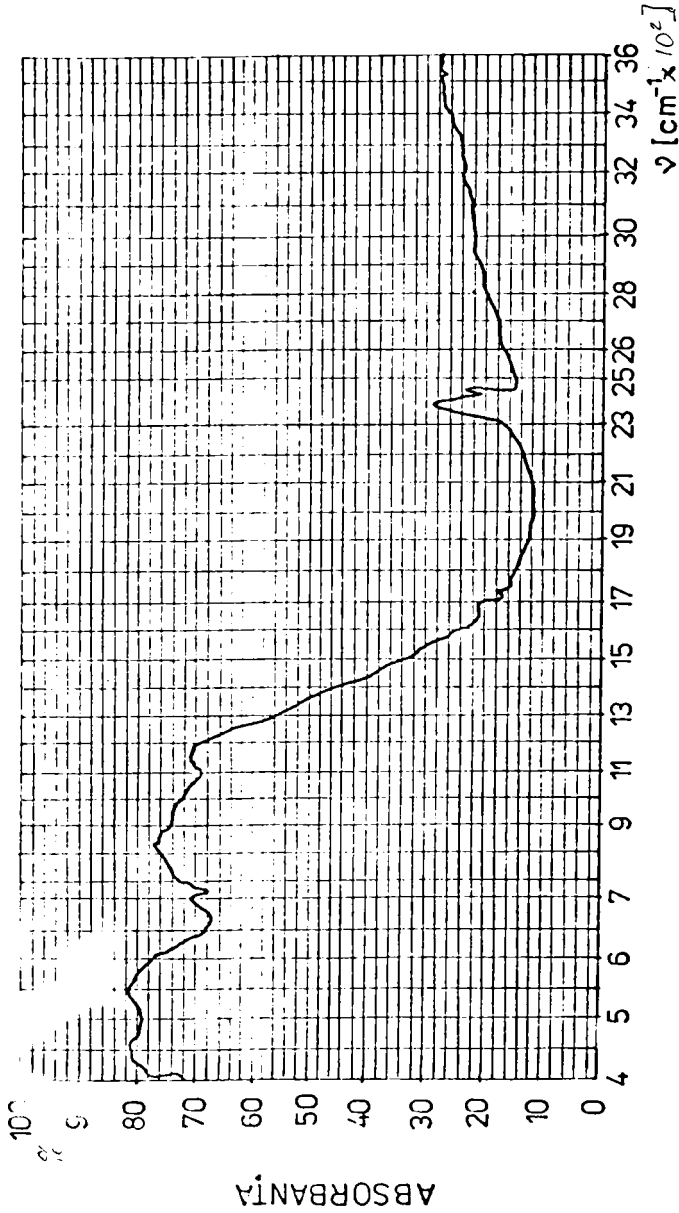


Fig.53. Spectru de absorbtie IR pentru matricea multităcă

5

CONDIȚIILE ÎNTR-UN SISTEM DE ÎNCĂLZIRE CU UN SISTEM
BIBLIOTECA DE ÎNCĂLZIRE, DE ÎNCĂLZIRE

Deoarece compozitele poroase suprafaținoase realizate cu liant sulfuric, pe care le-am studiat în capitoul precedent, se ard la temperaturi înalte 1600°C , în acest capitol ne-am propus să realizăm ansambluri cu proprietăți similare acestora, dar care să se ardă la temperaturi mai joase.

În cercetările făcute, asupra compozitelor, am constatat că temperatura de ardere este influențată de natura chimică a matricii, adică a liantului utilizat pentru realizarea acestora.

În ansamblurile utilizate drept suprafețe catalitice, oxizii alcalini din compoziția acestora, influențează negativ randamentul catalitic și de aceea renunțarea temperaturii de ardere nu se poate face prin introducerea acestor oxizi drept fondanți în compoziția liantului.

În aceste condiționări am căutat să renunțăm temperatura de ardere marind conținutul în oxid de magneziu până la cel stoichiometric necesar obținerii unui liant cordieritic.

Compozitele se vor realiza din electrooxidul MgO drept fază inertă, liant cordieritic, pentru realizarea matricii și coacă de petrol crud drept generator de porii.

5.1. Cordieritul

Cordieritul este un aluminosilicat de magneziu cu formula $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$. El prezintă izomorfie parțială, adăugând SiO_2 , cristalele au o limită corectă fiind raportului molar de $2MgO : 2Al_2O_3 : 6SiO_2$ /65/.

Anumiți autori recunosc cordieritul sub trei forme polimorfe:

- forma α stabilă la temperatură înaltă, este singura existentă natural și structura sa este pseudo-hexagonală, de tip beryl ($a=17,1$; $b=9,74$; $c=9,33$); această formă uniaxială negativă are indicii de refracție $n_x = 1,524$ și $n_y = 1,528$.

- forma β stabilă la temperatură joasă se transformă în α prin încălzire la aprox. $830^\circ C$;

- forma μ , metastabilă la temperatură joasă, este de tip spinelului β , cu un indice de refracție de 1,535. Transformarea sa în forma α se petrece la $975^\circ C$, într-un mod ireversibil.

Alți autori, între care Miyashiro, propun o clasificare diferită:

- indialitul este un cordierit de formă hexagonală, stabil de la $1440^\circ C$ pînă la $1465^\circ C$.

- sub $1440^\circ C$, cordieritul există sub două varietăți și prezintă în difracția razelor X o rețea triplă, cuprindă între 29 și 30° (valori în 2θ). Distanța unghiulară între picul situat la cel mai înalt unghi și punctul mediu dintre alte două picuri se numește indice de distorsiune. Cordieritul a cărui indice este cuprins între 0 și 0,29 este varietatea subdistorsionată stabilă între $1130^\circ C$ și $1440^\circ C$, iar cea a cărui indice este superior lui 0,29 este varietatea perdistorsionată stabilă sub $1130^\circ C$.

Miyashiro adaugă că prezența simultană a fierului și magneziului scade temperaturile limită de stabilitate a acestor varietăți. Intotdeauna, forma α va fi indialitul și forma β varietatea subdistorsionată /109,130/.

În sistemul $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (figura 54) /65,191-193/, punctul figurînd compoziția teoretică a cordieritului se găsește în domeniul de cristalizare primară, a mullitului. Cordieritul este un compus incongruent, care la 1460°C se disociază în mullit și lichid:



Cristalizarea cordieritului are loc într-o zonă relativ redusă a diagramei, cuprîndă între cîmși eutectice variînd între 1355 și 1460°C .

Fazele cordieritice se găsesc pe linia care unește punctele reprezentînd metastazit ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$) - metacolinat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) sau pe dreapta clinocustatit ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) - metacolinat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) sau pe dreapta metaserpentin ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) - metacolinat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Secțiunile politornice în sistemul țesut pe aceste drepte sînt figurate în diagramele din figura 55 /67,194/.

Pe aceste secțiuni, pentru un amestec de anumită compoziție, se pot urmări fazele primare, secundare și ternare care apar în timpul tratamentului termic; de asemenea se pot face aplicații cantitative asupra fazei lichide la procesul vitrifierii.

Indicialul, respectiv faza α a cordieritului, este de mare importanță datorită coeficientului său de dilatare foarte mic ($\alpha = 6,3$ la $3 \cdot 10^{-6}$ în intervalul de temperatură 20 și 1200°C). Acesta conferă materialelor cu conținut de cordierit o excelentă rezistență la șoc termic.

Cordieritul pe lângă rezistența termică foarte bună datorită acestui coeficient de dilatare mic, are și o bună stabilitate chimică. Astfel el resistă bine la acțiunea acizilor. Stabilitatea maximă în acid sulfuric o are la o concentrație de $60 - 70\%$ a acidului.

Densitatea lui este de $3,6$ și duritatea de 7 la $7,5$ pe scara Mohs.

Caloria de formare după Havrostsky și Kleppa este de: $\Delta H = - 16,1 \pm 1,7$ kcal/moleculă și căldura de topire de $54,00 \pm 2$ kcal/moleculă /195/.

Pentru a obține produse de cordierit se poate proceda în două feluri:

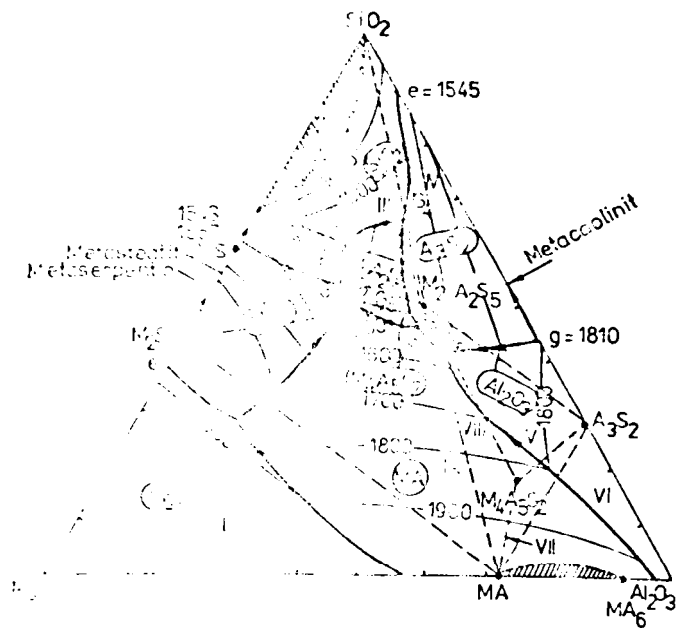


Fig. 54. Sistemul $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

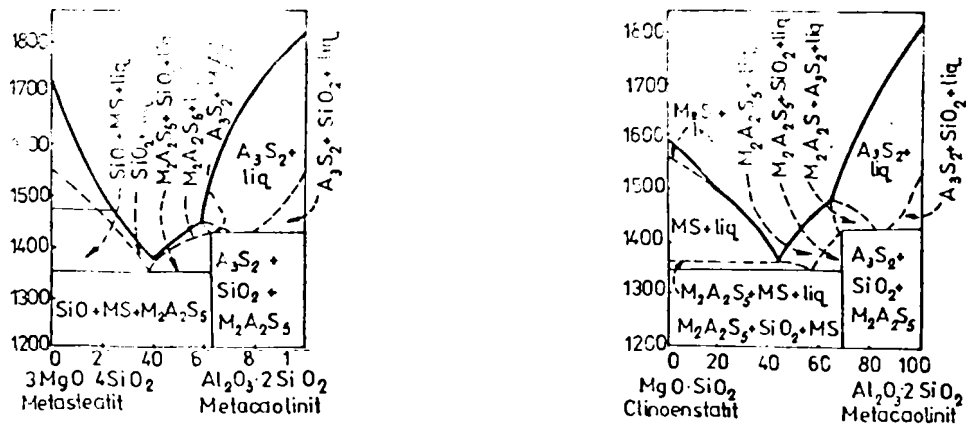


Fig. 55. Secțiuni politermice prin sistemul $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, privind masele cu cordierit.

- primul este cel al piroceramului, care constă în cristalizarea cordieritului plecând de la o masă topită respectând compoziției sale;

- al doilea este formarea cordieritului în timpul arderii produselor și acesta este cel general adoptat. Plecând de la o pastă a cărei compoziție permite formarea cordieritului se formează și se ard produsele. În timpul arderii diferitele minerale prezente reacționează între ele în fază solidă, pentru a da cordieritul.

Sinteza cordieritului a făcut obiectul a numeroase articole care converg aproape toate spre o singură explicație /196 - 202/.

Compoziția oxidică a amestecului brut conține oxizii: SiO_2 , Al_2O_3 și MgO în proporția corespunzătoare cordieritului: 51,4 SiO_2 ; 34,85 Al_2O_3 ; 13,85 MgO ; precum și alți oxizi proveniți din materialele prime sau introduși ca fondanți. În timpul ridicării temperaturii acești oxizi se combină pentru a da diverse minerale: mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), enstatit ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), cristobalit (SiO_2), spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) și cordierit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$).

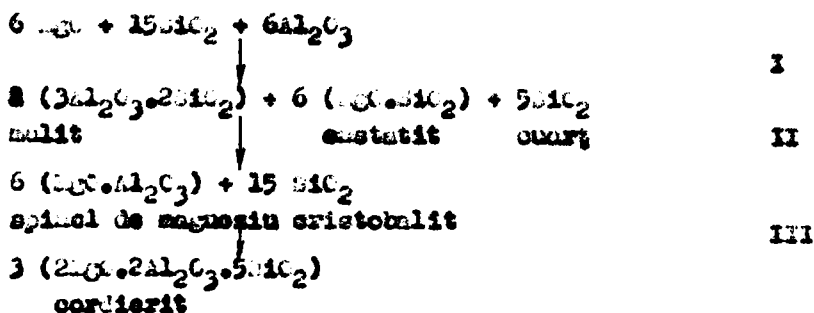
Cordieritul se formează în urma reacțiilor în fază solidă în trei etape:

În primele etape se formează mulitul, enstatitul și cuarțul din amestecul de oxizi ai materialelor prime.

Aceste minerale reacționează între ele pentru a da în fază a doua spinel de magneziu și cristobalit.

În fine spinelul și cristobalitul se combină pentru a da cordieritul.

Reacțiile aceste transformări pot fi reduse astfel /199/:



De fapt această schemă este mult prea simplă față de succesiunea reală a reacțiilor ce au loc în țesă solidă. Produsele intermediare se formează de fapt mai mult sau mai puțin simultan și e dificil de scindat sinteza în mai multe etape distincte.

De aceea parerile asupra acestui mecanism sînt împărțite și controversate. Pentru unii autori cordieritul se manifestă în analiza termică diferențială prin unul sau mai multe picuri exotermice, temperaturile corespunzătoare variind între 1100°C și 1400°C . Din centrul țesii semnificativ în acestea prezenta compuşilor constată, mult, cristobalit și apitel.

Diversitatea explicațiilor are drept origine diversitatea materiei prime, în ceea ce privește natura lor mineralogică și prepararea amestecului brut.

Doi varietăți mineralogice, chiar înrudite ale unei materii prime, nu au exact aceeași reactivitate față de alte materii prime. În cursul sintezei vor fi scăpuși intermediari care se dezvoltă mai mult sau mai puțin ușor, deci etape mai mult sau mai puțin marcate și chiar unele cuprinate.

De asemenea și tratamentul termic aplicat este responsabil de diferențe în vitezele de reacție /203-207/.

Masele cu conținut ridicat de cordierit se ard între 1200 și 1450°C , temperatura fiind în funcție de natura și cantitatea impurităților.

În general este mai ușoară obținerea produselor cordieritice parcașo decît a celor vissefiate.

Un mare dezavantaj la arderea maseilor cordieritice este intervalul redus de ardere; o subardere nu permite formarea cordieritului, iar o supraardere duce la deformarea produselor.

De asemenea s-a determinat că viteza de formare a cordieritului este mică și ea este influențată nu de viteză de ridicare a temperaturii, ci de timpul de expunere la temperatura maximă. De asemenea, s-a determinat că în produsele refractare cantitatea de cordierit crește pe parcursul utilizării produselor /208-209/. De aceea con-

siderente am ținut și noi seama când am lucrat cu un paier de ardere de 7 ero; de fapt paierul de ardere industrială a refractarelor cordierite.

Multe dintre cercetările efectuate au urmărit determinarea metodelor de măsurare a intervalului de ardere a maselor cordieritice și de renacere a temperaturii maxime /210-211/.

Cele mai bune rezultate s-au obținut prin introducerea cantității de oxizi alcalini din amestecul de materii prime și în special a oxidului de potasiu. Prin această metodă s-au obținut produse cordieritice prin ardere rapidă de 40-50 minute la 1200°C /202/. Această metodă nu poate fi aplicată la masele noastre pentru că noi urmărim reducerea acestor oxizi.

