

# GLAZURI VITROASE CU DEȘEURI DE FIBRE BAZALTICE

## VITREOUS GLAZES WITH BASALTIC FIBER WASTE

**VASILICA DIMA<sup>1\*</sup>, MIHAI EFTIMIE<sup>1</sup>, ADRIAN VOLCEANOV<sup>1</sup>, MARIA IONESCU<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Universitatea "POLITEHNICA" din București, Str. Gheorghe Polizu nr. 1, sector 1, cod 011061, București, România*

<sup>2</sup>*SC IMA METAV SA , str. Biharia, nr. 67-77, sector 3, cod 013981, București, România*

*Lucrarea prezintă o parte din experimentările efectuate și rezultatele obținute cu deșeuri de fibre bazaltice și în amestec cu deșeuri de fibre de sticlă tip E procesate, pentru realizarea unor glazuri.*

*Valorificarea deșeurilor de fibre bazaltice și a deșeurilor de fibre de sticlă tip E prin utilizarea în frite și glazuri, folosind avantajele oferite de compozitia oxidică, de energia incorporată în sticlă și nu în ultimul rând de efectele ecologice, constituie o soluție eficientă din punct de vedere tehnic și economic.*

*Present paper deals with some experimental results obtained for fabrication of ceramic glazes from basaltic fibers waste and mixed with processed E-glass fibers waste, as well.*

*The use of basaltic fibers waste and of E-glass fibers waste in frits and glazes, taking advantage of oxide composition, energy content of glass and ecological effects, as well, may represent an efficient and effective solution from technical and economical point of view.*

**Keywords:** vitreous glazes, basaltic fibers waste

### 1. Introducere

Potențialul tehnic și economic valoros al deșeurilor de fibre bazaltice rezultate în procesul de fabricație al vatei minerale, datorat compoziției oxidice și a energiei încorporate justifică încercarea de a le valorifica într-un mod cât mai eficient realizând produse cu valoare adăugată mare aşa cum sunt glazurile.

Avantajele substantiale ce decurg prin aducerea în compoziția glazurii a unor componente de bază ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), care se regăsesc în mod curent în compoziția glazurilor, contribuie la economisirea de materii prime, energie și la ecologizarea mediului.

În prezent, informațiile din literatura de specialitate [1-9], se referă la valorificarea deșeurilor de fibre de sticlă tip E la elaborarea fritelor pentru glazurile borosilicatiche, fără  $\text{PbO}$ .

Experimentările proprii efectuate în cadrul unor cercetări anterioare privind valorificarea deșeurilor de fibre de sticlă alumino – boro - silicatică tip E, au condus la concluzia că este posibilă utilizarea acestora în frite pentru glazuri destinate ceramicii de menaj. Rezultatele cercetărilor au fost aplicate la scară industrială [5-10].

Deșeurile de fibre bazaltice, ca și cele din fibre de sticlă E, pot constitui o alternativă eficientă de valorificare în frite și glazuri pentru materiale de construcții, cum ar fi: cahlele de teracotă, obiectele sanitare, gresia și chiar pentru produsele destinate faianței de menaj și decorative.

Din literatura de specialitate [2,3] reiese că în domeniul glazurilor pentru unele produse ceramice (gresie, faianță, țigle) se folosesc în prezent ca ma-

### 1. Introduction

The valuable technical and economical potential of basaltic fibers waste from fabrication process of mineral fibers, due to oxide composition and of energy content of glass can justify an attempt to use them efficiently in products with high added value, as in the case of glazes.

The substantial advantages derived from bringing in glaze composition of some important oxide components ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), normally found in glaze compositions, are raw materials and energy saving and making the environment ecological. At present, information from literature [1-9] refers especially to the usage of E-glass fibers waste for elaboration of frits for borosilicate glazes, free of  $\text{PbO}$ .

Our experiments performed previously on the usage of E-glass fibers waste have led to the conclusion that they can be used in frits for tableware ceramic glazes. The results of our research have been applied at industrial scale [5-10].

The basaltic fibers waste, as well as those of E-glass fibers, may represent an alternative efficient option for their usage in frits and glazes for ceramic building materials, such as: terra-cotta wall tiles, sanitary objects, sandstone and even for products designed for pottery and decoration.

From literature data [2,3] come out that in the glaze domain for some ceramic products (sandstone, pottery, roof tiles) there are used as raw materials some natural minerals, such as basalt, but not basaltic fibers waste.

