

## EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DES PORCELAINES

N.Bouzidi<sup>1</sup>, A.Bouzidi<sup>2</sup>, A.Medjdoub<sup>2</sup>, S. Aissou<sup>1</sup>, D.Merabet<sup>1</sup>

(1) *Laboratoire de Technologie des Matériaux et du Génie des Procédés (LTMGP), université de Bejaia, route de targua Ouzemmour (0600).Algérie.*

(2) *Laboratoire du Génie Electrique (LGE), université de Bejaia, route de targua Ouzemmour (0600).Algérie.*

Email : [nedjmabouzidi@yahoo.fr](mailto:nedjmabouzidi@yahoo.fr)

### Résumé:

Le but de ce travail est d'élaborer des porcelaines à base de deux kaolins de Tamazert dénommés KT2 et KT3 et d'étudier leurs microstructures ainsi que leurs propriétés diélectriques en fonction du traitement thermique. Les porcelaines dénommées PKT2 et PKT3 sont frittées à 1300°C pendant 1h puis 3 heures. L'identification et la quantification des différentes phases minéralogiques après cuisson montrent la diminution des taux de mullite et de quartz et l'augmentation du taux de phase vitreuse, ce dernier varie entre 52 et 66 % à 1300 °C pour un temps de cuisson de 3 heures. La porosité des échantillons varie entre 8 à 6 % à 1300 °C pendant 3 heures. Les permittivités relatives des porcelaines ont été étudiées dans la gamme de fréquences ( $10^2$ - $10^6$ Hz) s'avèrent intéressantes, pour un temps de cuisson d'une heure, elles sont de 8,30 pour PKT2-1h et 9,55 pour PKT3-1h à une fréquence de 100Hz. Ces dernières diminuent à mesure que la fréquence augmente.

### Abstract :

The aim of this work is to elaborate porcelains based on two kaolin of Tamazert named KT2 and KT3. Microstructures and dielectric properties of these porcelains PKT2 and PKT3 during heat treatment are studied. The two porcelains are fired at 1300 °C during 1 hour and 3 hours. Identification and quantification of the mineralogical phases show that the amount of mullite and quartz decrease as the sintering time enhance whereas vitreous phase increases from 52 to 66 wt% at 1300 °C during 3 hours. Porosity varies from 8 to 6 % respectively for PKT2 and PKT3 fired at 1300 °C during 3 hours. Dielectric properties characterized by relative permittivity and dielectric losses ( $\tan \delta$ ) are studied at the frequency range ( $10^2$ - $10^6$ Hz). These parameters are important during sintering at 1 hour which vary from 8.30 and 9.55 for PKT2-1h and PKT3-1h respectively at low frequency. Indeed relative permittivity parameters of the samples decrease as the frequency increases.

**Mots clés :** Kaolin, Microstructure, Porcelaine, Propriétés diélectriques, traitement thermique.

### 1. INTRODUCTION

Le kaolin est un alumino-silicates de composition minéralogique ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), il dérive essentiellement de l'altération des feldspaths alcalins et des micas. Il a une structure en lamelles et est constitué de grains plats de 1 à 5  $\mu m$  de diamètre et d'environ 0,05  $\mu m$  d'épaisseur [1]. Dans ces kaolins, on retrouve souvent des impuretés, sous forme d'oxydes métalliques ( $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ , etc.), ces impuretés exercent une influence sur les propriétés des produits de cuisson [2].

Les produits marchands des kaolins de Tamazert sont largement utilisés dans divers domaines tels que les matériaux céramiques (dalles de sol, sanitaire), les peintures, le papier couchage, etc...A ce jour, aucune application dans le domaine des porcelaines n'est mise en application, ceci est certainement dû au fait qu'il

contient beaucoup d'impuretés colorantes tels que le fer et le titane [2,3].

Les porcelaines sont des mélanges de 50% d'argiles, de 30% de fondant (feldspaths) et de 20% de sables. Lors du frittage il en résulte des agrégats de cristaux de quartz et de mullite noyées dans une matrice vitreuse [3]. En plus de ces phases on retrouve les cristaux de cristobalite accompagnés d'oxydes métallique sous l'influence d'un traitement thermique prolongé [4].