Multe metode indică calcinarea unei părți din materiile prime sau chiar adăugarea de cordierit sintetic fin măcinat în amestecul de materii prime; acestea având rol de promotori ai reacțiilor /212-213/.

Multe metode indică adăugarea unor substanțe ca: carbonat de bariu, silicai de plumb, carbonat de litiu, silex etc. /213-219/.

Prezența caolinului sau argilei în amestecul de materii prime, datorită oxidului de aluminiu pe care îl trimite în topitură, mărește vâscozitatea acestuia și astfel mărește intervalul de ardere a produselor /154/.

De asemenea, prezența calitului favorizează formarea cordieritului și mărește intervalul de ardere și crește refractaritatea materialului, care are în compoziție faza calit - cordierit /212/.

5.2. CĂMINAREA MANTURII CORDIERITIC

Cordieritul se poate obține din oxizii puri sau din asociocuri de materii prime, care conțin oxizii în proporția stoichiometrică necesară obținerii compusului ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$).

Materiile prime cel mai des utilizate la fabricarea anselor cordieritice sînt: argila sau caolinul, talcul sau steatitul și oxidul de aluminiu.

Pentru atingerea procesului de MgO pe lingă talc se mai poate utiliza magnetit sau oxid de magneziu pur.

În cercetările noastre am căutat să realizăm mantura cordieritică din materii prime indigene, cât mai pure cu conținut scăzut în oxizi alcalini. De aceea am utilizat:

- caolinul Aghireș, ca materie primă plastică, care pe lingă aportul de Al_2O_3 și SiO_2 are și rolul de a asigura facerea produselor;

- alumina hidratată, drept aportor de Al_2O_3 ;

- steatitul pentru conținutul său ridicat în oxid de magneziu și

- bioxidul de titan, cu rol de mineralizator.

Caolinul și alumina hidratată au fost discutate la capitolele precedente, aici ne vom referi numai la steatit.

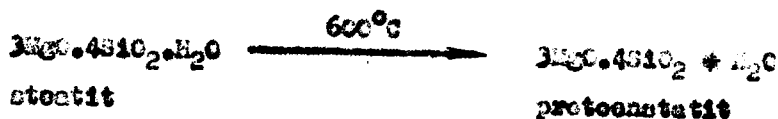
Steatitul este un hidroxicat de magneziu a cărei compoziție chimică variază între $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot Al_2O_3$ și $4MgO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$. El este o varietate mai compactă și mai pură de talc.

Steatitul are luciu stiefos și este urosos la pipăit. Duritatea pe scara Mohs este de 1-1,5, iar densitatea variază între 2,6-2,8 g/cm³. El are, în general culori apropiate de alb, este compact, iar solzii sînt mai fini decît ai talcului.

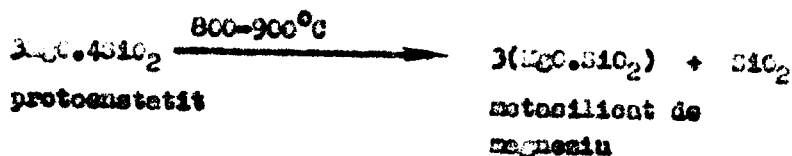
La arderea steatitului au loc următoarele fenomene fizico-chimice /154/:

Apa moleculară care reprezintă cea. 10% din totalul apei legate este eliminată în cu rîsul a două intervale de

temperatură: între 120-200°C și 350-500°C. Acesta apoi se găsește sub formă de apă de consistență și se îndepărtează la 600°C când steatitul trece în protoanstatit. Aceasta reprezintă o formă metastabilă a steatitului, care are rețeaua cristalină a steatitului din care s-a eliminat apa /65/.



La 800-900°C are loc o regrupare, formându-se o nouă rețea și asupra cea a unui metasilicat de magneziu, cu punere în libertate de silice:



Dioxidul de siliciu se separă în stare amorfă, care în parte dizolvă în faza lichidă în curs de formare, parte cristalizează la temperaturi peste 1100°C, în cristobalit. Incorectarea de volum care însoțește cristalizarea compensează contracția la ardere a steatitului. Cu ardere volumul materialului nu variază decât foarte puțin la ardere.

Natura modificărilor metasilicatului de magneziu care apar odată cu creșterea temperaturii, a fost apreciată în mod diferit de diverși autori. Cauza divergențelor de păreri rezidă în faptul că, în diferitele cazuri, au fost utilizate materiale inițiale diferite. Natura modificărilor este hotărâtă influențată de prezența în materialul supus arderii, a altor faze, precum și de cea a impurităților.

După Forster /220/ care a folosit drept material inițial talcul, transformările decurg astfel: după descompunerea talcului conform cu reacția de mai sus, la temperaturi mici mari de 114°C, se formează modificarea stabilă de temperatură joasă, enstatitul. La cea. 1261°C acesta se transformă în modificarea stabilă la temperaturi ridicate, protoenstatitul.

Schwab /281/ pornind de la enstatit sintetic, pur, descrie următorul mare al transformărilor. Enstatitul se transformă la 1190°C în clinoenstatit, care la temperaturi peste 1260°C trece progresiv în protoenstatit. La temperaturi ridicate coexistă ambele modificări, dar întrucât echilibrul se deplasează odată cu creșterea temperaturii spre protoenstatit, acesta din urmă, trebuie considerat drept modificarea, metasilicatul de magneziu, stabilă la temperatură ridicată.

Faza lichidă apare la arderea stentitului, la temperaturi peste 1100°C , rezultând din topirea eutecticelor din sistemele formate de dioxidul de siliciu, separat la descompunerea stentitului și ceilalți oxizi prezenți în masă. Intervalul de vitrifiere se situează între 1270 și 1350°C .

Protoenstatitul se topește incongruent la 1563°C , cu formare de forsterit ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) și topitură. Ca urmare a prezenței mineralelor însoțitoare, stentitul se topește la temperaturi mai joase, cel mai frecvent, între 1400 și 1500°C .

La răcire, transformările decurg în două variante, în funcție de puritatea materialului:

a) Dacă materialul inițial a fost metasilicatul de magneziu pur, atunci protoenstatitul trece sub 300°C , ușor în clinoenstatit. Enstatitul, modificarea stabilă la temperaturi joase, nu apare în materialul ars și răcit din cauza vitezei extrem de reduse cu care decurge transformarea clinoenstatitului în enstatit.

b) În materialul ars și răcit, se găsește protoenstatit netransformat, format la temperaturi ridicate. Protoenstatitul, modificarea de temperatură ridicată, se menține deci și la rece, atunci când materialul ars conține (spre deosebire de cazul de mai sus) și fază vitrosă sau SiO_2 amorf.

Deoarece în condițiile curente de fabricație, metalia primă folosită este taloul sau stentitul, în cursul arderii apare totdeauna topitura. Deci această variantă prezintă interes practic.

Faza lichidă sau SiO_2 în exces, stabilizează structura protoenstatitului și la temperatură joasă.

Stabilizarea protoenstatitului este foarte importantă pentru compoziția fazală a steatitului ars, din cauză că transformarea lui în clinoenstatit este însoțită de o variație de volum, care după Sarver și Hummel /222/ este de 2,9 %; putând duce la fărâmițarea materialului ars.

Protoenstatitul manifestă o tendință spre transformare în clinoenstatit, cu atât mai accentuată, cu cât cristalolele sale sînt mai mari. Prezența topiturii viscoase frînează procesul de creștere a cristalinelor și prin aceasta și cel de fărâmițare.

Masele care conțin mici cantități de caolin sau argilă prezintă stabilitate pentru că, oxidul de aluminiu intrat în topitură, mărește vîscozitatea topiturii și nu mai permite transformarea.

După Yasuno /221/ procesul de fărâmițare nu se datorează cauzelor de mai sus, ci devitrificării fazei vitrease din materialul ars. Dar și în acest caz creșterea vîscozității ei, datorită prezenței Al_2O_3 , frînează procesul de fărâmițare.

Compoziția chimică a materiilor prime utilizate la obținerea liantului cordieritic, determinată conform STAS 166-72, este redată în tabelul 21.

TABELUL 21

Compoziția chimică a materiilor prime pentru liantul cordieritic

Materia primă	Compoziție oxidică (%)								
	T.C.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Caolin									
Aghiere	12,67	52,00	31,49	0,40	1,34	0,50	0,30	0,10	0,90
Alumina hidratată	33,36	0,28	65,38	0,02	0,29	0,24	0,12	0,03	0,01
Steatit măciust	5,50	61,40	0,95	-	0,76	0,71	30,45	0,11	0,12

Formind de la compoziția oxidică a acestor materii prime am calculat rețeta liantului cordieritic în așa fel încît raportul: SiO_2 : Al_2O_3 : MgO să fie 3,75 : 2,55 : 1 raport ce corespunde cordieritului.

Astfel am ajuns la următoarea rețetă de materii prime pentru obținerea liantului cordieritic:

	36,50 %	Saolin albastru
	26,50 %	Alumina hidratată
	36,00 %	Stetit măcinat
	1,00 %	TiO ₂
TOTAL	100,00	

Se observă că toate sînt materii prime indigene.

În procesul de obținere a liantului am urmărit realizarea unei compoziții cât mai ecogenă și a unei finete de măcinare înaintată în vederea măririi vitezei reacțiilor în fază solidă ce vor avea loc în timpul tratamentului termic alieut produsului.

De aceea prepararea liantului s-a făcut prin măcinarea amestecului de materii prime în mori cu bile pe cale umedă, raport material:apă:bile = 1:1:1,5; pînă la o finete de măcinare corespunzătoare reziduului zero pe sita nr. 009 STAS 1097/57 (de 4900 ochiuri/cm²).

Barbotina astfel obținută a fost sitată, deferisată și apoi transformată în pulbere fină. Prepararea liantului cordieritic s-a făcut după același proces tehnologic ca și a liantului alitic, proces tehnologic indicat în figura 10; deoarece amîndoi sînt lianți ceramici.

Compoziția chimică a liantului cordieritic astfel obținut este indicată în tabelul 22. Ea a fost determinată conform STAS 166-72 pentru liantul crud și calculată pentru masa arsă.

Tabelul 22

Compoziția chimică a liantului cordieritic

Liantul	Compoziția oxidică (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	ASO	Na ₂ O	ZnO	P.O.
Crud	41,15	29,16	1,15	0,83	0,50	11,10	0,09	0,37	15,65
Arș	48,78	34,57	1,36	0,98	0,59	13,16	0,10	0,44	-

Raportul $SiO_2 : Al_2O_3 : MgO$ este de 3,71 + 2,63 : 1; deci cantitatea de oxid de aluminiu și oxid de magneziu este cu puțin mai mare decât cea necesară pentru legarea silicei sub formă de cordierit.

Pentru a determina reacțiile și temperatura de formare ce apar pe parcursul procesului de ardere în masa liantului cordieritic, am efectuat analiza termică diferențială asupra acestuia. Curbele termoderivatografice sînt redată în figura 56.

Pe curba de analiză termică diferențială se observă prezența a patru efecte endoterme și un efect exoterm.

Pragul efect endoterm apare la $300^{\circ}C$ și se datorează pierderii apei din alumina hidratată (reacția 1).

Cel de al doilea efect endoterm are loc la $570^{\circ}C$ și este atribuit eliminării grupelor hidroxil din rețeaua coelinitului și a steatitului conform reacțiilor 2 și 3.

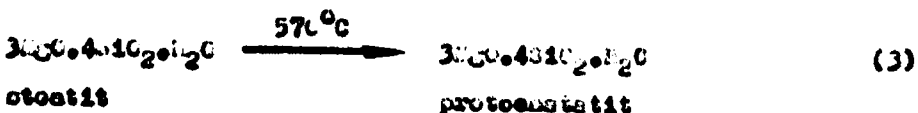
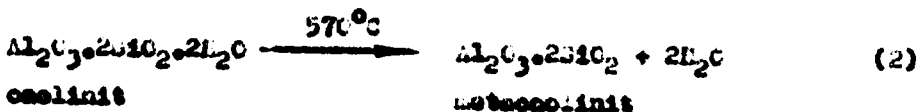
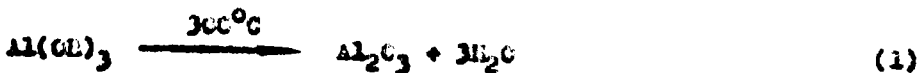
La $990^{\circ}C$ apare un efect endoterm datorat transformării protoanstatitului în anastilic de magneziu conform reacției 4 /65/.

Efectul exoterm de la $990^{\circ}C$ reprezintă reacția în fază solidă de formare a spinelului Si-Al instabil (reacția 5).

La $1240^{\circ}C$ se conturează începutul unui efect endoterm care reprezintă formarea cordieritului conform reacției 6 /165/.

Pe curba de analiză termică nu apare efectul exoterm de formare a malitului, așa cum susțin unii autori. Probabil că se formează și malit dar acest efect se suprapune peste cel de formare a cordieritului.

Reacțiile și transformările ce survin în masa liantului cordieritic pe parcursul procesului de ardere pot fi redată schematic astfel:



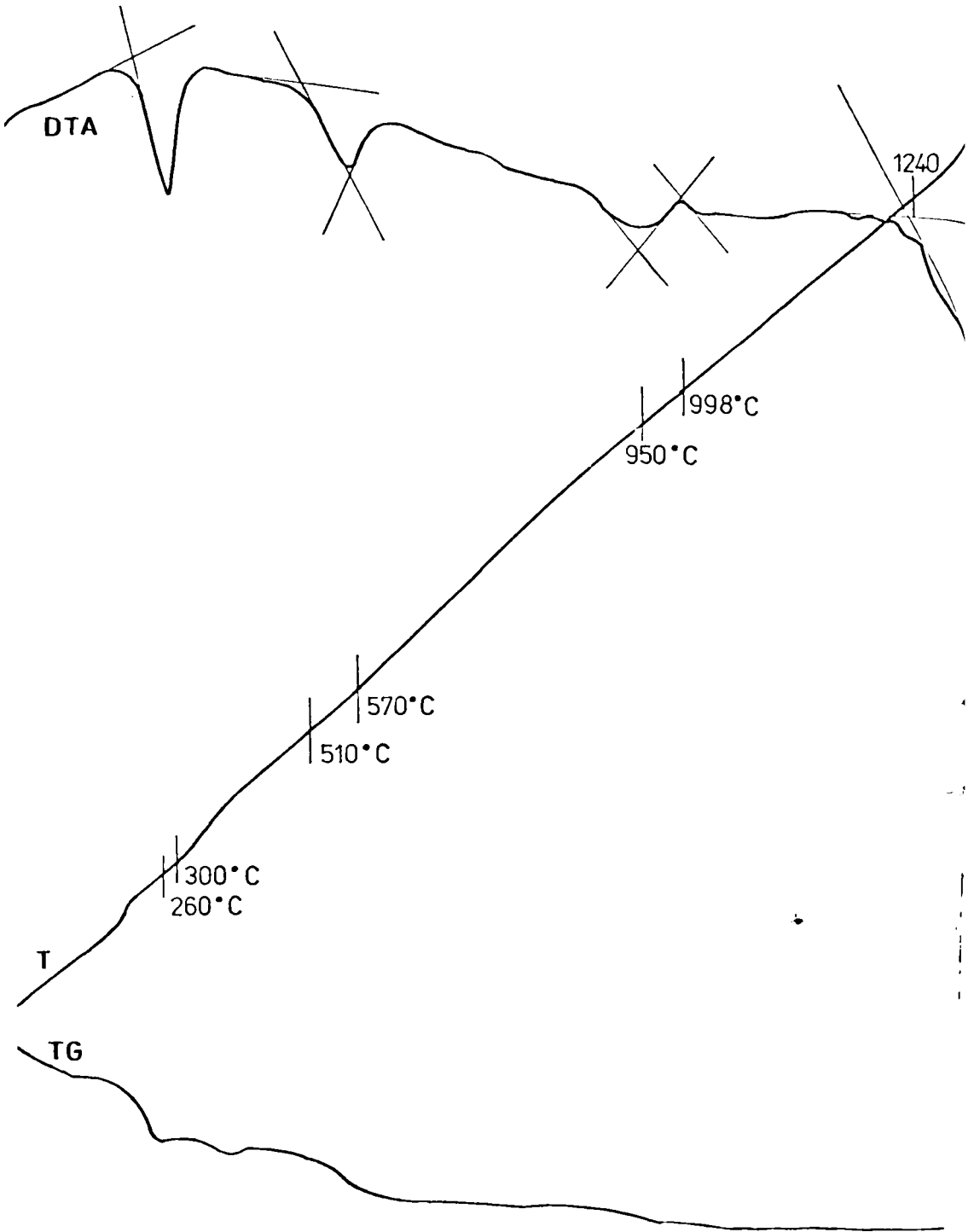
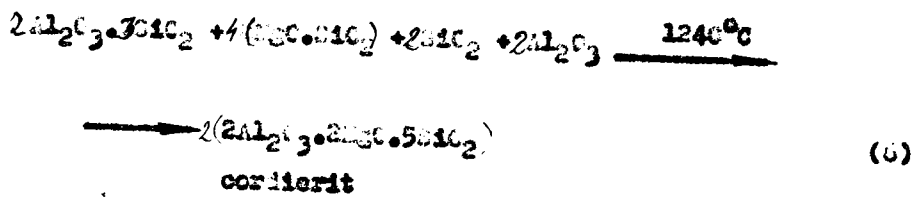
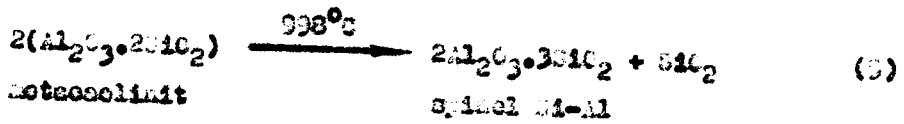
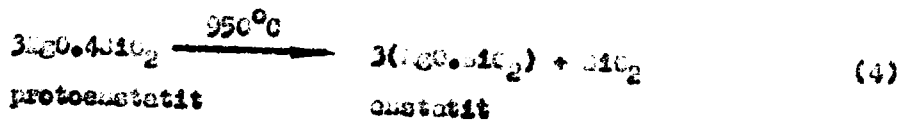


Fig.56. Derivatograma liantului cordieritic



5.3. PROCESUL TEHNOLOGIC DE OBTINERE

A. INTRODUCEREA

Cei trei componenți electrocorindonul, liantul cordieritic și coșul de petrol crud, dozați conform rețetei date, au fost amestecați intim, pe cale uscată, cu ajutorul unui amestecător pantalon.

Presarea produselor s-a realizat prin extrudare. Am realizat baghete cu diametrul de 8-10 cm, pe care le-am tăiat apoi la lungimi mici cu diametrul și le-am rotunjit într-un granulator talor obținând bilele.

Epruvetele astfel confecționate au fost uscate lent în etuvă, la început 2 ore la temperatura de 50-60°C și apoi 3 ore la 100-150°C.

Procesul tehnologic de obținere a epruvetelor este același ca și la masole cu liant alitic și este redat în figura 13.

În vederea stabilirii regimului termic optim pentru fiecare masă, epruvetele au fost arse la diferite temperaturi conform curbelor de ardere prezentate în figura 57.

Masole au fost arse după trei regimuri termice: R₆-1300°C; R₇-1350°C și R₈-1400°C, cu un palier de 7 ore, într-un cuptor de laborator cu uare de superkanthal tip KO II.

Am ales această durată mare de palier pentru a da posibilitate să se realizeze coarditizarea liantului, cunoscut fiind că aceste reacții se petrec cu viteză mică. De altfel aceste regimuri corespund arderii industriale a casetelor și cărămizilor cordieritice /223/.

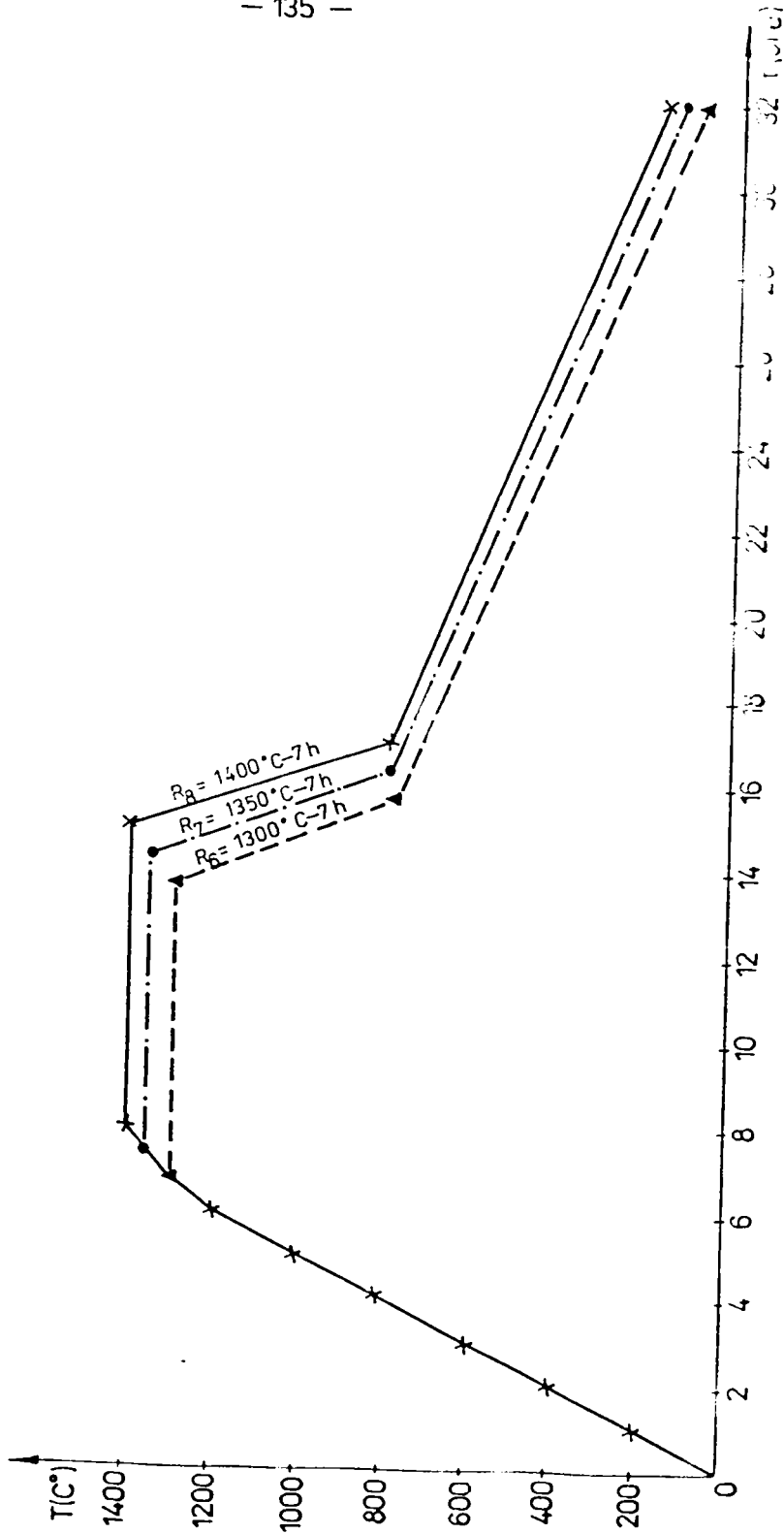


Fig. 57. Diagramele de ardere a maselor C.

5.4. INFLUENȚA COMPOZIȚIEI AȘCII

COMPOZIȚIEI AȘCII

Caracteristicile esențiale ale compozitelor porce-
se utilizate în principal drept suporturi de catalizatori sînt:
compoziția lor chimică și mineralogică, forma, mărimea și dis-
tribuția în masă a granulelor cristaline și a porilor.

După cum am văzut din caracteristicile noastre anterioare,
aceste caracteristici sînt influențate de cei trei componenți:
electrocorindonul, liantul și generatorul de pori, prin: compo-
ziția, cantitatea și granulajul lor.

În capitoul precedent am studiat detaliat influența
naturii generatorilor de pori, a granulajului și cantității lor
asupra comportării la ardere, a porozității-compactității și
a distribuției mărimei porilor, în produsele obișnuite și am
ajuns la concluzia că generatorul de pori cel mai eficient este
coșul de petrol crud. De aceea în acest capitol nu vom mai
studia influența generatorilor de pori, ci vom lucra numai cu
coșul de petrol crud, sortul 3 (200-315 microni), menținînd
acest parametru constant.

De asemenea vom menține constant electrocorindonul
și granulajul acestuia, folosind în toate cazurile electrocorin-
don nobil H_{12} .

Vom varia, în schimb, raportul dintre cantitatea de
electrocorindon și liant în vederea determinării influenței e-
cestui raport asupra compoziției chimice, a porozității-compac-
tității și a rezistențelor mecanice, în vederea stabilirii tem-
peraturii optime de ardere a produselor.

**5.4.1. INFLUENȚA RAPORTULUI ELECTROCORINDON -
MATRICE CORDIERITICĂ ASUPRA CARACTERISTICILOR
MECANICE**

Compoziția chimică a compozitului este influențată numai de electrocorindon și liant. De asemenea raportul dintre cantitatea de electrocorindon și cea de liant determină gradul de legare a granulelor în matrice; adică rezistențele mecanice ale produsului.

Pentru a studia influența raportului electrocorindon - matrice cordieritică au realizat rețetele din tabelul 23.

În aceste mase au menținut constante:

- agentul de pori adăugând la toate rețetele 40 părți în greutate (respectiv 20 procente în volum) cocă de petrol arud cu granulația 200-315 micrometri, peste 100 părți în greutate material compozit ars, și

- granulația electrocorindonului - am folosit Si_2O .

Au variat proporția electrocorindon - matrice, electrocorindonul reprezentând între 80 și 30 procente din greutatea produsului ars.

Lascele le-am simbolizat cu (C), urmat de o cifră. Simbolul (C) provine de la liantul cordieritic, iar cifra reprezintă procentul în greutate de electrocorindon din masa arsă.

Cantitatea de liant crud a fost calculată ținând cont de pierderea la calcinare a acestuia.

Din fiecare rețetă am confecționat epruvete sub formă de bile cu diametral de 8-10 mm, după formula tehnologică realizată în figura 13. Epruvetele au fost arse după regimurile termice indicate în figura 57.

Epruvetele astfel preparate, facurate și arse au fost cercetate sub aspectul, compoziției chimice, compoziției minerale, al absorbției de apă, al porozității aparente și totale, precum și al rezistențelor la uzură abrazivă.

Compoziția oxidică a lascelor arse, verificată conform STAS 166-77, este indicată în tabelul 23. De asemenea în tabel

ANEXA 23

Defectele si compozitiile chimice ale compozitelor (C), cu liant corderitic
 si bolul Retele compozitivului brut compozitia oxidica a compozitelor pure (C)

Compozitivul	Cl. 22	Liant corderitic	200 - eritic	315 eritic	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
brut												
Pondere (%)												
C-80	80	23,71	40	43,71	9,03	86,76	0,27	0,22	0,12	2,65	0,07	0,09
C-70	70	35,56	40	45,56	14,74	80,18	0,41	0,31	0,10	3,98	0,07	0,13
C-60	60	47,42	40	47,42	21,03	70,72	0,61	0,48	0,27	5,88	0,05	0,18
C-55	55	53,35	40	40,35	22,08	70,39	0,62	0,44	0,27	5,95	0,05	0,20
C-50	50	59,28	40	49,28	24,48	67,12	0,68	0,51	0,30	6,61	0,08	0,22
C-45	45	65,20	40	50,20	26,95	63,81	0,75	0,56	0,33	7,27	0,09	0,24
C-40	40	71,13	40	13	29,39	60,57	0,82	0,60	0,35	7,93	0,08	0,26
C-35	35	77,06	40	52,06	31,83	57,31	0,90	0,65	0,38	8,56	0,09	0,28
C-30	30	82,99	40	52,99	34,25	54,04	0,95	0,70	0,42	9,24	0,09	0,31

mai este redată și pierderea la calcinare a amestecului brut de materii prime pentru obținerea produsului.

Se observă că masele au conținutul în oxid de aluminiu între 54 și 87%, deci se încadrează în categoria compozitelor cu conținut ridicat de alumini (peste 42% Al_2O_3). Unele dintre acestea: C-30, C-35 și C-40 se încadrează în categoria compozitelor aluminoase (45-62% Al_2O_3), iar celelalte în categoria compozitelor superaluminoase (Al_2O_3 peste 62%).

Conținutul de oxid de magneziu este între 2,65 și 9,25%, iar bioxidul de siliciu între 9,83 și 34,25%, procentul din acești oxizi creștând odată cu creșterea cantității de liant cordieritic în masă.

Oxizii alcalini se mențin la aceleași valori soluțate ca și în masele cu liant calitic, adică oxidul de sodiu este între 0,07 și 0,09%, iar oxidul de potasiu între 0,09 și 0,31%.

Celalți oxizi mineralizatori sînt fiecare sub 1%: oxidul de fier este între 0,22 și 0,70%, bioxidul de titan între 0,27 și 0,95% și oxidul de calciu între 0,12 și 0,42%. Valoarea lor crește odată cu cantitatea de liant din masă.

**5.4.2. INFLUENȚA INFLUENȚEI ELECTROCORIANDOU -
MASELE CERAMICĂ ABSOLUTĂ
POROSITATEI - COMPACTĂRII**

Proporția de liant influențează asupra gradului de înglobare a particulelor de electrocoriandou și deci asupra rezistențelor mecanice ale produsului.

De asemenea natura liantului este determinată pentru temperatura de ardere a produsului.

La masele poroase, porozitatea și rezistențele mecanice sînt două mrimi opuse și de aceea, pentru a stabili regimul termic optim de ardere al produselor, trebuie să luăm în considerare simultan ambele mrimi.

De aceea, opruvetele au fost arse după regiunile termice din figura 57.

Pe opruvetele arse la diferitele temperaturi s-a determinat: densitatea absolută, porozitatea aparentă și totală și rezistența la abraziune prin rulare.

a) Densitățile absolute au fost determinate conform STAS 12548-87 și sînt redată în tabelul 24, pentru masele (C) arse la diferite temperaturi.

Se observă că densitatea reală a maselor arse la aceeași temperatură crește liniar cu conținutul de electrocoriandou. Acest lucru se datorează faptului că electrocoriandoul are densitatea 4 g/cm^3 , iar cordieritul $2,6 \text{ g/cm}^3$.

Densitatea nu are modificări semnificative în funcție de temperatură de ardere a maselor; se constată o creștere ușoară a densității cu creșterea temperaturii.

Comparînd densitatea compozitelor cordieritice cu a celor multice se observă că masele cordieritice au densitate absolută mai mică, deci sînt mai ușoare.