The research done [2] for obtaining low temperature melting frits and glazes in the oxide

\* Autor corespondent/Corresponding author,  
Tel.: 0040 21 402 39 96, e-mail:[vasilica.dima@gmail.com](mailto:vasilica.dima@gmail.com)

terii prime unele roci naturale, cum ar fi bazaltul, nu însă și deșeuri de fibre bazaltice.

Cercetări întreprinse [2] pentru obținerea de frite și glazuri ușor fuzibile făcând parte din sistemul polinar  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  ( $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ )- $\text{Na}_2\text{O}$ ( $\text{K}_2\text{O}$ ), destinate cărților de teracotă au arătat că se pot obține frite și glazuri ușor fuzibile fără  $\text{PbO}$  utilizând ca materie primă fondantă și cromoforă, bazaltul măcinat, în proporție de 26-60% (masă).

Glazurile folosite pentru cărțile de teracotă, sunt de obicei glazuri fritate ușor fuzibile, care s-au impus prin avantajul legat de acțiunea puternică fondantă a  $\text{PbO}$  care intră în compoziția acestora.

Experiența utilizării bazaltului măcinat în frite și glazuri pentru cărțile de teracotă [2] și alte produse cu utilizări în construcții, precum și cea a procesării deșeurilor de fibre de sticlă tip E [5-10], pentru alte tipuri de frite și glazuri, au constituit repere de plecare pentru valorificarea potențialului deșeurilor de fibre oxidice vitroase în domeniul fritelor și glazurilor ceramice.

## 2. Parte experimentală

Obiectivul lucrărilor experimentale efectuate în cadrul unui proiect de cercetare a fost mai amplu și anume valorificarea deșeurilor de fibre oxidice vitroase (fibre de sticlă tip E și fibre bazaltice) în compoziții de glazuri [10].

Prezenta lucrare se referă la un studiu de caz privind proiectarea, elaborarea și experimentarea unor glazuri cu noi compoziții de frite din deșeuri de fibre bazaltice aplicate pe un substrat ceramic de teracotă.

### 2.1. Proiectarea și elaborarea unor compoziții noi de frite din deșeuri de fibre bazaltice

Pe baza unui program de calcul aditiv al proprietăților unor compoziții de frite cu deșeuri de fibre bazaltice și în amestec cu deșeuri de fibre de sticlă tip E au fost elaborate nouă compoziții. S-a luat în considerare utilizarea unui adaos de deșeuri de fibre bazaltice între 35% și 82% și de fibre E între 44 – 57%. Au fost utilizate de asemenea ca materii prime pentru aceste frite: borax tehnic (22-46%), feldspat sodic (12%). Compozițiile fritelor au un procent de  $\text{SiO}_2$  cuprins între 37,83 - 45,87%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 11,24 - 13,29%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 3,16 - 6,62 %,  $\text{CaO}$ : 5,86 - 12,30%,  $\text{MgO}$  : 5,66 - 9,72 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  : 4,36 - 8,84 %,  $\text{K}_2\text{O}$  : 0,44 - 1,17%,  $\text{TiO}_2$  : 0,53 - 1,19,  $\text{B}_2\text{O}_3$  : 12,36 - 17,95%.

Coeficientii de dilatare calculați pe baza compozițiilor oxidice sunt prezentati în tabelul 1.

Din tabelul 1 rezultă că toate compozițiile fritelor propuse au valorile coeficientilor de dilatare calculați sub valoarea coeficientului de dilatare al fritei martor ( $76,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ) și apropiat de cel al suportului de teracotă,  $\alpha_{50}^{300} = 57 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  ( $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ )- $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{K}_2\text{O}$ ), for terra-cotta wall tiles, has shown that it is possible to obtain easy meltable  $\text{PbO}$ -free frits and glazes by using as chromophore and fluxing raw material the grounded basalt in a proportion of 26-60% (weight).

The glazes used for terra-cotta wall tiles are usually frit glazes, with low melting temperature and having the advantage of strong fluxing effect of  $\text{PbO}$ , component of their composition.

The own experience of using ground basalt in frits and glazes for terra-cotta tiles [2] and other ceramic products for building purposes, as well as that of E-glass fibers waste processing [5-10], for other types of frits and glazes, represented the starting milestone to take advantage of the potential of vitreous oxide fibers in the area of ceramic frits and glazes.

## 2. Experimental part

The objective of the experimental work made in the frame of a research project was much wider, namely to exploit vitreous oxide fibers (E-glass and basaltic fibers) for glaze compositions [10].

Present paper deals with a case study concerning design, elaboration and experimental application of some glazes with novel frit compositions from basaltic fibers waste upon terra-cotta ceramic substrate.