Les différents procédés de frittage conduisent à la formation de différents taux de phases cristalline et de phases amorphes qui constituent les majeures phases de la porcelaine en plus du quartz de la tridymite et de la cristobalite [5]. Les réactions qui se produisent sont gouvernées par la cinétique du procédé de frittage qui n'atteint pas l'équilibre thermodynamique si le temps du cycle de

cuisson est court (environ 1 heure) [4,5]. Ils présentent un haut pouvoir abrasif, une durabilité chimique élevée et une bonne résistance à la flexion.

Les porcelaines sont des matériaux hétérogènes constitués de phases solides distinctes, cristallines et vitreuses ou amorphes, qui renferment des pores selon les conditions de frittage. Ces pores, qui représentent des discontinuités dans le matériau, sont le siège de concentration de contraintes, et constituent l'une des causes principales de défaillance des porcelaines, tels que le claquage diélectrique et la fragilité [3,6]. En effet, lorsque des charges sont injectées dans un isolant (par irradiation électronique, par application d'une tension électrique entre deux électrodes...), ces charges (par création de paires électron-trou) s'accumulent dans le matériau, provoquant localement une polarisation et une déformation du réseau qui s'accompagnent d'une accumulation importante d'énergie. La déstabilisation brutale de ces charges par une perturbation quelconque (électrique, mécanique, thermique) va entraîner la libération brutale de l'énergie stockée par le réseau conduisant ainsi à la fusion et à la sublimation locale du matériau. La capacité d'un matériau à résister au claquage diélectrique est étroitement liée à ses propriétés de transport et de piégeage des charges qui dépendent de la microstructure du matériau [7].

Les propriétés diélectriques des porcelaines telles que la permittivité diélectrique, le facteur de perte diélectrique ( $\tan \delta$ ) dépendent des caractéristiques de ces phases [5]. La phase vitreuse dans les porcelaines est dérivée de l'ajout des feldspaths, elle a une faible conductivité, cependant les oxydes métallique dissous dans cette phase le rend plus conducteur. La cristobalite et le quartz sont des phases de faibles pertes diélectriques [3,8], la mullite possède une perte relativement élevée, ces pertes diélectriques varie selon les défauts et les caractéristiques de cette dernière. Les propriétés mécaniques des porcelaines dépendent du taux de mullite, de la morphologie des particules de quartz, du taux de la phase amorphe et de la porosité. Il a été démontré par des travaux antérieurs que les propriétés mécaniques des matériaux utilisés pour les isolateurs de haute tension peuvent être améliorées incorporant du corindon et en ayant un taux bas en quartz résiduel [9].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence du traitement thermique des porcelaines dénommées PKT2 et PKT3 obtenues à partir des kaolins produits marchands KT2 et KT3 de Tamazert, (Jijel, Algérie). Les porosités et les quantités des phases formées lors du frittage

de ces porcelaines sont déterminées. L'effet des taux de phases cristallines et amorphes présentes dans ces porcelaines sur les permittivités relatives et les pertes diélectriques est le second objectif visé.

## **2. PROCEDURE EXPERIMENTALE**

### **2.1. Préparation des échantillons**

Deux types de porcelaine sont élaborés à partir des deux kaolins dénommés KT2 et KT3. Le premier type nommé PKT2 est obtenu à partir de 50% de kaolin KT2 rajouté à 30% de feldspath et 20% de sable. Le deuxième type nommé PKT3 est obtenu à partir de 50% de kaolin KT3 rajouté à 30% de feldspath et 20% de sable.

Les matières premières composants les porcelaines sont tamisées à sec dans un tamis 63  $\mu\text{m}$  (norme AFNOR). 100 ml d'eau distillée sont ajoutés à 20 gr de ce mélange pour subir 30 minutes de broyage dans un broyeur planétaire de marque (Pulverisette 7 (Fritsch, Germany)). Cette barbotine est ensuite mise à sécher pendant 24 heures à 105 °C. Après séchage, le mélange est broyé manuellement pendant 20 minutes.