Deoarece masele au densități absolute diferite, compararea densităților aparente și a absorbției de apă nu are sens.

b) Porozitățile aparente (P_a) și porozitățile totale (P_t) au fost determinate și calculate conform STAS 125/87 și sînt re-

Caracteristicile maselor (C), cu limită cordierito

Simbolul maselor	Debitul absolut (t/oră)	1350°C	1400°C	1500°C	1600°C	1700°C	1800°C	1900°C	2000°C	2100°C	2200°C	2300°C	2400°C	2500°C	2600°C	2700°C	2800°C	2900°C	3000°C	3100°C	3200°C	3300°C	3400°C	3500°C	3600°C	3700°C	3800°C	3900°C	4000°C	4100°C	4200°C	4300°C	4400°C	4500°C	4600°C	4700°C	4800°C	4900°C	5000°C	5100°C	5200°C	5300°C	5400°C	5500°C	5600°C	5700°C	5800°C	5900°C	6000°C	6100°C	6200°C	6300°C	6400°C	6500°C	6600°C	6700°C	6800°C	6900°C	7000°C	7100°C	7200°C	7300°C	7400°C	7500°C	7600°C	7700°C	7800°C	7900°C	8000°C	8100°C	8200°C	8300°C	8400°C	8500°C	8600°C	8700°C	8800°C	8900°C	9000°C	9100°C	9200°C	9300°C	9400°C	9500°C	9600°C	9700°C	9800°C	9900°C	10000°C
Debitul absolut (t/oră)	3,71	3,72	27,20	14,00	4,20	69,57	65,00	62,40	75,78	72,45	70,10	67,56	64,30	62,75	57,14	52,26	70,45	69,44	60,43	62,05	57,36	50,29	52,14	46,17	67,21	61,26	50,16	43,05	66,12	60,10	73,35																																																										
0-00	3,76	3,71	3,72	27,20	14,00	4,20	69,57	65,00	62,40	75,78	72,45	70,10	67,56	64,30	62,75	57,14	52,26	70,45	69,44	60,43	62,05	57,36	50,29	52,14	46,17	67,21	61,26	50,16	43,05	66,12	60,10	73,35																																																									
0-70	3,55	3,57	3,58	25,20	12,00	4,30	66,57	62,50	59,30	74,29	70,10	67,56	64,30	62,75	57,14	52,26	70,45	69,44	60,43	62,05	57,36	50,29	52,14	46,17	67,21	61,26	50,16	43,05	66,12	60,10	73,35																																																										
0-60	3,42	3,43	3,44	22,25	11,00	3,75	64,44	59,90	56,20	72,30	67,86	64,30	62,75	62,75	57,14	52,26	70,45	69,44	60,43	62,05	57,36	50,29	52,14	46,17	67,21	61,26	50,16	43,05	66,12	60,10	73,35																																																										
0-55	3,35	3,36	3,37	20,50	10,00	3,50	63,43	58,57	54,36	71,43	66,61	62,75	62,75	62,75	57,14	52,26	70,45	69,44	60,43	62,05	57,36	50,29	52,14	46,17	67,21	61,26	50,16	43,05	66,12	60,10	73,35																																																										
0-50	3,27	3,29	3,30	18,50	8,75	3,10	62,15	57,14	52,26	70,45	65,42	61,68	61,68	61,68	57,14	52,26	70,45	69,44	60,43	62,05	57,36	50,29	52,14	46,17	67,21	61,26	50,16	43,05	66,12	60,10	73,35																																																										
0-40	3,20	3,21	3,23	16,50	7,70	2,75	60,93	55,54	50,63	69,44	63,84	59,30	59,30	59,30	57,14	52,26	70,45	69,44	60,43	62,05	57,36	50,29	52,14	46,17	67,21	61,26	50,16	43,05	66,12	60,10	73,35																																																										
0-35	3,13	3,15	3,16	14,30	6,30	2,15	59,06	53,72	48,60	68,43	62,85	58,36	58,36	58,36	57,14	52,26	70,45	69,44	60,43	62,05	57,36	50,29	52,14	46,17	67,21	61,26	50,16	43,05	66,12	60,10	73,35																																																										
0-30	3,05	3,07	3,09	12,20	5,10	1,00	50,29	52,14	46,17	67,21	61,26	57,40	57,40	57,40	57,14	52,26	70,45	69,44	60,43	62,05	57,36	50,29	52,14	46,17	67,21	61,26	50,16	43,05	66,12	60,10	73,35																																																										
0-20	2,95	3,00	3,02	9,75	3,60	1,15	50,16	50,16	43,05	66,12	60,10	57,40	57,40	57,40	57,14	52,26	70,45	69,44	60,43	62,05	57,36	50,29	52,14	46,17	67,21	61,26	50,16	43,05	66,12	60,10	73,35																																																										

dato în tabelul 24.

Variația porozității aparente și totale în sistemul electrocorindon - matrice cordieritică, la diferitele temperaturi de ardere ale maselor, este ilustrată în figura 58.

Se observă că atât porozitatea aparentă cât și porozitatea totală, scade cu creșterea temperaturii de ardere a maselor, în domeniul de temperaturi studiat.

De asemenea se remarcă faptul că porozitatea aparentă și respectiv porozitatea totală a maselor arse la aceeași temperatură, scad odată cu mărirea conținutului de matrice cordieritică din sistem.

Comparând cele două porozități ale maselor arse la aceeași temperatură, se observă că porozitatea totală este mai mare decât porozitatea aparentă, această diferență reprezentând vizual porii închisi.

Pe diagrama din figura 58 am mai reprezentat și porozitatea aparentă și porozitatea totală, a maselor cu liant mullitic, arse la 1600°C (temperatura optimă de ardere a acestor produse). Comparând aceste valori cu cele ale maselor cu liant cordieritic arse la 1400°C , se observă că masele (C) cu porozitatea aparentă puțin mai mică decât a maselor (L), în schimb porozitatea totală este mai mare. Aceasta denotă că masele cordieritice cu porozitatea închisă mai mare decât cele mullitice.

c) Rezistențele la uzură abrazivă prin rulare determinată pe compozitele C cu liant cordieritic și arse la diferitele temperaturi, sînt prezentate în tabelul 24. În figura 59 este ilustrată variația uzurii la abraziune prin rulare în sistemul Electrocorindon-Matrice cordieritică, pentru masele (C) arse la diferite temperaturi.

Din analiza acestei figuri se observă că rezistența la uzură abrazivă scade odată cu creșterea conținutului în electrocorindon, această scădere este cu atât mai mică cu cât crește temperatura de ardere.

Pe diagramă am mai reprezentat și uzura la abraziune a maselor (L) arse la 1600°C . Comparînd aceste valori cu uzura maselor (C) arse la 1400°C , se observă că masele cu liant cordieritic au o rezistență mecanică cu puțin mai scăzută decât cele cu liant mullitic.

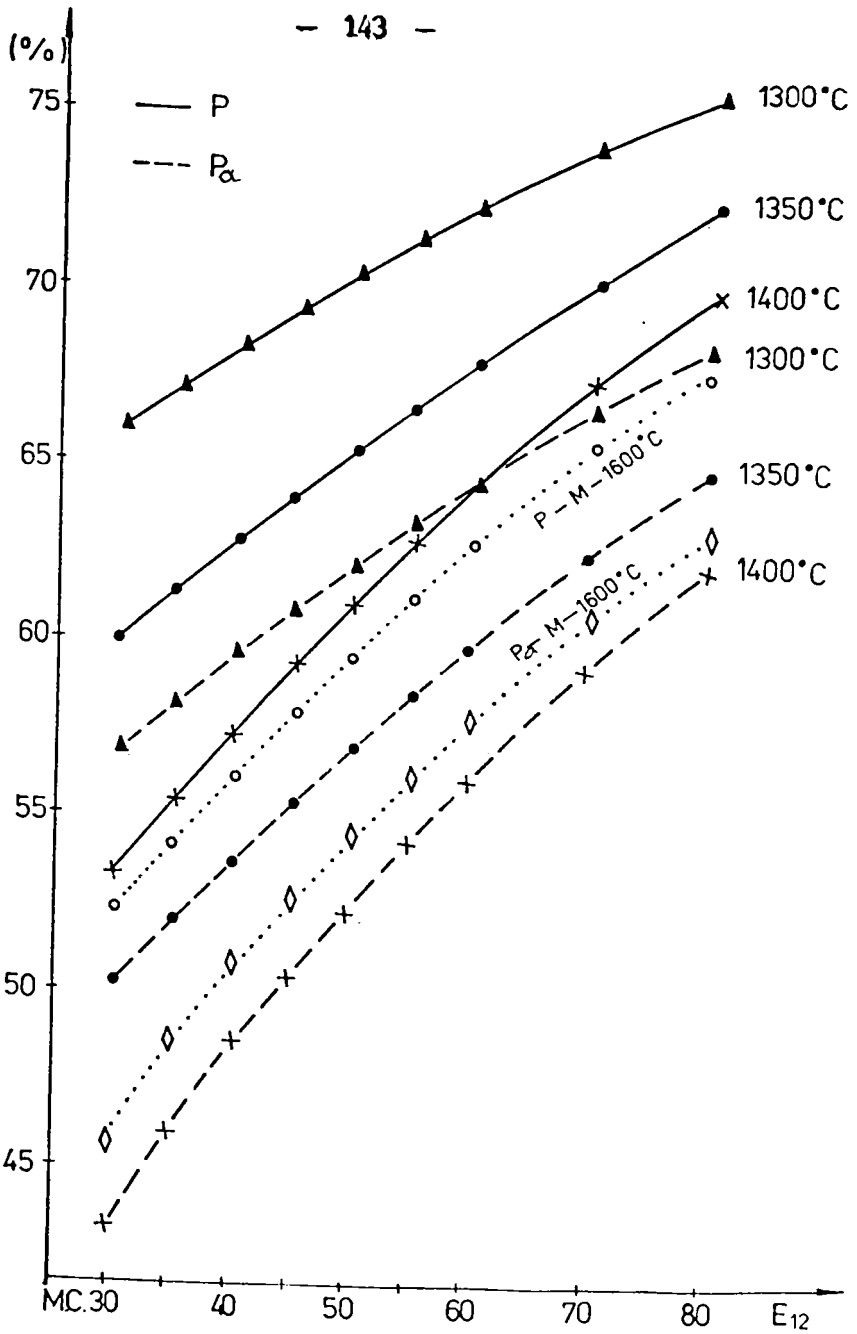


Fig.58. Variația porozității totale (P) și a porozității aparente (P_a) în sistemul Electrocorindon — Matrice cordieritică, la diferite temperaturi.

Caracteristicile întele de porozimetrie și cele de rezistență mecanică, potea stabili drept temperaturi de ardere a compozitelor poroase cu conținut ridicat în alumină realizate cu liant cordieritic, temperatura de 1400°C cu palier de 7 ore (regimul termic M_3).

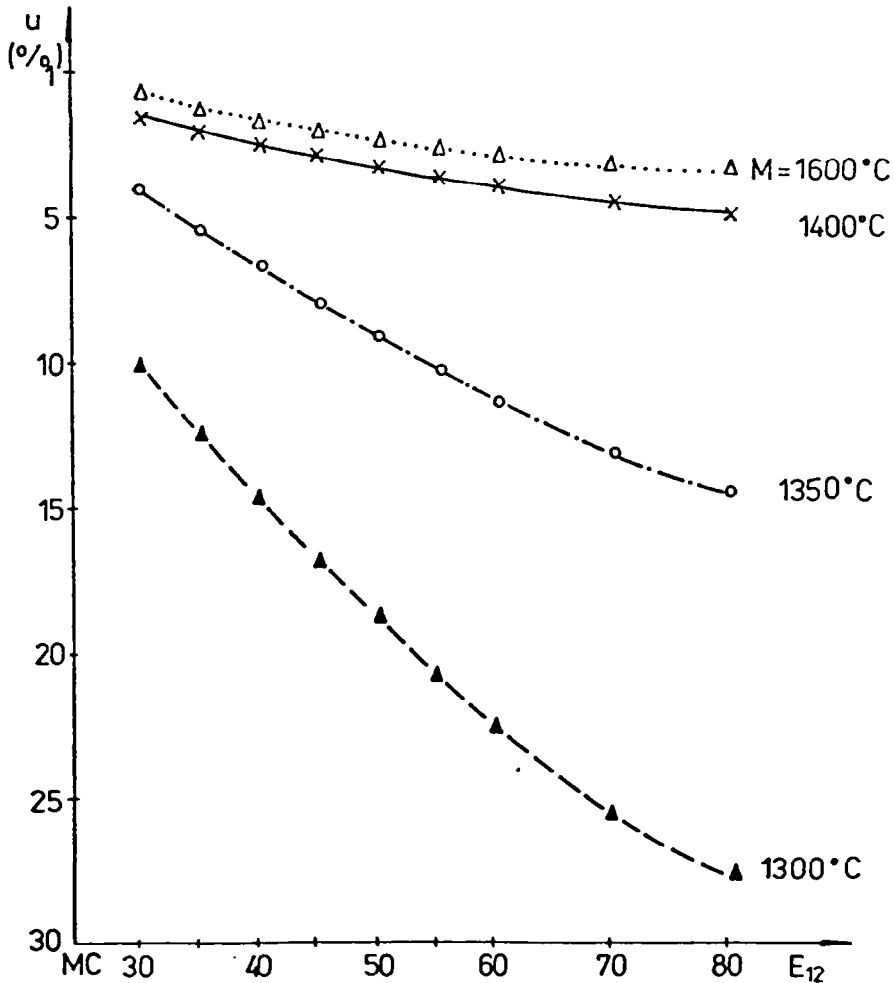


Fig.59. Variația uzurii la abraziune prin rulare în sistemul Electrocorindon — Matrice cordieritică, la diferite temperaturi.

5.4.3. INFLUENȚA GEOMETRIEI DE PORI

În toate ansaie C, am utilizat drept generator de pori, aceeași cantitate de coacăș de petrol crud, cu granulația 200 - 315 μm (40 părți în greutate coacăș peste 100 părți în greutate masă aeră).

Astfel, în aceste ansaie generatorul de pori poate să influențeze comportarea la ardere a produselor, precum și volumul porilor și distribuția acestora în funcție de masa lor.

a) Pentru a urmări influența generatorului de pori asupra distribuției de ardere a produselor, am supus analizei termice diferențiale masa C-45-310₃-20; adică o masă cu liant cordieritic și cu 20 procente de volum coacăș de petrol crud, sortul 3, adăugate peste 100 părți greutate masă aeră.

Derivatogramă este redată în figura 50.

Pe curba de analiză termică diferențială se remarcă efectele caracteristice liantului cordieritic, adică: efectul endoterm dintre 250 și 290°C datorat pierderii apei din alumina hidratată; efectul endoterm de la 510°C, datorat deshidratării caolinului și steatitului; efectul endoterm de la 900°C datorat formării metasilicicului de magneziu; efectul exoterm de la 990°C care indică formarea silicicului de calciu și efectul endoterm de formare a cordieritului de la 1253°C.

Comportarea coacășului de petrol crud este similară cu și în ansaie analitice, adică se manifestă printr-un puternic efect exoterm între 70 și 1253°C.

