

COLEGIUL EDITORIAL EDITORIAL BOARD

Președinte/President:

Prof. **ION TEOREANU**

Universitatea POLITEHNICA București - România

Secretar/Secretary

Dr. **VASILICA DIMA**

PROCIMA S.A. București - România

Membri / Members

Prof. **ECATERINA ANDRONESCU**

Universitatea POLITEHNICA București - România

Prof. **PETRU BALTĂ**

Universitatea POLITEHNICA București - România

Prof. **NORMANDO PERAZZO BARBOSA**

Centre of Technology, Federal University of
Paraíba, Brasil

Dr. **FRANCIS CAMBIER**

Centre de Recherches de L'industrie Belge de la
Céramique, Mons - Belgium

Prof. **LILIANA CRĂCIUNESCU**

Universitatea Tehnică de Construcții București -
România

Dr. **CRISTINA DUMITRESCU**

CEPROCIM S.A. București - România

Prof. **MIHAI ENACHE**

Universitatea Tehnică Timișoara - România

Dr. **CHARLES FENTIMAN**

Cement Concrete Research Centre, Horsam, UK

Prof. **MARIA GEORGESCU**

Universitatea POLITEHNICA București - România

Dr. **TRAIAN ISPAS**

PROCIMA S.A. București - România

Prof. **IOAN LAZĂU**

Universitatea Tehnică Timișoara - România

Prof. **LIVIU LITERAT**

Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj Napoca-România

Prof. **MARCELA MUNTEAN**

Universitatea POLITEHNICA București - România

Prof. **IOANNA PAPAYIANNI**

Aristotle University Thessaloniki

Department of Civil Engineering

Laboratory of Building Materials - Greece

Prof. **MARIA PREDĂ**

Universitatea POLITEHNICA București - România

Dr. **DORU PUȘCAȘU**

CEPROCIM S.A. București - România

Dr. **EMIL ROȚIU**

Institutul Național de Sticlă (INS) București -
România

Dr. **NELU SPIRATOS**

Handy Chemicals Company - Canada

Dr. **MARIA ZAHARESCU**, membru corespondent

al Academiei Române, Institutul de Chimie - Fizică

« I.G. Murgulescu » al Academiei Române

Dr. **VLADIMIR ZIVICA**

Institute of Constructions and Architecture, Slowak

Academy of Sciences - Slovakia

Coordonator:

Ing. **ION BERCA**

Redactor:

Ing. **VIRGINIA MOLDOVEANU**

Tehnoredactare computerizată:

Ing. **ANDREIA DĂNILĂ**

Este interzisă conform legii, reproducerea integrală
sau parțială a conținutului revistei, pe orice cale și
prin orice mijloace, fără acordul scris al redacției și
autorului care deține dreptul de copiere

Metode de testare/Testing methods

MARIA SPĂTARU, VIRGINIA BURGHELEA, OVIDIU DUMITRESCU,

MIRCEA IOAN POPESCU, GEORGE DRĂGULESCU, ADINA MIHAIL

Metodă colorimetrică de testare a suspensiilor pe bază de alumină

și nisip zirconifer.....157

Testing colorimetric method of alumina -zircon suspensions

Méthode colorimétrique pour tester les suspensions à base d'alumine et de
silicate de zirconium

Kolorimeter Methode für das Testen von Tonerde und Zirkonsand
Suspensionen

SILVIANA MARICA

Minerale și roci: Gips - Selenit, de la resursă minerală pentru construcții,

la ornamente, gemă de colecție și bijuterii.....166

Minerals and rocks : Selenite - Gypsum, from a building mineral resource
to ornaments, collection gem and jewelries

Minéraux et roches: Gypse-sélénite, de la ressource minérale pour
construction aux ornements, gemme de collection et bijoux

Mineralien und Gesteine: Gips-Selenit, vom Rohstoff zu Ornamenten,
Zwilling-kristall Sammlungen und Schmucksteinen

Manifestări Științifice109,117,127,134,149,164,169

Simpozionul Internațional în domeniul sticlei ISG/ICG 2005

Shanghai - China168

2005' International Symposium on Glass ISG/ICG '2005 Shanghai - China

A 25-a Conferință de Știința Cimentului și Betonului,

15-16 septembrie 2005, Londra - Anglia.....134

25th Cement and Concrete Science, 15-16th September, London

Conferință Internațională: Durabilitatea betoanelor și lucrărilor din beton,

26-28 septembrie 2005, București - România.....149

International Conference: Durability of concretes and concrete works,
Bucharest - Romania

Al V-lea Simpozion Național: Pulberi Ceramice, 21 octombrie 2005,

București - România..... 117

5th National Symposium: Ceramic Powders, 21st Octobrie 2005,

Bucharest - Romania

Noi apariții/News 109, 156

Chimia lianților anorganici, autori: Prof. Maria Georgescu și

Prof. Annemarie Puri 169

Inorganic Binders Chemistry, authors: Prof. Maria Georgescu and

Prof. Annemarie Puri

Din istoria construcțiilor românești: EMIL PRAGER - un model,

autor Ing. Nicolae Șt.Noica..... 170

From the history of Romanian construction: EMIL PRAGER - a model,

author: Eng. Nicolae Șt.Noica

Monumente: Mănăstirea Căldărușani.....175

Monuments: Monastery Căldărușani

In memoriam: Ing. ION BERCA165

Erată 139



Palatul Cotroceni
București, 1893

Arhitecți:
Paul Gottereau și
Grigore Cerchez

METODĂ COLORIMETRICĂ DE TESTARE A SUSPENSIILOR PE BAZĂ DE ALUMINĂ ȘI NISIP ZIRCONIFER TESTING COLORIMETRIC METHOD OF ALUMINA-ZIRCON SUSPENSIONS

