METODĂ ANALITICĂ DE CALCUL AL FAZELOR DIN MASELE DE PORȚELAN

NICOLAE CIONTEA, IOAN BORZA, CARMEN DARIE, FLORICA KRAMER, MARIA MIHOC și ION PĂVĂLOIU

1. INTRODUCERE

În procesul chimic de obținere la temperaturi înalte a maselor de porțelan, componentele primare — feldspat, caolinit, cuarț — se transformă în componente mineralogice — albit (leucit), mulit, silice —, care se pot găsi în fază cristalină sau vitroasă, numite componente fazale.

Scopul principal al lucrării este stabilirea unor formule imediate de calcul pentru trecerea de la componentele primare la cele mineralogice și transpunerea analitică a metodelor grafice de determinare a componentelor fazale.

Lucrarea este un rezultat al unei probleme de cercetare privind calculul componentelor fazale din masele de porțelan propusă spre rezolvare colaboratorilor Institutului de calcul din Cluj de către Laboratorul central de cercetări al Combinatului de porțelan Cluj.

2. CALCULUL COMPONENTELOR MINERALOGICE

Procesul de trecere de la componentele primare la componentele mineralogice, în timpul arderii porțelanului la diferite temperaturi, este destul de complex, și teoretic îl putem separa în două etape.

a) Prima etapă constă în trecerea de la componentele primare: feldspat (F), caolinit (Cm) și cuarț (Q), la componentele oxidice: $Na_2O(K_2O)$, Al_2O_3, SiO_2, conform formulelor:

$$\alpha = c_1 \cdot F, \tag{1}$$

$$\beta = c_2 \cdot F + c_4\ Cm,$$

$$\gamma = c_3 \cdot F + c_5\ Cm + c_6 \cdot Q,$$

unde α este % greutate de $Na_2O(K_2O)$, β % greutate de Al_2O_3, γ % greutatea de SiO_2, iar F, Cm, Q sînt cantităţile din amestecul dat exprimate procentual.

Coeficienţii c_i ($i = \overline{1,6}$) se iau din tabela 1, fiind calculaţi din compoziţia chimică teoretică a feldspatului sodic (albit), a feldspatului potasic (ortoză), a caolinitului şi a cuarţului.

Tabela 1

Coeficienţi	Compoziţia chimică, %		
	compusul	Na	K
c_1	feldspat	11,83	16,93
c_2		19,44	18,32
c_3		68,73	64,75
c_4	metacaolinit	45,93	
c_5		54,07	
c_6	cuarţ	100	

b) Etapa a doua constă în trecerea de la componentele oxidice — $Na_2O(K_2O)$, Al_2O_3, SiO_2 — la componentele mineralogice: albit (leucit), mulit, silice. Aceasta se face după formulele:

$$\alpha' = \frac{d_1}{d_2}\alpha,$$

$$\beta' = \frac{d_3}{3}\left(\frac{1}{d_4}\beta - \frac{1}{d_2}\alpha\right),$$

$$\gamma' = d_5\left(\frac{1}{d_5}\gamma - \frac{\varepsilon}{d_2}\alpha\right) - \frac{2}{3}\left(\frac{1}{d_4}\beta - \frac{1}{d_2}\alpha\right), \qquad (2)$$

unde

α' este % greutate albit (leucit),
β' — % greutate mulit,
γ' — % greutate silice,
ε = $\begin{cases} 6, \text{ în cazul feldspatului sodic,} \\ 4, \text{ în cazul feldspatului potasic,} \end{cases}$
α, β, γ — semnificaţiile de mai sus; coeficienţii d_i ($i = \overline{1,5}$) se iau din tabela 2 şi reprezintă mase moleculare.

Tabela 2

Coeficienţi	Compuşi chimici	Mase moleculare	
		Na	K
d_1	feldspat	526	437,6
d_2	oxizi alcalini	62	94,2
d_3	mulit	427,2	
d_4	alumină	102,2	
d_5	silice	60,3	

Din formulele (1) şi (2), prin eliminarea lui α, β, γ se obţin formulele (3), de trecere directă de la componentele primare la cele mineralogice:

$$\alpha' = e_1 \times F,$$

$$\beta' = e_2 \times F + e_4 \cdot Cm,$$

$$\gamma' = e_3 \times F + e_5 \cdot Cm + e_6 \cdot Q, \qquad (3)$$

unde coeficienţii e_i ($i = \overline{1,6}$) se dau în tabela 3.

