

GRESIE PORȚELANATĂ CORDIERIT- MULLITICĂ CORDIERITE-MULLITE PORCELAIN STONWARE

ALINA MELINESCU*, MARIA PREDĂ

Universitatea POLITEHNICA București, Str. G. Polizu nr. 1, sector 1, 011061 București, România

Gresia porțelanată reprezintă un produs înalt performant, cu rezistență ridicată la uzură, care se folosește pentru placarea pardoselilor în zonele intens circulate. Pentru realizarea unei bune rezistențe la uzură produsul trebuie să aibă o proporție mai mare de fază cristalină comparativ cu gresiile tradiționale. Din acest motiv s-a ales compoziția chimică pe bază de oxizi alcalino-pământoși, care dau compuși cu viteză mare de cristalizare. În mod teoretic s-au ales drept principalii componenți mineralogici cordieritul și mullitul, care s-au variat în limite largi. S-au sintetizat probe prin presare și ardere la 1200-1350°C cu palier de două ore la temperatura maximă de ardere.

Pe probele tratate termic s-a determinat variația caracteristicilor de vitrifiere în funcție de temperatura de ardere și s-a constatat o comportare corespunzătoare la vitrifiere pentru probele cu conținut teoretic de 30-50% de cordierit. Prin difracție de raze X s-a constatat că la temperaturi joase se formează majoritar cordieritul, dar apar în proporții reduse mullitul și spinelul magnezian. Acesta din urmă este un compus de neechilibru care apare ca fază intermediară la formarea cordieritului și peste 1300°C se consumă total. La temperaturile de 1300-1350°C rămân în stare cristalină numai cei doi componenți de echilibru. Studiile de textură efectuate cu microscopul electronic au arătat prezența mullitului sub formă aciculară și a cordieritului sub formă tabulară.

Porcelain stoneware is a high performance product -with high wear resistance, used for floor tiles in high traffic areas. The final product must have a higher proportion of crystalline phase compared with the traditional ceramic floor tiles in order to obtain a good resistance. For this reason the chemical composition was chosen based on alkaline-earth oxides, which have the ability to form compounds with high speed of crystallization. Theoretically cordierite and mullite have been chosen as the main mineralogical components which were widely varied. Samples were synthesized by pressing then heated (sintered) at 1200-1350°C with 2 hours plateau at maximum sintering temperature (thermal treatment temperature).

On the thermally treated samples the variation of vitrification characteristics according to the thermal treatment temperature was determined. An appropriate behaviour to vitrification was observed for the samples with theoretical content of cordierite of 30-50%. The X-ray diffraction shows that at low temperatures (the cordierite is a major phase, but in low proportions magnesium spinel and mullite occur). The latter is a nonequilibrium compound that occurs as an intermediate phase in the formation of cordierite and entirely consumed over 1300°C. At temperature of 1300-1350°C remain crystalline only two components of equilibrium. Texture studies performed with electron microscopy revealed the presence of mullite as needle form and cordierite as tabular form.

Keywords: mullite, cordierite, RX, SEM, porcelain stoneware

1. Introducere

Gresia porțelanată a apărut ca un material de înaltă performanță, care se folosește pentru pardoseli în condiții severe de uzură, adică în halele industriale, în locuri publice cum ar fi restaurantele, centrele comerciale, magazine ș.a. Ea se folosește cu succes ca material de construcție atât pentru interior cât și pentru exterior datorită unor proprietăți fizico-mecanice performante (rezistențe mecanice mari, duritate, rezistență la uzură, tenacitate ș.a.) având în același timp și un aspect estetic deosebit [1]. Gresia porțelanată a fost concepută ca un produs neglazurat ceea ce face ca proprietățile superficiale și de volum ale produselor să fie identice, adică dacă se face o secțiune în produs nu se constată un front de discontinuitate așa cum se observă la produsele glazurate. Ea se caracterizează prin porozitate foarte redusă și rezistențe mecanice foarte mari. Gresia porțelanată

1. Introduction

Porcelain stoneware has emerged as a high performance material that is used for floors in severe conditions of wear i.e. in industrial halls or public places such as restaurants, shopping centers, shops etc. It is used successfully as a building material for both indoor and outdoor due to its performing physical and mechanical properties (high mechanical strength, hardness, wear resistance, toughness, etc.) and has a special esthetic appearance [1]. Porcelain stoneware was conceived as an unglazed product so that surface and volume properties are identical, i.e. if is made a section in this not shows a front discontinuity as seen for glazed products. It is characterized by a very low porosity and a high mechanical strength. Porcelain stoneware is matte because the crystals developed at crystallization of the glassy phase, are oriented perpendicular on the surface cooling. If you want to get a bright product this is polished.