Pierderea maximă în greutate indicată de curba TG se atinge la 1253°C.

b) Pentru a determina influența generatorului de pori asupra distribuției mărimeii porilor deschise, am supus analizei trei mase cu liant cordieritic: C-60; C-45 și C-30, arse la 1400°C. Pe aceste mase s-a determinat distribuția globală a porilor prin porocimetrie cu mercur și distribuția porilor între 0,075 și 7,5 μm , calculată din isotermele de sorbție ale aerului lichid, evaluate cu o instalație Sorptometric tip Carlo Erba. Rezultatele

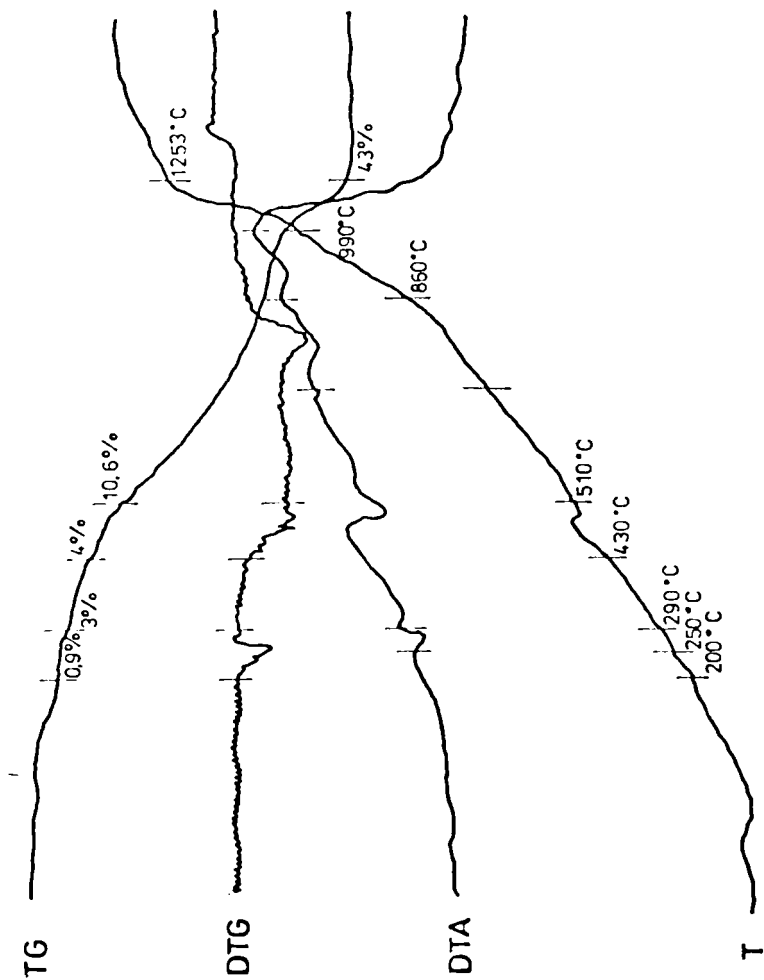


Fig.60. Derivatograma masei M45-CPC₃-20 .

acestor determinări sînt date în tabelul 25. Pe baza acestor rezultate, pentru fiecare eșant, am calculat distribuția diferențială a volumului porilor (exprimat în %) în funcție de rază. Histogramele, care evidențiază această distribuție sînt redată în figura 61.

TABELUL 25

Distribuția volumului porilor în eșantle C, cu 20% cocs de petrol crud

Masa porilor (μm)	Unități de măsură	I. a. a. a.		
		0-60	2-45	2-30
V_p - total	cm^3/g	0,51	0,45	0,39
0,0075 - 0,1	%	13,58	13,07	14,76
0,1 - 1	%	55,85	6,34	5,25
1 - 10	%	7,93	7,56	8,24
10 - 100	%	70,25	68,20	65,32
peste 100	%	2,34	4,83	6,43
V_p (0,0075 - 7,5)	cm^3/g	0,105	0,095	0,084
0,0075 - 0,01	%	5,36	6,25	8,34
0,01 - 0,03	%	24,42	26,32	24,16
0,03 - 0,06	%	18,25	17,12	18,42
0,06 - 0,1	%	3,49	2,58	4,32
0,1 - 0,5	%	19,42	18,32	16,44
0,5 - 1	%	6,35	5,24	8,12
1 - 7,5	%	22,69	24,17	20,20
Suprafața specifică	m^2/g	sub 1	sub 1	sub 1

De asemenea am calculat distribuția integrală a volumului porilor (exprimat în cm^3/g) și am reprezentat-o în figura 62.

Analizînd aceste rezultate se observă că și în aceste mase obținute cu liant corderitic, cocsul de petrol crud utilizat, duce la obținerea unor composite poroase cu pori preponderanți între 10^5 - 10^6 Å. Aportul microporilor ca și a celor peste 10^6 Å este neînsemnat.

Din histograma distribuției integrale a volumului porilor se observă că volumul total al porilor descenși scade odată

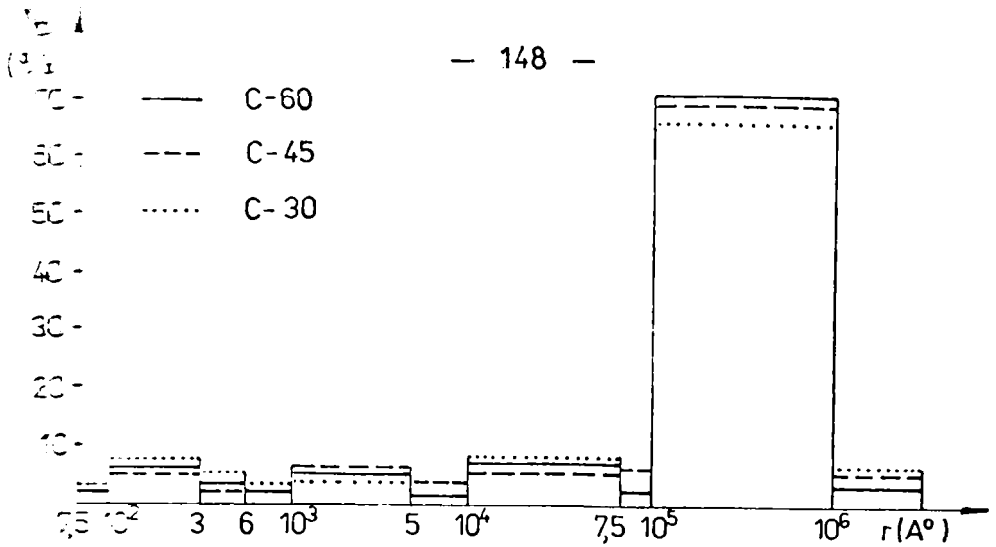


Fig.51. Histograma distribuției diferențiale a volumului porilor funcție de rază pentru masele C.

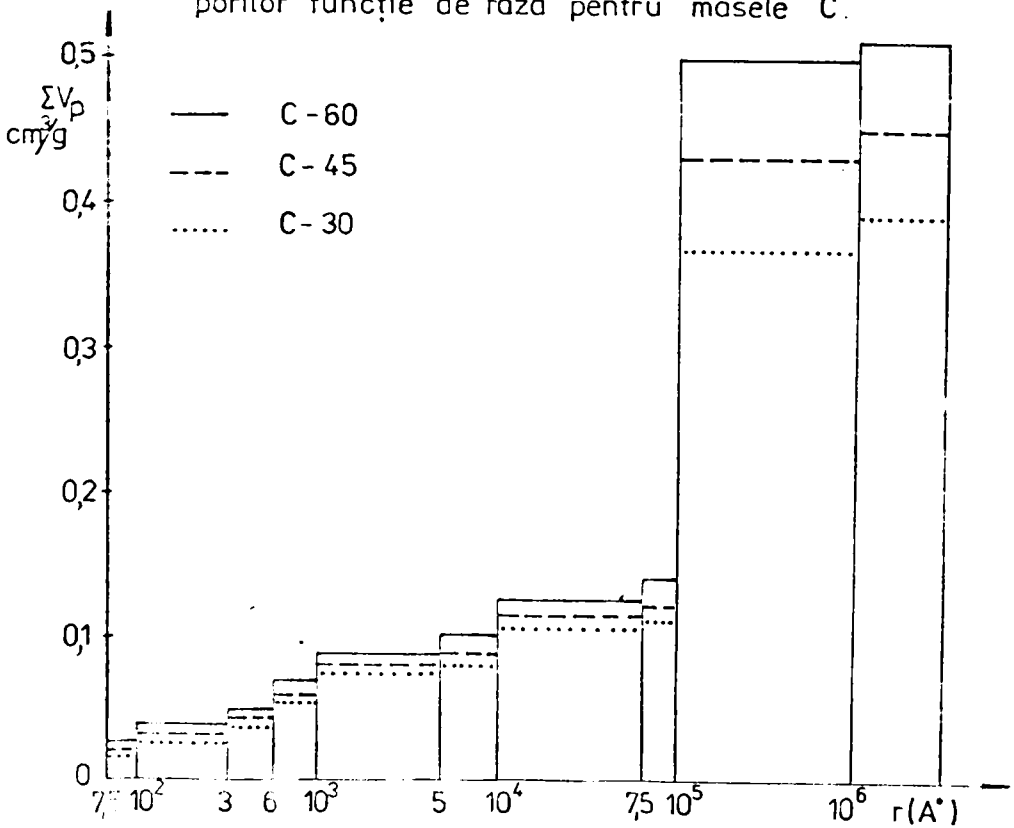


Fig.62. Histograma distribuției integrate a volumului porilor funcție de rază pentru masele C

cu creșterea cantității de liant cordieritic din masă.

e) Suprafața specifică calculată pentru aceste compozi-
te poroase cu conținut ridicat de alumini, obținute cu liant cor-
dieritic este sub $1 \text{ m}^2/\text{g}$, cum se vede din tabelul 25.

5.5. CARACTERUL COMPLEXITĂȚII MINERALOGICE ȘI STRUCTURALE ALE MĂSUȚILOR DE CORDIERIT

A. ANALIZA MICROSCOPICĂ

Determinarea compoziției mineralogice și a texturii
compozițiilor poroase cu conținut ridicat în alumini, obținute
cu liant cordieritic, a fost efectuată prin: microscopie optică,
spectroscopie cu raze infraroșii și cu raze rezonanță.

5.5.1. ANALIZA MICROSCOPICĂ

Cu un microscop Carl Zeiss Jena am efectuat analiza
microscopie în lumină transmisă, polarizată, cu nicoli paraleli
și în cruce, pe secțiuni subțiri realizate din masele: C-45, C-40,
C-35 și C-30, arse la 1400°C .

Studiul a urmărit aspectul matriței cordieritice și a
modului de înglobare a electrocorindonului în aceasta; forma, di-
menziunea și distribuția porilor, precum și identificarea compo-
nenților mineralogici.

Analiza microscopie a masei C-45 arse la 1400°C este
ilustrată în figura 63 vizualizată cu nicoli paraleli și în figu-
ra 64 aceeași secțiune studiată cu nicoli în cruce; ambele mărite
de 180 ori.

În masă se evidențiază cristale sferulare de corindon
transparente și cu relief pronunțat cimentate într-o matriță erip-



Fig.63. - microfotografia metal C-45-1400°C,
ricchi paralleli, carico 100 ori



Fig.64. - microfotografia metal C-45-1400°C,
ricchi in croce, carico 100 ori

teocristalină. Cantitatea scăzută de liant, nu umple golurile dintre granulele de corindon și determină o porozitate accentuată cu aspect neregulat. Porii sînt predominant rotunjiți, majoritatea comunică între ei de ordinul formarea unor goluri sinuoase.

Analiza microscopică a masii C-44, arde la 1400°C este ilustrată în figura 65, pentru secțiunea studiată cu nicoli paraleli și în figura 66 aceeași secțiune văzută prin nicoli în cruce; ambele mărite de 100 ori.

Proba este constituită din granule de corindon sub formă de așchii cu contururi poligonale neregulate înglobate într-un liant cu aspect glomerular ce cuprinde nest individualizat. Corindonul apare în color și cu relief ridicat. Predomină porii deschiși cu diametre mari.

Microfotografia masii C-35 arde la 1400°C și privită prin nicoli paraleli este redată în figura 67 la o mărire de 100 ori, iar cea văzută la nicoli în cruce în figura 68.

Și în această probă se remarcă corindonul bine prins în matricea cryptocristalină.

Microfotografia probei C-30, arde la 1400°C , vizualizată prin nicoli paraleli și mărită de 100 ori este redată în figura 69, iar cea privită prin nicoli în cruce în figura 70.

În aceste microfotografii se remarcă granulele de corindon cu contur neregulat, angular, bine înglobate în matricea cryptocristalină, parțial vitrifiată. Porii sînt predominant deschiși și au diametre între 0,100 și 0,025 mm.

Ca și concluzie la analiza microscopică se remarcă faptul că cu cât cantitatea de liant din masă este mai mare, cu atât granulele de corindon sînt mai bine înglobate în masă.

Porozitatea este predominant deschisă, cu contururi rotunjite și cu dimensiuni între 0,100 și 0,025 mm.

Matricea prezintă cristale miciute, deseori cu contur pseudomorfi, care nu îngăduie prea multe precizări cu privire la natura constituenților mineralogici formați /223/