Lucrarea prezintă metoda de preparare, optimizare și caracterizare din punct de vedere fizico-chimic a suspensiilor apoase pe bază de alumină-nisip zirconifer. Caracterizarea suspensiilor s-a făcut prin metode reologice și granulometrice. Viscositatea și diametrul mediu al particulelor influențează calitatea suspensiilor apoase ceramice, utilizate pentru fasonarea prin turnare în forme poroase. Aceste suspensii sunt semifabricate utilizate la obținerea anumitor produse ceramice cu bune caracteristici refractare. Se propune o metodă colorimetrică de control al calității acestor suspensii. Metoda colorimetrică propusă nu a fost întâlnită în literatura de specialitate pentru aprecierea calității suspensiilor apoase ceramice.

The paper presents a preparing, optimizing and characterizing method from physical-chemical point of view of aqueous suspensions based on alumina-zirconium sand. Suspensions characterization has made by rheological and size distribution methods. Viscosity and average diameter of grains influence the quality of ceramic aqueous suspensions utilized for shaping through pouring in plaster moulds. These suspensions are semi-products used for the obtaining of some ceramic products with good refractory characteristics. A check colorimetric method of these suspensions quality is proposed. The colourimetry, like as the rheology, permits estimation of suspensions and oxide ceramic pastes quality. Proposed colorimetric method has not been met, into literature of speciality, for the aqueous ceramic suspensions estimation.

Key words: aqueous suspensions, alumina-zircon, properties, binder, colorimetric method

1. Introducere

Suspensiile apoase ceramice din alumină – nisip zirconifer sunt sisteme coloidale polidisperse, cu materii prime degresante. Pentru stabilitatea suspensiilor și împiedicarea depunerii degresanților se folosesc mici adaosuri de electroliți și compuși organici, cum ar fi : guma arabică (G.A.) , carboximetilceluloza de sodiu (CMC), alcoolul polivinilic (APV), amidonul, dextrina, etc. Realizarea suspensiilor ceramice implică în principiu două probleme [1] și anume :

1- Stabilirea unui sistem de preparare al suspensiilor care să asigure invariabilitatea proprietăților sale ;

2- Determinarea proprietăților suspensiilor (nu numai din punct de vedere al curgerii, ci și din punct de vedere al formării peretelui ceramic și al operațiilor tehnologice ulterioare).

Suspensiile, pretabile fasonării prin turnare în forme poroase, trebuie să fie fluide, stabile, să conțină puțină apă, un procent optim de adaosuri adecvate, dispersie granulometrică corespunzătoare formării de produse uniforme, cu rezistențe convenabile în stare crudă .

Turnarea, deși este un procedeu mai puțin productiv ca strunjirea, are avantajul de a permite obținerea unei game foarte largi de produse cu forme complicate, de serie mică.

Colorimetria ca știință a măsurării culorii și a aspectului acesteia, poate fi folosită pentru aprecie-

1. Introduction

Ceramic aqueous suspensions from alumina-zircon (zirconium sand) are polydisperse colloidal systems with degresant raw materials. For suspension stability and degresants preventing to lay down are used small additions of electrolytes and organic compounds, such as : Arabic gum (A.G.), sodium carboxymethylcellulose (CMC), polyvinyl alcohol (APV), starch, dextrine, etc. In principle, the achievement of ceramic suspensions involves two problems [1] :

1-The establishment to a system for suspensions preparation which can assure their invariable properties;

2- Determination of suspensions properties (not only by point of view of flow, but also by point of view of ceramic wall formation) and of subsequent technological operations.

Suitable suspensions to shaping process through pouring in plaster moulds, must to be: fluid, stable, to contain little water, a best percentage of adequately additions grain-size distribution (dispersion) according to mould of uniform products, resistance in raw (green) state.

The casting process, although is a less productive than lathing one, it has advantage to permit (allow) obtaining of a very large ganut (scale) of products with complicated shapes, in small series.

The colorimetry as the science of color

rea calității suspensiilor și pastelor ceramice oxidice. Metoda colorimetrică propusă reprezintă ansamblul de modele matematice și fizice care definesc perceperea obiectivă a culorii și include aparate și tehnici de măsură, precum și gestionarea datelor [2]. S-a utilizat un program specific de calculator Universe v.4.10 de la HunterLab-Romegatest.

2. Parte experimentală

Pentru prepararea suspensiilor apoase s-au utilizat alumină calcinată de la Oradea (România), 99,8% α - Al_2O_3 , cu finețea medie de 1,9 μm , 46 %, nisip zirconifer din Australia (ZrSiO_4), cu finețea medie de 117,9 μm , 51 %, TiO_2 -rutil, Merck, 3 %, aditivi: CMC, G.A., APV sub formă de soluție apoasă de concentrație 10 %, apă industrială, pH=7,4, 18 %, [3].

Pentru o stabilitate bună a suspensiei, amestecurile de materii prime s-au măcinat umed în mori de porțelan cu bile de porțelan aluminos, având un volum de 5 l. Raportul între amestecul de pulberi : bile : apă a fost de 1 : 1 : 0,2. Măcinarea s-a făcut timp constant de 5 ore. Compozițiile suspensiilor sunt prezentate în tabelul 1.

measuring and its aspect can be used for quality appreciation of suspensions and oxide ceramic pastes. Suggested colorimetric method represents the ensemble of mathematical and physical models which define the objective perception of color and includes apparatus and measuring technics, as well, data administration [2]. A specified soft, Universe v.4.10, from HunterLab-Romegatest, was used.