Tabela 3

Coeficienţi		
	Na	K
e_1	100,36419	78,64721
e_2	−0,08417	−0,06658
e_3	−0,28002	21,41933
e_4	63,99640	
e_5	36,00360	
e_6	100	

3. CALCULUL ANALITIC AL COMPONENTELOR FAZALE

Toate variantele de amestec dintre cele trei componente primare — F, Cm, Q — pot fi prezentate grafic într-un triunghi echilateral cu vîrfurile F, Cm, Q (fig. 1).

Oricărui punct din interiorul triunghiului considerat i se ataşează un sistem ternar — coordonate triliniare primare — reprezentînd componentele primare ale amestecului. Laturilor triunghiului le corespund amestecuri binare, iar vîrfurilor amestecuri unare. Suma componentelor în fiecare caz este egală cu 100%.

În scopul utilizării diagramelor originale de fază ale sistemelor $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ şi $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ elaborate de Institutul geo-

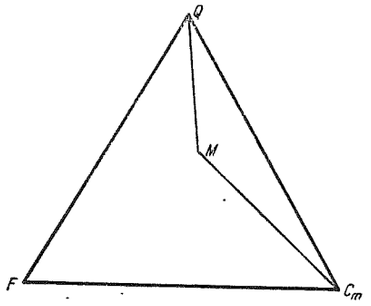


Fig. 1

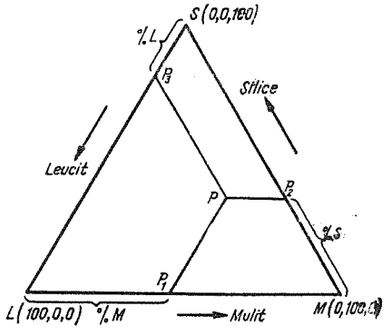


Fig. 2

fizic al S.U.A., cît şi în scopul calculării componentelor fazale din masele de porţelan, cu ajutorul formulelor (1) se trece de la triunghiurile echilaterale primare la triunghiurile echilaterale, reprezentînd diagramele originale.

Se observă că toate amestecurile primare tehnologice admisibile fac parte din subsistemele:

— albit — mulit — silice;

— leucit — mulit — silice.

Cu ajutorul formulelor (2), subsistemele de mai sus, cu toate elementele lor, izoterme, curbe-limită, linii de legătură, puncte de transformare, puncte de topire, se transformă într-un triunghi echilateral cu vîrfurile albit (leucit), mulit, silice. În acest triunghi, fiecărui punct i se ataşează coordonatele triliniare mineralogice. În triunghiul din figura 2 s-a stabilit un sens pozitiv de parcurgere a laturilor sale (sensul trigonometric).

Coordonatele unui punct P (α', β', γ') din interiorul triunghiului SLM se determină în modul următor: se duce prin acest punct o paralelă la latura opusă vîrfului în care coordonata respectivă are valoarea 100 pînă intersectează latura triunghiului pe care se măsoară componenta căutată. (Exemplu: pentru componenta mulit se duce o paralelă prin punctul P la latura SL pînă intersectează latura mulit LM; se găseşte $\overline{LP_1} = \alpha'$. Analog se procedează pentru celelalte componente şi se obţin $\overline{MP_2} = \beta'$ şi $\overline{SP_3} = \gamma'$.)

Triungiul considerat în figura 2 se întîlneşte în literatură sub denumirea de triunghiul lui Gibbs-Roosebonn. Diagramele astfel exprimate

(ΔSLM) permit determinarea grafică a componentelor fazale conţinute în masele de porţelan, conform teoremei lui Dahl [1], [2].

Atît în calculul analitic, cît şi în cel grafic, sînt importante punctele C, C', C'', obţinute din intersecţiile curbelor izoterme, de 1 300, 1 350 şi, respectiv, 1 400°C, cu curba-limită, pe care se găsesc în echilibru fazele cristaline şi faza vitroasă.