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.: +40 21 4023848, e-mail: alina.melinescu@gmail.com

datorită dezvoltării cristalelor perpendicular pe suprafața de răcire are un aspect mat. În cazul în care se dorește obținerea unui produs lucios aceasta se șlefuieste. În prezent se sintetizează și gresie porțelanată glazurată și pentru realizarea rezistenței la uzură glazura este cristalizată. În frita realizată pentru glazură s-au introdus deșeuri de borax cu scopul de a se îmbunătăți unele proprietăți ale glazurii [2]. Deșeurile provin de la prelucrarea minereurilor naturale de colemanit și ulexit în vederea obținerii boraxului tehnic. Ele constau dintr-un material silicatic aflat ca impuritate care conține argilă, nisip și o cantitate reziduală de 10-12% de borax [3-6].

Materiile prime folosite pentru sinteza gresiei porțelante sunt caolinul, feldspatul de sodiu și de potasiu și nisipul. Principalele faze cristaline care se evidențiază în acest caz după ardere sunt mulitul și cuarțul sub formă aciculară.

Tehnologia de obținere a acestui produs a dispus de multe inovații. Totuși s-au făcut foarte multe cercetări pentru introducerea altor materii prime, care să îmbunătățească fie procesul de vitrifiere, fie proprietățile. Astfel s-au preparat compoziții de gresie cu anortit, pornindu-se de la diferite surse de materii prime care aduc CaO sub formă de hidroxid, carbonat și sulfat de calciu [7]. S-a constatat că influența naturii materiei prime nu este semnificativă. Gehlenitul se formează ca fază intermediară la ardere, iar anortitul începe să cristalizeze peste temperatura de 1200°C. În efortul de îmbunătățire a procesului de sinterizare s-a experimentat introducerea unei frite în compoziția gresiei porțelante obținută din caolin și feldspat [8]. S-a experimentat, de asemenea, influența sienitului nefelinic în calitate de fondant pentru gresia porțelanată folosindu-se în acest scop studiile dilatometrice [9]. S-a constatat că, acesta scade viscozitatea fazei lichide care se formează la ardere și modifică contracția, ceea ce îmbunătățește tendința la creștere a densității produsului.

Folosind un model cinetic elaborat pe baza variației porozității în funcție de temperatura de ardere și respectiv palierul la temperatura maximă s-au determinat condițiile de ardere pentru gresia porțelanată în care s-a introdus și sienit nefelinic. S-a constatat că acesta acționează astfel încât scade viscozitatea topiturii care se formează în produs și respectiv temperatura de ardere [10]. Deși pentru gresia porțelanată se acceptă o porozitate deschisă mai mică de 0,5%, experimental s-a constatat că aceasta conține 5-6% de porozitate închisă ceea ce nu este deloc neglijabil. Prin simulare s-a stabilit că variația porozității pe grosimea produsului duce la o variație spațială a proprietăților elastice, de aceea tehnicile experimentale tradiționale de determinare a proprietăților mecanice nu dau cele mai bune rezultate [11].

S-au efectuat lucrări care au examinat

Now are synthesized glazed porcelain tiles and for achieving a great wear resistance the glaze is crystallized. The glaze frit was made based on waste borax introduced in order to improve some properties of the glaze [2]. Waste derived from the processing of natural ores of ulexit and colemanit to obtain technical borax. They consist of a silicate material found as an impurity which contains clay, sand and a residual amount of about 10-12% of borax [3-6].

Raw materials used for the synthesis of porcelain tiles are kaolin, feldspar of sodium and potassium and sand. The main crystalline phases determined after firing in this case are mullite and quartz in needle form. Technology of the product had many innovations. However, there have performed many researches to find new raw materials that improve either the vitrification process or properties. Such compositions were prepared based on anorthite, starting from the different sources of raw materials that bring CaO i.e. hydroxide, carbonate and calcium sulfate [7]. It was found that raw materials nature is not significant. Gehlenite is formed as intermediate phase at firing and anorthite begins to crystallize above temperature of 1200°C. In an effort to improve the sintering process, introduction of a frit in composition of porcelain stoneware made from kaolin and feldspar was studied [8]. It has experienced also syenite nepheline influence as a flux for porcelain tiles using for this purpose the thermal expansion analyses [9]. It was found that it decreases the viscosity of the liquid phase formed at firing and modify the shrinkage, which enhances the tendency to increase product density. Using a kinetic model developed based on porosity variation with temperature of firing and with the plateau at maximum temperature were determined sintering conditions for porcelain tiles in that was introduced and nepheline syenite. It was found that it decreases the viscosity of the melted phase that formed in product and the firing temperature [10]. Although for porcelain tiles are accepting an open porosity lower 0.5% was found experimentally that it contains a closed porosity 5-6% which is not negligible. By simulation established that the porosity variation on product thickness leads to a spatial variation of elastic properties, so traditional experimental techniques for determining the mechanical properties do not give the best results [11]. Was studied the complexity of the reactions that occur at firing of the porcelain tiles in fast firing conditions and its influence on physical and mechanical properties of products. High mechanical strength was explained by three theoretical assumptions. The first theory shows that crystals of mullite grow as thin needle that ensures high mechanical strength. The second theory implies the existence of a reinforcement mechanism caused by compressive stresses that are develop due to thermal expansion coefficient