Des pastilles de 30 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseurs sont pressées à 50 MPa à l'aide d'une presse hydraulique. Les pastilles sont alors séchées à 105 °C pendant 24 heures, elles sont alors cuites dans un four type Nabertherm à 1300 °C pendant 1 heure, puis pendant 3 heures.

Les étapes d'élaboration des porcelaines sont résumées dans le schéma de la Fig. 1

### **2.2. Appareillage**

Les compositions chimiques des différentes matières premières sont déterminées par fluorescence des rayons X type PANalytical Per'X3. L'analyse minéralogique des porcelaines et des matières premières est faite à l'aide d'un diffractomètre de type X'Pert High Score Pro MPD diffractometer (PANalytical) travaillant à 40 kV et 30 mA utilisant la cathode  $\text{CuK}\alpha$  radiation, un pas de mesure de  $0,025^\circ 2\theta$  et la plage de diffraction est ( $2\theta$ ) de  $2^\circ$  à  $99^\circ$ . L'analyse quantitative des phases présentes dans les différentes porcelaines (mullite, quartz) est faite grâce aux diagrammes DRX obtenus en utilisant l'algorithme de refinement de Rietveld, l'étalon interne utilisé est NaF. Le rapport des hauteurs des pics de mullite (121), quartz (112) et NaF (200) et (202) nous donne la quantité de chaque phase correspondante. La quantité de phase amorphe est déduite de la somme des différentes phases retranchées à 100. La

microstructure, la morphologie et la taille des particules sont observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type FEI company quanta 200 FEG scanning electron microscope. Les échantillons ont subi un polissage avec du papier abrasif puis avec de la pâte diamantées, puis un traitement avec HF (10%) pendant 1 minute.

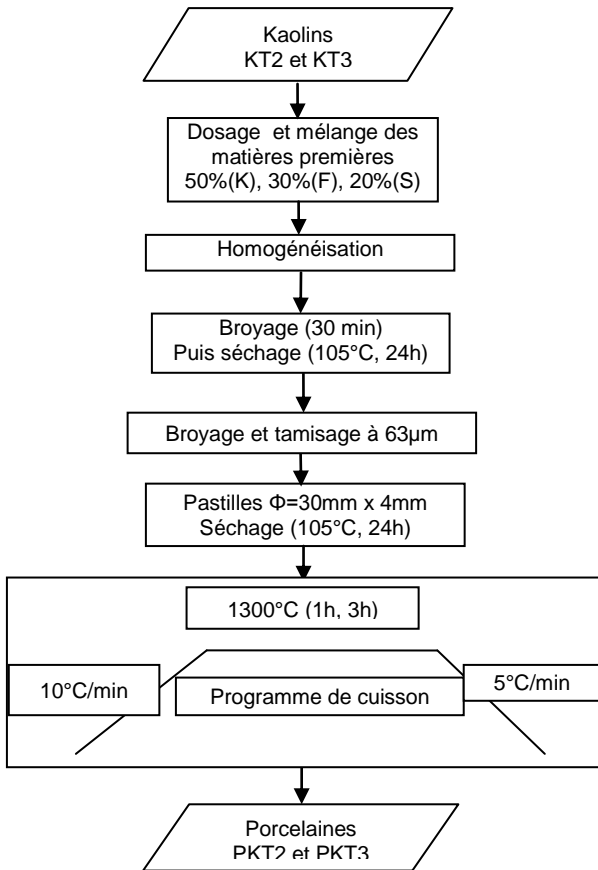


Fig.1 : Procédé d'élaboration des différentes porcelaines.

La détermination des densités apparentes est réalisée grâce à la méthode par émerison dans l'eau (méthode d'Archimède) et la densité absolue est réalisée en utilisant un pycnomètre à gaz (hélium) du type (Micromeritics AccuPyc 1330 V2. 0.3 N), ces deux paramètres ont permis de déterminer la porosité total des différents échantillons. Les propriétés diélectriques (permittivités relatives  $\epsilon_r$  et pertes diélectriques  $\tan \delta$ ) des différentes porcelaines sont déterminées à l'aide de l'Analyseur d'impédance complexe HP4291A Hewlett Packard) dans la gamme de fréquence 100Hz-1MHz. Les deux faces des échantillons ont d'abord subi un polissage puis elles ont été enduites de laque d'argent (afin de permettre un bon contact, cellule - échantillon pour éviter les pertes).