Interesează din punct de vedere practic punctele situate în triunghiurile SCM şi CBM (fig. 3). Orice punct din ΔSCM are trei componente

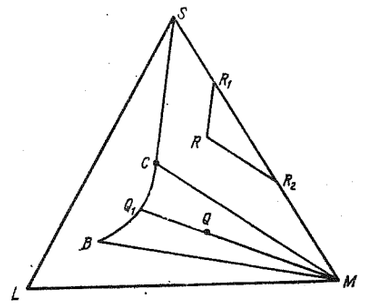


Fig. 3

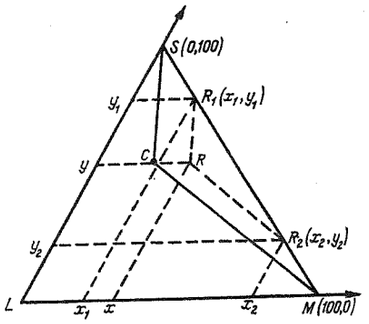


Fig. 4

fazale, mulit (a), silice (b), faza vitroasă (c), care sînt în echilibru la temperaturile considerate. Pentru determinarea componentelor fazale ale unui punct R din triunghiul SCM se utilizează metoda centrului de greutate. Se trasează paralele prin punctul R la laturile $\overline{SC}$ şi $\overline{CM}$, care intersectează latura $\overline{SM}$ în segmente proporţionale cu componentele fazale. Dacă considerăm $\overline{SM} = 100\%$ greutate, atunci $\overline{SR_1} = a$, $\overline{MR_2} = b$ şi $\overline{R_1R_2} = c$.

Un punct Q din triunghiul CMB are doar două componente fazale — mulit şi faza vitroasă —, care se determină grafic după regula pîrghiei. Se uneşte punctul M cu Q şi se prelungeşte segmentul $\overline{QM}$ pînă intersectează izoterma respectivă în punctul Q_1; considerînd segmentul $\overline{MQ_1} = 100\%$ greutate, avem $\overline{QQ_1} = a$, $\overline{QM} = c$.

Pentru stabilirea unor formule de calcul al componentelor fazale s-a urmărit transpunerea metodelor grafice într-o metodă analitică. În acest scop se alege un sistem cartezian oblic de coordonate cu originea în punctul L, axa absciselor LM şi axa ordonatelor LS (fig. 4). Coordonatele carteziene x, y ale unui punct din triunghiul SLM reprezintă componentele mulit ($x = \beta'$), respectiv silice ($y = \gamma'$).

a) În cazul triunghiului SCM, S (0,100), $C(x_c, y_c)$, M(100,0), pentru un punct $R(x_R\ y_R)$ din acest triunghi avem:

— coordonata fazală mulit, a, este egală cu abscisa x_1, a punctului R, (x_1, y_1); $(a = x_1)$;

— coordonata fazală silice, b, este egală cu ordonata y_2, a punctului R_2 (x_2, y_2); $(b = y_2)$;

— coordonata fază vitroasă, c, se obține scăzînd din 100 suma celorlalte două coordonate ($c = 100 - a - b$).

Punctul R_1 se obține din intersecția dreptelor RR_1 și SM date de ecuațiile:

$$\begin{cases} y - y_R = m_{SC}(x - x_R), \\ x + y = 100, \end{cases} \tag{4}$$

unde coeficientul unghiular m_{SC} al dreptei SC este

$$m_{SC} = \frac{100 - y_c}{-x_c}. \tag{5}$$

Din sistemul (4) se obține

$$x_1 = \frac{100 + m_{SC} \cdot x_R - y_R}{100 + m_{SC}}. \tag{6}$$

Punctul R_2 se obține din intersecția dreptelor RR_2 și SM date de ecuațiile:

$$\begin{cases} y - y_R = m_{MC}(x - x_R), \\ x + y = 100, \end{cases} \tag{7}$$

unde m_{MC} este coeficientul unghiular al dreptei MC:

$$m_{MC} = \frac{-y_c}{100 - x_c}. \tag{8}$$

Din sistemul (7) obținem

$$y_2 = \frac{m_{MC} + y_R - m_{MC} \cdot x_R}{100 + m_{MC}}. \tag{9}$$

Ținînd cont de faptul că $x_1 = a$, $y_2 = b$ și $100 - \beta' - \gamma' = \alpha'$, găsim următoarele formule pentru calculul componentelor fazale:

$$\begin{aligned} a &= \beta' - \frac{\beta'_c}{\alpha'_c} \cdot \alpha' && \text{(mulit)}, \\ b &= \gamma' - \frac{\gamma'_c}{\alpha'_c} \alpha' && \text{(silice)}, \\ c &= 100 \frac{\alpha'}{\alpha'_c}, && \text{(fază vitroasă)}, \end{aligned} \tag{10}$$

unde α'_c, β'_c, γ'_c sînt componentele mineralogice ale punctului C.

c) În continuare să transpunem analitic metoda grafică și în cazul triunghiului CBM.

Se alege un punct H pe izoterma BC (fig. 5) astfel ca dreapta CH să aproximeze suficient de bine curba izotermă BC. Dreapta MQ intersectează dreapta BC. Dreapta MQ intersectează dreapta CH în punctul W (x_w, y_w).

Pentru un punct Q (x_Q, y_Q) din triunghiul CBM avem:

— coordonata fără vitroasă este egală cu raportul

$$\frac{\overline{MQ}}{\overline{MW}} = \frac{y_Q}{y_w} \quad \left(c = \frac{y_Q}{y_w}\,\%\right);$$

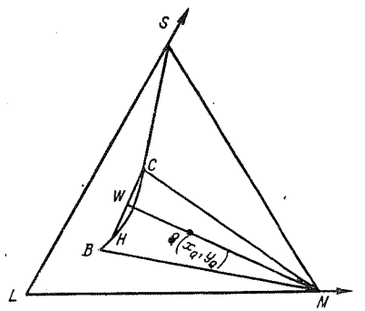


Fig. 5

— coordonata fazală mulit este egală cu raportul

$$\frac{\overline{QW}}{\overline{HW}} = 1 - \frac{y_Q}{y_w} \quad (c = 1 - a\%);$$

— coordonata y_w a punctului W se obține din sistemul

$$\begin{cases} y = m_{MQ}(x - 100), \\ y - y_c = m_{CH}(x - x_c), \end{cases} \tag{11}$$

format din ecuațiile dreptelor MQ și CH, unde m_{MQ} și m_{CH} sînt coeficienții unghiulari ai dreptelor respective, dați de formulele

$$\begin{aligned} m_{MQ} &= \frac{y_Q}{x_Q - 100}, \\ m_{CH} &= \frac{y_H - y_C}{x_H - x_C}, \end{aligned} \tag{12}$$

$$y_w = m_{HC} \cdot m_{MQ}(100 - x_C). \tag{13}$$

Înlocuind în (13) expresia lui m_{MQ} și ținînd cont de egalitatea raportelor

$$\frac{\overline{MQ}}{\overline{MW}} = \frac{y_Q}{y_w},$$

găsim

$$\frac{y_Q}{y_W} = \frac{y_Q + m_{HG}(100 - x_Q)}{y_C + m_{HC}(100 - x_C)}. \tag{14}$$

Prin urmare, pentru componentele fazale obţinem următoarele formule:

$$a = \left[1 - \frac{(100 - \beta')\, m_{HC} + \gamma'}{(100 - \beta'_C)\, m_{HC} + \gamma'_C}\right]\%,$$

$$b = 0,$$

$$c = 1 - a\% = \frac{(100 - \beta')\, m_{HC} + \gamma'}{(100 - \beta'_C)\, m_{HC} + \gamma'_C}\ \%. \tag{15}$$