complexitatea reacțiilor care au loc la arderea gresiei porțelanate, în condiții de ardere rapidă și influența acestora asupra proprietăților fizico-mecanice ale produselor. Rezistențele mecanice ridicate s-au explicat prin trei ipoteze teoretice dintre care prima arată că mulitul se dezvoltă sub formă de cristale aciculare fine care asigură rezistența mecanică ridicată. Cea de-a doua teorie presupune existența unui mecanism de armare determinat de tensiunile termice de compresiune care se dezvoltă datorită coeficienților de dilatare ai diferitelor faze prezente în produs. Cea de-a treia teorie se bazează pe mecanismul de armare prin microfisurare la limita dintre faza vitroasă și granule unde apar microfisuri, care împiedică deplasarea fisurilor datorate solicitărilor exterioare [12]. Introducerea în compoziție a zgurilor de la incineratoarele municipale a fost o alternativă economică și de protecția mediului fără a se modifica esențial tehnologia de obținere a gresiei porțelanate. S-a constatat că se poate utiliza în acest scop maxim 10% de zgură, o proporție mai mare afectând proprietățile și aspectul estetic [13].

Scopul prezentei lucrări este acela de a se studia condițiile de obținere a unei gresii porțelanate cu un conținut ridicat de fază cristalină mult-cordieritică.

2. Materii prime, modul și metodele de lucru

Pentru sinteza probelor s-au folosit ca materii prime caolinul bulgăresc calcinat la 1000°C și necalcinat. Acest caolin conține în stare calcinată 41% Al_2O_3 și 58% SiO_2 restul fiind oxizi minori care nu pot influența compoziția mineralogică principală. Șamotul calcinat s-a măcinat până la trecerea completă prin sita de 90 μm . Carbonatul de magneziu și oxidul de aluminiu au fost de puritate chimică. Caolinul necalcinat este necesar pentru a asigura plasticitatea, iar cel calcinat poate contribui la reducerea contracției la ardere a probelor. Alumina din compoziție este introdusă pe de o parte prin caolin și pe de alta sub formă de alumina calcinată, proporția acesteia din urmă fiind cuprinsă între 1,94 pentru prima probă și 6% pentru cea de-a patra. Ținându-se seama de cei trei oxizi principali MgO , Al_2O_3 și SiO_2 compoziția probelor a fost încadrată în sistemul pseudoternar elementar cordierit-mullit-silice (tabelul 1). Se observă că cei doi componenți mineralogici principali valoroși pentru proprietăți s-au variat în limite largi.

of various phases present in the product. The third theory is based on reinforcement mechanism when at limit between vitreous phase and grains appear the microcracks, which prevent the cracks propagation due to external stress [12]. The introducing of slag from municipal incinerators in the composition of porcelain tiles is an economic and an environmental protection alternative without altering the essentially technology. It was found that can be used in this purpose maximum 10% of slag, a greater proportion alters properties and aesthetics [13].

The purpose of this paper is to study the conditions to obtain a porcelain tiles with a high content of cordierite-mullite phase.

2. Raw materials, experimental work

For the synthesis of samples were used as raw materials Bulgarian kaolin calcined at 1000°C and uncalcined. This kaolin in calcined state contains 41% Al_2O_3 and 58% SiO_2 , the rest being minors oxides that can not influence the main mineralogical composition. The fireclay (chamotte) was ground to pass totally through the sieve of 90 μm . Magnesium carbonate and aluminum oxide were chemical purity. Uncalcined kaolin is required to ensure plasticity and the calcined kaolin can reduce the shrinkage of the samples at firing. Aluminium oxide from composition is introduced on one side by the kaolin and on the other hand by calcined alumina and the proportion of latter compound varied from 1.94 for the first sample to 6% for the fourth sample. Taking into account the three main oxides: MgO , Al_2O_3 and SiO_2 the composition of samples was placed in the pseudoternary elementary subsystem cordierite-mullite-silica (Table 1). The two main mineralogical components that lead to the valuable properties were varied widely. Also it is observed a high proportion of magnesium oxide and aluminum trioxide and a reduced content of silica which gives greater tendency to crystallization. The samples were homogenized by wet route and the resulting suspension was dried in oven until constant mass. The resulting powder was pressed in the form of discs with a diameter of 20 mm and a height of 5 mm at a pressure of 40 MPa. Then they were dried and were heat treated at temperatures between 1200°C and 1350°C. For the heat treated samples were determined the shrinkage at the firing expressed as a percentage and the water absorption by Archimedes method.