2. Experimental

For preparing aqueous suspensions, calcined alumina from Oradea (Romania) with 99.8 % α - Al_2O_3 , 1.9 μm mean fineness, 46%, zirconium sand, (ZrSiO_4), Australia, 117.9 μm grain-size average, 51%, TiO_2 -rutil, Merck quality, 3%, binders : A.G., CMC, APV as aqueous solution of 10 %, industrial water, with pH = 7.4, 18% were used [3]. Raw materials mixtures were wet grinded in corindon balls mills of 5 l in volume for a good stability of suspensions. Powder mixture : balls : water ratio was of 1 : 1 : 0.2. The grinding was done for 5 h of constant time. Composition of the suspensions are presented in table 1.

The next characteristics : pH, volume weight, mean size of grains and their distributions, viscosity were determined on the prepared suspensions.

Tabelul 1

Compoziție suspensii/Composition of the suspensions						
Suspensie Suspension	Solid Solids [%]	Apă Water [%]	Adaosuri / Adds [%]			
			Total	CMC	GA	APV
B11	81.80	18	0.20	0.12	0.08	-
B12	81.82	18	0.18	-	0.08	0.10
B13	81.78	18	0.22	0.12	-	0.10
B14	81.70	18	0.30	0.12	0.08	0.10
B15	81.92	18	0.08	-	0.08	-
B16	81.88	18	0.12	0.12	-	-

Pe suspensiile preparate s-au determinat următoarele caracteristici: pH-ul, greutatea litrică, dimensiunea medie a particulelor și distribuția granulometrică, viscozitatea. Valorile de pH s-au obținut cu un pH-metru electronic de tip Orion EA 940.

Dimensiunea medie a particulelor și distribuția granulometrică a materiilor prime și a suspensiilor s-au determinat cu un analizor granulometric cu laser, FRITSCH, tipul Analysette 22. Viscozitatea suspensiilor s-a măsurat cu un viscosimetru Rheomat RM 180 cu sisteme de măsurare de tip Brookfield. Testele de culoare s-au realizat cu un spectrocolorimetru portabil MiniScan XE Plus, HunterLab : iluminant D_{65} , port de măsură LAV, geometrie $0^\circ/45^\circ$ unghi de observare 10° , (fig. 1).



Fig. 1 - MiniScan XE Plus.

Pentru realizarea metodei colorimetrice de control al calității acestor suspensii se vor parcurge următoarele etape :

- Achiziția, stocarea și prelucrarea datelor fizico-chimice ce caracterizează suspensiile apoase;
- Achiziția, stocarea și prelucrarea datelor spectrale ale suspensiilor, printr-o procedură de măsură specifică probelor opace;
- Determinarea parametrilor standard ai culorii suspensiilor, în conformitate cu normele CIE: L^* , a^* , b^* , C^* , h^* , unde L^* este coordonata denumită luminanță (alb-negru) a culorii, % ; a^* -coordonata de cromaticitate pentru zona de culoare roșu-verde, % ; b^* -coordonata de cromaticitate pentru zona de culoare galben-albastru, % ; C^* -cromaticitatea sau puritatea culorii; h^* -nuanța;
- Alegerea unui criteriu de decizie, de tip admis/respins, prin intermediul diferențelor parțiale de culoare : ΔL^* , Δa^* , Δb^* , respectiv a celor totale de culoare, exprimate prin intermediul a două formule utilizate pe plan internațional : ΔE^* , ΔE_{cmc} . Diferențele s-au calculat față de două etaloane colorimetrice : proba cu compoziția optimă obținută, respectiv , media colorimetrică a probelor;
- Stabilirea, prin metode de statistică matematică, a toleranțelor teoretice admise, între probe și etaloanele considerate ;
- Utilizarea ferestrei «Trend Color Plot », a programului UNIVERSE v. 4.10, pentru a defini diagrama statistică de calitate pentru suspensiile preparate.

3. Rezultate și discuții

Caracteristicile generale ale suspensiilor ca granulometrie, pH și viscozitate determinate la anumite temperaturi, sunt prezentate în tabelul 2.

Printr-o procedură de măsură specifică probelor opace, s-au achiziționat, stocat și prelucrat datele spectrale ale suspensiilor, prezentate în figura 2.

Din analiza spectrelor se constată o serie de absorbții specifice (minime ale spectrelor) mici, caracteristice probabil componentelor de bază ai suspensiilor.

The values of pH were obtained with an electronic pH-meter, type Orion EA 940. Mean grain-size and size distributions of the raw materials and suspensions were determined with a laser granulometric analyser Fritsch, type Analysette 22. Suspensions viscosity were measured with a Rheomat RM 180 viscosity meter having measuring systems of type Brookfield . Color tests were realized with a portable spectrophotometer Mini Scan XE Plus, HunterLab : illuminant D_{65} , port of measure LAV, geometry $0^\circ/45^\circ$, angle of sight 10° , (fig. 1).

The next stages went through for control colorimetric method achievement of these suspensions quality :

- Acquisition, stocking and processing of physico-chemical data which characterize aqueous suspensions;
- Suspensions spectral data acquisition, stocking and processing with a specified measure proceedings to opaque samples;
- Standard parameters determination of suspensions color, in keeping with CIELAB'76 norms : L^* , a^* , b^* , C^* , h^* , where L^* is coordinate named luminance (white-black) of color , % ; a^* - chromaticity coordinate for color zone red-green, % ; b^* - chromaticity coordinate for color zone yellow-blue, % ; C^* -chromaticity or color purity; h^* -shade;
- Choice a decision procedure , type pass/fail, through the agency of color partial differences : ΔL^* , Δa^* , Δb^* , respective of total ones : ΔE^* , ΔE_{cmc} . The differences were calculated depending on two colorimetric standards : the sample with the obtained optimum composition, respective, colorimetric mean of the samples;
- Establishment, through mathematical statistic methods, of theoretical tolerance limits, among the samples and thinked standards;
- Using of window "Trend Color Plot" of Universe v.4.10 soft to define statistical diagram of quality for prepared suspensions .