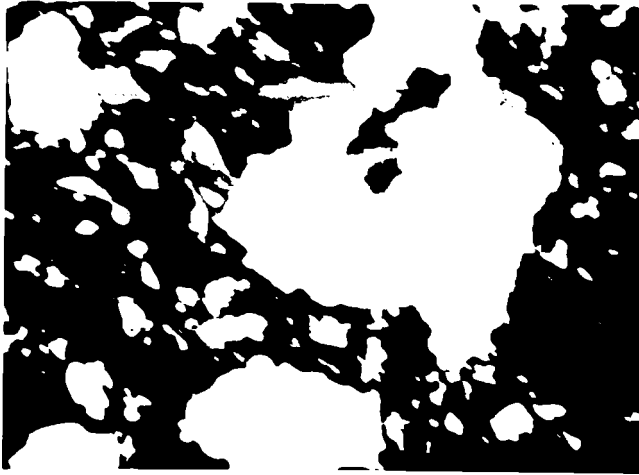


Fig.65. - Microfotografia metal C-40-1400°C,
nucoli paralleli, mirire 180 ori

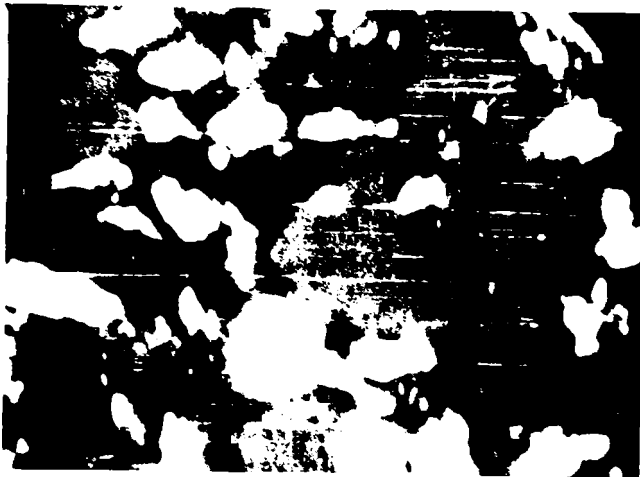


Fig.66. - Microfotografia metal C-40-1800°C,
nucoli in cruce, mirire 180 ori

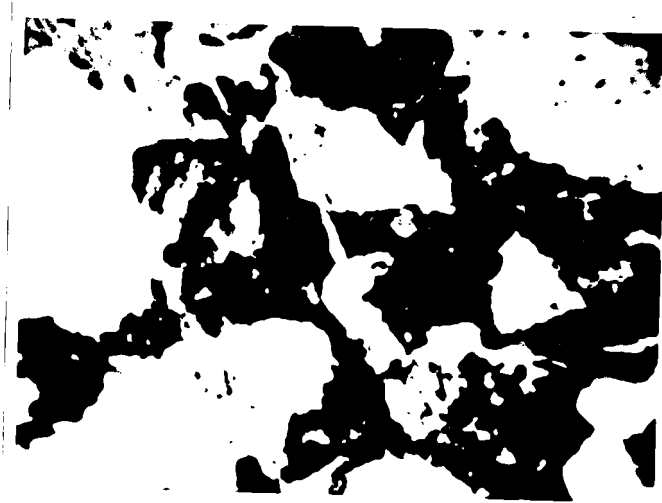


Fig. 57. - Micrografia della massa 2-35-14.0°C,
nicoli paralleli, nitro 100 ori

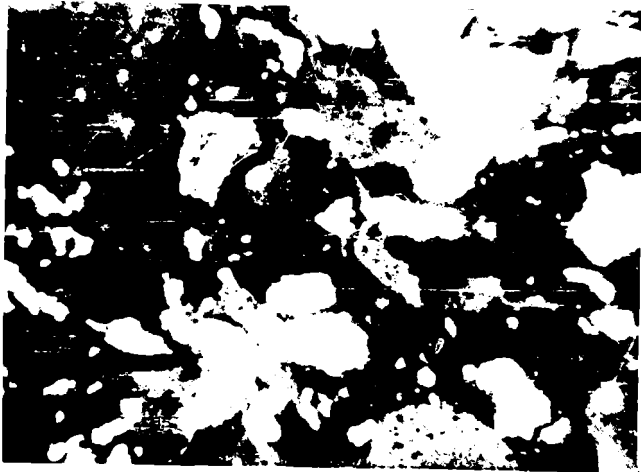


Fig. 60. - Micrografia della massa 2-35-14.0°C,
nicoli in croce, nitro 100 ori

INSTITUTO DI RICERCA
FISICA
TRIESTE

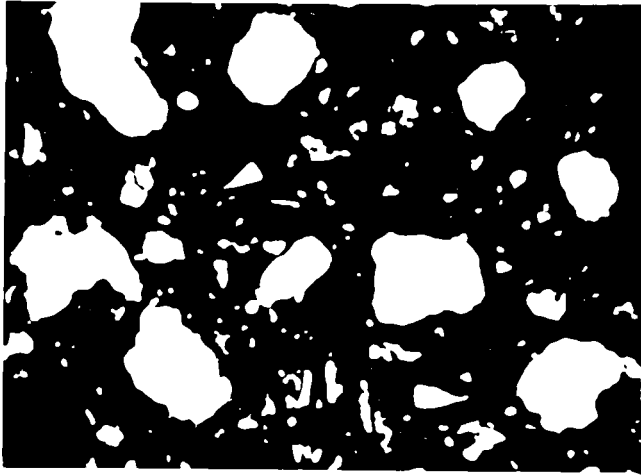


Fig. 69. - microfotografia tessuti C-30-1400°C,
nuclei paralleli, sezione 100 ori

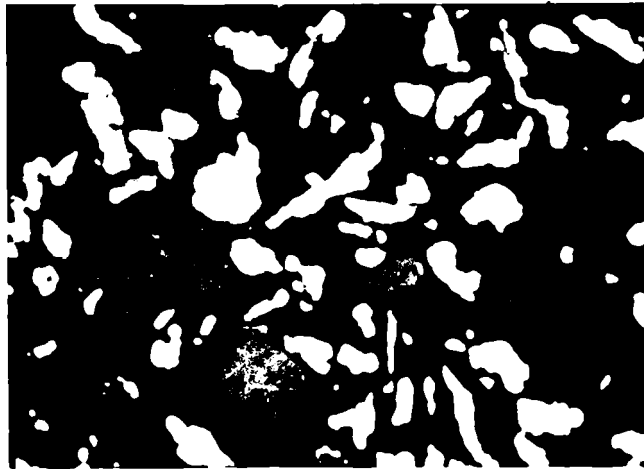


Fig. 70. - microfotografia tessuti C-30-1400°C,
nuclei in croce, sezione 100 ori

5.5.2. SPECTROSCOPIA I. INFRAROSU

Cu un spectrofotometru UR-10 Zeiss Jena, am analizat masa C-45, arsă la 1350°C și la 1400°C. Spectrul de absorbție în infraroșu pentru masa arsă la 1350°C este redat în figura 71, iar pentru cea arsă la 1400°C, în figura 72.

Spectrofotogramele au aspect mult asemănător, absorbția fiind mai mare la masa arsă la temperatură mai ridicată /224/.

5.5.3. ANALIZA RENTGEOGRAFICĂ

Masa C-45 a fost supusă analizei rentgenostructurale. Analiza s-a efectuat cu un difractometru de raze X tip Philips PW-750 cu contor Geiger-Müller, anticatod de cupru și filtru de nichel.

Linile de difracție ale masei și intensitatea lor este indicată în tabelul 26.

Reflexele liniilor în difractogramă (tabelul 26) atestă prezența masivă a cordieritului. Alături de corund, cordieritul formează masa fundamentală de legătură a suportului. Temperatura de 1400°C și 7 ore palier s-a dovedit astfel a fi suficientă pentru desăvârșirea procesului de formare a cordieritului. Prezența sporadică și nesemnificativă a unor linii neidentificate (1,25046; 1,56826; 1,64609 Å) ca și a două-trei suprapuneri cu corund sau nilit, eventual cuarț, atestă faptul că la această temperatură încă nu a avut loc descompunerea cordieritului în nilit și topitură /224/.

Prin această analiză rentgenostructurală s-a determinat că temperatura de ardere a compozitelor poroase cu conținut ridicat de alumini, realizate cu liant cordieritic, este de 1400°C cu palier de 7 ore. La această temperatură liantul s-a transformat

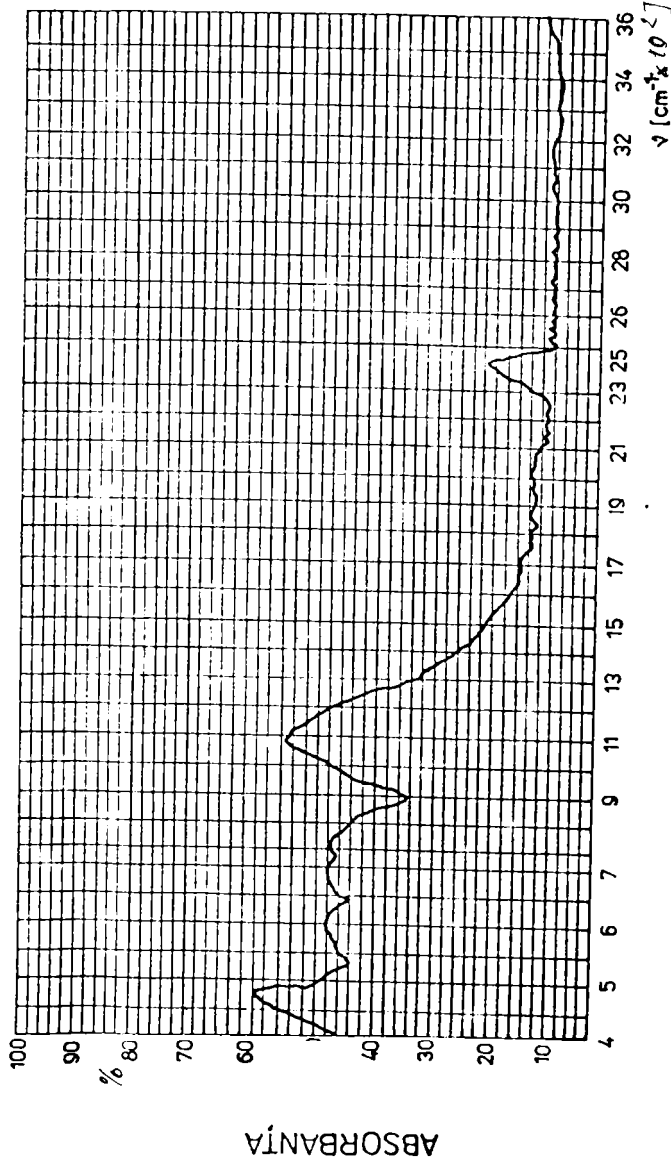


Fig.71. Spectrofotograma IR pentru C-45-1350°C.

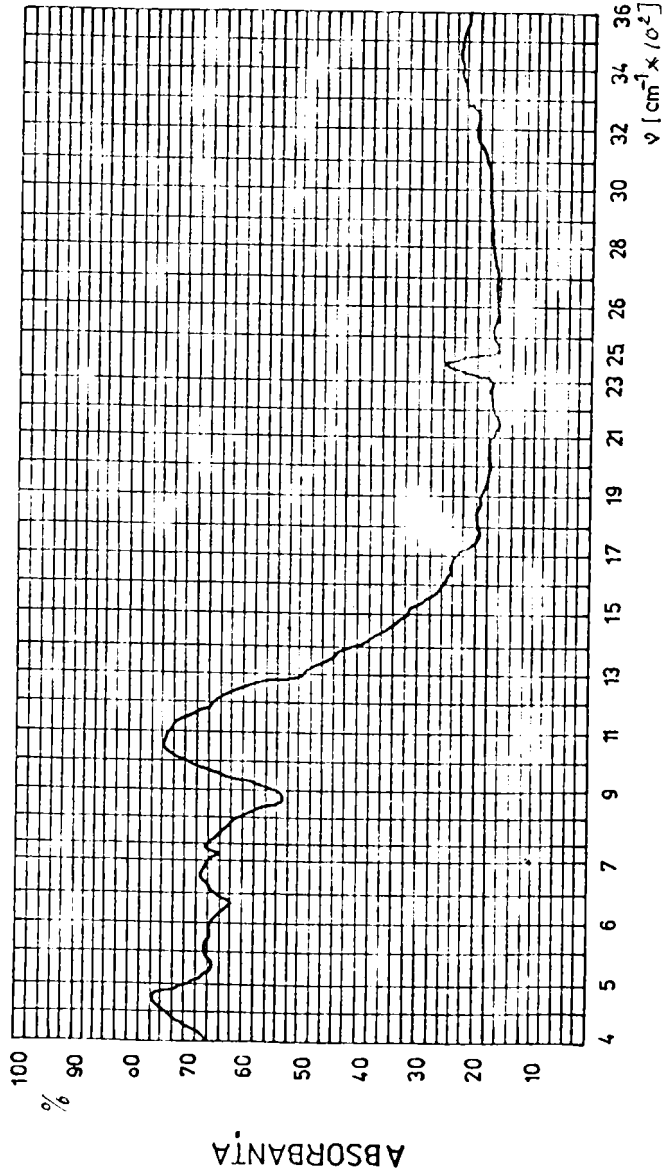


Fig. 72. Spectrofotograma IR pentru C-45-1400°C

Linile de difracție λ ale assei C-45

Nr. ord.	d/n (\AA)	In	Compusul	Nr. ord.	d/n (\AA)	In	Compusul
1.	8,42490	10,5	cordierit	19.	1,86995	0,66	cordierit
2.	4,96094	2,2	cordierit	20.	1,84330	0,3	cordierit
3.	4,63447	2,5	cordierit	21.	1,79574	0,31	cordierit
4.	4,07673	4,6	cordierit	22.	1,73045	5,2	corund
5.	3,47287	9,8	corund (cordierit)	23.	1,63797	1,5	cordierit
6.	3,36964	4,2	mult (cuart)	24.	1,64609	0,5	-
7.	3,12638	4,62	cordierit	25.	1,60013	9,4	corund
8.	3,02232	7,14	cordierit	26.	1,55226	1,5	corund
9.	2,84000	1,7	cordierit	27.	1,50826	0,95	-
10.	2,63292	1,7	cordierit	28.	1,44647	0,8	cordierit
11.	2,54599	9,8	corund (mult)	29.	1,40147	4,5	corund
12.	2,42950	4,2	cordierit	30.	1,37177	6,9	corund
13.	2,37385	4,5	cordierit (corund)	31.	1,34964	0,47	cordierit
14.	2,33240	0,8	cordierit	32.	1,31439	0,4	cordierit
15.	2,22725	0,4	cordierit	33.	1,27326	0,4	cordierit
16.	2,15848	0,4	cordierit	34.	1,23040	1,4	-
17.	2,08263	10,0	corund	35.	1,24915	1,2	corund
18.	2,01277	2,1	cordierit				

complet în cordierit, masa fiind formată practic din granule de corindon înglobate într-o matrice cordieritică.

CONCLUZII

Rezultatele din teza de doctorat s-au axat pe studiul obținerii unor compozite porcease cu conținut ridicat de alumina, total ceramice, din categoria compozitelor cu particule dispersate în matrice; utilizării, pe cât posibil, materii prime indigene.

Pentru a realiza mase cu o compoziție oxidică cât mai bogată în alumina și cu un conținut foarte scăzut în cationi alcalini, s-au utilizat: drept fază inertă, granule de electrocorindon alb și ca matrice, lianți ceramici bogați în Al_2O_3 și cu conținut redus de alcalii.

S-au preparat și testat doi lianți ceramici, care corespund acestor condiții și anume: un liant multicit și unul cordieritic; cu care am realizat două serii de mase compozite: masele de tip A și respectiv cele de tip C.

Ca generatori de peri, pentru realizarea porozității descărilor au fost testate următoarele substanțe: oxalatul de amoniu, acidul oxalic, perlele de polistiren, cocșul de petrol crud și cocșul de petrol calcinat.

Analiza termică diferențială efectuată asupra amestecurilor de materii prime corespunzătoare maselor M-45, conținând diferiți generatori de pori, a permis determinarea comportării la ardere a acestora. S-a evidențiat faptul că oțelul de oțel, acidul oxalic și perlele de polistiren sînt substanțe care degajă gaze la temperaturi joase iar coșul de petrol crud și cel calcinat, ard treptat în masă și contribuie, prin aportul lor caloric, la arderea necesarului de combustibil pentru arderea acestora.

S-a studiat influența naturii, a cantității și a granulajului fiecărui generator de pori asupra porozității, a distribuției mărimii porilor deschizi funcție de rază și a rezistențelor mecanice.

S-a stabilit astfel corelația între cantitatea de generator de pori, din fiecare tip și sort granulometric și porozitatea produselor obținute prin ardere la diferite temperaturi.

S-a constatat că perlele de polistiren nu pot fi utilizate ca generator de pori în aceste mase pentru că duc la produse cu rezistențe mecanice foarte scăzute.

Comparînd porozitatea maselor realizate cu aceleași compoziții (în volum) de agenți de pori diferiți, s-a determinat că volumul porilor deschizi din masă scade în ordinea: coșul de petrol crud, perle de polistiren, coșul de petrol calcinat, acid oxalic și oțel de oțel; cel mai eficient generator de pori fiind coșul de petrol crud.

Prin histogramele de distribuție diferențială a volumului porilor funcție de rază s-a evidențiat faptul că indiferent de natura generatorului de pori, la granulajele utilizate de noi, toate masele cercetate au proporția convergentă a porilor în domeniul 10^5 - 10^6 Å. Aportul microporilor, ca și a celor peste 10^6 Å este neînsemnat.

Suprafața specifică a tuturor maselor studiate se încadrează sub $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Compozitele de tip M s-au obținut utilizînd pentru realizarea matricii un liant mulitic.

Liantul mulitic s-a preparat din materii prime indigene, după o rețetă calculată în apă fierdă astfel încît acesta să aibă

e compoziție oxidică corespunzătoare mullitului. Prin analiză termică diferențială s-au evidențiat reacțiile chimice și transformările de fază ce apar pe parcursul procesului de ardere în masa liantului.