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### 3.1. Caractérisation des matières premières

Les compositions chimiques des matières premières de départ sont dressées dans le tableau 1. Les kaolins sont riches en  $\text{SiO}_2$  et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , leurs teneurs massiques en fer sont assez importantes, elles sont de 2,37 et 2,18 respectivement pour KT2 et KT3.

Tableau 1 : Compositions chimiques des matières premières

Oxydes%	KT2	KT3	Feldspath	Sable
$\text{SiO}_2$	51,08	49,56	74,6	80,98
$\text{Al}_2\text{O}_3$	30,79	32,66	12,97	11,93
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,37	2,18	1,73	0,76
MnO	0,01	0,01	0,04	0
MgO	0,53	0,46	0,41	0,21
CaO	0,14	0,12	1,08	0,18
$\text{Na}_2\text{O}$	0,37	0,18	3,75	0,25
$\text{K}_2\text{O}$	3,24	2,94	4,64	3,42
$\text{TiO}_2$	0,49	0,39	0,3	0,26
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,12	0,16	0,03	0,04
LOI	10,86	11,38	0,72	1,67

Les matières premières sont très riches en  $\text{K}_2\text{O}$ , leurs teneurs massiques sont de 3,24, 2,94, 4,64 et 3,42 % respectivement pour KT2, KT3, les feldspaths et le sable. Les feldspaths sont de nature mixte du moment qu'il renferme aussi du  $\text{Na}_2\text{O}$  dont la teneur est de 3,75. Le sable utilisé est un rejet quartzueux issu du traitement du kaolin de Tamazert. Les pertes au feu des feldspaths et du sable sont typiques à la nature de ses matières, en revanche celles des kaolins sont légèrement inférieure à celles des kaolinites pures qui avoisine les 13,96 %.

Le spectre de diffraction des rayons X des différents kaolins est représenté sur la Fig. 2.

Les kaolins KT2 et KT3 renferment outre la kaolinite, une phase micacée, du quartz et des feldspaths potassique et sodique.

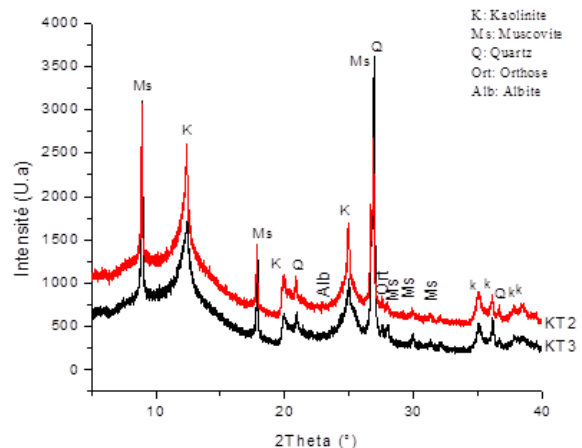


Fig. 2: Diagramme de diffraction des rayons X de KT2 et KT3 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5405\text{\AA}$ ).

Le calcul normatif des compositions minéralogiques des différents kaolins est dressé sur le tableau 2.

Tableau 2. Calculs normatifs des compositions minéralogiques des différents kaolins.

Phases minéralogiques (%)	KT2	KT3
Kaolinite	57	66
Quartz	13	9
Muscovite	16	13
Albite	3	2
Orthose	8	8
Anatase/rutile	0,5	0,4
Goethite	2	2
Matières organiques (%)	0,5	0,6
Total (%)	100	100

Le kaolin KT3 est plus riche en kaolinite par rapport à KT2, ce dernier présente une forte teneur en quartz, en muscovite et en albite qui sont respectivement de 13, 16 et 3 %. Les deux kaolins renferment un taux non négligeable en goethite qui est de 2 %.