### 2.1. Design and elaboration of some novel frit compositions with basaltic fibers waste

Based on a program for additive calculation of properties for frit compositions with basaltic fibers waste and mixed with E-glass fibers waste, nine compositions were designed. It was considered the use of an admixture between 35% and 82% for basaltic fibers waste and 44 – 57% for E-glass fibers. As raw materials for frits there were also used: technical borax (22 – 46%), soda feldspar (12%). The compositions of frits have the following range for the main oxides –  $\text{SiO}_2$ : 37,83 - 45,87%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 11,24 - 13,29 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 3,16 – 6,62 %,  $\text{CaO}$ : 5,86 – 12,30%,  $\text{MgO}$  : 5,66 – 9,72 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  : 4,36 – 8,84 %,  $\text{K}_2\text{O}$  : 0,44 – 1,17%,  $\text{TiO}_2$  : 0,53 – 1,19,  $\text{B}_2\text{O}_3$  : 12,36 – 17,95%.

The thermal expansion coefficients calculated on the base of oxide compositions are given in Table 1.

From Table 1 one can see that all proposed frit compositions have the calculated values of thermal expansion coefficients under the corresponding value of the reference frit ( $76,89 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ) and close to that of terra – cotta substrate,  $\alpha_{50}^{300} = 57 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

For all nine frit compositions preliminary tests have been performed to estimate their beha-

Tabelul 1

| Proba<br>Sample          | Coeficient dilatare calculat pe baza compozitilor oxidice<br><i>Thermal expansion coefficients calculated based on oxide composition</i> |
|--------------------------|--|
|                          | $\alpha \cdot 10^7$ calculat<br><i>Calculated thermal expansion x 10<sup>7</sup></i>   |
| Base frit                | 76.89  |
| 1 – 44.25E 44.25B 11.5Bx | 60.68  |
| 1' – 60B 30Bx 10F        | 68.68  |
| 2 – 47E 35B 18Bx         | 64.2   |
| 2' – 80B 20Bx            | 71.67  |
| 3 – 48.5E 48.5B 3C       | 67.51  |
| 3' – 38E 50.5B 11.5Bx    | 61.11  |
| 6 – 70B 18Bx 12F         | 67.74  |
| 8 – 75B 25Bx             | 71.61  |
| 10 – 57.5B 31Bx 11.5F    | 72.2   |

Pentru cele nouă compozitii de frite au fost efectuate încercări preliminare pentru evaluarea comportării la temperaturi ridicate: temperatura de înmuiere, de topire, aderența față de suportul impus, proprietăți absolut necesare în tehnologia de glazurare, pe baza cărora au fost selectate compozitii în vederea realizării topiturilor.

În acest scop s-a considerat utilă studierea capacitatei de umectare, exprimată prin variația unghiului de umectare,  $\theta$ , cu temperatura pe probe din amestecul de materii prime (încă netopit). Au fost efectuate măsurători ale unghiului  $\theta$ , din 10 °C în 10 °C, urmărindu-se evoluția formei probelor funcție de temperatură și considerându-se ca puncte de înmuiere temperaturile la care se rotunjesc marginile probelor.

Datele obținute au fost utilizate la întocmirea graficelor de variație a unghiului de umectare cu temperatura și sunt prezentate în figurile 1 și 2. În aceste figuri semnificațiile sunt următoarele: B – bazalt, E – sticlă tip E, Bx – borax, F – feldspat, C – caolin.

vor at high temperature: softening temperature, melting temperature, adherence to a given substrate; these properties are absolutely necessary in glazing technology and the compositions chosen were supported by those properties.

In this respect the study of wetting ability was considered, based on variation of wetting angle,  $\theta$ , with temperature and performed on samples of nonmelted raw materials. The measurement of wetting angle was done at every 10°C step of increasing temperature and watching the sample shape evolution against temperature, considering as softening temperature that at which sample edges are rounded.

The results of variation of wetting angle with temperature are given in Figures 1 and 2.

The following notations are used: B – basalt; E – E glass, Bx – borax; F-feldspar, C – kaoline.