Tabelul 2

Caracteristici suspensii /Characteristics of the suspensions

Suspensie Suspension	Greutate litrică Volume weight [g / l]	pH	η [Pa . s]	D med. [μ m]	T [$^\circ$ C]
B11	2800	7,81	1,88	1,32	21,00
B12	2800	8,16	0,32	1,10	20,10
B13	2800	8,14	10,46	45,50	20,20
B14	2800	7,83	7,90	22,50	20,30
B15	2800	7,55	13,49	81,40	20,40
B16	2800	8,43	7,37	2,42	20,00

Deoarece este dificilă aplicarea legii Kubelka-Munk, pe probele studiate, din lipsa unor etaloane spectrale, nu se pot determina cantitativ concentrațiile componentilor din date spectrale. Spectrele sunt paralele, ceea ce confirmă existența speciilor chimice din care sunt formate suspensiile la diverse concentrații. Din spectre, s-au determinat parametrii standard internaționali CIELAB' 76 ai culorii suspensiilor : L^* , a^* , b^* (v.fig. 3), ca etalon considerându-se proba B14. Suspensia B14 s-a ales ca etalon din considerente tehnologice [4].

În figura 3 se prezintă fereastra programului Universe, "Master Color data", ce permite vizualizarea denumirii probelor, a principalilor parametri fizici care influențează suspensia (D =diametrul mediu al particulelor, V =viscozitatea), a coordonatelor psihice rectangulare ale culorii (L^* , a^* , b^*), a diferențelor totale de culoare $-\Delta E_{cmc}$ și a gradului de alb- WI_{CIE} .

Diferența totală de culoare a fost calculată față de un factor comercial ($CF= 0,4$) și un raport între luminanță și cromaticitate, $l : c = 2$ [5].

Factorul comercial 0,4 este recomandat pentru probe care au criterii de acceptabilitate printre cele mai severe .Toleranțele parțiale de culoare s-au ales între limitele $\pm 0,3$.

Probele B11 și B12, din punct de vedere al ΔE_{cmc} sunt respinse. Datorită depășirii toleranței parțiale pe nuanța galbenă (Δb^*) probele B11 și B12 sunt mai slabe calitativ decât etalonul B14. De asemenea, probele B12 și B15, care au luminanța mai mare față de etalon, ar putea sugera că folosirea numai a gumei arabice ca adaos de fluidifiere/stabilitate nu este suficientă pentru asigurarea calităților cerute suspensiilor pentru turnare.

Un alt criteriu de apreciere ar putea fi gradul de alb al probelor, WI_{CIE} . Acesta se poate utiliza pentru probele slab colorate. Din figura 3 se observă că cel mai mare grad de alb îl prezintă proba B12 care este necorespunzătoare atât din punct de vedere al proprietăților fizice cât și din punct de vedere al rezistenței mecanice în stare crudă.

Criteriile grafice de apreciere a calității suspensiilor B11-B16, prin intermediul diferențelor parțiale, respectiv totale de culoare, de tip admis / respins, față de B14, sunt prezentate în figura 4.

Figura 4 prezintă atributele culorii : luminanța (intensitatea) - L^* , respectiv, nuanța roșu/verde sau galben /albastru în două planuri : planul luminanței, cel mic din dreapta figurii și planul nuanțelor (cel mare din stânga figurii).

În planul nuanței, în zona sa centrală se reprezintă printr-un pătrat limitele de toleranță parțială Δa^* , Δb^* . În aceeași zonă apare o elipsă care reprezintă limitele ce definesc zona de acceptabilitate a nuanțelor, din punct de vedere al ΔE_{cmc} (al diferențelor totale de culoare). Limitele corespunzătoare ale luminanței sunt indicate în

3. Results and discussion

General characteristics of the suspensions such as: granulometry, measured pH and viscosity at certain temperatures, are presented in table 2.

Spectral data of the suspensions were acquisitioned, stocked and processed through a proceeding of specified measure to opaque samples. These are presented in figure 2.

A series of small specified absorptions (minimums of spectrum), probably, characteristics of base compounds of suspensions is ascertained from spectrum analysis. Because, the application of Kubelka-Munk law, on studied samples, is difficult, for lack of spectral standards, concentrations of compounds can not determine quantitatively from spectral data. Spectrum are parallel, what confirms chemical species existence from which the suspensions are formed at varied concentrations. International standard parameters CIELAB'76 of color suspensions were determined from spectrum : L^* , a^* , b^* (v. fig. 3), considering as standard B14 sample. B14 suspension was chosen as standard from technological grounds [4].

Figure 3 presents window „Master Color Data” of Universe soft which permits visualization of name samples, of main physical parameters which influence suspension (G - mean size of grains, V = viscosity), rectangular psychic coordinates of color (L^* , a^* , b^*), total differences of color and degree of white- WI_{CIE} . Total differences of color were calculated depending on a commercial factor ($CF=0,4$) and a ratio between luminance and chromaticity, $l : c = 2$ [5]. The commercial factor (0,4) is recommended for the samples which have criterion of acceptability through the most severe. The partial differences were chosen between $\pm 0,3$ limits. From the point of view of ΔE_{cmc} , the B11 and B12 samples are rejected. B11 and B12 samples are qualitative thinner than B14 standard because of partial tolerance overfulfilment on yellow shade (Δb^*). As well, B12 and B15 samples, which have the luminance bigger than standard could suggest that only using of Arabic gum as fluidity/stability addition is not enough for assurance of asked qualities from suspensions for pouring. Another criterion of decision could be white degree of samples. This can be used only for thin coloured samples. From figure 3 is observed that the greatest white degree is presented of B12 sample which is inadequate from point of view of physical properties and of mechanical resistances in green state.