4. CALCULUL COMPOZIŢIEI CHIMICE A FAZEI VITROASE

În continuare se studiază şi compoziţia chimică a fazei vitroase. Pentru aceasta, din compoziţia chimică a masei de porţelan considerate se scade aportul de componenţi oxidici ai fazelor solide. Se calculează apoi procentual conţinutul fazei vitroase în oxizi. Aceasta se face conform formulelor

$$a' = \frac{\alpha}{c}\cdot 100 \qquad \text{(oxid alcalin)},$$

$$b' = \frac{\beta - 0{,}718\ a}{c}\cdot 100 \qquad \text{(alumină)},$$

$$c' = \frac{\gamma - 0{,}282\ a - b}{c}\cdot 100 \qquad \text{(silice)}, \tag{16}$$

În scopul calculării indicelui de aciditate al fazei vitroase vom exprima sub formă moleculară această fază conform formulelor

$$a'' = 1,$$

$$b'' = \frac{d_2}{d_4}\cdot\frac{b'}{a'},$$

$$c'' = \frac{d_2}{d_5}\cdot\frac{c'}{a'}, \tag{17}$$

unde coeficienţii d_2, d_4, d_5 sînt masele moleculare ale oxizilor care interesează şi pot fi luaţi din tabela 2.

5. REZOLVAREA PRACTICĂ A PROBLEMEI

Cu ajutorul formulelor stabilite s-au efectuat calcule, propuse de beneficiar, pentru amestecuri primare cu feldspat sodic (F_{Na}) sau feldspat potasic (F_K). Aceste amestecuri s-au luat între limitele:

$$5 \leqslant F_{Na}\,(F_K) \leqslant 45$$

$$5 \leqslant Q \leqslant 45$$

$$30 \leqslant Cm \leqslant 70$$

Pentru diferitele componente primare se iau valori cuprinse între limitele date, cu un pas dat h. În cazul problemei rezolvate s-a considerat $h = 5$, obţinîndu-se astfel 61 de amestecuri.

Punctele corespunzătoare amestecurilor considerate formează un domeniu hexagonal în fiecare sistem de coordonate introdus (primar, mineralogic şi cartezian). Ne vom ocupa de stabilirea acestui domeniu în sistemul cartezian. Domeniul hexagonal $P_1\,P_2\,P_3\,P_4\,P_5\,P_6$ este delimitat de dreptele (D_i) de ecuaţii:

$$y - q_i = \frac{q_{i+1} - q_i}{p_{i+1} - p_i}(x - p_i), \tag{19}$$

unde p_i, q_i reprezintă coordonatele punctului P_i, $i = \overline{1,6}$, iar $P_7\,(p_7, q_7) = P_1\,(p_1, q_1)$.

Domeniul hexagonal care conţine punctele studiate se poate scrie sub forma unor inegalităţi. Pentru aceasta se scriu dreptele D_i $(i = \overline{1,6})$ sub forma

$$D \equiv Ax + By + C = 0. \tag{20}$$

Dacă prin înlocuirea coordonatelor originii în ecuaţia dreptei D_i, scrisă sub forma (20), se găseşte un număr pozitiv, atunci se ia $D_i \geqslant 0$; dacă prin înlocuire se găseşte un număr negativ, se ia $D_i \leqslant 0$. Astfel domeniul hexagonal $P_1\,P_2\,P_3\,P_4\,P_5\,P_6$ este determinat de şase inegalităţi. În cazul primelor trei drepte D_i $(i = 1, 2, 3)$ se aleg inegalităţile în sensul iniţial găsit, iar în cazul ultimelor trei drepte se aleg inegalităţi de sens contrar celui găsit.

Pentru fiecare punct din domeniul hexagonal considerat se calculează componentele mineralogice conform formulelor (3), şi de aici componentele fazale cu ajutorul formulelor (10) sau (15), după cum punctul aparţine triunghiului SCM sau CBM. Pentru a stabili cărui triunghi aparţine punctul considerat, înlocuim coordonatele sale carteziene, precum şi coordonatele originii în ecuaţia dreptei CM. Dacă cele două

valori obținute au același semn, atunci punctul respectiv aparține triunghiului CBM; în caz contrar, punctul aparține triunghiului SCM.

Calculul componentelor fazale s-a efectuat atît în cazul feldspatului sodic, cît și al feldspatului potasic, la diferite temperaturi (1 300, 1 350, 1 400°C). Coeficienții necesari formulelor (10), (15), calculați la diferite temperaturi, se iau din tabelele 4, 5 și 6.

