

PREFAȚĂ

Evoluția rapidă a civilizației umane a fost posibilă datorită descoperirii, producerii și folosirii materialelor metalice. Există o strânsă legătură între gradul de dezvoltare al unei colectivități umane și nivelul tehnologic de producere și prelucrarea a metalelor și aliajelor. Chiar și astăzi decalajele dintre națiuni sunt o consecință a evoluției producției de metale și a performanței tehnologiilor de extracție, elaborare, turnare și deformare a acestora.

Realizările deosebite din ultimele decenii, în toate domeniile activității umane, au fost posibile datorită progresului tehnic înregistrat în toate ramurile industriei metalurgice.

Dezvoltarea industrială consumatoare de materii prime s-a realizat pe baza creșterii producției și a calității acestora. În ultimul timp se manifestă o cerere din ce în ce mai mare de materiale cu proprietăți specifice, uneori total diferite de ale celor deja cunoscute. Deși progresele înregistrate în schimbarea semnificativă a proprietăților materialelor metalice sunt mai puțin spectaculoase decât în cazul produselor obținute prin sinteză chimică, se constată o îmbunătățire permanentă a standardului de calitate și o acută cerință de aliaje cu proprietăți superioare. Astfel, în funcție de modul de exploatare, materialele metalice trebuie să aibă pe lângă rezistență mecanică ridicată și proprietăți deosebite de plasticitate, prelucrabilitate, rezistență la coroziune, constanță sau variație dimensională, sudabilitate, elasticitate, amortizare a șocurilor, memorie a formei etc.

Dificultatea de procesare a materialelor crește cu numărul și nivelul impus proprietăților. Cu toate acestea, pentru unele domenii de vârf precum: tehnica nucleară, tehnica aerospațială, electronica,

energetica etc., cel mai important criteriu de alegere a materialelor este cel de performanță. Așa se explică extinderea unor procedee extrem de scumpe, cum ar fi: topirea și rafinarea în vid, elaborarea în jet de electroni și jet de plasmă, retopirea electrică sub zgură etc. Rezultatele bune și la costuri mai reduse, se pot obține la aplicarea unor tratamente speciale asupra topiturilor metalice.

Lucrarea se adresează atât studenților de la facultățile de Știința și Ingineria Materialelor, cât și inginerilor sau tehnicienilor care activează în institutele de cercetări și sectoare productive cu profil metalurgic.

Autorul își exprimă recunoștința pentru toți cei care în urma consultării lucrării vor binevoi să-i transmită sugestii și observații asupra modului de abordare a temei și a calității materialului editat.

Autorul

Cuprins

Prefață.....	5
Capitolul I	
Procese de încălzire și topire ale metalelor și aliajelor	13
1.1. Topirea metalelor și aliajelor.....	14
1. 2. Caracteristici fizico-chimice și structurale ale topiturilor metalice.....	20
1. 3. Densitatea topiturilor metalice.....	26
1. 4. Proprietăți de suprafață ale topiturilor metalice.....	28
1. 5. Viscositatea topiturilor metalice.....	41
1.6. Transferul de căldură în procesele de încălzire și topire... ..	46
1. 6. 1. Transferul prin conducție.....	47
1.6.2. Transferul prin convecție	48
1. 6. 3. Transferul prin radiație.....	49
1. 6. 4. Transmiterea complexă a căldurii.....	50
1. 7. Practica topirii și supraîncălzirii metalelor și aliajelor... ..	52
1. 7. 1. Transferul de căldură în vid.....	54
1. 7. 2. Transferul de căldură la topirea în jet de electroni.....	56
1. 7. 3. Considerații asupra topirii la elaborarea aliajelor speciale.....	58
Capitolul II	
Procese fizico-chimice la elaborarea metalelor și aliajelor neferoase.....	65
2.1. Alierea.....	65
2.1.1. Dizolvarea metalelor.....	65
2.1.2. Practica alierii.....	68
2.2. Vaporizarea și fierberea metalelor și aliajelor.....	70
2.2.1. Vaporizarea și fierberea metalelor.....	70
2.2.2. Vaporizarea și fierberea aliajelor.....	74

2.2.2.1. Tensiunea de vaporizare a amestecurilor mecanice.....	74
2.2.2.2. Tensiunea de vapori a amestecurilor cu solubilitate totală	76
2.2.3. <i>Vaporizarea și fierberea în vid la elaborarea aliajelor...</i>	79
2.3. Interacțiunea metalelor și aliajelor cu gazele.....	82
2.3.1. <i>Solubilitatea gazelor în topiturile metalice.....</i>	83
2.3.1.1. Adsorbția gazelor.....	86
2.3.1.2. Difuzia gazelor în metale.....	87
2.3.2. <i>Interacțiunea metal-hidrogen.....</i>	88
2.3.2.1. Interacțiunea hidrogenului cu unele metale și aliaje.....	93
2.3.2.2. Interacțiunea hidrogen-topitură metalică la elaborarea aliajelor.....	95
2.3.3. <i>Interacțiunea metal - oxigen.....</i>	97
2.3.3.1. Interacțiunea oxigen-topitură metalică la elaborarea aliajelor.....	101
2.3.4. <i>Interacțiunea metal-azot.....</i>	103
2.3.5. <i>Interacțiunea metalelor și aliajelor cu gazele complexe...</i>	104
2.4. Interacțiunea topiturilor cu căptușeala sau cu creuzetul...	108
2.5. Fluxuri și fondanți.....	113
2.5.1. <i>Rolul fluxurilor și fondanților la elaborarea aliajelor neferoase.....</i>	113
2.5.2. <i>Aspecte tehnologice ale utilizării fluxurilor și fondanților.....</i>	115
2.5.2.1. Elaborarea aliajelor de cupru.....	115
2.5.2.2. Elaborarea aliajelor de aluminiu.....	116
2.5.2.3. Elaborarea aliajelor de magneziu.....	118
2.5.2.4. Elaborarea aliajelor de Ni, Zn și Pb.....	119

Capitolul III	
Rafinarea aliajelor	120
3.1. Eliminarea impurităților metalice	120
3.1.1. Eliminarea impurităților metalice prin metode chimice.....	121
3.1.2. Eliminarea impurităților metalice prin metode fizice.....	125
3.1.2.1. Tratarea cu fondanți.....	125
3.1.2.2. Rafinarea prin decantare și licuație.....	126
3.1.2.3. Rafinarea în vid.....	127
3.1.2.4. Rafinarea prin filtrare.....	127
3.2. Eliminarea incluziunilor nemetalice	127
3.2.1. Eliminarea incluziunilor nemetalice solubile.....	128
3.2.2. Eliminarea incluziunilor nemetalice insolubile.....	129
3.2.2.1. Rafinarea prin decantare.....	129
3.2.2.2. Tratarea cu fondanți.....	131
3.2.2.3. Rafinarea prin filtrare.....	133
3.2.2.4. Rafinarea prin barbotare cu gaze.....	141
3.3. Eliminarea gazelor	144
3.3.1. Tratarea topiturilor metalice prin insuflare de gaze.....	145
3.3.1.1. Dinamica bulelor de gaz în topiturile metalice.....	148
3.3.1.2. Transferul de masă din topitură în bulele de gaz.....	150
3.3.1.3. Mecanismul și cinetica procesului de degazare prin insuflare de gaze.....	153
3.3.2. Tratarea în vid a topiturilor metalice.....	160
3.3.2.1. Considerații generale.....	160
3.3.2.2. Procese de degazare a metalelor și aliajelor în vid.....	162
3.3.2.3. Procese de vaporizare la elaborarea aliajelor în vid....	175
3.3.3. Degazarea sub acțiunea vibrațiilor.....	178
3.3.4. Degazarea pe cale chimică.....	179
Capitolul IV	
Solidificarea metalelor și aliajelor	181
4.1. Germinarea structurii cristaline	183

4.2. Solidificarea metalelor pure	185
4.3. Solidificarea aliajelor tip soluție solidă	187
4.4. Solidificarea aliajelor eutectice	193
4.5. Solidificarea aliajelor cu transformări peritectice	196
4.6. Modificarea structurii de turnare a metalelor și aliajelor ..	197
4.6.1. Modificarea prin metode fizico-chimice.....	198
4.6.2. Modificarea prin metode fizice.....	200
4.6.2.1. Influența vibrațiilor și ultrasunetelor.....	200
4.6.2.2. Influența agitării electromagnetice.....	203
Capitolul V	
Procedee speciale de elaborare a aliajelor	211
5.1. Considerații generale	211
5.2 Elaborarea aliajelor prin inducție în vid	212
5.2.1. Instalații de topire și rafinare prin inducție în vid.....	212
5.2.2. Aspecte metalurgice ale elaborării în cuptoare de topire prin inducție în vid.....	222
5.3. Retopirea metalelor și aliajelor cu arc în vid (RAV)	224
5.3.1. Considerații generale.....	224
5.3.2. Parametrii procedurii de retopire cu arc în vid.....	227
5.3.3. Instalații de retopire cu arc în vid.....	229
5.4. Retopirea electrică sub zgură (flux) a metalelor și aliajelor	232
5.4.1. Considerații generale.....	232
5.4.2. Procese și caracteristici ale retopirii electrice sub zgură.....	236
5.5. Topirea metalelor și aliajelor cu fascicul (jet) de electroni	243
5.5.1. Considerații generale.....	243
5.5.2. Tunuri electronice.....	246
5.5.3. Scheme tehnologice de topire în flux de electroni.....	253
5.5.4. Tratarea în instalații cu flux de electroni a topiturilor metalice.....	255
5.6. Topirea metalelor și aliajelor în plasmă	261

<i>5.6.1. Considerații generale.....</i>	261
<i>5.6.2. Generatoare de plasmă.....</i>	263
<i>5.6.3. Instalații de topire cu plasmă.....</i>	268
<i>Anexe.....</i>	277
<i>Bibliografie.....</i>	290
.....	