Tabelul 1

Compoziția mineralogică teoretică și compoziția oxidică a probelor sintetizate
Theoretical mineralogical composition and oxide composition of synthesised samples

Proba Sample	Compoziția mineralogică teoretică / <i>Theoretic mineralogical composition, %</i>			Compoziția oxidică <i>Oxide composition, %</i>		
	Cordierite	Mullite	Silica	MgO	Al_2O_3	SiO_2
1	21.74	45.14	33.12	3	40	57
2	36.22	38.10	25.68	5	40	55
3	50.72	31.05	18.23	7	40	53
4	72.46	20.49	7.05	10	40	50

De asemenea, se observă proporția ridicată de oxid de magneziu și trioxid de aluminiu și redusă de silice ceea ce conferă probelor tendință mare la cristalizare.

Probele s-au omogenizat în suspensie apoasă, care s-a deshidratat în etuvă până la masă constantă. Pulberea rezultată s-a presat sub formă de discuri cu diametrul de 20 mm și înălțimea de 5 mm la o presiune de 40 MPa. Apoi acestea s-au uscat și s-au tratat termic la temperaturi cuprinse între 1200 și 1350°C. Pe probele tratate termic s-au determinat contractia la ardere în procente și absorbția apei prin metoda Arhimede. Compoziția mineralogică determinată prin difracție de raze X folosind aparatul Shimadzu 6100 s-a comparat cu compoziția mineralogică teoretică. S-au dedus în felul acesta principalele reacții care au loc la ardere. Textura probelor s-a examinat prin microscopie electronică cu baleiaj folosindu-se aparatul Hitachi 2600N.

3. Rezultate experimentale

3.1. Comportarea probelor la tratamentul termic

S-a examinat această comportare prin determinarea variației contractiei la ardere și a absorbției apei în funcție de temperatura de ardere.

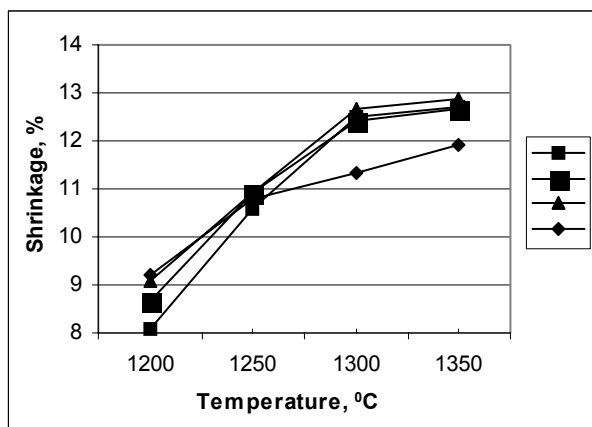


Fig. 1 - Variația contractiei probelor în funcție de temperatura de ardere / Variation of shrinkage samples as firing temperature.

Astfel în figura 1 s-a reprezentat variația contractiei la ardere pentru cele patru probe sintetizate. S-a observat o creștere continuă a acestora în funcție de temperatură pentru toate probele. Dintre cele patru probe contractia cea mai mare o au probele 2 și 3. În figura 2 s-a reprezentat variația absorbției apei în funcție de temperatură și s-a observat o scădere continuă a acestei proprietăți la creșterea temperaturii. Cea mai bună comportare corespunde de asemenea probelor 2 și 3, ceea ce confirmă rezultatele indicate de variația contractiei.

3.2. Compoziția mineralogică a probelor

Așa cum s-a arătat mai înainte prin alegerea

Mineralogical composition was determined by XRD using a device Shimadzu 6100 and this composition was compared with the theoretical. In this way were elaborated the main reactions that occur at the heat treatment. The microstructure of samples was examined by scanning electron microscopy using the device Hitachi 2600N.

3. Experimental results

3.1. The behavior of the samples at heat treatment

This behavior was examined by determining the variation of the shrinkage and the water absorption according to the temperature of sintering. Thus in Figure 1, the variation of the shrinkage as a function of firing temperature was represented for the four samples synthesized. It was found a continuous increase versus of temperature for all samples. Of the four samples the greatest shrinkage have the samples 2 and 3. Figure 2 shows the variation of the water absorption in function of firing temperature and was observed a continues decrease of this property to increase in temperature. The best behavior corresponds also to samples 2 and 3, confirming the results shown by the variation of the shrinkage.