Tabela 4

Temperaturi (°C)	β'C/α'C		γ'C/α'C	
	Na	K	Na	K
1300	0,15548694	0,14846996	1,6511366	2,6293917
1350	0,20366732	0,17863321	2,0707269	3,1466262
1400	0,29797979	0,25307377	2,9107744	3,869877

Tabela 5

Temperaturi (°C)	m_{HC}	
	Na	K
1300	−38,91489	−33,666666
1350	−23,62222	−11,745098
1400	−27,461538	−14,028089

Tabela 6

Temperaturi (°C)	$(100 - \beta'c)\, m_{HC} + \gamma'c$	
	Na	K
1300	−3617,07051	−3164,75660
1350	−2152,04992	−1053,25255
1400	−2482,56611	−1257,97014

Calculele necesare s-au efectuat cu ajutorul calculatorului electronic DACICC-1 al Institutului de calcul din Cluj, pentru care s-a întocmit programul în limbajul intern al calculatorului. Nu vom da acest program pentru a nu ne extinde prea mult. Vom da același program scris în limbajul de programare ALGOL.


```
Program
begin integer Q, CM, F, k, i, EPS ; real A, B, G, Al, Bl, Gl;
   real array co [1 : 5], d [1 : 5], a, b, c, BC, GC, AlC, BlC, GlC, M [1 : 3];
   read EPS;
   for k : = 1 step 1 until 5 do read co[k], d [k];
   for k : = 1 step 1 until 3 do read BC[k], GC[k], AlC[k], BlC[k],
            GlC[k], M[k];

   for Q : = 45 step −5 until 5 do
      begin CM : = 30;
       El : F : = 100 − Q − CM;

          if (F < 5) ∨ (F > 45) then go to E2;
          A : = co [1] × F ;
          B : = co [2] × F + co[4] × CM;
          C : = co [3] × F + co[5] × CM + 100 × Q;
          Al : = d [1]/d[2] × A ;
          Bl : = d [3] × (B/d[4] − A/d[2])/3;
          Gl : = G − d[5] × EPS × A/d[2] − 2/3 × (B/d[4] −
                                          − A/d[2]);

          print CM, Q, F, A, B, G, Al, Bl, Gl ;
          for i : = 1 step 1 until 3 do

             begin
               if (100−Bl) × GC[i] − (100−BC[i]) × Cl ⩽ o then
                  begin a[1] : = Bl−BlC[i]/AlC[i] × Al;
                        b[1] : = Gl−GlC[i]/AlC[i] × Al;
                        c[1] : = 100 × Al/AlC[i]

                  end else
                  begin  c[1] : = ((100−Bl) × M[i] + Gl)/((100−
                                  −BlC[i]) × M[i] + GlC[i]) × 100;

                      b[1] : = o ;
                      a[1] : = 100−c[1]

                  end ;
               a[2] : = A/c[1] × 100;
               b[2] : = (B−o. 718 × a[1])/c[1] × 100;
               c[2] : = (G−o. 282 × a[1]−b[1])/c[1] × 100;
               a[3] : = 1 ;
               b[3] : = d[2]/d[4] × b[2]/a[2];
               c[3] : = d[2]/d[5] × c [2]/a[2];

               print real array a[1 : 3], b[1 : 3], c[1 : 3]
             end ;
       E2 : CM : = CM + 5 ;

          if CM ⩽ 70 then go to El ;
      end
end
```

În program s-au făcut următoarele modificări de notații față de cele utilizate în lucrare : A, B, G pentru α, β, γ ; A1, B1, G1 pentru α', β', γ' ; BC, GG pentru β_c, γ_c ; A1C, B1C, G1C pentru α'_c, β'_c, γ'_c și $M[1]$, M[2], M[3] pentru m_{HC}, $m_{H'C'}$, $m_{H''C''}$.

BIBLIOGRAFIE

1. Louis A. Dahl, *Analytical treatment of multicomponent systems*, 1965.
2. В. П. Древинг, Я. А. Калашников, *Правило фаз*, М. У., 1964.