### 3.2. Caractérisation physico-chimiques des porcelaines élaborées

#### a) Analyse minéralogique

Les principales phases minéralogiques existantes dans PKT2 et PKT3 (Fig.3 et 4) sont la mullite et le quartz, nous remarquons un dôme entre 21-22 °2θ caractérisant la présence de phase amorphe. Les intensités des pics de mullite et de quartz tendent à diminuer lorsqu'on augmente le frittage à 3 heures. Les matériaux tendent à perdre leur cristallinité, les phases cristallines entrent en solution dans la phase amorphe des porcelaines.

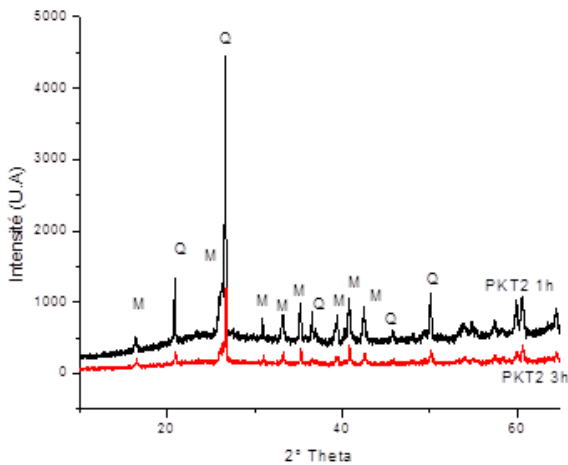


Fig. 3 : Diagramme DRX de la porcelaine cuites à différentes températures à base de KT2 (M : Mullite, Q : Quartz).

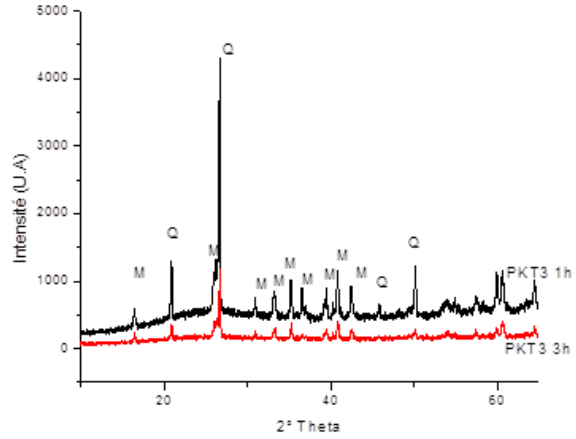


Fig. 4 : Diagramme DRX de la porcelaine cuites à différentes températures à base de KT3 (M : Mullite, Q : Quartz).

Par ailleurs, la hauteur des pics de quartz plus importante dans PKT2 que dans PKT3, contrairement aux pics de mullites qui sont plus importants dans PKT3 que dans PKT2.

L'analyse minéralogique quantitative des phases formées durant le frittage des différentes porcelaines est présentée dans le tableau 3.

Tableau 3 : Analyse quantitative des principales phases minéralogiques des porcelaines

Phases(%)	PKT2			PKT3		
	Mullite	Quartz	vitreuse	Mullite	Quartz	vitreuse
1300 -1h	22±2	28±1	50±1	23±2	25±1	52±1
1300-3h	17±2	17±1	64±1	18±2	15 ±2	66±1

Le temps de frittage est en faveur de l'augmentation du taux de phase vitreuse dans les deux types de porcelaines tels qu'il est montré sur le tableau 3. En effet, la porcelaine PKT2 présente un taux de phase vitreuse de 50% pour un temps de frittage de 1 heure et de 64 % pour un temps de frittage de 3 heures. Cependant, la porcelaine PKT3 est plus riche en phase vitreuse présentant un taux de 66 % à 1300 °C-3 heures. Les quantités de mullite et de quartz diminuent à mesure qu'on augmente le temps de frittage.

### 3.3. Microstructure des différentes porcelaines

#### b) Observations microscopique au MEB des différentes porcelaines.

Nous remarquons sur la Fig.5 que les surfaces des échantillons PKT3-1 heure et 3heures sont plus régulières et homogènes que celles des échantillons PKT2. Nous remarquons en outre, la présence de quartz non encore transformé en verre sur la Fig. 5.a.