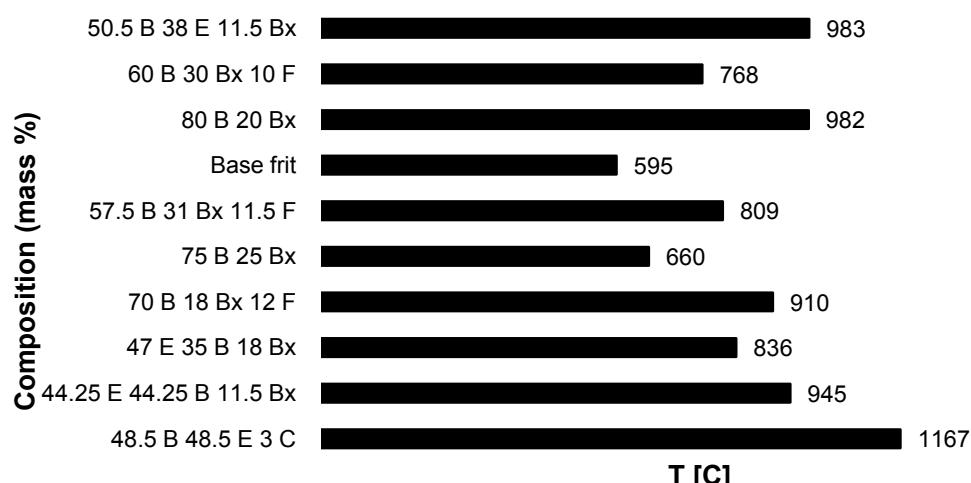


Fig. 1 - Valoarea temperaturii pentru compozitiile studiate la unghi de umectare 90 grade / Characteristic temperature for a wetting angle of 90° for the studied compositions.

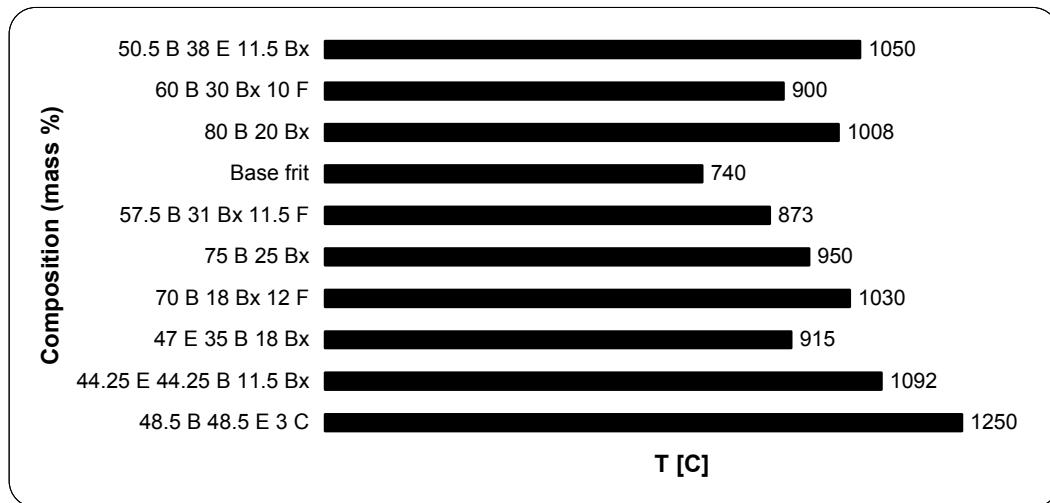


Fig. 2 - Valoarea temperaturii pentru compozitiile studiate la unghi de umectare 30 grade/ Characteristic temperature for a wetting angle of 30° for the studied compositions.

Din figurile 1-2 rezultă că :

-probele cu deșeuri de fibre de sticlă E au temperaturi de înmuiere mai ridicate față de cele cu fibre bazaltice și intervale mai mari de variație cu temperatura;

-unghiul de umectare al probelor cu deșeuri de fibre bazaltice variază pe intervale mai mici de temperatură față de cele cu fibre E;

-adaosul boraxului și respectiv al feldspatului conduce la micșorarea unghiului  $\theta$ , deci la creșterea capacitatii de umectare la temperaturi mai apropiate de cele impuse de procesul de fabricație al cahelor.

Figures 1 and 2 allow one to conclude that:

- the samples with E-glass fibers waste have higher softening temperatures as compared to that with basaltic fibers and larger temperature variation range;

- the wetting angle of samples with basaltic fibers waste varies on narrower temperature range in comparison with those containing E-glass fibers;

- the addition of borax and feldspar, respectively, leads to the decrease of  $\theta$  angle, and thus to the increase of wetting ability at temperatures closer to that confined by the fabrication process of terra – cotta tiles.