Schimbând raportul între cantitatea de electrocorindon și liant mullitic s-au realizat masele de tip M, care au un conținut în oxid de aluminiu între 77 și 93,5%; deci se încadrează în categoria compozitelor superaluminoase, fiind mase multico-rindonice.

În sistemul Electrocorindon-Matrice mullitică s-a studiat variația: densității absolute, a porozității aparente, a porozității totale și a rezistenței la uzură abrazivă în funcție de temperatura de ardere. Coroborând aceste rezultate s-a determinat că temperatura de ardere a maselor de tip M este de 1600°C.

Prin microscopie optică s-a vizualizat: aspectul crip-tocristalin al matricei; gradul de încreșcare a granulelor de corindon în matrice, precum și forma, disacșiunea și distribuția porilor.

Analiza röntgenografică și spectroscopia în infraroșu confirmă faptul că temperatura de ardere a maselor de tip M este de 1600°C. La această temperatură liantul s-a transformat complet în mullit, masa fiind formată practic din granule de corindon înglobate într-o matrice mullitică și pori.

Compozitele de tip C s-au obținut în mod similar ca și masele de tip M, cu deosebirea că s-a utilizat un liant cordieritic, urmăriindu-se realizarea unor mase cu aceleași proprietăți, prin ardere la temperaturi mai joase.

Liantul cordieritic, cu compoziție oxidică corespunzătoare cordieritului, s-a preparat din materii prime indigene. Reacțiile chimice și transformările de fază ce au loc pe parcursul procesului de ardere al liantului au fost evidențiate prin analiză termică diferențială.

Masele studiate din sistemul Electrocorindon-Matrice cordieritică au conținutul în oxid de aluminiu între 54 și 87%; deci se încadrează în categoria compozitelor aluminoase, iar cele cu peste 40% electrocorindon intră în categoria compozi-

telor superalunecase.

În acest caz Electrocorindon-Matrice cordieritică s-a studiat variația densității absolute, a porozității aparente, a porozității totale și a rezistențelor la uzură abrazivă, în funcție de temperatura de ardere a maselor. Coroborând aceste rezultate s-a determinat că temperatura de ardere a maselor de tip C este de 1400°C .

Această temperatură de ardere a fost confirmată și prin microscopie optică, analiză röntgenografică și spectroscopie în infraroșu. La 1400°C , liantul este complet transformat în cordierit, masele de tip C fiind formate din granule de corindon înglobate într-o matrice cordieritică și porii.

Comparând proprietățile celor două tipuri de mase, arse fiecare la temperatura optimă, s-a evidențiat că masele cordieritice au densitate absolută mai mică, porozitate aparentă mai mare, porozitate totală mai mică, rezistențe mecanice mai mici decât masele cu liant multitis. Aceste diferențe sînt foarte mici și pînă așuna că practic masele au caracteristici fizico-texturale similare. Ele se deosebesc prin compoziția chimică și mineralogică, precum și prin temperatura de ardere; masele de tip C obținându-se cu un consum specific de combustibil mult mai mic.

Produsele au un conținut ridicat de alumina, un conținut scăzut în oxizi alcalini, rezistențe termice, chimice și mecanice ridicate, datorate corindonului și matricii ceramice înalt aluminoase. De asemenea sînt ușoare, au suprafața specifică și permeabilitatea mare, ca urmare a înaltei porozități deschise.

Aceste proprietăți fac ca ele să poată fi utilizate ca suporturi pentru catalizatori sau chiar ca și catalizatori; drept corpuri abrazive superporoase; ca refractare ușoare izolante; ca refractare permeabile la gaze și în același timp rezistente la coroziune la temperaturi ridicate.

Masele cercetate și-au găsit aplicație practică ca suporturi pentru catalizatori de argint destinați oxidării etilenei la oxid de etilenă. Acester suporturi li se pretinde:

rezistență mecanică, stabilitate chimică și termică, suprafață rugoasă, arie specifică restrinsă (sub $1 \text{ m}^2/\text{g}$), volum total de pori mare (în jur de $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$) distribuit preponderent în domeniul $10-100 \mu\text{m}$ și participare cât mai redusă a porozității fine.

Compozitele studiate răspund acestor desiderate și rezultatul cercetărilor s-a concretizat în stabilirea rețetelor și a procesului tehnologic de fabricație a acestor suporturi, fiind cuprinse în contractele de cercetare realizate în colaborare, sub conducerea prof.dr.ing. Liviu Literat, pentru Institutul de cercetări inginerie tehnologică și proiectări rafinării Ploiești, cu aplicabilitate la Combinatul Petrochimic "Vegeta" Ploiești.

Aplicarea în practică a acestor cercetări înseamnă: renunțarea la importul de astfel de suporturi și valorificarea superioară a unor rezerve interne de materii prime, prin realizarea cu eforturi puține a unor produse indigene la nivelul calitativ al produselor similare din import.

BIBLIOGRAFIA

2. Nicolae Ceaușescu - Raport la cel de-al XIII-lea Congres al
Partidului Comunist Român, București, 1984.
1. IACĂȘANU, I., ȘICȘANU, N., - Tehnologia produselor ceramice și
refractare, vol. II., Ed. Tehnică, București,
1985.
2. AMFRANDI, G., - Matériaux réfractaires et céramiques tech-
niques, Ed. septima, Paris, 1979.
3. MASZKOWSKI, S., WILK, R., - Inter-ceram, 31(3) iun. 215-220,
1982.
4. IACĂȘANU, I., - J. Mater. Sci. (11) 2109-2141, 1976.
5. IACĂȘANU, I. G.C. - Introducere în știința materialelor ceramice,
vol. I., Ed. Tehnică, București, 1987.
6. IACĂȘANU, I., LE MICH, F., - J. Mater. Sci. (11) 949-972,
1976.
7. IACĂȘANU, I., IANICĂ, P., IACĂȘANU, J., - L'industrie céramique,
nr. 790 (1), 51-56, 1985.
8. IACĂȘANU, V., - Materiale de construcții, nr. 1, vol. 18, C-18,
1988.
9. IACĂȘANU, I., - Igara, nr. 233, Ian./Fev./Mart., 57-62, 1986.

10. LINDS, J.F., - Materiale composite, ceramiche, București, 1966.
11. LINDS, J.F., - Interconstr., 20 (2) ian. 1-6, 1979.
12. LINDS, J.F., - Fizica structurilor solide și aplicațiile acestora, Ed. Tehnică, București, 1979.
13. LINDS, J.F., CIOBAN, M., - Materiale de construcții, nr. 2, vol. 16, 75-83, 1966.
14. LINDS, J.F., ȘAN, - Materiale de construcții, nr. 2, vol. 15, 95-98, 1965.
15. LINDS, J.F., - Verres et réfractaires, 22 (1) 24-27, 1963.
16. LINDS, J.F., - Utilizarea rațională a produselor refractare, Ed. Tehnică, București, 1962.
17. LINDS, J.F., - Rev. Gen. Therm., Fr., 204, 959-964, 1966.
18. LINDS, J.F., - Ponderio, 262, 447-453, 1967.
19. LINDS, J.F., - Căminuri, Sărbătoare, Izd. Metallurgia, Moscova (trad. din l. japoneză), 1967.
20. LINDS, J.F., - Elemente de Chimie Fizică aplicată, Ed. I.P. București, 1966.
21. LINDS, J.F., - L'industrie Céramique, 612, Rev. 662 - 663, 1968.
22. LINDS, J.F., LINDS, J.F., - Modern Ceramics, John Wiley and Sons, Inc., New York - London - Sydney, 1965.
23. LINDS, J.F., - L'industrie Céramique, 625, ian. 17-22, 1970.
24. LINDS, J.F., - Am. Ceram. Soc. Bull., 56(7) 715-718, 1979.
25. LINDS, J.F., - Refractare cu legătură chimică, Ed. I.P. Timișoara, 1982.
26. LINDS, J.F., CIOBAN, M., - Beton pentru temperaturi înalte, Ed. Tehnică, București, 1971.
27. LINDS, J.F., - Căminuri, Sărbătoare, Tom I, Izd. Metallurgia, 1965.
28. LINDS, J.F., CIOBAN, M., - Liniși, case și batoane refractare, Ed. Tehnică, București, 1977.
29. LINDS, J.F., - Tehnologia produselor ceramice și refractare, vol. I., Ed. Tehnică, București, 1965.
30. LINDS, J.F., - Bazele tehnologiei ceramicii și refractarelor, Ed. Tehnică, București, 1966.

31. JOURDAIN, A., - La technologie des produits céramiques réfractaires, Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1966.
32. GONIAIEV, N.S., GONIAIEVA, C.S., - Tehnologhia teploizoliativnykh materialov i izdoli, Stroizdat, Moskva, 1962.
33. JUREV, A.V., - Ogneupori, 45 (7) 54-60, 1976.
34. MINGSHY, D., - Introduction to ceramics, John Wiley and Sons, New York, 1960.
35. GROSS, H.P., - Intereram, vol.31, nr.1, 33, 1982.
36. BUBRIKOV, P.P., ș.a. - Kemicheskaia tehnologhia keramiki i ogneuporov, Stroizdat, Moskva, 1976.
37. HENRI, P.L., - Bull.Soc.Franc.Ceram., 110, jan-mart., 7-19, 1976.
38. JIJI, S.I., KALIOVA, B.V., - Ogneupori i fiterovki (trad. din l. japoneză) Ed. Metalurghia, Moskva, 1976.
39. JIJI, H., - Intereram, 28 (4), dec. 416-420, 1979.
40. GONIOV, L.P., ș.a. - Ogneuporufe i teploizoliativniie materialy, Stroizdat, Moskva, 1976.
41. VOINA, H., - Materiale de construcții, Ed. Tehnică, București, 1974.
42. MISHKI, B., ș.a. - Betoane ușoare, Ed. Tehnică, București, (trad. din l. rusă), 1970.
43. BUCURANU, I., - Tehnologia betoanelor și azbestocimentului, Ș.D., București, 1977.
44. SCODE, F.H., LABERGE, G.W., - Am. Ceram. Soc. Bull., 47 (3), 264-266, 1967.
45. LAVERGNE, J.P., - Circulaire d'Informations Techniques, 9, 1981-1990, 1968.
46. MARTIN, B., - L'industrie Ceramique, 659, 90-93, 1968.
47. BRIDGMAN, H.F., - Refractories, Four edition, Mc.Graw-Hill Book Company, New York - San Francisco - Toronto - London - Sydney, 1968.
48. SOB, C., TAVICA, P., - Materiale de construcții, Ș.D., București, 1978.
49. DRAGOL, I., - Tehnologia lianților și betoanelor, vol.II., I.P. Traian Vuia, Pinișcra, 1981.
50. SLEPICH, A., DOMAROV, C., - Betonul celular autoclavizat, Ed. Tehnică, București, 1974.

51. x x x - L'industrie Céramique, 649, mart., 151-153, 1972.
52. LALANCA, H. H., G. A. - A. Ceram. Soc. Bull., 50 (3), 249 - 250, 1971.
53. x x x - Gynoupori, Spraveocinic (trad. din l. japoneza) Izd. Metallurgija, Moskva, 1967.
54. J. J. J. J., G. A. - Traite de ceramiques et materiaux mine-raux, Ed. Septima, Paris, 1975.
55. BUCURINOV, P. I., - Tehnologia produselor ceramice și re-fractare, Ed. Tehnică, București, (tra-ducere din l. rusa), 1961.
56. M. C. C. C., - Siegelindustrie International, 12, dec., 690-699, 1981.
57. G. G. G. G., - siderurgia în țările capitaliste, vol. VIII. Producția de refractare, 1967.
58. M. C. C. C., - Les materiaux de construction refrac-taires, Paris (trad. de l'allemand), 1961.
59. M. C. C. C., - Ceramica, Stroiizdat, Moscva, 1975.
60. V. V. V. V., - Studiul rezistivității porțelanului su-peraluminos, A III-a sesiune științi-fică a I. I. C. C. C. C., 22.02.1974.
61. V. V. V. V., - Studiu asupra posibilităților de îmbun-ătățire a proprietăților dielectrice ale porțelanului aluminos, Sesiunea științi-fică a Universității din Glu. C. C. C., 24.10.1980.
62. M. C. C. C., G. A. + Refractory Ceramics for Aerospace, The Am. Ceram. Soc. Inc. Columbus, Ohio, 1964.
63. B. B. B. B., G. A., M. C. C. C., - Materiale superalumi-noase și produse din oxizi, Ed. Metalur-gia, Moscva, 1964.
64. C. C. C. C., C. C. C. C., - Industrielle keramik, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1969.

65. SOLACIU, S., - Chimia fizică a silicaților tehnici, Ed. Tehnică, București, 1968.
66. ALTEȘ, P., - Chimia fizică a silicaților tehnici, I.P. Timișoara, 1971.
67. SOLACIU, S., PĂLI, F., - Chimia fizică a solidelor silicice și oxidice, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984.
68. NICULESCU, A., ș.a. - Revista de Chimie, 11-12 (16), 550-560, 1965.
69. BRICA, L., - Revista de chimie, 9 (18) 543-551, 1967.
70. GIEZEL, E.W., - Alumina As a Ceramic Material, The Amer. Ceram. Soc. Columbus, Ohio, 1968.
71. DUMĂSCU, R., SUREȘANU, I., - Ceramica din oxid de aluminiu, Ed. Tehnică, București, 1979.
72. MAMILLI, A.L., - Journ. Georg. Kim., IV, p. 1260, 1959.
73. BOBIRKOV, P.P., ș.a. - Novain Keramika, Izd. Literaturi po stroitestvu, Moskva, 1969.
74. CLARK, W.P., WHITE, J., - Trans. Brit. Ceram. Soc., 49, p. 705, 1950.
75. DEBILNÉ, P. & C. ș.a. - Journ. Amer. Ceram. Soc., 8 (54), 413-413, 1971.
76. YAMAGUCHI, H., ș.a. - Bull. Chem. Soc. Japan, 38, p. 2194, 1965.
77. ROCKNEY, H.F.J., - Appl. Chem., 8., 44, 1958.
78. RICHARD, A.J., ș.a. - Jour. Phys. Chem., 71, 695, 1967.
79. MURDARU, T., - Rev. de fizică și Chimie, seria A, 16 (14), 393, 1972.
80. IONES, I., - Cristalografia, S.D.P. București, 1966.
81. MARCOVSKI, L.I., ș.a. - Khimicheskaja Elektroterija, Izdat, Moskva, 1952.
82. KURICHOV, A.M., - Khimia silikatov i oksidov, Izd. Nauka, Leninograd, 1974.
83. HALL, E.B., - Introduction to technical ceramics, Mac. Iaren and Soles Ltd, London, 1967.
84. FAYOLLE, M.L., - Jorinden sinterizat, Ed. P.M.C.A.R.C., Moskva, 1961.
85. PĂLI, I., ș.a. - Tehnologia fabricării aluminei și aluminiului, S.D.P., București, 1964.
86. GIBBARD, C., ROSENBLUT, K., - Rev. ETES Temp. et Refract., 3, iul-sept., 343-350, 1966.