Les pores de formes régulières (porosité fermée) dans PKT2-3h et de formes irrégulières interconnectés présents dans PKT3-1 h sont remarqués à la surface de ces échantillons. Des aiguilles de mullite sont remarqués sur les surfaces des deux types de porcelaines préalablement polies et attaquées par HF 10 % pendant 1 minute. Ces aiguilles de mullites composent des réseaux enchevêtrés qui sont beaucoup plus fins dans la porcelaine PKT3 que dans PKT2. A coté de cela, on voit clairement la présence de phase vitreuse qui entourent les grains qui sont distribuées de façon régulière dans PKT3-1h et irrégulière dans PKT2-1h.

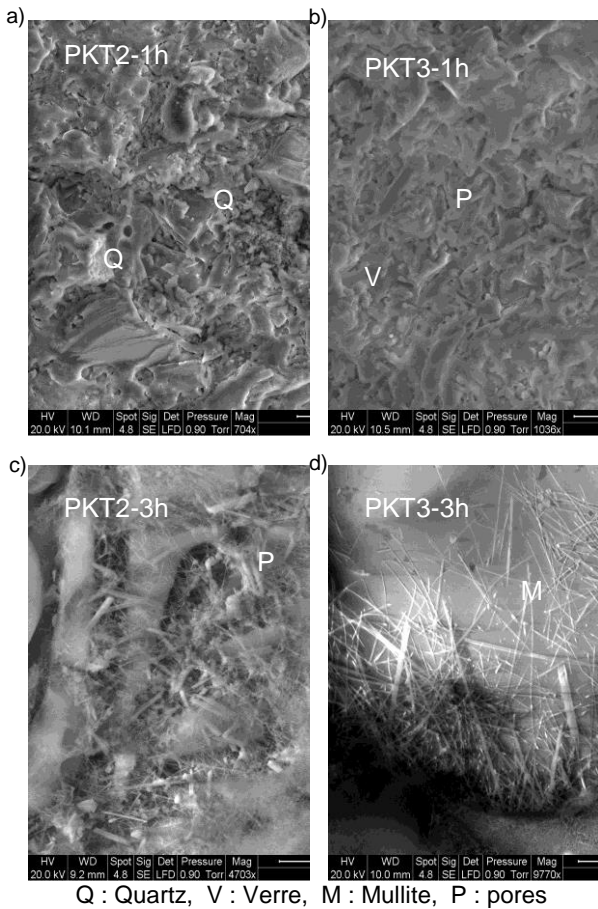


Fig.5 : Microstructure des différents échantillons frités à 1300 °C: a) PKT2 -1h, b) PKT3-1h, c) PKT2- 3h, d) PKT3-3h.

**c) La Porosité en fonction de l'élévation de la température**

Selon la Fig.6, la porosité diminue au fur et à mesure que le temps de frittage augmente. Elle démarre pour PKT2 de 13 % à 1100 °C pour atteindre 9 % à 1300 °C -1h puis de 12 % à 1100 °C à 8 % à 1300-3h. Cependant pour PKT3, elle démarre de 11 % à 1100 °C pour atteindre 7 % à 1300 °C -1h puis de 10 % à 1100 °C à 6 % à 1300-3h. La porosité ouverte

est plus abondante dans PKT2 que dans PKT3. La porosité ouverte est remarquée sur la Fig. 6 (PKT3-1h) avec des pores très fins ayant des formes irrégulières qui sont interconnectés [5]. La porosité fermée est sous formes de larges pores sphériques de forme régulières et isolés souvent rencontrés dans ces types de matériaux. Le processus de cuisson n'est pas encore terminé du moment que la porosité ouverte n'a pas encore disparue. En effet la porosité fermée commence à augmenter avant que la porosité ouverte disparaît totalement. Ce comportement est dû à la fois à la cristallisation de mullite et la dissolution du quartz dans la phase liquide, qui engendre une augmentation de la viscosité de la phase liquide, la porosité ouverte se trouve être retardée à disparaître.