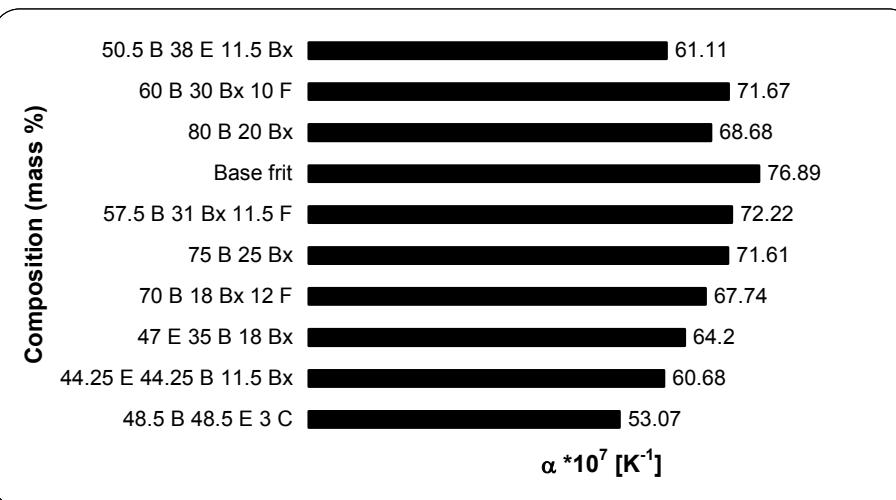


Fig. 3 - Valoarea coeficientului de dilatare calculat în funcție de compozitie / The calculated thermal expansion coefficient as function of composition.

Din figura 3 rezultă că toate compozitiile propuse au valorile coeficientilor de dilatare calculati sub valoarea coeficientului de dilatare al fritei martor și mult mai apropiat de cel al suportului de teracotă. Acest fapt ne sugerează că este posibil ca acordul masă – glazură să se realizeze corespunzător.

Au fost alese două (compozițiile 8 și 1') ale căror caracteristici termice se apropie de cele ale

From Figure 3 one can observe that all proposed compositions have the calculated thermal expansion coefficients under the value of the reference frit and much more closer to that of terra – cotta substrate. This fact suggests that glass - ceramic substrate mismatch is satisfactory accomplished.

There were considered (chosen) two compositions (samples 8 and 1') whose thermal

fritei martor și s-au realizat topituri cu scopul obținerii de frite pentru glazuri.

Pentru realizarea topiturilor s-au folosit deșeuri procesate de fibre bazaltice și în amestec cu deșeuri de fibre E.

Topiturile au fost realizate în creuzete de aluminiu, într-un cupor electric cu rezistențe de superkantal, la temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$ , cu palier de 3 ore.

Au rezultat topituri omogene, transparente care au fost turnate sub formă de baghete, necesare determinării curbelor de dilatare termică și prin răcirea bruscă în apă a fost obținută frita necesară realizării glazurilor.

## 2.2 Experimentări pentru realizarea glazurilor

Cu frita rezultată și măruntită la o granulație mai mică de 0,32 mm au fost efectuate încercări de aplicare a unor compozitii de glazuri.

Probele obținute prin imersarea suportului de teracotă crud în barbotina realizată cu 3 % caolin, au fost uscate la temperatura ambientă în laborator circa 15 ore și apoi arse după curba de tratament termic a procesului de fabricație, cu palier de 45 minute la  $950^{\circ}\text{C}$ .

S-a constatat că:

- glazurile cu compozitiile studiate aderă foarte bine la suport;
- probele nu prezintă microfisuri vizibile cu ochiul liber;
- probele prezintă un aspect semimat

Trebuie subliniat că o creștere a temperaturii peste  $1000^{\circ}\text{C}$  conduce la deteriorarea aspectului suportului de teracotă impus, ceea ce conduce la ideea că este posibilă modificarea compozitiei mineralogice a corpului ceramic.

Pe probele rezultate în laborator s-au efectuat studii la microscopul electronic cu baleaj la interfața glazură-suport pentru evidențierea rolului interfeței în realizarea acordului masă - glazură. Trebuie subliniat că aplicarea glazurilor pe suport s-a făcut manual, de aceea în stratul vitros de glazură apar urme de incluziuni gazoase.

Studiile au fost efectuate pe probe în secțiune transversală la un microscop electronic cu baleaj tip HITACHI S 2600 N.

Se observă că substratul este o ceramică tipică, cu unele cristale de quart și minerale argiloase în curs de transformare în mulit, iar faza vitroasă este densă, continuă, fără prezență cristalelor și aderă foarte bine la suport.

Se evidențiază o interfață bine conturată care face o legătură puternică între substratul ceramic cristalin și glazura vitroasă, care asigură un acord masă-glazură corespunzător (figura 4), spre deosebire de proba martor, la care acordul este deficitar (figura 5).

characteristics are much close to that of reference frit, then melted in order to obtain frits for glazes.

To obtain the melts there were used processed basalt fibers and mixed with E-glass fibers waste. The melts were prepared in alumina crucibles, in an electrical furnace with superkanthal heating elements, at  $1100^{\circ}\text{C}$  for three hours soaking time.