CAPITOLUL I

PROCESE DE ÎNCĂLZIRE ȘI TOPIRE ALE METALELOR ȘI ALIAJELOR

Cele mai importante transformări de proprietăți ale metalelor și aliajelor se realizează prin tratamente la temperaturi ridicate ale acestora. Dacă în urma încălzirii și răcirii în stare solidă, după un anumit regim, se obțin modificări structurale semnificative și, în consecință, schimbări relevante ale proprietăților, atingerea pragului de topire oferă posibilitatea transformării radicale a materialului.

În stare lichidă, procesele de dizolvare și transfer de masă se desfășoară cu viteză mare, ceea ce face ca într-un timp relativ scurt să se producă modificări ale compoziției chimice și ale aranjamentului atomilor. În timpul încălzirii și răcirii, și în mod deosebit în topitură, au loc reacții chimice heterogene între diferiți componenți metalici sau între aceștia și atmosferă, căptușeală, zgură, fondant. Viteza reacțiilor este determinată de temperatură, presiune și intensitatea transferului de masă al reactanților și produșilor de reacție. Influența presiunii este redusă, ea nefiind luată în considerare decât în cazul unor tehnologii speciale când se lucrează la presiuni foarte ridicate sau în vid înaintat. Procesele de transfer de masă sunt influențate de viscozitate (care depinde de temperatură) și de intensitatea de agitare a topiturii.

Rezultă că cel mai important factor de influențare a transformărilor care are loc într-un proces pirometalurgic este temperatura. Aceasta este un parametru de stare a corpurilor și o consecință a energiei totale a atomilor din structura acestora.

Modificarea energiei atomilor are loc la transferul energiei calorice de la sursă la materialul supus tratamentului la temperaturi ridicate. Aceasta se realizează în agregate speciale de încălzire și topire

care asigură condiții pentru desfășurarea principalelor procese fizico-chimice care au loc la elaborarea aliajelor: încălzirea și topirea metalelor, dizolvarea și alierea, vaporizarea și fierberea, interacțiunea cu gazele, căptușeala agregatelor și stratelor de acoperire (zgure, fondanți).

1.1. Topirea metalelor și aliajelor

Spre deosebire de starea solidă, în care atomii ocupă poziții relativ fixe, executând doar mișcări de oscilație în jurul nodurilor rețelei, starea lichidă se caracterizează prin mobilitatea atomilor, ceea ce la scară macroscopică determină fluiditatea. În lichide atomii oscilează în jurul unei poziții de echilibru, însă după două-trei oscilații ei trec prin salturi în altă poziție de echilibru. Durata medie între două salturi, τ , este funcție de perioada medie de oscilație, τ_0 , a atomilor în poziția temporară de echilibru și de temperatură.

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT}$$

în care Q este energia de activare, în KJ/Kmol.

Energia atomilor în stare lichidă este mai mare decât a celor din starea solidă. Acest lucru este confirmat de valoarea mult mai mică a energiei de activare necesară trecerii atomilor dintr-o poziție în alta. Datorită acestei diferențe solidele prezintă o ordonare îndepărtată a atomilor ($10^3 - 10^4$ distanțe interatomice), iar lichidele se caracterizează printr-o ordonare apropiată a atomilor (zeci de distanțe interatomice).

Practic, mărirea energiei atomilor se face printr-un transfer de căldură de la o sursă de încălzire la metal. Funcție de natura metalului, la o anumită temperatură, numărul atomilor ce au energia suficient de mare pentru a sări din poziția de echilibru este corespunzător apariției fazei lichide. Pe măsură ce temperatura se mărește, numărul acestor atomi crește, ceea ce se manifestă prin micșorarea viscozității. La un moment dat energia atomilor este atât de mare încât ei părăsesc complet rețeaua și capătă o mișcare haotică, specifică stării gazoase. Acesta este fenomenul de vaporizare a metalelor.

Toate teoriile referitoare la starea lichidă, inclusiv teoriile cvasicristaline, a vacanțelor sau a roiurilor, susțin existența simultană a atomilor cu distribuție ordonată și a celor care se deplasează haotic. Creșterea temperaturii determină mărirea numărului atomilor ce se mișcă haotic, astfel că la punctul critic de vaporizare ordinea apropiată dispăre, distribuția atomilor fiind total haotică. Pentru defini volumul total al vacanțelor ce apar între atomi, ca urmare a deplasării unora dintre ei, H. Eyring a propus ecuația:

$$V_1^{1/3} = \frac{cRTV^{1/3}}{N^{1/3}(\Delta H_v - RT)} \quad (1.1)$$

în care:

- V_1 - volumul liber;
- c - coeficient dependent de temperatură și natura lichidului;
- R - constanta generală a gazelor;
- T - temperatura absolută;
- V - volumul molar al lichidului;
- N - numărul lui Avogadro;
- ΔH_v - căldura latentă de vaporizare.

Apariția fazei lichide corespunde unei valori critice a volumului total al vacanțelor.

Consumul de căldură necesar trecerii din starea solidă în cea lichidă depinde de temperatura de topire, căldura specifică și căldura latentă de topire a metalului.

$$Q = \int_{T_0}^{T_{top}} c_{ps} dT_1 + \Delta H_{top} + \int_{T_{top}}^{T_{sup}} c_{pl} dT_2 \quad (1.2)$$

în care:

- Q - cantitatea de căldură necesară pentru încălzirea, topirea și supraîncălzirea unității de masă de metal sau aliaj;
- c_{ps} - căldura specifică în stare solidă, pe intervalul de temperatură $T_0 - T_{top}$ (vezi anexa 3);
- c_{pl} - căldura specifică în stare solidă, pe intervalul de temperatură $T_{top} - T_{sup}$ (vezi anexa 3);

ΔH_{top} - caldura latentă de topire (vezi anexa 4).

Metalele pure se topesc la temperaturi constante, prezentate în anexa 1. Aliajele, cu excepția celor eutectice și peritectice, care au o temperatură fixă de topire, se topesc într-un interval de temperatură, cum se exemplifică în anexa 2.

Spre deosebire de aliajele fierului, temperaturile de topire ale aliajelor neferoase sunt foarte variate datorită diferenței de fuzibilitate a metalelor de bază. Din acest punct de vedere metalele se pot grupa în:

- metale ușor fuzibile, ce se topesc la temperaturi mai mici de 500°C (ex.: Sn, Pb, Cd, Zn etc.);

- metale cu temperatura de topire medie, cuprinsă între 500°C și 1000°C (ex.: Al, Mg, Sb, Ag etc.);

- metale cu temperatura de topire înaltă, cuprinsă între 1000°C și 1500°C (ex.: Cu, Au, Ni, Co, Mn etc.);

- metale greu fuzibile, ce au temperatura de topire mai mare de 1500°C (ex.: Cr, Zr, Hf, Ti, W, Mo etc.).

În condiții izobare de topire transformarea de fază a metalelor este izotermă.

Deoarece topirea este un proces de trecere dintr-o stare condensată într-o alta tot condensată, variațiile de presiune ce pot apare în condiții reale nu sunt atât de mari încât să fie modificată temperatura transformării de fază. Calculele efectuate cu ecuația Clausius-Clapeyron conduc la obținerea de variații neglijabile ale temperaturii de topire cu presiunea existentă în incinta agregatelor de topire.

Căldura specifică a metalelor în stare solidă se poate calcula din expresia capacității calorice care, conform legii Dulong-Petit, este:

$$A \cdot c_{ps} = 6,2 [Kcal / Kg \cdot grad] \quad (1.3)$$

în care A este masa atomică.

La majoritatea metalelor aflate în stare lichidă căldura specifică se poate calcula cu relația:

$$c_{pi} = \frac{7,15}{A} [Kcal / Kg \cdot grad] \quad (1.4)$$

Deoarece procesele metalurgice de încălzire și topire au loc, în general, la presiune constantă și la variații mari de temperatură, capacitatea calorică la presiune constantă se poate calcula cu exactitate cu una din relațiile:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (1.5)$$

sau

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} \quad (1.6)$$

în care a, b, c și c' sunt constante tabelate pentru anumite intervale de temperatură.