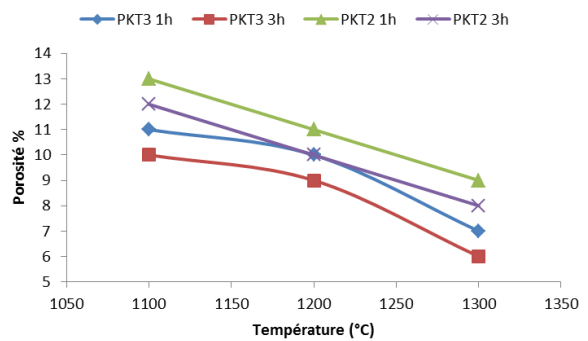


Fig.6 : Porosité des porcelaines PKT2 et PKT3 en fonction de la température.

**3.4. Propriétés diélectriques des porcelaines élaborées**

En basse fréquence (100Hz), les permittivités relatives sont plus élevées pour les deux types de porcelaines. Les plus grandes valeurs sont celles de PKT3-1h ( $\epsilon_r=9,55$ ), cependant quand le temps de frittage augmente, les permittivités relative diminuent ( $\epsilon_r=6,25$ ), elles s'approchent des porcelaines ordinaires dont la permittivité relative est située ( $5 < \epsilon_r < 6$ ). Les phases cristallines telles que la mullite et le quartz qui contribuent à l'amélioration des propriétés diélectriques se trouvent en partie dissoute dans la phase vitreuse. Le même phénomène est remarqué pour les porcelaines élaborées à base de KT2. Ces dernières procèdent des permittivités relatives légèrement inférieures à PKT3. Plus la fréquence augmente plus les permittivités relatives diminuent pour les deux types de porcelaines et cela jusqu'à 1 MHz. Pour atteindre des valeurs inférieure ou égale à 2. Dans ce domaine, le déplacement des électrons se fait rapidement, ce qui influence la permittivité relative des échantillons.

D'après ces résultats l'augmentation du temps de cuisson ne joue pas en faveur des

permittivités relatives, leurs valeurs correspondent à celles de la phase vitreuse qui compose les deux types de porcelaine. Les valeurs des propriétés diélectriques de point de vue macroscopique des échantillons sont reliées avec leurs porosités et les quantités des phases cristallines et amorphes [10].

Tableau 4 : Variation des permittivités en fonction des fréquences des différentes porcelaines

$\epsilon_r$ log F(Hz)	PKT2-1h	PKT2-3h	PKT3-1h	PKT3-3h
2	8,30	6,21	9,55	6,35
3	5,34	1,46	6,43	5,72
4	3,23	1,44	4,41	2,18
5	2,44	1,30	3,28	2,58
6	1,79	1,24	2,23	1,84

Les pertes diélectriques des différentes porcelaines en fonction de l'élévation des fréquences ( $10^2$ - $10^6$  Hz) représentées dans tableau 5 sont plus importantes dans les basses que dans les hautes fréquences. En effet, PKT2-1h exhibe une perte diélectrique assez importante ( $\tan \delta = 0,930$ ), ceci est dû à la formation de cristaux semi-conducteurs. Il a été démontré que la formation de quantité de cristaux de magnésium et de titanate d'aluminium dans la phase vitreuse diminue son ac/dc résistivité [11]. La concentration, la taille, la distribution et la forme des phases cristallines dans la matrice vitreuse influence les pertes et les constantes diélectriques. Par ailleurs, les échantillons PKT3-1h et PKT3-3h possèdent des pertes diélectriques relativement faibles, ceci est dû à la diminution de la porosité associée à la diminution des taux de mullite et de quartz qui influence sur la microstructure de ces échantillons.