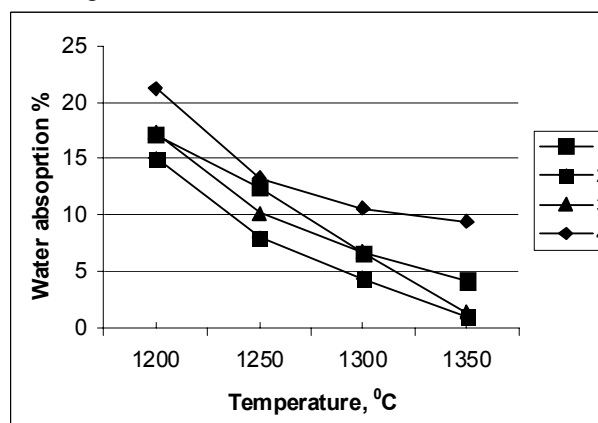


Fig. 2 - Variația absorbției apei a probelor în funcție de temperatura de ardere / Variation of water absorption samples as firing temperature.

3.2. Mineralogical composition of samples

As discussed before by choosing the composition of the samples these were placed in the cordierite-mullite-silica pseudoternary elementary subsystem. The X-ray diffraction spectra were recorded for the four samples and were represented with the variation of firing temperature. Thus in Figure 3 are shown obtained spectra for sample 1, and it is found that at low temperatures of 1200 and 1250°C is formed magnesium spinel that is a non-equilibrium compound for the composition chosen. This compound disappears at higher temperatures such as 1300 and 1350°C where was found only the

compoziției probele au fost situate în sistemul pseudoternar elementar cordierit-mullit-silice. S-au înregistrat spectrele de difracție de raze X pentru cele patru probe și s-au reprezentat în funcție de temperatura de ardere.

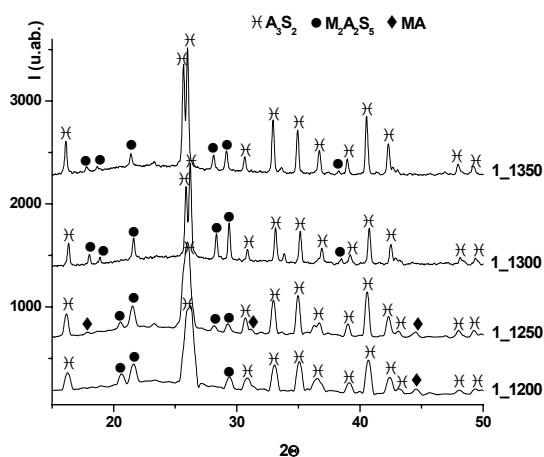


Fig. 3 - Spectrele de difracție de raze X pentru proba 1 în funcție de temperatura de ardere / X-ray diffraction spectra of sample 1 as firing temperature.

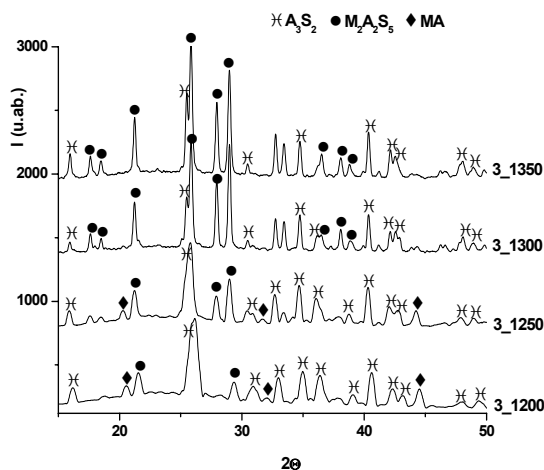


Fig. 5 - Spectrele de difracție de raze X pentru proba 3 în funcție de temperatura de ardere / X-ray diffraction spectra of sample 3 as firing temperature.

Astfel în figura 3 sunt date spectrele obținute pentru proba 1 unde se constată că la temperaturi joase de 1200 și 1250°C apare spinelul magnezian care este un compus de neechilibru față de compoziția aleasă. Acesta dispare la temperatură mai ridicată astfel că la 1300 și 1350°C s-a constatat numai existența a doi componenți de echilibru, adică mullitul și cordieritul. Spectrele de raze X obținute în cazul probelor 2 și 3 sunt date în figurile 4 și 5 rezultând aceleași concluzii ca și în cazul probei 1. În schimb pentru proba 4, care conține 6% de oxid de aluminiu (figura 6) s-a observat că spinelul magnezian se menține practic la toate temperaturile de ardere. De asemenea ceilalți doi compuși, care sunt componenți de echilibru, mullitul și cordieritul sunt

existence of the two components of equilibrium, i.e. mullite and cordierite. XRD spectra obtained by samples 2 and 3 are given in Figures 4 and 5 and resulted in the same conclusions as for sample 1.