Appreciation graphical criteria of B11-B16 suspensions quality, through the agency of color partial differences, respective, total ones, of type pass/fail, depending on B14, are presented in figure 4. Figure 4 presents color attributes : luminance (intensity), red/green and yellow/blue shades in two

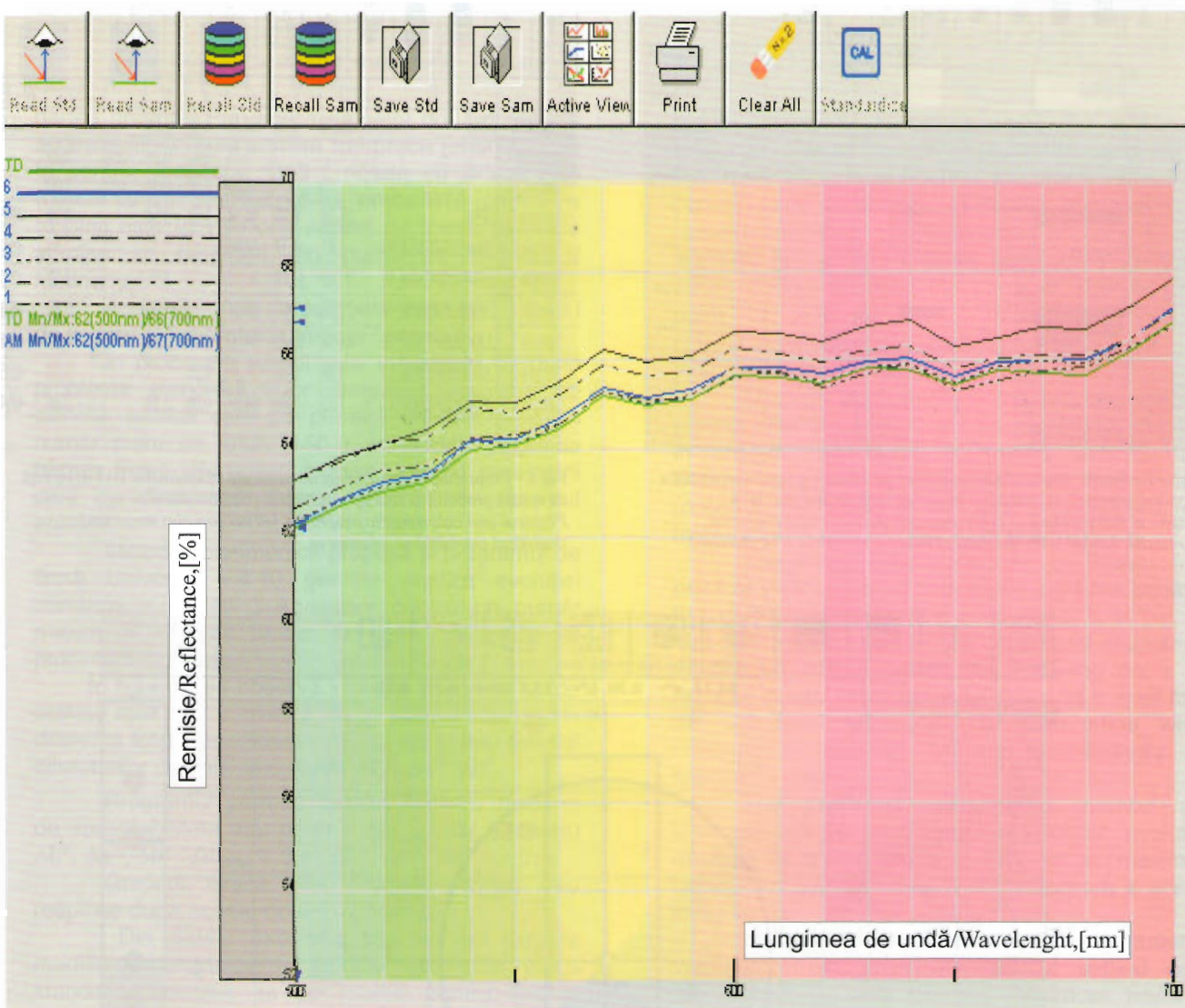


Fig. 2 - Spectre de remisie/Remission spectra

	ID	D	V	L*	a*	b*	DEcmc	WICIE
Standard	2804SUSPENSIE14	22,50	7,90	83,94	0,19	3,70		45,35
Tolerance +				0,30	0,30	0,30	CF=	0,40
Tolerance -				0,30	0,30	0,30	lc=	2,00
Sample 6	2804SUSPENSIE16	2,42	7,37	84,04	0,16	3,82	0,16	44,92
Sample 5	2804SUSPENSIE15	81,40	13,49	84,49	0,15	3,55	0,26	47,22
Sample 4	2804SUSPENSIE14	22,50	7,90	83,94	0,19	3,70	0,00	45,35
Sample 3	2804SUSPENSIE13	45,50	10,46	84,00	0,17	3,69	0,04	45,48
Sample 2	2804SUSPENSIE12	1,06	0,32	84,38	0,05	3,21	0,61	48,68
Sample 1	2804SUSPENSIE11	1,32	1,88	84,07	0,06	3,33	0,45	47,43