Tableau 5 : Pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) en fonction des fréquences des différentes porcelaines

$\tan \delta$ log F(Hz)	PKT2-1h	PKT2-3h	PKT3-1h	PKT3-3h
2	0,930	0,087	0,079	0,066
3	0,580	0,070	0,058	0,049
4	0,430	0,059	0,048	0,042
5	0,315	0,051	0,037	0,030
6	0,140	0,017	0,023	0,020

#### 4. CONCLUSION

Les porcelaines obtenues à base des kaolins de Tamazert, PKT2 et PKT3 à 1300 °C ont des comportements différents du point de vue de leurs microstructures et des propriétés

diélectriques qui en découlent pendant leurs traitements thermiques. En effet les porcelaines à base de KT2 sont plus poreuses que celles à base de KT3, ceci est en relation avec les différentes phases cristallines et amorphes qui les constituent. Le temps de cuisson joue un rôle positif sur la porosité qui diminue jusqu'à 8 et 6% respectivement pour PKT2 et PKT3 à 1300-3h. Les deux types de porcelaines ont des taux de phases vitreuses importants notamment à 1300-3h, leurs phases cristallines telles que le quartz et la mullite se trouvent diminués et semblent se dissoudre dans la phase vitreuse.

En basses fréquences, les permittivités diélectriques relatives sont plus importantes quand les porcelaines sont frittées pendant 1 heure que pendant 3 heures, elles varient entre 9,55 et 8,30 respectivement pour PKT2 et PKT3. Ces permittivités diminuent à mesure que les fréquences augmentent pour atteindre des valeurs de l'ordre de 2 à 1. Néanmoins, les pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) sont beaucoup plus importantes quand les échantillons sont frittés pendant 1 heure à 1300 °C, ceci est directement lié à la porosité et aux phases qui les constituent (taux de phases cristalline (mullite, quartz) et amorphe). Les pertes diélectriques diminuent à mesure que les fréquences augmentent. Selon les résultats obtenus dans cette étude, les kaolins de Tamazert peuvent trouver leurs applications dans le domaine des porcelaines et plus particulièrement les porcelaines diélectriques utilisées dans les isolateurs et les disjoncteurs.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Bouzidi, Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson. Thèse de doctorat, université de Bejaia. (Algérie) et l'école des mines de Saint-Etienne (France). Septembre 2012.p.121
- [2] N. Bouzidi, S. Aissou, N.s Concha-Lozano, P. Gaudon, G. Janin, L. Mahtout, D. Merabet; Effect of chemico-mineralogical composition on color of natural and calcined kaolin, Color Research and Application. Vol 39, N° 5 (2014), pp 499-505.
- [3] S. P. Chaudhuri, P. Sarkar; Dielectric behavior of porcelain in relation to constitution, Ceramics International. Vol.26, N° 55 (2000), pp. 865-875.
- [4] L. Carbajal, F. Rubio-Marcos, M.A. Bengochea J.F. Fernandez; Properties related phase evolution in porcelain ceramics, Journal

of the European Ceramic Society. Vol. 27 (2007), pp. 4065–4069.

[5] N. Bouzidi, A. Bouzidi, P. Gaudon, D. Merabet, P. Blanchart; Porcelain containing anatase and rutile nanocrystals, *Ceramics International*, Vol. 39, N°13 (2013), pp.489-495.

[6] K.N. Maiti, S. Kumar, Microstructure and properties of a new porcelain composition containing crystallizing glasses as replacement for feldspar. *Br. Ceram. Trans.*, Vol. 91, N°1 (1992), pp. 19–24.

[7] X. Wang, P. Xiao; Characterization of clay sintering process using impedance spectroscopy. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 22 (2002), pp. 471–478.

[8] T. Kalececi, E. Prodanovic, D. Falz, H.W. Henniske; Microstructure and properties of aluminous electrical porcelain doped with BaCO<sub>3</sub>, *Transactions of the British Ceramics Society*, Vol. 84 (1985), pp. 94–98.

[9] J.H. Gieske, H.M. Frost, Technical measuring ultrasonic velocity and attenuation changes in attenuated materials at temperature such as during sintering process. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 62 (1991), pp. 3056-3060.

[10] C.W. Fairhurst, P.E. Lockwood, R.D. Ringle, W.O. Thompson, The effect of glaze on porcelain strength, *Dent. Mater.*, Vol. 8, N°3, (1992), pp. 203–207.

[11] L.D. Zhang, H.F. Zhang, G.Z. Wang, C.M. Mo, Y. Zhang; Dielectric behavior of nano-TiO<sub>2</sub> bulks, *Physics Status Solid A.*, Vol. 157, (1996), pp. 483–491.