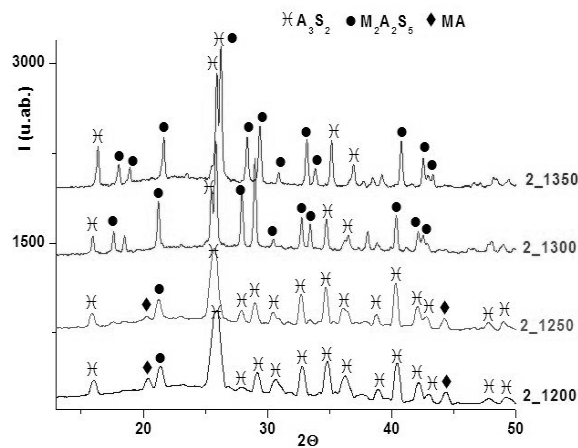


Fig. 4 - Spectrele de difracție de raze X pentru proba 2 în funcție de temperatura de ardere / X-ray diffraction spectra of sample 2 as firing temperature.

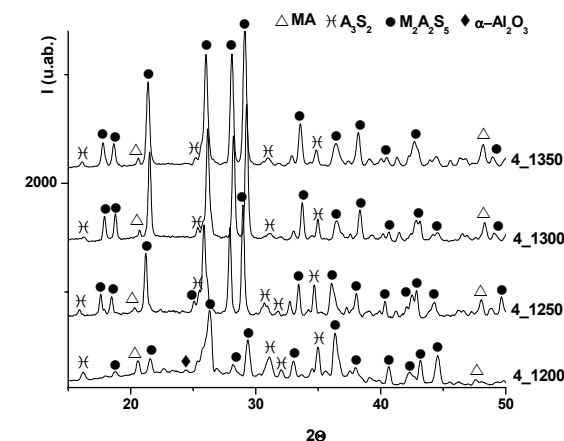
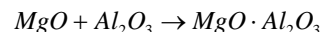


Fig. 6 - Spectrele de difracție de raze X pentru proba 4 în funcție de temperatura de ardere / X-ray diffraction spectra of sample 4 as firing temperature.

In exchange for sample 4, which contains 6% aluminum oxide (Figure 6) resulted that magnesium spinel remains practically to all firing temperatures. The other two compounds, mullite and cordierite which are components of equilibrium, are well crystallized. In none of the samples was not identified free silica.

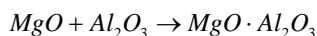
Based on these spectra were established the reaction mechanisms that occur at firing and the first compound formed is the magnesium spinel:



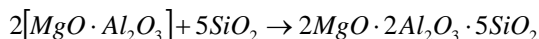
This reaction is due to the introduction of aluminum oxide in the recipe and this reacts with magnesium oxide resulted from the dissociation of the magnesium carbonate. At higher temperatures

bine cristalizați. În nici una dintre probe nu s-a observat prezența silicei libere.

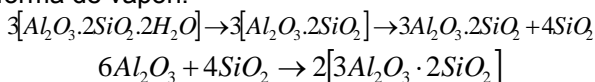
Pe baza acestor spectre s-au putut stabili mecanismele de reacție care au loc la ardere, primul compus care se formează fiind spinelul magnezian:



Această reacție apare datorită introducerii în rețetă a oxidului de aluminiu care reacționează cu oxidul de magneziu rezultat din disocierea carbonatului de magneziu. La temperaturi mai ridicate acesta se consumă în reacția de formare a cordieritului:



În ceea ce privește caolinul acesta în funcție de temperatură pierde mai întâi apa din rețea și se transformă în metacaolinit, după care acesta din urmă trece în mulit și silicea este eliminându-se sub formă de vapori:



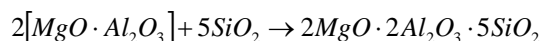
Pentru legarea parțială a acestuia sub formă de mulit s-a introdus în compoziție oxidul de aluminiu, care în fază solidă reacționează greu datorită caracterului său amfoter, dar în prezența unei topituri silicioase, așa cum se întâmplă în acest caz, se formează mulitul. Determinările experimentale au arătat că în probe nu există silice cristalină, deoarece aceasta este solubilizată în topitură, probele sintetizate fiind vitrificate.

3.3. Textura probelor

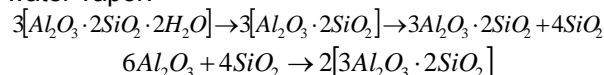
Textura probelor s-a analizat prin microscopie electronică cu baleiaj examinându-se probele 2 și 3 care au cea mai bună comportare la ardere. Astfel, în imaginile microscopice din figura 7a se observă că în spațiul dintre granulele de cordierit cristalizează mulitul, acesta având o formă aciculară, fapt pentru care contribuie la creșterea rezistențelor mecanice ale produselor, gresile pentru pardoseală fiind recunoscute pentru comportarea lor bună la uzură.

În figura 7b se observă prezența unor granule prismatice sau tabulare specifice cordieritului.

magneziu spinel este consumat în reacția de cordierite formation, as follows :



Regarding the kaolin, firstly lose the water from network depending on the temperature and becomes methakaolinit, after which the latter passes into mullite and silica and eliminates the water vapor:



For binding partly of silica in mullite into composition was introduced aluminum oxide, which reacts difficult in the solid phase because of its amphoteric nature, but in the presence of a siliceous melt, as it does in this case, is formed mullite. The experimental evidence showed that in samples is not crystalline silica, because this is soluble in the melt and synthesized samples were sintered in liquid phase.