The obtained melts were homogeneous, transparent and were shaped as rods necessary for determination of thermal expansion curves. The frit necessary for glaze elaboration was prepared by rapid cooling in water of the melt.

## 2.2. Experimental data for glaze elaboration

The resulting frit, ground to a fineness lower than 0.32 mm, was used for application of some glaze compositions.

The samples were prepared by immersion of green terra-cotta substrate in a slurry containing 3% kaolin, dried at room temperature for 15 hours and then fired according to firing curve of the heat treatment of the industrial fabrication process and maintained at  $950^{\circ}\text{C}$  for a period of time of 45 minutes. It has been found that:

- the glazes exhibit very good adherence to ceramic substrate;
- the sample do not show visible open-eye mirocracks;
- the samples present a half – mat aspect.

It must be emphasized that increasing temperature over  $1000^{\circ}\text{C}$  leads to the damage of the required aspect of terra-cotta substrate.

In this respect, it would be possible to change the mineralogical composition of the ceramic body.

The samples obtained at laboratory level were studied by scanning electron microscopy, HITACHI S2600 N. The main search was focused on glaze – substrate interface to emphasize the role of interface in achieving a good glaze-ceramic substrate mismatch. Is to outline that application of glazes on substrate was done manually and thus gaseous inclusions occur in the vitreous glaze layer.

It can be seen that the substrate is a typical ceramic material, with some quartz crystals and clay minerals during their transformation to mullite and vitreous phase is dense, continuous, free of crystalline phases and presenting a very good adherence to the substrate.

It is emphasized a very clear outlined interface that makes a strong bonding between crystalline ceramic substrate and vitreous glaze, achieving an appropriate ceramic substrate – glaze mismatch (Figure 4) in comparison with the reference sample where the same mismatch is imperfect (Figure 5).

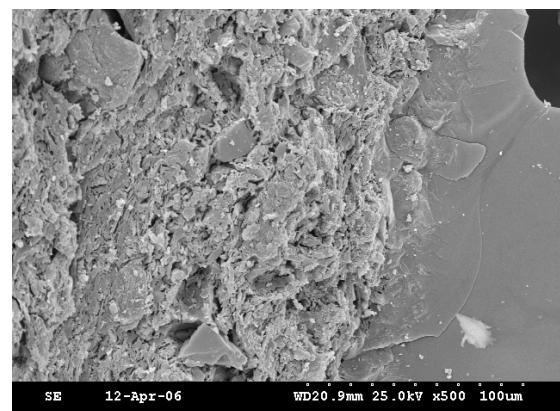
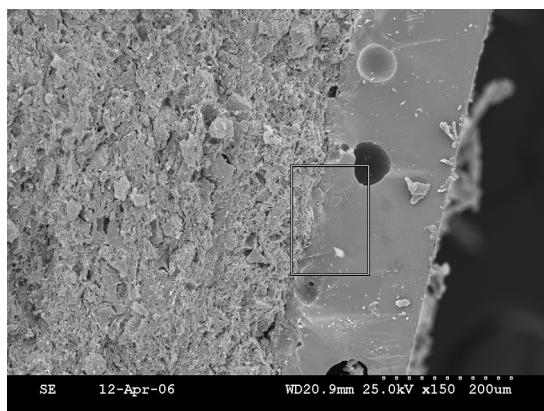


Fig. 4 - Micrografiile SEM pentru glazura cu frita 8 / SEM micrographs of glaze made from frit 8.

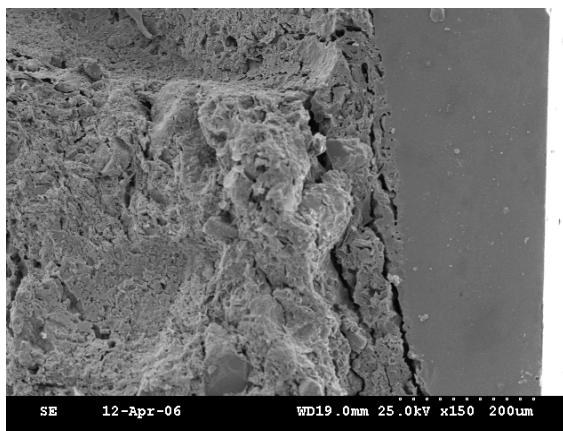


Fig. 5 - Micrografie SEM pentru proba mărtor / SEM micrograph of the reference sample.