Capacitatea calorică a aliajelor se determină cu relația de aditivitate dedusă din regula lui Kapp și Neumann.

$$C_p = \frac{\sum_i n_i C_{pi}}{\sum_i n_i} \quad (1.7)$$

în care:

n_i - numărul de atomi-gram al fiecărui metal component;

C_{pi} - capacitatea calorică atomică a metalelor componente.

Căldura necesară topirii și supraîncălzirii, respectiv căldura degajată la răcire și solidificare, este cu atât mai mare cu cât căldura specifică și căldura latentă de topire sunt mai ridicate. Metalele și aliajele care au căldura specifică și căldura latentă de topire mari se răcesc mai greu și prezintă gradient termic ridicat în timpul încălzirii și răcirii. În multe cazuri, pentru încălzirea, topirea și supraîncălzirea metalelor și aliajelor ușor fuzibile este necesară o cantitate de căldură mai mare decât cea necesară parcurgerii aceluiași proces de către aceeași cantitate dintr-un metal sau aliaj greu fuzibil. Astfel, dacă în

toate cazurile se pleacă de la temperatura mediului ambiant pentru încălzirea, topirea și supraîncălzirea cu 50°C se consumă:

- la aluminiu $\sim 1084\text{ KJ/Kg}$
- la cupru $\sim 642\text{ KJ/Kg}$
- la fier $\sim 1033\text{ KJ/Kg}$
- la plumb $\sim 73\text{ KJ/Kg}$.

Se observă că pentru topire și supraîncălzire la aluminiu se consumă aproximativ aceeași cantitate de căldură ca pentru fier și de peste 1,5 ori mai mare decât pentru cupru.

Spre deosebire de aliajele pe bază de Cu, Ni, Pb, aliajele de Al și Mg pierd mai greu căldura, pot fi menținute în oală un timp mai îndelungat și se răcesc mai greu în timpul turnării și umplerii formelor.

În condițiile încălzirii încărcăturilor metalice supuse topirii este importantă cunoașterea modului de variație a temperaturii pe direcția de deplasare a interferenței solid-lichid și viteza de deplasare a interfeței. Pentru stabilirea graficului variației temperaturii la topire, într-un metal din încărcătură, considerăm sistemul de axe carteziene din figura 1.1.

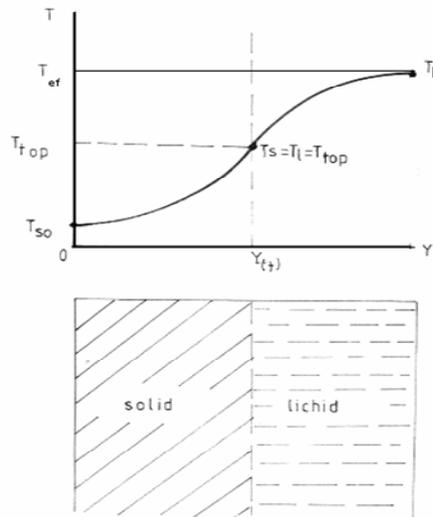


Fig. 1.1. Variația temperaturii în timpul topirii

Încălzirea și topirea au loc în condițiile unui transfer de căldură unidirecțional într-un mediu semiinfinit, în regim nestaționar. Deci pentru solid este valabilă ecuația:

$$\alpha_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial y^2} = \frac{\partial T_s}{\partial t}, \quad (1.8)$$

când $0 \leq y \leq Y(t)$, iar pentru starea lichidă, ecuația:

$$\alpha_{ls} \frac{\partial^2 T_l}{\partial y^2} = \frac{\partial T_l}{\partial t}, \quad (1.9)$$

când $Y(t) \leq y \leq \infty$, în care:

α_s și α_l - difuzivitățile termice în solid, respectiv în lichid;

$Y(t)$ - poziția interfeței solid-lichid în sistemul de axe considerat.

Condițiile limită de rezolvare a ecuațiilor 1.8 și 1.9 sunt:

$$T_l = T_{lo} \quad \text{la } y = 0 \text{ și } t \geq 0$$

$$T_l = T_{lf} \quad \text{la } y \rightarrow \infty \text{ și } t \geq 0$$

$$T_s = T_{si} \quad \text{la } y = y \text{ și } t = 0$$

iar pentru sisteme monocomponente condițiile limită corespunzătoare interfeței sunt:

$$T_e = T_s = T_{top} \quad \text{la } y = Y(t)$$

Determinarea vitezei de avansare a frontului de topire, $Y(t)$, se realizează pe baza legii conservării energiei la limita planului $Y(t)$, deci prin egalarea fluxului net de căldură la interfața solid-lichid cu viteza de absorbție a căldurii.

Viteza de absorbție a căldurii la topire este dată de produsul dintre viteza de avansare a frontului de topire, $\frac{dY(t)}{dt}$, căldura latentă de topire, ΔH , și densitatea solidului, ρ_s .

Considerând că fluxul termic prin conductibilitate este determinant, viteza de topire se poate afla din ecuația:

$$\lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial y} - \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y} = \rho_s \Delta H \frac{dY(t)}{dt} \quad (1.10)$$

în care $\Delta H > 0$, procesul fiind endoterm, iar $\frac{dY(t)}{dt} < 0$, deci grosimea stratului solid scade în timp.

Dacă în topitură transferul de căldură se realizează în principal prin convecție, se poate scrie:

$$h(T_{1,v} - T_{top}) - \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \rho_s \Delta H \frac{dY(t)}{dt} \quad (1.11)$$

în care:

h - coeficientul termic de transfer convectiv;

λ_s - coeficientul de conductibilitate termică în solid;

$T_{1,v}$ - temperatura în volumul fazei lichide;

T_{top} - temperatura de topire.

Soluțiile ecuațiilor (1.8) și (1.9) pentru medii semiinfinite sunt de forma:

$$T_s = A_1 + B_1 \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2} \sqrt{\alpha_s t}\right) \quad \text{pentru } 0 \leq y \leq Y(t) \quad (1.12)$$

$$T_l = A_2 + B_2 \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2} \sqrt{\alpha_l t}\right) \quad \text{pentru } Y(t) \leq y \leq \infty \quad (1.13)$$

în care A_1 , A_2 , B_1 , B_2 sunt constante de integrare ce se determină în condițiile limită și pe baza ecuației (1.10).

1. 2. Caracteristici fizico-chimice și structurale ale topiturilor metalice

Fazele condensate (solide și lichide) în care există o ordonare a atomilor, diferă total de faza gazoasă la care mișcarea atomilor este

haotică. Aproximarea mai mare a stării lichide de cea solidă este dovedită și de distanța mai mică dintre atomi, astfel că densitatea acestora este de același ordin de mărime și de 1000 de ori mai mare ca cea a gazelor.

Solidele și lichidele prezintă un volum propriu deoarece forțele de coeziune dintre atomi sunt mai mari decât cele determinate de agitația termică. De asemenea, în apropierea punctului de topire, diferența dintre valorile căldurilor specifice ale fazelor lichidă și solidă nu depășește 10%, în timp ce diferența dintre căldurile specifice ale lichidelor și vaporilor este de 25-30%.

Într-un sistem oarecare cu volumul V și care conține N atomi cu pozițiile succesive ale atomilor în timp $(X_1, Y_1, Z_1, \dots, X_n, Y_n, Z_n)$ se formează o configurație determinată a sistemului, K , iar întregul sistem posedă pentru fiecare configurație energia potențială corespunzătoare $E_{(K)}$. În ipoteza că aceasta depinde de poziția tuturor atomilor în sistem, energia unei perechi izolate de atomi (situați în pozițiile r_1 și r_2) este egală cu $\phi(r_1 - r_2)$, iar energia potențială totală a sistemului este egală cu [1]:

$$E_{(K)} = \sum_{j>i} \phi(r_{ji}) \quad (1.14)$$

unde:

$$r_{ji} = (X_j, Y_j, Z_j); \quad r_{ji} = r_j - r_i$$

$\sum_{j>i}$ - suma tuturor perechilor de $N(N-1)/2$ atomi din sistem.

Această ipoteză este valabilă pentru atomii gazelor nobile, dar în mai mică măsură pentru metale lichide. În realitate, asupra interacțiunii dintre perechile de atomi are influență acțiunea celui de al treilea, al patrulea atom ș.a.m.d.

Pentru determinarea configurațiilor tipice ale atomilor metalului în stare lichidă este importantă calcularea funcției $E_{(K)}$.

Lipsa unei expresii simple pentru determinarea energiei potențiale totale a sistemului arată că problema se reduce cel mai frecvent la determinarea forțelor de interacțiune a atomilor în stare solidă și lichidă.