3.3. Microstructure of samples

Microstructure of the samples was analyzed by scanning electron microscopy and were examined samples 2 and 3 that have the best behaviour to sintering. Thus in the microscopic images in Figure 7a is showed that in the space between grains of cordierite crystallizes mullite with a form of needle a fact which contributes to increase of the mechanical resistance of the products, porcelain stoneware being recognized for their good behavior of wear.

Figure 7b shows the presence of prismatic or tabular grains specific to cordierite. They are rounded because are in a vitreous matrix resulting from cooling the melt. Mullite grains have sizes between 1 and 5 μm, while those of cordierite ranges between 5 and 15 μm. Although in samples the evidence shows the presence of pores they are closed and not influence the behavior to chemical attack. Electron images of the sample 3 are given in Figure 8. In figure 8a is observed the presence of aggregates of granules of 1-5 μm in a vitreous matrix and the existence of the mullite crystallized in pores and in vitreous phase.

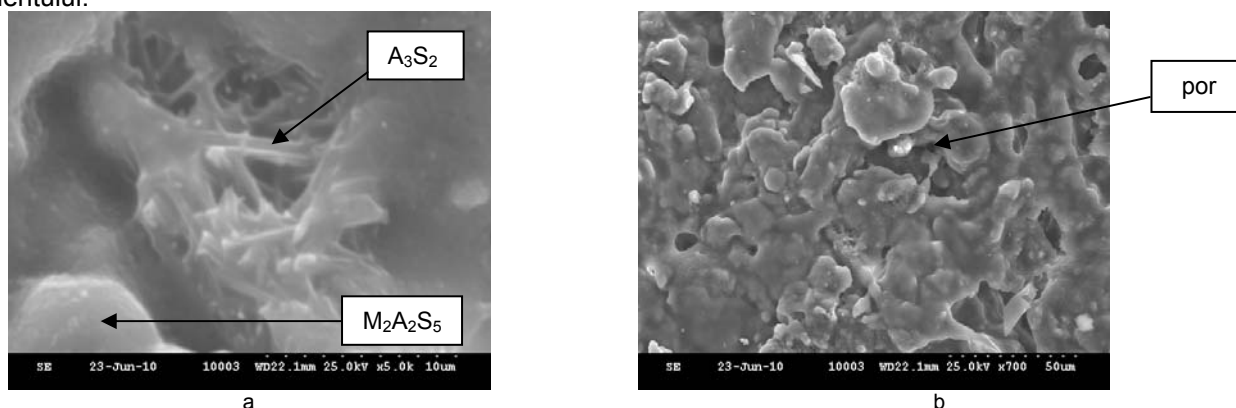


Fig.7 - Imagini SEM pentru proba 2 tratată la temperatura de 1350°C / SEM images for sample 2 treated at 1350°C temperature.

Acestea sunt rotunjite deoarece se găsesc într-o matrice vitroasă rezultată la răcirea topiturii. Granulele de mulit au dimensiuni cuprinse între 1 și 5 μm , iar cele de cordierit variază între 5 și 15 μm . Deși, în probă se constată și prezența porilor aceștia sunt închiși și nu influențează comportarea la atacul chimic. Imaginile electrono-microscopice pentru proba 3 sunt date în figura 8. În figura 8a se observă prezența unor aglomerate de granule cu dimensiuni de 1-5 μm într-o matrice vitroasă, existența mulitului cristalizat în pori și în faza vitroasă. În figura 8b se observă granulele de cordierit cu dimensiuni de circa 2 μm și existența porilor închiși și necomunicați cu dimensiuni de 2-3 μm .

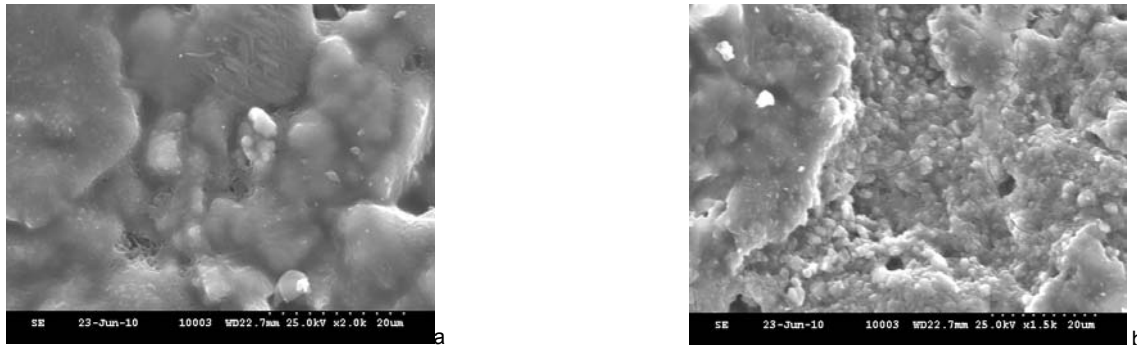


Fig. 8 - Imagini SEM pentru proba 3 tratată la temperatura de 1350°C / SEM images for sample 3 treated at 1350°C temperature.