### 3. Rezultate și discuții

Pentru interpretarea rezultatelor de mai sus s-a considerat utilă prezentarea sintetică a corelațiilor dintre conținutul de fibre bazaltice și proprietățile de dilatare termică ale fritelor obținute.

Modelarea matematică – bazată pe datele experimentale – a dependențelor complexe existente a condus la deducerea ecuațiilor unor suprafețe de răspuns, care ilustrează diversele domenii compozitionale cu proprietăți optime (coeficient de dilatare mic și capacitate de umectare mare la temperaturi scăzute), așa cum sunt prezentate în figura 6. Capacitatea de umectare este evaluată prin temperatura la care valoarea unghiului  $\theta$  este egală cu 90 grade.

Figura 6 permite vizualizarea domeniilor pentru evaluarea calitativă și cantitativă a parametrilor compozitionali necesari obținerii unor proprietăți cu valori impuse (coeficient de dilatare termică liniară, capacitate de umectare, tensiune superficială).

Se evidențiază următoarele concluzii:

- toate probele studiate au capacitate de umectare satisfăcătoare față de suportul de teracotă ;

- probele cu deșeuri de fibre de sticlă E au temperaturi de înmuiere mai ridicate față de cele cu fibre bazaltice și intervale mai mari de variație cu

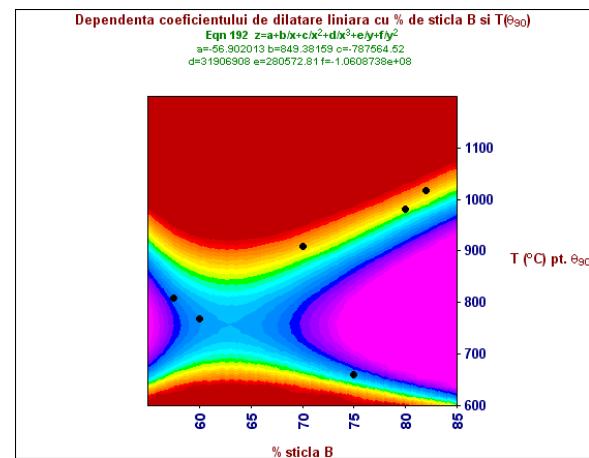
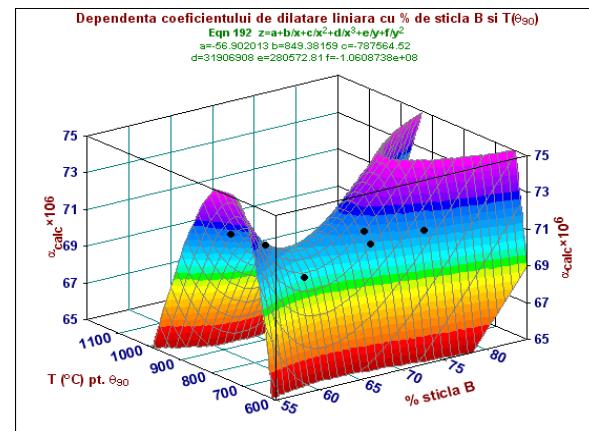


Fig. 6 - Dependenta coeficientului de dilatare termică de conținutul de fibre bazaltice (% sticla B) și temperatura la care unghiul de umectare este 90 grad,  $T(\theta_{90})$  / Dependence of thermal expansion coefficient on basalt fibers content (% B-glass) and temperature at which wetting angle is 90 degree,  $T(\theta_{90})$ .

### 3. Results and discussions

For a correct interpretation of the above results, it was considered of being useful a comprehensive presentation of the correlations between the content of basaltic fibers and thermal expansion behavior of obtained frits.

Mathematical modeling – based on experimental data – of the complex dependences

temperatura;

- unghiul de umectare al probelor cu deșeuri de fibre bazaltice variază pe intervale mai mici de temperatură față de cele cu fibre E, deoarece topitura bazaltică face parte din categoria sticlelor „scurte” (intervalul de temperatură în care viscozitatea sticlei se modifică de la  $10^4$  la  $10^{7.6}$  dPa·s – domeniul de prelucrare - este mic);

- adaosul boraxului conduce la micșorarea unghiului  $\theta$ , deci la creșterea capacitatii de umectare la temperaturi mai apropiate de cele impuse de procesul de fabricație al cahlelor.

#### 4. Concluzii

Rezultatele experimentărilor efectuate în laborator pot conduce la concluzia că frita din deșeuri de fibre bazaltice procesate (sau în amestec cu deșeuri de fibre de sticlă tip E) poate constitui, în anumite condiții, o alternativă eficientă de valorificare în frite și glazuri.