Fig.3 - Proprietăți fizice și colorimetrice ale suspensiilor B11-B16, față de suspensia etalon B14, cu toleranțe teoretice
Physical and colorimetric properties of B11-b16 suspensions, depending on B14 standard, with theoretical tolerances

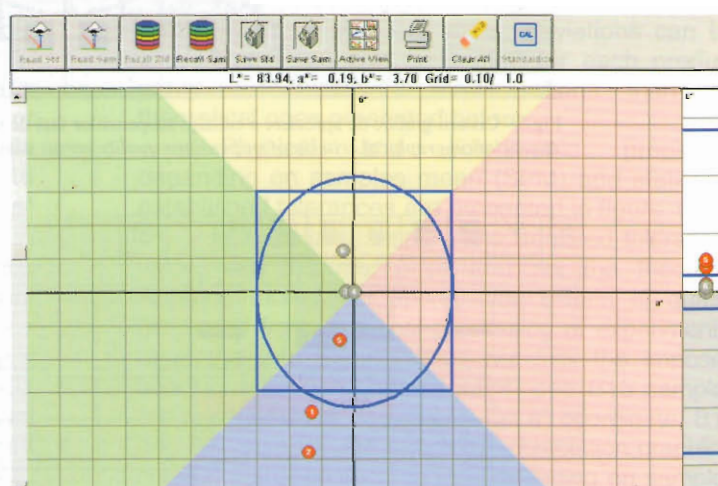


Fig.4 - Criterii grafice de apreciere a calității suspensiilor față de B14/Appreciation graphical criteria of suspensions quality versus B14.

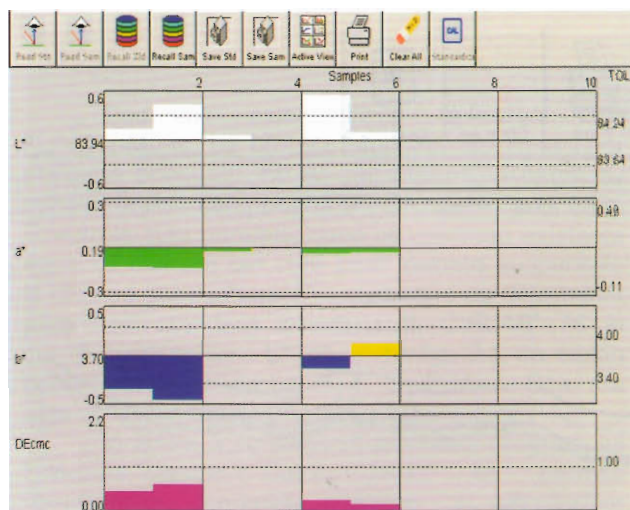


Fig.5 - Reprezentarea grafică a evoluției statistice a culorii suspensiilor (în valori relative), cu toleranțe teoretice, față de etalonul B14
Graphical representing of color suspensions statistical evolution (in relative values), with theoretical tolerances, versus B14 standard.

	ID	D	V	L*	a*	b*	DEcmc	W.C.E
Standard	SPM	25,70	6,90	84,14	0,08	3,54		46,55
Tolerance +				0,23	0,07	0,24	CF=	0,25
Tolerance -				0,23	0,06	0,24	IC=	2,00
Sample 7	SPM	25,70	6,90	84,14	0,08	3,54	0,00	46,55
Sample 6	2804SUSPENSIE16	2,42	7,37	84,04	0,16	3,82	0,34	44,92
Sample 5	2804SUSPENSIE15	81,40	13,49	84,49	0,15	3,55	0,16	47,22
Sample 4	2804SUSPENSIE14	22,50	7,90	83,94	0,19	3,70	0,25	45,35
Sample 3	2804SUSPENSIE13	45,50	10,46	84,00	0,17	3,69	0,22	45,48
Sample 2	2804SUSPENSIE12	1,06	0,32	84,38	0,05	3,21	0,39	48,68
Sample 1	2804SUSPENSIE11	1,32	1,88	84,07	-0,06	3,33	0,24	47,43

Fig.6 - Proprietăți fizice și colorimetrice ale suspensiilor B11-B16 față de media probelor și față de toleranțele stabilite statistic
Physical and colorimetric properties versus samples mean and statistical established tolerances.