Proprietățile termodinamice ale lichidului sunt determinate prin calcularea sumei lor statistice, Z , exprimate sub forma [145]:

$$Z = \frac{Q}{N} \left(-\frac{\sqrt{2\pi mKT}}{h} \right)^{3N} \quad (1.15)$$

în care:

m - masa atomului;

K , H - constantele lui Boltzmann, respectiv Planck;

T - temperatura sistemului;

$$Q = \int e^{-\frac{E_{(K)}}{KT}} dK . \quad (1.16)$$

Pe baza cunoașterii sumei Z se calculează energia liberă F și probabilitate configurației oarecare $P_{(K)}$ a sistemului conform relațiilor [112]:

$$F = KT \ln Z \quad (1.17)$$

$$P_{(K)} = \frac{e^{-\frac{E_{(K)}}{KT}}}{Q} \quad (1.18)$$

Problema de bază a rezolvării ambelor relații este determinarea funcției $E_{(K)}$.

Dacă împărțim întregul volum al lichidului în volume mici elementare, al căror număr este egal cu numărul de particule N , atunci mișcarea particulei în fiecare element se consideră ca mișcare în câmpul mediu de interacțiune al forțelor cu celelalte particule. Modelul structurii elementare se bazează pe presupunerea că fiecare particulă se deplasează cea mai mare parte din timp în interiorul elementului limitat de particulele vecine [93, 94, 114]. Energia potențială a sistemului este egală cu suma energiilor potențiale ale tuturor celor N particule. Dacă

energia potențială a particulei în interiorul volumului elementar aferent este $E_{(R)}$, atunci pe baza ecuațiilor (1.15) și (1.16) se poate scrie:

$$Z = \left[\left(\frac{\sqrt{2\pi mKT}}{h} \right)^3 q \right]^N \quad (1.19)$$

$$q = \int e^{-\frac{E_{(r)}}{KT}} dr \quad (1.20)$$

în care r este abaterea particulei de la poziția sa medie.

Integrarea funcției $E_{(R)}$ se realizează în spațiul în care se deplasează particula. Funcția $E_{(R)}$ este zero în interiorul spațiului de siguranță, figura 1.2., cu volumul V_f , denumit volumul liber

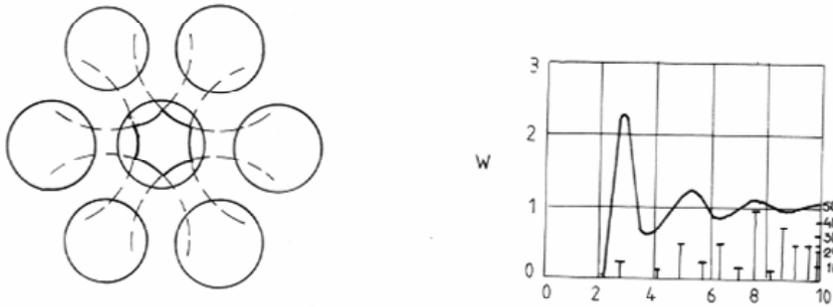


Fig. 1.2. Reprezentarea volumului liber

Dacă particulele sunt reprezentate ca sfere elastice, atunci pentru o configurație sigură volumul liber formează suprafața hexagonului arătată în figura 1.2. Relația (1.19) capătă deseori forma ecuației (1.21), cu următoarele simplificări [165]: valoarea energiei potențiale a particulei în interiorul volumului elementar este constantă,

$E_{(0)}$, dar diferită de zero; energia potențială totală a lichidului, $NE_{(0)}/2$, va fi egală cu zero la evaporarea acestuia.

$$Z = \left[\left(\frac{\sqrt{2\pi mKT}}{h} \right)^3 e^{-\frac{E_{(0)}}{KTv_f}} \right]^N \quad (1.21)$$

Ecuția de mai sus servește pentru verificarea proprietăților lichidului (de exemplu, punctul critic lichid-vapori) și compararea proprietăților teoretice (cum sunt coeficienții de dilatare ai lichidului) cu datele experimentale.

Conform modelului J. E. Lennard-Jones [94], potențialul interacțiunii particulelor este notat cu $\phi(r)$ și se admite că celelalte particule ce înconjoară particula aleasă creează o configurație similară structurii cristaline. Dacă se notează cu r_i vectorul care determină distanța vecinului “i” de mijlocul elementului, atunci distanța particulei din interiorul elementului până la vecinul “i” este $r_i - r$. Potențialul total în volumul elementar E_{e} este suma $\phi(r_i - r)$ a tuturor vecinilor care interacționează. Deoarece valoarea ϕ tinde spre zero cu creșterea distanței, la adunarea $\phi(r_i - r)$ se ține seama numai de unul sau două straturi de particule. În calcule, potențialul de interacțiune se mediază în toate direcțiile și depinde de r , precum și de volumul corespunzător. Pe baza acestor ipoteze, caracterul general al potențialelor calculate este arătat în figura 1.3.a.

Pentru volume specifice mari, potențialul de interacțiune este mic, iar în mijlocul volumului elementar variază treptat.

Minimul care apare în apropierea graniței volumului elementar, fig. 1.3.b, reprezintă tendința particulei existente în mijlocul elementului de volum de unire cu particulele vecine.

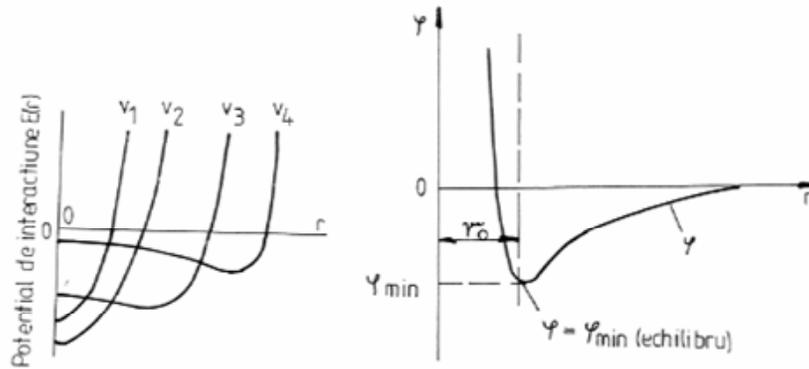


Fig. 1.3. Variația potențialului de interacțiune și a energiei potențiale a particulelor cu distanța r

Interacțiunea particulelor din volumul elementar este determinată, în acest model, de energia potențială a particulelor $\phi(r)$, denumită potențial Lennard-Jones și care se exprima cu relația:

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right] \quad (1.22)$$

în care:

a - distanța minimă dintre doi atomi;

ε - adâncimea căderii maxime de energie, fig. 1.3.

Primul termen al relației descrie micșorarea forțelor de respingere cu creșterea distanței, iar al doilea - creșterea forțelor de atracție. $\phi(r)$ este deci potențialul mediu de interacțiune al particulelor aflate la distanța r de mijlocul elementului.

Valoarea a este egală cu diametrul particulei de lichid (pentru $r = a$, $f(a) = 0$).

Parametrul ε caracterizează intensitatea forțelor dintre particule. Luând în considerare potențialul în mijlocul volumului elementar, $E_{(o)}$, expresia (1.20) ia forma:

$$q = e^{-\frac{E_{(o)}}{KT}} \int e^{-\frac{E_{(r)}-E_{(o)}}{KT}} dr \quad (1.23)$$

Variația entalpiei libere a lichidului, ΔG , este:

$$\Delta G = -NKT \ln \frac{h^3 v \sigma}{2\pi mKT^{\frac{3}{2}}} + N \frac{E_{(o)}}{2} \quad (1.24)$$

în care:

V - volumul ce revine unei particule;

$E_{(o)}$ - valoarea medie a potențialului în mijlocul elementului de volum;

σ - tensiunea superficială a lichidului.

1. 3. Densitatea topiturilor metalice

La încălzire, vibrațiile atomilor se amplifică, distanțele medii dintre aceștia cresc și se înregistrează fenomenul de dilatare a corpurilor în funcție de temperatură.

La topire, când ordinea la mare distanță a rețelei cristaline este distrusă, se produce o mărire a distanței medii dintre atomi de 1-2%. Această distanțare între atomi conduce la o reducere a densității, respectiv la o creștere a volumului al topiturii cu aproximativ 3-5% față de starea solidă.

Reducerea semnificativă a densității la trecerea din solid în lichid se întâlnește la majoritatea metalelor. Există însă și câteva excepții, precum: Hg, Ga, Bi, In, Ge, Si, a căror densitate crește la topire, probabil ca urmare a măririi numărului de coordinație la schimbarea de fază. Se știe că aceste metale au în stare cristalină o densitate mică de împachetare și un număr de coordinație mai mic.

Valorile densităților, a volumelor specifice și variația de volum la topire pentru unele metale sunt prezentate în anexa 7.

Variația densității metalului topit funcție de temperatură se poate determina cu o ecuație de forma:

$$\rho_t = \rho_0 - \alpha t \quad (1.25)$$

în care ρ_0 și α sunt constante de material, la care se face determinarea densității, măsurată în °C.