Avantajele utilizării sunt:

- aducerea în rețetele de glazură a unor compoziții de bază ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ );
- economisirea de materii prime, energie și ecologizarea mediului.

Este dificil de apreciat totuși că fritele studiate (fără  $\text{PbO}$ ) pot îndeplini condițiile impuse tehnologic de realizare a cahlelor de teracotă (de exemplu, temperatura de ardere de  $950^\circ\text{C}$ ) fără a se interveni și asupra caracteristicilor suportului ceramic.

Rezultatele obținute se pot constitui ca o bază de date necesară experimentărilor pe linia de fabricație a cahlelor de teracotă.

*Autorii mulțumesc Ministerului Educației și Cercetării pentru suportul finanțării la proiectul CEEX 19/2005.*

#### REFERENCES

1. R. Eppler, and M. Obstler, Understanding Glazes, The American Ceramic Society, Ohio, 2005.
2. G. Kovacs, Basaltic glazes (in Romanian), The Romanian University Press Publishing House – Timișoara 2000.
3. xxx, Ceramic Articles Databases, ([www.ceramicmaterials.info](http://www.ceramicmaterials.info)), 2005.
4. xxx, Patent 2579833, France, 1986.
5. V. Dima, M. Eftimie, A. Volceanov, A. Melinescu, A. Petrescu, M. Ionescu, N. Argintaru, N. Ziman, and D. Tiță, Experimental research of glazes fabrication using E-glass fiber waste, Romanian Journal of Materials, 2006, **36** (4), 321.
6. V. Dima, M. Eftimie, Ş. Stoleriu, N. Ziman, and M. Gorea, Glazes with borosilicate glass waste for earthware household, Revista de Chimie, 2006, **57** (11), 1148.
7. V. Dima, A. Volceanov, M. Eftimie, A. Petrescu, N. Ziman, and N. Argintaru, Glazes with frits from E-glass fiber waste, 10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, June 17-21, 2007, Berlin.
8. V. Dima, A. Volceanov, M. Eftimie, A. Petrescu, M. Ionescu, N. Ziman, and E. Volceanov, Glazes Using E-Glass Fibers Waste, The 9<sup>th</sup> European Conference of Glass, ECG 2008, 22-26.06.2008, Trencin, Slovacia, Advanced Materials Research 2008, **39-40**, 663-666.
9. V. Dima, A. Volceanov, M. Eftimie, A. Petrescu, and N. Ziman, Frites and glazes with E-glass fibers waste, Le Verre, 2009 (5), 64.

that occur has lead to the derivation of equations for responding surfaces and that show various compositional domains with optimum properties (low thermal expansion, and high wetting ability at lower temperatures) as presented in Figure 6. Wetting ability is estimated through the temperature at which value of  $\theta$  is 90 degree.

Figure 6 allows the visualization of domains for qualitative and quantitative estimation of compositional parameters necessary to obtain some properties with given values (thermal expansion coefficient, wetting ability, surface tension).

The following conclusions can be drawn:

- all studied samples have satisfactory wetting ability related to the terra – cotta substrate;
- the specimens with E-glass fibers waste have higher softening temperatures in comparison with those with basaltic fibers and larger range for temperature variation;
- the wetting angle of specimens with basalt fibers waste varies on narrower temperature range as compared with the E-glass fibers ones, because basaltic melt belongs to the so called “short” glasses (the temperature range for which viscosity varies from  $10^4$  to  $10^{7.6}$  dPa·s - processing domain - is small);
- the addition of borax leads to a decrease of  $\theta$  angle, so to an increase of wetting ability at temperatures closer to those used on industrial scale for terra – cotta wall tiles fabrication.

#### 4. Conclusions

The experimental results of laboratory tests have led to the conclusion that the frit from processed basaltic fibers waste (or mixed with E-glass fibers waste) can be an alternative, effective and efficient solution of usage for frit and glaze fabrication, in certain conditions.

The following advantages of usage may emerge:

- bringing in glaze formulas of some main oxide compounds ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ );
- saving of raw materials and energy;
- ecological protection of environment.

It is hard to assess if the studied frits ( $\text{PbO}$ -free) can accomplish the conditions requested by fabrication technology of terra-cotta wall tiles (e.g. the firing temperature of  $950^\circ\text{C}$ ) without changing the features of the ceramic substrate.

The results can be used as input data necessary for experimental on fabrication line of terra-cotta tiles.

*The financial support in the frame of Project CEEX 19/2005 from Ministry of Education and Research is acknowledged.*

- 
10. xxx, Subcontract UPB: 46-05-11/2005, “New performance materials using vitreous oxide fibers waste”, CEEX 19/2005