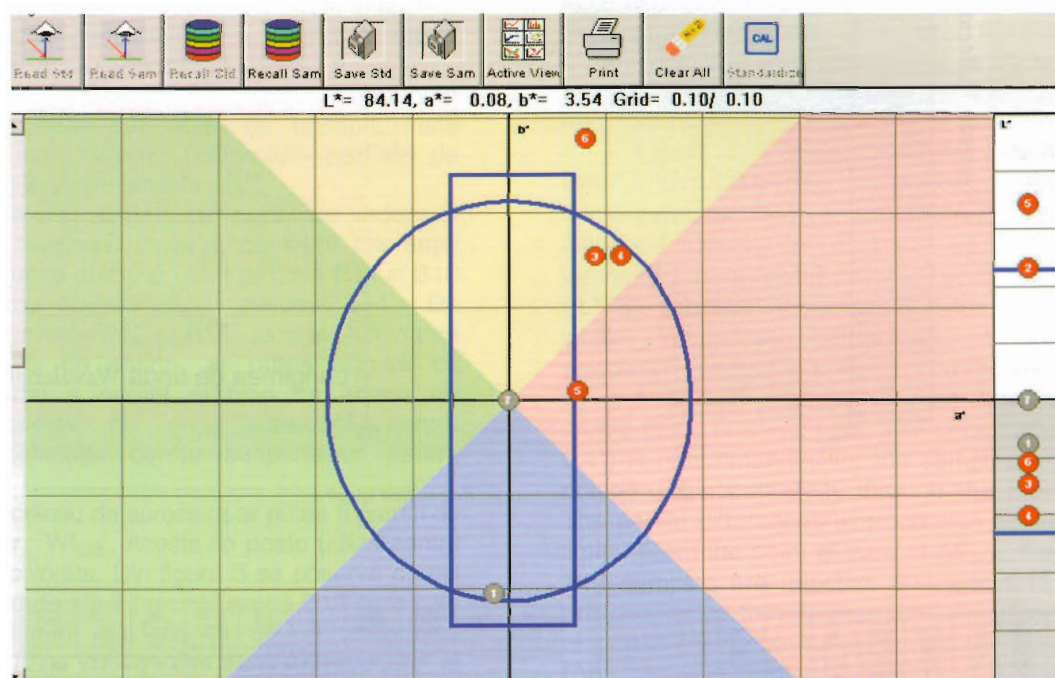


Fig.7 - Criterii grafice de apreciere a calității suspensiilor față de media probelor și față de toleranțele stabilite statistic
Appreciation graphical criteria of suspensions quality versus samples mean and statistical settled tolerances.

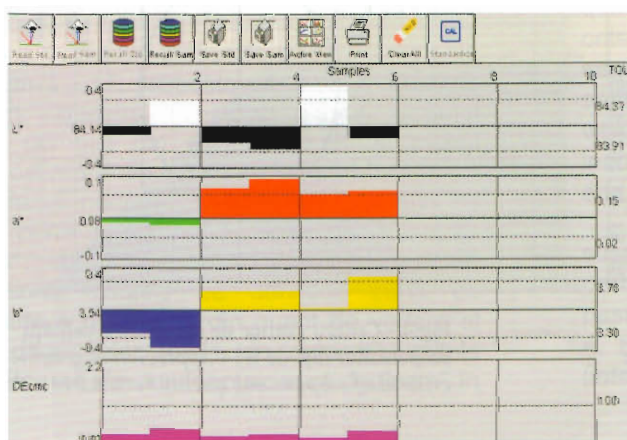


Fig.8 - Reprezentarea grafică a evoluției statistice a culorii (în valori relative) suspensiilor față de media probelor și față de toleranțele stabilite statistic
Graphical representation of suspensions color statistical evolution (in relative values) versus samples mean and statistical settled tolerances.

partea dreaptă. Prin aplicarea celor două criterii de acceptabilitate sunt admise trei probe [etalonul B14 în centru, respectiv, B13 (notată cu 3) și B16 (notată cu 6)]. Se observă că proba B15 (notată cu 5) deși este în interiorul elipsei de toleranțe totale admise se respinge din punct de vedere al luminanței.

Aceeași concluzie se poate trage și din punct de vedere al toleranțelor parțiale (pătratul).

În procesele tehnologice industriale se pune problema elaborării unor diagrame statistice de calitate, grafice care să permită urmărirea pe un număr mare de loturi (150). În aceste diagrame trebuie fixate toleranțele admise pentru parametrii care caracterizează calitativ și cantitativ sistemul analizat.

Metoda colorimetrică propusă și programul de firmă Universe v.4.10 permite analiza evoluției statistice a calității suspensiilor pentru un număr maxim de 500 de probe. Un astfel de grafic se prezintă în figura 5.

În figura 5 se observă variațiile parametrilor de calitate atât pentru criteriul de tip admis/respins prin diferența totală de culoare, ΔE_{cmc} , cât și prin criteriul diferențelor parțiale de culoare: ΔL^* , Δa^* , Δb^* .

Programul permite fixarea limitelor maxime de acceptabilitate atât pentru ΔE_{cmc} cât și pentru ΔL^* , Δa^* , Δb^* : $\Delta E_{cmc} = 0,4$, ΔL^* , Δa^* , $\Delta b^* = \pm 0,3$.

Graficul indică clar probele admise sau respinse după aceste criterii de calitate.

Din datele experimentale se pot calcula mediile parametrilor și valorile abaterilor medii standard. Acestea se pot stabili pentru fiecare produs în parte și reprezintă criterii mai reale decât cele teoretice prezentate anterior.

Proprietățile fizice și colorimetrice față de media probelor (SPM) și față de toleranțele stabilite statistic sunt prezentate în figura 6.

Pentru suspensiile analizate valorile toleranțelor impuse sunt cele reale și nu teoretice.

Aplicând criterii mai stricte de apreciere a calității generate de prelucrarea statistică a datelor experimentale, proba B15 nu îndeplinește condițiile impuse pentru parametrul ΔL^* . Probele B12 și B16 sunt respinse pe coordonata b^* . Pe coordonata a^* sunt respinse probele B11 și B12.

Criteriile grafice de apreciere a calității suspensiilor față de media probelor ca etalon, sunt reprezentate în figura 7.

Reprezentarea grafică a evoluției statistice a culorii suspensiilor, în valori relative, față de media probelor și față de toleranțele stabilite statistic sunt reprezentate în figura 8. Figurile 7 și 8 sunt reprezentări grafice asemănătoare cu figurile 4 și 5.

plans: luminance plan(white/black), the small one, from right side of figure and plan of shades(the big one from left side of figure). Into shade plan, in its central zone, the limits of partial tolerances are represented through a square. An ellipse, that appears in the same zone, represents the limits which define acceptability zone of shades, from point of view of ΔE_{cmc} (total differences of color).Corresponded limits of luminance are indicated in the right side.

Through application of the two acceptability criteria are admitted three samples[B14 standard in centre, respective, B13(notated with 3) and B16(notated 6)]. It is observed, that B15 sample (noted 5), although is into side of accepted total tolerances, is rejected because of luminance.