În cazul metalelor de tranziție un calcul mai riguros al densității în stare lichidă la o anumită temperatură se poate face cu ecuația:

$$\rho_t = \rho_{t_{top}}[1 - x(t - t_{top})] \quad (1.26)$$

în care:

$\rho_{t_{top}}$ - este densitatea metalului lichid la temperatura de topire;

x - coeficient specific fiecărui metal.

Pentru majoritatea aliajelor, abaterea volumului molar, în stare lichidă, de la idealitate este nesemnificativă și de aceea el se poate calcula cu regula aditivității. De asemenea, regula aditivității se poate aplica pentru calcularea densității aliajelor în stare lichidă, dacă componenții aliajului nu reacționează între ei pentru a forma compuși chimici:

$$\rho_a = \sum_{i=1}^n x_i \rho_i \quad (1.27)$$

în care:

ρ_a - densitatea aliajului la temperatura dată;

x_i - fracția atomică a elementului "i" din aliaj

ρ_i - densitatea elementului "i" la aceeași temperatură.

În cazul aliajelor constituite din componenți cu proprietăți fizico-chimice diferite și care în topitură formează compuși intermetalici, regula aditivității nu se poate aplica.

1. 4. Proprietăți de suprafață ale topiturilor metalice

Fenomenele de suprafață sunt determinante în desfășurarea unor procese de coalescență, de încorporare sau expulzare a incluziunilor nemetalice, de absorbție și desorbție a gazelor, de cristalizare și modificare a structurii, de interacțiuni cu suprafața agregatelor de elaborare și a formelor de turnare ce au loc la elaborarea și turnarea metalelor și aliajelor.

Fenomenele superficiale depind de proprietățile stratului limită și ale fazelor volumice ce vin în contact și sunt influențate de presiune și temperatură.

La suprafața metalelor și aliajelor lichide există o zonă periferică în care atomii sunt într-o stare de agitare permanentă, unii părăsind-o prin trecerea în lichid sau în stare de vapori, iar alții din lichid înlocuind-o; în aceasta zonă concentrația atomilor scade rapid la o valoare corespunzătoare vaporilor saturați. Agitația stratului superficial este intensă atât datorită timpului redus de staționare a atomilor la nivelul lui, cât și datorită grosimii sale foarte mici.

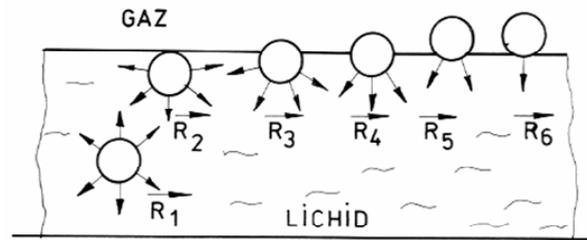


Fig. 1.4. Reprezentarea schematică a forțelor ce acționează asupra atomului aflat în diferite poziții față de suprafața de separație lichid-gaz

Din punct de vedere a atracției exercitate asupra atomului numai de atomii din metalul topit, se consideră că rezultanta forțelor este:

$$\vec{R}_1 = 0$$

$$R_2 \geq 0$$

$$R_3 < R_4 > R_5$$

$$R_6 \geq 0.$$

Atomii care se găsesc sub suprafața aparentă a metalului topit, la o distanță mai mică decât raza de acțiune a forțelor interatomice, sunt atrași către interiorul lichidului datorită numărului mult mai mare de atomi vecini ce există în faza condensată decât în cea gazoasă și acționează ca o membrană elastică pe toată suprafața lichidului. Apăsarea exercitată de către o astfel de membrană creează o presiune internă în lichid care este de 10^5 - 10^6 ori mai mare decât la gazele apropiate de starea ideală.

Conform teoriei lui Frenkel, electronii colectivizați de la suprafața topiturii metalice care tind să se desprindă de metal sunt atrași înapoi de către ionii pozitivi. Se formează două straturi, unul negativ și altul pozitiv, ce acționează ca un condensator electric cu grosimea egală cu raza atomului și care împiedică parțial ieșirea electronilor din metal.

Datorită atracției exercitate de către forțele interatomice asupra atomilor din stratul superficial, energia liberă a suprafeței este mult mai mare decât energia liberă din volum. Acest exces de energie asigură stabilitatea suprafeței de separare și împiedică dispersarea fazelor în contact, la variații energetice minime. Mărimea ariei suprafeței este determinată de energia de suprafață și există tendința de micșorare a acesteia, corespunzător unei stări energetice minime.

Modificarea izotermică a ariei superficiale se realizează cu un consum de lucru mecanic care este egal cu scăderea energiei libere a suprafeței [24]:

$$dF = - dL = \sigma d\Omega \quad (1.28)$$

în care:

dF - variația energiei libere a suprafeței;

dL - lucrul mecanic consumat pentru modificarea izotermică a ariei;

$d\Omega$ - variația ariei suprafeței;

σ - forța care acționează pe unitatea de lungime a unui segment de curbă al suprafeței de separare, normală la acest segment și situată în planul tangent la suprafață.

Mărimea σ se numește tensiune superficială, se măsoară în J/m^2 sau N/m în sistemul internațional, respectiv în erg/cm^2 sau dyn/cm în sistemul C.G.S. și reprezintă energia liberă a unității de suprafață sau lucrul mecanic consumat pentru a mări suprafața cu o unitate.

Deoarece în condiții izoterme și fără modificarea compoziției tensiunea superficială este constantă, rezultă că pentru ca un sistem să fie în echilibru când energia sa liberă este minimă, trebuie ca și suprafața de separare să aibă o valoare minimă. Astfel se explică de ce picăturile de metal topit au tendința de a lua forma sferică, corespunzătoare unei suprafețe minime la același volum de metal. Tendința de formare a unei zone periferice minime există atât la stările condensate, cât și la gaze. Deoarece efectele de suprafață la gaze sunt extrem de reduse și greu de pus în evidență, în general se neglijează.

La solide, valorile tensiunii superficiale sunt mult mai mari decât la lichide, însă efectul ei este mult mai greu de pus în evidență datorită rigidității solidului. Rezistența mecanică a structurii solide este mult mai mare decât eforturile datorate forțelor de atracție interatomice din stratul superficial și nu apar modificări fizice vizibile ca în cazul lichidelor.

Tensiunea superficială este mult mai mare la metale decât la alte substanțe și crește cu numărul grupei din sistemul periodic în care acestea se găsesc.

La suprafața de contact dintre două faze apare o zonă de separație în care particulele au un aranjament special și o stare energetică caracteristică, ale cărei proprietăți variază în raport cu cele din volum, proporțional cu grosimea zonei. Din punct de vedere termodinamic, conform teoriei lui Gibbs, zona de separație are o structură proprie și proprietăți specifice, astfel că orice sistem format din două faze în contact se poate înlocui cu un sistem echivalent format din două faze omogene și o fază de interfață. Suprafața de separare Gibbs este perpendiculară pe direcția de variație a compoziției chimice și este plasată în interiorul zonei superficiale, în imediata apropiere a zonei de tranziție. Volumul sistemului este împărțit de suprafața Gibbs în două volume omogene, iar numărul total de particule din sistem este dat de

suma celor din fazele volumice cu a celor din stratul Gibbs. În acest sistem eterogen, funcțiile termodinamice totale se calculează ca o sumă a funcțiilor termodinamice ale părților sistemului.

Variațiile entalpiilor libere ale celor două faze în contact sunt:

$$dG' = -S' dT' + P' dV' + \sum_{i=1}^n \mu_i' dn_i' \quad (1.29)$$

$$dG'' = -S'' dT'' + P'' dV'' + \sum_{i=1}^n \mu_i'' dn_i'' \quad (1.30)$$

în care cu S, T, V și P s-au simbolizat entalpiile, temperaturile absolute, volumele și presiunile fazelor, iar cu n și μ - numărul de moli, respectiv potențialele chimice ale componentelor fazelor.

Pentru cazul când suprafața de separare Gibbs este fixă, $dV' = dV'' = 0$ și variația entalpiei libere a stratului superficial este:

$$dG = -S dT + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (1.31)$$

în care:

S - entropia stratului superficial;

μ_i - potențialul chimic al componentului "i" în stratul superficial;

n_i - numărul de moli ai componentului "i" în stratul superficial;

T - temperatura în strat.

Stratul superficial se caracterizează printr-un exces de entalpie liberă, de entropie liberă și de număr de moli ai componentelor față de fazele volumice.