4. Concluzii

Pentru sinteza acestor probe s-a folosit o compoziție pe bază de oxizi alcalino-pământoși pentru că aceasta permite cristalizarea parțială a fazei vitroase în procesul de răcire. În felul acesta în produs va predomina faza cristalină și nu cea vitroasă așa cum este cazul gresiei porțelante tradiționale, ceea ce poate duce la rezistențe bune la uzură. Procesul de cristalizare este, de asemenea, favorizat de viscozitatea redusă a topiturii care rezultă la ardere și care este proprie topiturilor alcalino-pământoase. Totuși trebuie remarcat că temperatura de ardere crește comparativ cu gresia porțelantă elaborată pe bază de fondanți alcalini.

REFERENCES

1. T. Manfredini, Ceramic Tiles in the XXIst Century, Global Road Map for Ceramics, ICC2 Verona, 2008, 187.
2. G. Kaya, B. Karasu and A. Cakir, Characterization of Diopside-Based Glass-Ceramic Porcelain Tile Glazes Containing Borax Solid Waste, Journal of Ceramic Processing Research, 2011, **12** (2), 135.
3. K. Pekkan and B. Karasu, Evaluation of borax solid wastes in production of frits suitable for fast single-fired wall tile opaque glass-ceramic glazes, Bull. Mater. Sci., 2010, **33** (2), April 135.
4. J. Bundschuh, A. Fuertes, G. Baudino, R. Garcia, and K.-D. Balke, Investigating and modelling transport and adsorption of boron in the groundwater of Lerma Valley, Argentina, Hydrological, Chemical and Biological Processes of Transformation and Transport of Contaminants in Aquatic Environments (Proceedings of the Rostov-on-Don Symposium, May 1993). IAHS Publ. 1994, (219), 185.

Figure 8b shows cordierite grains with sizes of about 2 μm , the existence of closed and not communicated pores with dimensions of 2-3 μm .

4. Conclusions

For the synthesis of samples was used a composition based on alkaline earth oxides because it allows partial crystallization of glassy phase in the process of cooling. In this way in product will predominate crystalline phase and not the vitreous phase, as is case traditional glazed tiles, which can lead to better wear resistance. Crystallization process is also favored by low

viscosity of the melt that resulting to sintering, what is specific for the melt from alkaline earth oxides. However it should be noted that the combustion temperature increases compared with porcelain tiles developed based on alkaline flux.

5. P. Remy, H. Muhr E. Plasari, and I. Ouerdiane, Removal of Boron from Wastewater by Precipitation of a Sparingly Soluble Salt, Environmental Progress 2005, **24** (1) 105.
6. Y. Elbeyli, Utilization of Industrial Borax Wastes (BW) for Portland Cement Production, Turkish J. Eng. Env. Sci. 2004, **28**, 281.
7. S. Kurama and E. Ozel, The Use of Different CaO Sources, in the Production of Anortite Ceramics, Proc. 10th ECERS Conf. Goller Verlag, Baden-Baden, 2007, 1768-1772.
8. A. Şolaş and A.A. Goktaş, Effect of Frit on Porcelain Tile Composition, Proc. 10th ECERS Conf. Goller Verlag, Baden-Baden, 2007, 1706-1710.
9. A. Salem, S.H. Jazayeri, E. Rastelli and G. Timellini, Study of Porcelain Stoneware Body Shrinkage by Dilatometric Method Using Modified Kinetic Model, Proc. 10th ECERS Conf. Goller Verlag, Baden-Baden, 2007, 55-58.
10. S.H. Jazayeri, A. Salem, G. Timellini, E. Rastelli, A kinetic study on the development of porosity in porcelain stoneware tile sintering, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 2007, **46** (1), 1.
11. V. Cannillo, L. Esposito, E. Rambaldi, A. Sola, A. Tucci, Effect of porosity on the elastic properties of porcelainized stoneware tiles by a multi-layered model, Ceramics International 2009, **35**, 205.
12. C. Leonelli, F. Bondioli, P. Veronesi, M. Romagnoli, T. Manfredini, G.C. Pellacani and V. Cannillo, Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach, Journal of the European Ceramic Society, 2001, **21**, 785.
13. F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, T. Manfredini, Utilisation of municipal incinerator grate slag for manufacturing porcelainized stoneware tiles manufacturing, Journal of the European Ceramic Society, 2002, **22**, 1457.