The same conclusion can be drawn from point of view of partial tolerances too (the square). In industrial technological processes, it is put the elaboration problem of some statistical diagram of quality which can permit the following on a big number of lots (150).In these diagrams it must fixed the admitted tolerances for parameters which characterize qualitatively and quantitatively the analyzed system.

The proposed colorimetric method and Universe v.4.10 soft permit statistical evolution analyse of suspensions quality for a maximum number of 500 samples. A such diagram is shown in figure 5.

In figure 5 are observed quality parameters variations from point of view of settled color differences.The soft permits maximum limits of acceptability fixing both for ΔE_{cmc} and for ΔL^* , Δa^* , Δb^* : $\Delta E_{cmc} = 0.4$, ΔL^* , Δa^* , $\Delta b^* = \pm 0.3$.

The graph clearly indicates the passed or failed samples after these criteria of quality.

From experimental data, parameters means and values of standard mean deviations can be calculated.These can be settled for each product partly and represent realer criteria than the theoretical ones presented before.

Physical and colorimetric properties depending on samples mean (SPM) and statistical established tolerances are presented in figure 6.

For analized suspensions, required tolerances values are the real ones and not the theoretic. Applying more strict appreciation criteria of quality generated from statistical processing of experimental data, the B15 sample does not fulfil the imposed conditions on ΔL^* parameter.B12 and B16 samples are rejected on b^* coordinate. On a^* coordinate, B11 and B12 samples are rejected. Appreciation graphical criteria of suspensions quality depending on samples mean as standard, are represented in figure 7.

Aplicarea criteriilor statistice pentru prelucrarea datelor experimentale se poate face cu rezultate bune pe un număr mare de probe (120-140).

4 Concluzii

- Lucrarea a propus o metodă colorimetrică de control a calității suspensiilor ceramice.
- S-au testat două seturi de criterii de decizie de tip admis/respins :criterii totale bazate pe diferențele de culoare între ΔE^* , ΔE_{cmc} și probe; criterii parțiale bazate pe diferențele parțiale de culoare ΔL^* , Δa^* , Δb^* .
- S-a elaborat un grafic statistic de calitate cu ajutorul ferestrei "Trend Color Plot".
- Metoda propusă este sensibilă și la diferențe extrem de mici.
- Cele mai bune suspensii sunt B13 și B14 realizate cu adaosuri de CMC și APV.
- Poate fi folosită în diverse faze ale fluxului tehnologic pentru corecții [6].

Lucrarea s-a realizat cu sprijinul **S.C. ROMEGATEST** din București reprezentant unic al **HunterLab** în România, căruia îi mulțumim cu această ocazie.

BIBLIOGRAFIE

1. Satava V.- "Théorie de la fluidification des barbotines céramiques et optimisation du procédé de coulage", L'Industrie Ceramique 1977, (707), [6], 433-437.
2. Popescu M.I. -Teză de doctorat/Thesis-"Metodă pentru controlul desfășurării reacțiilor chimice și biochimice"/Method for control of chemical and biochemical reactions unfurl-in curs de susținere/ in course of sustain, Universitatea „POLITEHNICA” din București/ University „POLITEHNICA” of Bucharest;
3. Muntean M., Spătaru M., Gavrilu Gh.-,"Aqueous suspensions of alumina-zirconium silicate mixtures and their rheological behavior", Interacera 2001 (2), 117-119;
4. Spătaru M., Muntean M., Mihail A.- "Perete ceramic din barbotina alumina-zircon"/"Ceramic wall from alumina- zircon slip casting", Romanian Journal of Materials, 2003, 33, (4), 265-269.

Graphical representation of color suspensions statistical evolution, in relative values, depending on samples mean and statistical settled tolerances are shown in figure 8.

Figure 7 and 8 are graphical representations like figure 4 and 5.

The application of statistical criteria for experimental data processing can be made with good results on a big number of samples(120-140).

4.Conclusions

- The paper proposed a control colorimetric method of ceramic suspensions quality.
- Two sets of type Pass/Fail decision criteria were tested : total criteria based on color differences among : ΔE^* , ΔE_{cmc} and samples; partial criteria based on partial differences of color , ΔL^* , Δa^* , Δb^* .
- A statistical graph of quality was elaborated with „Trend Color Plot” window assistance.
- The suggested method is also sensitive to extremely small differences.
- The best suspensions are realised B13 with CMC and APV and B14 with AG in addition.
- It can be used in different stages of technological flux for corrections [6].

Aknowledgements

The paper was achieved with the support of **S.C.ROMEGATEST** from Bucharest, united representative of **HunterLab** in Romania, whom we thank him on this occasion.

.....

5. x x x - ISO International Standard 105-J02;1997 AATCC Test Method 110-1995, ASTM 313-96",
6. Erginel N., Dogan B., Ay N.-, "The statistical analysis of coloring problems faced in ceramic floor tile industry", Euro Ceramics VIII, Engineering Materials 2004, 264-268, 1693-1696.

MANIFESTĂRI INTERNAȚIONALE

SEECChE 1

**1st South East European Congress of Chemical Engineering
Belgrade, Serbia and Montenegro
September 25-28, 2005**

organized by:

Association of Chemical Engineering – Serbia and Montenegro
Hellenic Association of Chemical Engineering – Greece
Hungarian Chemical Society – Hungary
Society of Chemists and Technologists of Macedonia – FYROM
Bulgarian Society of Chemical Engineering – Bulgaria
Romanian Society of Chemical Engineering - Romania
Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade,
www.ache.org.yu/SEECChE1/