Atunci când suprafața de separație variază ca mărime și poziție se produce o variație suplimentară a mărimilor termodinamice de exces:

$$G^A = G - G' - G''$$

$$F^A = F - F' - F''$$

$$S^A = S - S' - S''$$

$$n_i^A = n_i - n_i' - n_i''$$

astfel,

$$dG^A = -S^A dT + \left(\frac{\partial G^A}{\partial A} \right)_{T, n_i^A} dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^A \quad (1.32)$$

sau

$$dF^A = -S^A dT + \left(\frac{\partial F^A}{\partial A} \right)_{T, n_i^A} dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^A \quad (1.33)$$

în care G^A și F^A sunt entalpia liberă de exces, respectiv energia liberă de exces, $\left(\frac{\partial G^A}{\partial A} \right)_{T, n_i^A} = \sigma$ și $\left(\frac{\partial F^A}{\partial A} \right)_{T, n_i^A} = \sigma$, care determină tensiunea superficială.

Guggenheim introduce conceptul de fază superficială și stipulează că entalpia liberă G este funcție de T , P și suprafața A a sistemului:

$$dG_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} dA \quad (1.34)$$

în care $\left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} = \sigma = G_\sigma$

unde G_σ este entalpia liberă superficială și este egală cu tensiunea superficială.

În general, tensiunea superficială a metalelor scade liniar cu temperatura, iar la aliaje variația este mai complexă. Scăderea liniară a tensiunii superficiale (vezi anexa 8) nu este valabilă pentru toate metalele, existând și variații importante ca în cazul Hg, Cd, Bi sau chiar creșteri ale tensiunii superficiale cu temperatura ca în cazul Cu și Sb. Variația liniară cu temperatura permite extrapolarea datelor privitoare la tensiunea superficială în stare topită și pentru starea solidă la care determinarea tensiunii superficiale este greu de realizat. După cum se observă în anexa 8, cea mai extravagantă variație cu temperatura o are

alumiului. Abaterile mai mari care apare între diferitele metode utilizate sau unități de cercetare se datorează în principal faptului că Al se oxidează foarte ușor, iar pelicula de oxizi de la suprafață denaturează rezultatele.

Tensiunea superficială este influențată de caracteristicile fizico-chimice ale componentilor și de natura și intensitate forțelor intermoleculare stabilite în sistem. Ea nu variază aditiv cu adaosurile de substanță dizolvată, însă scade sau crește funcție de proprietățile acesteia.

Variația tensiunii superficiale cu concentrația poate să fie continuă sau să prezinte maxime sau minime la asocierea sau disocierea atomilor.

Dacă tensiunea superficială scade față de cea a solventului pur cu atât mai mult cu cât crește concentrația, adică $d\sigma/dc < 0$, atunci substanța este tensioactivă. Întotdeauna substanțele dizolvate ce determină mărirea tensiunii superficiale a soluțiilor la creșterea concentrației lor sunt tensioinactive și sunt caracterizate de relația $d\sigma/dc > 0$.

Variația tensiunii superficiale funcție de concentrație, definită matematic prin derivata tensiunii superficiale funcție de concentrație, a fost denumită de Rebinde activitate superficială [36].

Soluțiile formate prin dizolvarea a două substanțe ce au tensiunea superficială mult diferită vor avea tensiunea superficială cuprinsă între valorile acestora. Modificarea tensiunii superficiale la adăugarea dizolvantului poate fi deosebită pe un anumit domeniu de concentrație (chiar mic) denumit “domeniu activ” și nesemnificativă la alte concentrații (chiar mari) în “domeniul inactiv”.

Substanțele tensioactive determină acumularea moleculelor sau atomilor în stratul superficial, de absorbție. Pentru ca acest proces izotermic de concentrare a substanței să poată avea loc trebuie ca energia liberă superficială a sistemului să scadă. În acest caz, dacă mărirea suprafeței de separare nu se schimbă, atunci tensiunea superficială se micșorează pe măsura creșterii concentrației substanței tensioactive în zona superficială.

La dizolvarea substanțelor tensioinactive, în regim izotermic, energia liberă superficială crește dacă suprafața este constantă și concentrarea spontană a dizolvantului la suprafață nu este posibilă. Trecerea prin difuzie a unor atomi sau molecule în stratul superficial determină creșterea tensiunii superficiale cu valori reduse, caracteristice domeniului inactiv.

Dacă se integrează ecuația (1.33), în condiții izotermice, se obține:

$$G^A = A\sigma + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^A \quad (1.35)$$

La echilibru, derivata entalpiei libere a stratului superficial este nulă.

$$dG^A = Ad\sigma + \sigma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^A + \sum_{i=1}^n n_i^A d\mu_i = 0 \quad (1.36)$$

Dacă numărul de moli și suprafața interfazică sunt constante, în aceleași condiții izotermice, atunci:

$$d\sigma = -\sum_{i=1}^n \frac{n_i^A}{A} d\mu_i = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1.37)$$

Termenul Γ_i a fost denumit de Gibbs coeficient de adsorbție sau adsorbția speciei “i” în stratul superficial și reprezintă densitatea numărului de atomi existenți în soluție pe suprafața lichidului.

Din ecuația (1.37) se poate determina coeficientul de adsorbție și valoarea tensiunii superficiale a soluțiilor dacă se cunoaște tensiunea superficială a solventului și concentrația substanțelor dizolvate.

Pentru soluțiile diluate la care $x_i \ll 1$, se poate aplica ecuația de adsorbție a lui Gibbs:

$$\Gamma_i^* = -\frac{x_i}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dx_i} \right)_{T,P} \quad (1.38)$$

în care:

x_i - concentrația substanței adsorbite, în moli;

R - constanta generală a gazelor;

T - temperatura absolută.

Ecuția (1.38) depinde de mărimea activității superficiale $d\sigma/dx$ care este măsura capacității substanței adsorbite de a micșora energia superficială liberă.

În cazul soluțiilor concentrate, concentrația se înlocuiește cu activitatea și ecuația Gibbs capătă forma:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da} \quad (1.39)$$

Pentru aplicații practice, valoarea lui Γ^* se poate determina dacă se cunoaște concentrația soluției și micșorarea tensiunii superficiale $\Delta\sigma$ la creșterea concentrației cu Δx . Se determină valorile lui σ pentru diferite concentrații, se trasează diagrama $\sigma = f(x)$, iar în punctele corespunzătoare concentrațiilor x_1, x_2, \dots se duc tangente la curbă. Activitatea superficială $d\sigma/dx$ este egală cu tangenta unghiului făcut cu abscisa.

Generalizând ipoteza lui Gibbs, conform căreia tensiunea superficială dintre două faze în echilibru este diferită de cea absolută, Antonov stipulează ca tensiunea interfacială σ_i la limita de separare dintre un lichid și vaporii săi este egală cu diferența dintre tensiunea superficială absolută a lichidului σ și tensiunea superficială a vaporilor σ_v :

$$\sigma_i = \sigma - \sigma_v \quad (1.40)$$

La temperaturi obișnuite $\sigma \cong \sigma_i$ și diferă din ce în ce mai mult pe măsura creșterii temperaturii astfel că la temperatura critică $\sigma_i = 0$ și $\sigma = \sigma_v$. Rezultă că și vaporii (gazele) posedă o tensiune superficială. Asemănător cazului limită lichid-vapori, tensiunea interfazică lichid-

lichid și cristal-topitură tinde să devină nulă la temperatura de dizolvare când suprafața de separare dispare.

Pe baza teoriei termodinamice a lui Gibbs, pentru calculul tensiunii interfazice, Zadumkin și Dohov [135] au propus ecuația:

$$\sigma_{12} = \sum (E' n' - E'_0 n'_0) + \sum (E'' n'' - E''_0 n''_0) \quad (1.41)$$

în care:

E'_0 și E''_0 - energiile superficiale ale fiecărei particule de solid și de lichid din fazele de volum;

n'_0 și n''_0 - numărul de particule solide și lichide pe unitatea de suprafață a fazei de volum;

E' și E'' - energiile superficiale ale fiecărei particule de solid și de lichid din faza de suprafață;

n' și n'' - numărul de particule solide și lichide pe unitatea de suprafață a fazei de suprafață.

La interfețele lichid-văpori, la temperaturi mult mai mici decât cele critice, termenii cu n'_0 pot fi neglijați; excesul de energie superficială $\Delta E'$ se exprimă prin energia potențială de interacțiune dintre două particule vecine, iar dacă la $T = 0$ căldura latentă de evaporare este L_0 , atunci:

$$\sigma_L^0 = \frac{\Delta Z}{Z_i} n_0^1 (1 + 2\alpha T) L_0 \quad (1.42)$$

în care:

ΔZ - este diferența dintre numărul de particule vecine din faza de volum Z_i și faza de suprafață;

n_0^1 - numărul mediu de particule pe 1 cm² de lichid aflat la temperatura T ;

α - coeficientul de dilatare termică.

Rezultatele sunt mult mai corecte dacă în loc de $\Delta Z/Z_i$ se ia valoarea medie .