87. SCHNEIDER, S.J., Mc DANIEL, L.C. - Rev. High Temp. et. Refract., 3, iul-sept., 351-361, 1966.
88. HINSHAWITCH, L., - Oxide Ceramics, Physical Chemistry and Technology, Acad. Press, New York, 1967.
89. MARICIC, M., VILCOVIC, P., - Materiale de constructii nr.3, vol.15, 159-161, 1965.
90. DE VRIES, R.C., ROEL, J.L., - Jour.Amer.Ceram.Soc., 52 (7), 364-368, 1969.
91. FISHER, S., SCHMIDTKE, J., - High temp.sciences, 13, 149-172, 1966.
92. KUNZIG, H., - Feuerfeste Baustoffe, Verlag, Stahlisen AG, Düsseldorf, 1957.
93. BRISCH, B., - Ber.Dtsch.Keram.Ges., 5 /42/ 145 - 160, 1965.
94. DAVILA, W., BRISCH, B., - Ber.Dtsch.Keram.Ges., 2 /44/ 44-50, 1967.
95. BALANESCU, I.S., - Procesi tehnologice cunoscute ind. Metalurgica, Moskva, 1969.
96. SMITH, G., G.S. - Oxid keramik, Bechens Werkstoff - Zeitschrift /Physikalische Eigenschaften, Frankfurt / Main, D.F.G., dec., 1963.
97. SCHUBERT, H., - Aluminium Oxid, Beilage zur Keramische Zeitschrift, Gruppe II (4a) 1-3.
98. GILCH, L., - L'Industrie Ceramique, 604, mai, 331-336, 1975.
99. GILCH, L., - Keramische Zeitschrift, 12 /22/ 7-8, 1970.
100. x x x - Prospect "Alcoa Product Data Chemicals", 10, ian., 1968.
101. BRISCH, B.L., - Refractor Journal, 11 /46/ 6-7, 1971
102. x x x - Prospect Alcoa "Tubular Alumina T.60 Properties and Applications".
103. MAOUL, W.H., G.S. - Ceramic fibers and fibrous Composite materials, Academic Press, New York and London, 1968.
104. SCHUBERT, H., - L'Industrie Ceramique, 663, iun., 444 - 448, 1973.
105. GAMB, R., MCGHEE, W., - Interceram, 31 (2), april., 136 - 144, 1982.
106. MILLER, C.W., SCHUBERT, A.T., - Am.Ceram.Soc.Bull., 61 (7), 711-714, 1982

107. GIBB, S.L., - Am.Ceramics Bull, 59 (7), 739-741, 1980.
108. GIBRICAL, P., ANGLADE, W., - L'INDUSTRIE, 31 (3), juan., 223 - 235, 1982.
109. DEBEL, Y., L'Industrie Céramique, nr. 734, 12, 803-832, 1979.
110. McCRITCHIE, R.L., G.A., - Ceramic and graphite fibers and wickers, Acad.Press., New York and London, 1965.
111. MAISTRE, P., - L'Industrie Céramique, nr. 612, 11, 829-832, 1968.
112. x x x - L'Industrie Céramique, nr. 638, apr., 327-329, 1971.
113. HANDELS, F., ALMOY, S., - Feuerfestkunde, Springer-Verlag, Berlin, Solingen/Heidelberg, 1960.
114. HESSE, F.O., - High-alumina cements and concretes, contractors Record Limited, London, 1962.
115. ESTIMAN, I., - Bazele tehnologiei lianșilor, Ed. Tehnică, București, 1975.
116. STANCI, I., - Tehnologie lianșilor și betoanelor, vol. I., I.P. Timișoara, 1980.
117. GEORGESCU, M., G.A., - Lianși anorganici, azbociment, Ed. Tehnică, București, 1982.
118. TAKASHI, J., - Cementipori kőszikőnyv, Műszaki Könyvtudó, Budapest, 1966.
119. MOCĂȘANU, I., G.A., - Bazele fizico-chimice ale sintezii lianșilor anorganici, Ed. Tehnică, București, 1972.
120. GEORGE, S.J., WILCOX, H.S., - Adsorption Surface Area and Porosity Academic Press, New York, London, 1967.
121. POPESCU, A., MOCĂȘANU, I., - Procese catalitice în chimia hidrocarburilor, Ed. Tehnică, București, 1976.
122. ASINGER, F., - Die Petrochemische Industrie, I-Band, Berlin, Academic-Verlag, 1971.
123. SUCIU, G., STANESCU, I., - Ingineria prelucrării hidrocarburilor, vol.2, Ed. Tehnică, București, 1975.
124. HARRISON, T., - J. Catalysis, 21 (1), 56, 1971.
125. MARINO, D., - Fabricarea corpurilor abrazive, 1980.
126. COZIS, I., - FURNICAREA CORPULOR ABRABIVE, 1978.
127. MIHAILOSCU, M., G.A., - Materiale de construcții, nr.1, vol. 10, 1980.

128. BOCNEANU, I., ș.a. - Introducere în știința materialelor anorganice, vol.II, Ed. Tehnică, București, 1987.
129. BĂRILESCU, I.P., ș.a. - Căpșunari, nr.1, 11-15, 1967.
130. BILBAI ȘERB - R.F.G. Freytag & U.A., nr.3, 541-453, 1967.
131. BUCHEA, S., AGOSTANU, S., - Metalurgia, 22 (6), 491-495, 1970.
132. BARBER, S.T., SHYDEL, G.E., - Am.Ceram. Soc.Bull, 50 (3), 235-241, 1971.
133. BRIVIANI, S., - Transactions and Journal British Ceramic Society 80 (5), 161-168, 1981.
134. x x x - Patent France 1.329.947/1956
135. x x x - Patent France 1.358.379/1962
136. x x x - Patent S.U.A. 3.420.784/1969
137. x x x - Patent R.F.G. 21.35.620/1973
138. x x x - Patent S.U.A. 3.725.307/1973
139. x x x - Patent USSR 42.24.36/1974
140. BILBAI, S., BILBAI, S., - Materiale termorezistente, Ed. Tehnică, București, 1980.
141. x x x - Patent S.U.A. 3.264.380/1966
142. x x x - Patent Brit. 15.6959/1975
143. x x x - Patent S.U.A. 4.259.197/1981
144. BILBAI, S., BILBAI, S., - Tehnologia refractarelor, Ed. Metalurgică, Moscva, 1978.
145. BILBAI, S., BILBAI, S., - Slov.Ind., 1124-1131, 1967.
146. BILBAI, S., - The Oil and Gas Journal, Sept, 75-78, 1969.
147. BĂRILESCU, S., ș.a. - Manualul inginerului chimist, vol.I, Ed. Tehnică, București, 1972.
148. BĂRILESCU, C.E., - Tratat elementar de chimie organică, vol.1, Ed. Tehnică, București, 1956.
149. BĂRILESCU, S., ș.a. - Manualul inginerului chimist, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1973.
150. BILBAI, S., BILBAI, S., - Journ.Amer.Ceram.Soc., nr.4, (7), 242, 1924.
151. BILBAI, S., BILBAI, S., - Izv.Akad.Nauk, S.S.S.R., Ed. Min.Nauk, 9, 1958.

152. ARAKAKI, S., ROY, R.J., - Am.Ceram.Soc., 45 (59), 23, 1962.
153. STANCIU, A., - Rev.Int.Lentes Temp.Refract., 5 (2), 112, 1968.
154. AMANOVICI, R., - Materii prime ceramice, vol.I, Ed. I.P. Timișoara, 1974.
155. RUSSELL, G., - Trans.Brit.Ceram.Soc., (39) 121-123, 1940.
156. BRILL, W., - Physikalische Chemie der Silikate, Bd.II, Leipzig, 1941.
157. BRILL, W., - Silicate Science, vol.2, Academic Press, 1973, 1965.
158. BRILL, W., - Inter-ceram, 28 (2), iun. 2-6, 1973.
159. BRILL, W., - Inter-ceram, 28 (1), mart., 4-5, 1973.
160. BRILL, W., - Reușii în stare solidă, Bd. I.P. Traian Vuia, Timișoara, 1975.
161. BRILL, W., CHAUVEY, Y., TOULHOUQUES, R.P., - Inter-ceram, (9), 1964.
162. BRILL, W., - Verres et réfractaires, (4), 1964.
163. AMANOVICI, R., - Materii prime ceramice, vol.II, Ed. I.P. Traian Vuia, Timișoara, 1974.
164. PAVLOVSKI, M.I., - Spomeni Kerani, Ser. Izd. Lit. po Stroitu. Ark. i Stroitu Lat., Moskva, 1961.
165. BOGDANOVIC, D., ș.a. - Metode fizice în analiza silicaților, Ed. Științifică și enciclopedică, București, 1977.
166. BRILL, W., SCHULZ, E., - Materiale de construcții, nr.2, vol. 18, 122-125, 1966.
167. BRILL, W., ș.a. - Cuptoare și utilaje în industria silicaților, vol.II, Mașini și aparate, S.C.I.P., București, 1973.
168. BRILL, W., BOGDANOVIC, D., - Cuptoare și utilaje în industria silicaților, vol.I, S.C.I.P., București, 1973.
169. VAN, VLACK, L.L. - Materials Science for engineers, Ed. Addison-Wesley Massachusetts, 1975.
170. WIGANT, F.J., BULKLEY, L.S., - A.Ceram.Soc.Bull., 33, nr.6, 233-239, 1954.
171. WIGANT, F., VAN, VLACK, L., BOGDANOVIC, D., - Laze ceramice refractare cu porozitate controlată, Sesione științifice a Universității Cluj-Napoca, 26 oct. 1973.

172. GAMBACIATA, ST. I., - Introducere în hidrodinamica corpurilor poroase, Ed. Academiei R.S.R., București, 1969.
173. GILBERT, F., - Trans. Brit. Ceram. Soc., 34, 287-301, 1934/35.
174. GORDON, H. F., G. A., - Trans. Am. Inst. Mining, Metall. Engrs., 169, 196-198, 1960.
175. GILBERT, F., - Bull. Soc. Fr. Ceram., 37, 23-25, 1957.
176. GILBERT, F., VASILIESCU, D., - Mase ceramice multicele cu porozitate controlată, suport de catalizator, CERNILAN-4, Cluj-Napoca, sept. 1984.
177. GIBERT, L., VASILIESCU, D., - Materiale de construcții, vol. 16, nr. 1, 47-50, 1986.
178. GIBERT, L., VASILIESCU, D., - Mase compozite aluminice cu liant multicele, Sesiunea științifică a Universității Cluj-Napoca, nov. 1984.
179. GIBERT, L., - Introducere în fizica corpului solid (trad. din l. engleză), Ed. Tehnică, București, 1972.
180. GOSWAMI, M. I., PANTANOGU, J. M., - Jor. Soc. Glasg. Technol. (23), 338-346, 1939.
181. DE GOSWAMI, M. I., - Trans. Brit. Ceram. Soc. (50) 349-364, 1951.
182. ZIMAN, A., - Spravočnik po rentgenostrukturnom analizu polikristalov, Moskva, 1961.
183. MIHEEV, V. I., - Rentgenometricheski opredeliteli mineralov, Moskva, 1957.
184. FREUND, F., - Ber. Dtsch. Keram., Ges. 209-212, 1960.
185. GILBERT, F., VASILIESCU, D., - Mase cu legături multicele pentru suporturi catalitice refractare, Sesiunea științifică a Universității Cluj-Napoca, oct. 1980.
186. STIRBAN, J., BUCUR, J. I., BUCUR, J., - Silik. Techn., 9, nr. 8, 358-360, 1958.
187. MUGGIAS, M. L., SMITH, H. L., SILVERMAN, A., - Journ. Amer. Ceram. Soc., 26, 393-396, 1943.

188. LITNAT, L., VASILESCU, D., - Suporturi pentru catalizatori
stilen oxid, Sesiunea științifică a
Universității Cluj-Napoca, oct., 1984.
189. FALSUR, C., - Industria Ceramice, nr.693, 175-186, mart.,
1976.
190. BASTA, R.Z., BALD, M.K.A., - Trans.J.Brit.Ceram.Soc., mart.
69-75, 1973.
191. MARSH, C., MERRILL, R.E., - Journ.Amer.Sci., 322, 1918.
192. GRIG, J.S., - Journ.Amer.Sci., 1-44, 1927.
193. FORDON, J.H., - Journ.Amer.Ceram.Soc., 73-76, 1950.
194. STONE, R.L.B.C., - State College Daleygh.
195. NAVROZIAN, A., MERRILL, C.F., - Cer.Amer.Ceram.Soc., 198-199,
april, 1973.
196. SCHMID, C.A., - Cer.Amer.Ceram.Soc., 43, 337, 1960.
197. FLEMERSON, A., MERRILL, C.F., - Bull.Soc.Br.Ceram., avril-juin,
43-49, 1971.
198. JELACIC, J., - Ind.Ceram., nr.594, 213-217, mar., 1967.
199. LAMAR, R.C., WALKER, R.F., - J.Amer.Ceram.Soc., 602-610, dec.
1954.
200. FERRICAUD, L., BILAINS, J., - Ind.Ceram., 913-915, dec., 1970.
201. JOUANE, K., - Bull.Inf.Ceram., nr.600, 169-174, mars, 1973.
202. MARIANO, J., - Bull.Inf.Ceram., nr.8, 5-32, iun., 1969.
203. PAVLOV, V.F., G.A., - Steklo i Keramika, 9, 35-38, 1976.
204. SINGER, F., - Industrial Ceramics, 1966.
205. DONAT, S., ROBERT, R.D., - Silikattechnik, 8, 258-260, 1966.
206. URBAŁCZYK, K., SZUŁO, S., - Silikattechnik, 5, 147-150, 1962.
207. GIBLER, A., KANETH, R., WILBY, A.U., - Cer.Amer.Ceram.Soc.,
32, 5, 163-168, 1949.
208. LEMAK, R.S., WALKER, R.F., - Cer.Amer.Ceram.Soc., 37, 12,
602-607, 1954.
209. GINI, L., - Silicates Industriels, 6, 220-223, 1967.
210. HENZ, W., SAIBUS, L., - Silikattechnik, 10, 445-448, 1960.
211. HENZ, W., KUEHL, P.C., - Silikattechnik, 11, 516-509, 1960.
212. PANDEY, V.C., MARSH, R.S., DONOFRAI, V.M., - Steklo i
Keramika, 5, 15-17, 1983.
213. RADOLICVSKI, L.A., - Steklo i Keramika, 12, 29-21, 1982.
214. MITROVIC, V.S., PAVLOV, V.F., BERIK, G.M., - Steklo i Kera-
mika, 11, 19-20, 1981.

215. RADZIMCZAK, S.S., - Stećcio i ceramika, 12, 21-22, 1983.
216. JACQUEMIN, G., LE DELERAY, J., - Bull. Soc. Franc. Ceram., nr. 115, 13-32, d'avril-juin, 1977.
217. LAGE, GAZZ, S.H., - Bull. Soc. Franc. Ceram., 127, 63-65, 1980.
218. JACQUEMIN, G., LE DELERAY, H., - Bull. Soc. Franc. Ceram., 127, 49-62, 1980.
219. LICHNER, I.L., POLISKY, N.S., LEVITS, R.L., - vol. 60, nr. 2, Amer. Ceram. Soc. Bull., 262-265, 1981.
220. FORTNER, W.R. - Jor. Amer. Ceram. Soc., 34, 255-260, 1951.
221. SCHNEIDER, H.H., - Keramische Zeitung, 1967.
222. SANDERSON, R., KUMAR, P.A., - J. Amer. Ceram. Soc., 454, 152-156, 1962.
223. LIKHNER, I., VASILYUSCU, D., CUCIUREANU, V., IANUS, S., ICF, I., - Studiu privind caracterizarea unor mase ceramice refractare de tip cordieritic, Seciunea stiintifică Universitatii Cluj-Napoca, oct. 1979.
224. LIKHNER, I., VASILYUSCU, D., - Mase composite poroase cu liant cordieritic, CERC-3, Cluj-Napoca, sept. 1986.