La interfețele cristal/topitură, excesul de energie superficială $\Delta E' \gg |\Delta E''|$, legăturile dintre particule slăbesc și , iar dacă $n_0 - n_0'' \cong (2/3)pn_0$, atunci:

$$\overline{\sigma}_{SL} = \sigma_L^0 \frac{L_{top}}{L_0} \frac{1}{1 + 2\overline{\alpha}T} \left(1 + \frac{Kp}{6\overline{\Delta Z} / Z_i} \right) \quad (1.43)$$

Dacă se înlocuiește tensiunea superficială a lichidului subrăcit la $T = 0$ cu cea corespunzătoare temperaturii de topire, $\sigma_L = \sigma_L^0 - aT$, atunci:

$$\overline{\sigma}_{SL} = \sigma_L \frac{L_{top}}{L_0} \left(1 + \frac{aT}{\sigma_L} + \frac{Kp}{6\overline{\Delta Z} / Z_i} - 2\overline{\alpha}T_{top} \right) \quad (1.44)$$

în care:

σ_{SL} - tensiunea interfazică la limita solid-lichid la temperatura de topire;

L_{top} - căldura latentă de topire;

$a = d\sigma/dT$ - coeficient de temperatură;

K - numărul de straturi în imediata apropiere a fazei dense;

$$p = \frac{\Delta V}{V}.$$

Pentru aplicații practice la interfața cristal-topitură metalică se considera: $\overline{\alpha}T_{top} = 0,022$, $\frac{\overline{\Delta Z}}{Z_i} = 0,217$, $K \geq 4$ și ecuația (1.44) devine:

$$\sigma_{SL} = \sigma_L \frac{L_{top}}{L_0} \left(0,956 + \frac{aT}{\sigma_L} + \frac{5}{6} Kp \right) \quad (1.45)$$

Cu ajutorul ecuației (1.45) s-au calculat câteva tensiuni interfazice dintre cristal și topitură, rezultatele fiind date în *anexa 9*.

Calculul tensiunii interfazice solid-lichid se poate efectua și cu ajutorul ecuației propuse de Neuman ? [112] dacă se cunosc tensiunile interfazice solid-vapori și lichid-vapori.

$$\sigma_{SL} = \frac{(\sigma_{SV}^{1/2} - \sigma_{LV}^{1/2})}{1 - K(\sigma_{SV}\sigma_{LV})^{1/2}} \quad (1.46)$$

Pe baza modelului lui Defay et al. [122] pentru calculul tensiunii interfazice solid-lichid a aliajelor ce conțin elemente superficial active, Liu et al. [121] propune ecuația:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SL}^{Me} + \frac{RT}{A} \ln \frac{x_{Me}^i}{x_{Me}^V} + \frac{\lambda \omega_{Me-E}}{A} \left[(x_E^i)^2 - (x_E^V)^2 \right] - \frac{m \omega_{Me-E}}{A} (x_{Me}^V)^2 + \frac{m' \omega_{Me-Me}}{A} \quad (1.47)$$

în care:

$\omega_{Me-E} = Z[\varepsilon_{Me-E} - (\varepsilon_{Me-Me} + \varepsilon_{E-E})/2]$ - este parametrul interacțiunii pentru soluțiile Me-E;

ε_{Me-E} , ε_{Me-Me} , ε_{E-E} - sunt energiile de legătură ale perechilor de atomi Me-Me, Me-E și E-E;

$Z = \lambda z + 2mz$ - numărul total de atomi vecini;

λz - numărul de atomi vecini din propriul strat;

mz - numărul de atomi vecini din stratul adiacent;

x_{Me}^i , x_E^i - fracțiile atomice ale metalului de bază și ale elementului de aliere în stratul limită de la interfață;

x_{Me}^V , x_E^V - fracțiile atomice ale metalului de bază și ale elementului de aliere în volumul aliajului;

A - aria suprafeței specifice;

R - constanta generală a gazelor;

m = m' în absența unor faze suplimentare la interfață.

Rezolvarea ecuației neliniare (1.47) este dificilă și necesită cunoașterea unor parametri greu de evaluat, precum concentrația elementului de aliere și a metalului de bază la interfață și volum.

Conform teoriei adsorbției și segregării pentru calculul fracțiilor atomice se poate utiliza o relație similară celei din teoria echilibrului chimic:

$$\frac{x_E^i x_{Me}^V}{x_E^V x_{Me}^i} = \exp\left(\frac{\Delta H_a^i}{RT}\right) \quad (1.48)$$

în care ΔH_a^i este căldura de adsorbție și segregare a atomului de substanță dizolvată la interfață.

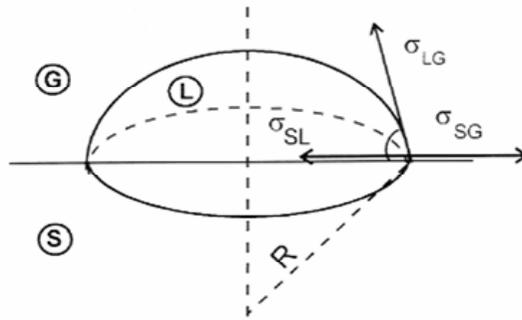


Fig. 1.5. Reprezentarea schematică a tensiunilor interfazice și a unghiului de contact pentru condițiile de echilibru ale unui sistem format din trei faze

Într-un sistem complex format din trei faze: lichid (L), solid (S) și gaz (G), se stabilește un echilibru între tensiunile interfețelor conform relației lui Young:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SG} - \sigma_{LG} \cos \theta \quad (1.49)$$

în care, conform *figurii 1.5* mărimile σ_{SL} , σ_{SG} , σ_{LG} sunt tensiunile interfazice la limitele solid-lichid, solid-gaz și lichid-gaz, iar θ este unghiul de contact, definit ca unghiul format de tangentele la suprafața de contact lichid-gaz și lichid-solid. Cazurile limită corespund pentru $\theta = 0^\circ$ și $\cos \theta = 1$, adică $\sigma_{SL} = \sigma_{SG} - \sigma_{LG}$, când lichidul va uda complet solidul, sau $\theta = \pi$ și $\cos \theta = -1$, adică $\sigma_{SL} = \sigma_{SG} + \sigma_{LG}$, când lichidul se strânge sub forma unei sfere și nu udă deloc solidul. În realitate, $0^\circ < \theta < \pi$, deci $-1 < \cos \theta < 1$, adică corespunzător unei umectări sau neumectări parțiale. Dacă pentru $\theta = 0^\circ$, $\sigma_{SL} = \sigma_{SG} - \sigma_{LG}$, atunci între 0° și $\pi/2$ este valabilă relația:

$$\sigma_{LG} (1 - \cos \theta) > 0 \quad (1.50)$$

corespunzătoare umectării parțiale, iar dacă $\theta = \pi$, $\sigma_{SL} = \sigma_{SG} + \sigma_{LG}$, atunci între $\pi/2$ și π este valabilă relația:

$$\sigma_{LG} (1 + \cos\theta) > 0 \quad (1.51)$$

corespunzătoare neumectării parțiale.

Fenomenele de umectare au o mare importanță în cazul contactului dintre metalul lichid și suprafața solidă a creuzetelor, formelor de turnare, cocsului, componentelor solide încorporate în matricea metalică a materialelor compozite. Ascensiunea capilară a metalului lichid în porii căptușelilor refractare și a formelor de turnare și în spațiile reduse ale cavității formelor depinde de valoarea unghiului de contact, conform relației [24]:

$$h = \frac{2\sigma_{LG}}{r\rho g} \cos\theta + \frac{V}{\pi r^2} \quad (1.52)$$

în care:

r - raza capilarului;

ρ - densitatea lichidului;

g - accelerația gravitațională;

V - volumul stratului de lichid format în afara meniscului capilar.

În sistemele metal lichid-ceramică la care $\theta = \pi/2$, $\cos\theta = 0$, iar volumul lichidului existent în afara meniscului este $V = 0$, deci $h = 0$. Dacă $0^\circ < \theta < \pi/2$, $h > 0$ și are loc ascensiunea lichidului în capilar, iar dacă $\pi/2 < \theta < \pi$, atunci $h < 0$, ceea ce se manifestă printr-o expulzare a lichidului pătruns sub influența unei forțe suplimentare într-un capilar.

Dacă presiunea capilară este dată de relația:

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{LG} \cos\theta}{r} \quad (1.53)$$

atunci viteza cu care se deplasează un metal lichid prin porii unui corp se calculează cu relația lui Darcy:

$$v = K \frac{2\sigma_{LG} \cos\theta}{\eta r \delta} \quad (1.54)$$

în care:

- K - coeficientul de filtrare;
- η - viscozitatea dinamică a fluidului;
- δ - grosimea stratului umectat.

1. 5. *Viscozitatea topiturilor metalice*

Viscozitatea este proprietatea fluidelor de a se opune mișcării. Ea se manifestă la deplasarea cu viteze diferite a atomilor de fluid.

Explicitarea viscozității a fost posibilă după introducerea de către Prandtl a conceptului de strat limită. Conform acestei teorii efectele de frecare din fluid sunt concentrate într-un film subțire din acesta, aflat în imediata vecinătate a frontierei cu solidul.

Viteza fluidului în stratul limită scade gradat datorită forțelor de frecare, de la viteza curentului liber la viteza minimă de la suprafața solidului.

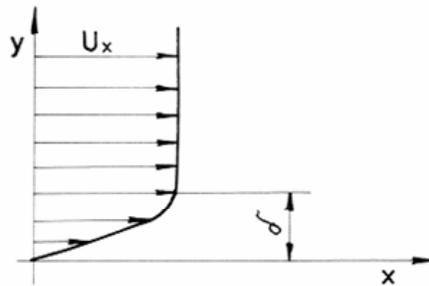


Fig. 1.6. Variația vitezei fluidului în stratul limită cu grosimea δ

Fluidul care curge cu viteza u_x în direcția x va prezenta un gradient de viteză pe direcția y , în zona stratului limită. Dacă considerăm că în stratul limită viteza are o variație liniară, atunci, conform legii lui Newton:

$$\tau_{xy} = -\eta \frac{du}{dy} \quad (1.55)$$

în care:

τ_{xy} - tensiunea în direcția x la distanța y de suprafața solidului; ea are semnificația unei forțe de frecare raportate la unitatea de suprafață;

$\frac{du}{dy}$ - gradientul de viteză, perpendicular pe direcția deplasării

η - viscozitatea dinamică.

Legea lui Newton se poate aplica când efectul tangențial dintre două straturi de fluid este proporțional cu valoarea negativă a gradientului vitezei. Între fluidele care respectă această lege, numite fluide newtoniene, au fost incluse toate gazele, metalele și aliajele lichide, zgurele fonanții topiți.

Viscozitatea dinamică se măsoară în S. I. în $[N \cdot s/m^2]$, în C. G. S., în $g/cm \cdot s = 1P = 100CP$. Între acestea există următoarea corelație:

$$1 \frac{N \cdot s}{m^2} = 10P = 1000CP$$

Unitatea de măsură denumită poise, în amintirea celebrului fizician Poiseuille, are ca subunitate centipoise-ul, des folosit pentru datele experimentale.

Uneori se preferă să se lucreze cu raportul $\frac{\eta}{\rho} = \nu$, denumit

viscozitate cinematică, cu ρ - densitatea fluidului.

Viscozitatea cinematică se măsoară în $cm^2/s = 1 \text{ St}$, sau altfel spus $1 \text{ stokes} = 10^{-4} m^2/s$.

Utilizarea acestei mărimi în metalurgie prezintă interes dacă se are în vedere faptul că la temperatura de turnare metalele și aliajele au viscozitatea cinematică mai mică decât a apei la temperatura camerei.

În *anexa 10* sunt prezentate viscozitățile unor metale în stare lichidă, la temperatura de turnate.

Analizând valorile din anexă se constată o bună corelație între viscozitatea cinematică și proprietățile de curgere ale metalelor. Este evident că cu cât ν este mai mic cu atât mai redus poate fi diametrul canalelor prin care poate pătrunde metalul lichid. Dintre metalele cu proprietăți de curgere deosebit de bune amintim: Bi, Pb, Sb, Cd, Sn, Au.

O viscozitate cinematică ridicată au: Zr, Ti, V, Cu, Fe, Mg, Ca.

Valorile din anexă confirmă că metalele ușor fuzibile au viscozitățile cele mai mici. Corelația cu datele din anexa 4 confirmă o strânsă legătură între căldura latentă de topire și viscozitate. Cu cât cantitatea de căldură necesară topirii este mai mare cu atât viscozitățile au valori mai mari. Deci, la metalele la care legăturile dintre atomi sunt puternice, această proprietate se păstrează chiar și în stare lichidă. Tendința de asociere a atomilor pentru refacerea structurii organizate la mare distanță este mult mai puternică la aceste metale decât la cele cu temperatură joasă de topire și căldură latentă de topire mică.

În timp ce presiunea are o influență ne semnificativă creșterea temperaturii conduce totdeauna la micșorarea viscozității metalelor.

Arrhenius și De Guzman, bazându-se pe modelul lui Eyring, au propus o dependență exponențială a viscozității de temperatură:

$$\eta = Ae^{E_{\eta}/RT} \quad (1.56)$$

în care:

A - constantă de material care depinde de volumul molar;

E_{η} - energia de activare a curgerii vâscoase.

Alți autori susțin că dependența viscozității metalelor pure față de temperatură este de forma:

$$\log \eta = \frac{A}{T} - B \quad (1.57)$$

în care A și B sunt constante de material.

În figura 1.7 sunt prezentate variațiile cu temperatura ale viscozității determinate experimental și calculate cu relația lui Andrade. O mare influență asupra viscozității o au impuritățile și elementele de aliere. În figura 1.8 este prezentată influența temperaturii și a compoziției chimice asupra viscozității unor aliaje din sistemul Al-Zn.

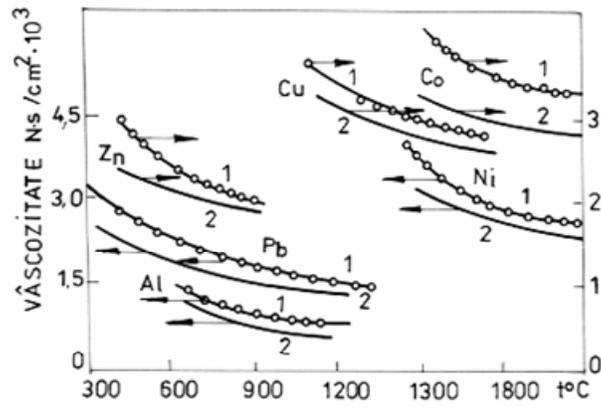


Fig. 1.7. Influența temperaturii asupra viscozității dinamice a unor metale pure

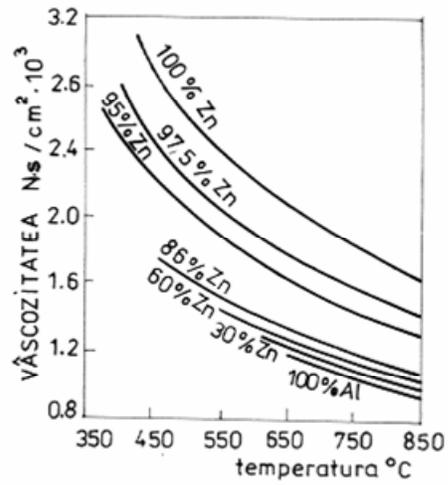


Fig. 1.8. Variația viscozității aliajelor Al-Zn funcție de temperatură și concentrație

Curbele de variație a viscozității aliajelor lichide funcție de compoziție constituie o certă sursă de informații pentru analiza structurii topiturilor. Maximele pe curbele viscozității corespund compozițiilor care formează compuși intermetalici în topitură cu apariția de grupări de dimensiuni mai mari, deci unități de curgere supradimensionate. În acest caz are loc o redistribuție a atomilor în topitură cu formarea unor legături mai puternice între atomii de natură diferită.

Minimele de pe curbele viscozității corespund compozițiilor eutectice la care forțele de interacțiune dintre particulele de natură diferită sunt mai slabe decât forțele de interacțiune dintre particulele de aceeași natură, ceea ce determină o mobilitate mai mare a particulelor. Pe măsura îndepărtării de compoziția eutectică, numărul legăturilor puternice crește ceea ce conduce la mărirea viscozității.

Variația viscozității funcție de compoziție, în sistemul Al-Ni, la o temperatură puțin mai mare de 1913 K, confirmă faptul că formarea compusului intermetalic conduce la mărirea semnificativă a viscozității. Dintre cei trei compuși, NiAl, Ni₂Al₃ și Ni₃Al, numai primul se menține și în stare lichidă și determină apariția vârfului de viscozitate.

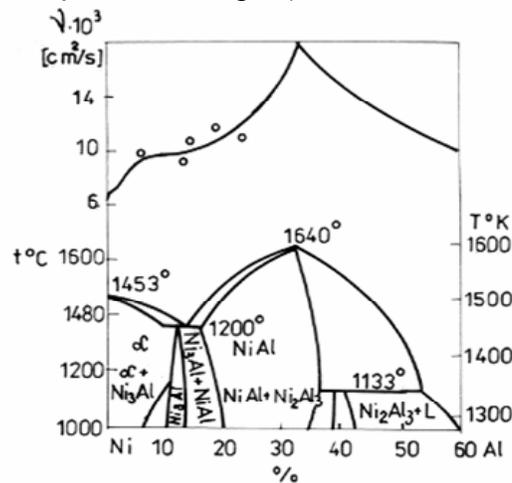


Fig. 1.9. Izoterma viscozității aliajelor Al-Ni (>1913K)

Dezvoltarea rapidă din ultimii ani a unei științe noi - Reologia - face să se vorbească tot mai mult de tixotropia topiturilor metalice.

După declanșarea procesului de germinare și apariția primelor cristale, topiturile nu se mai comportă ca un corp pur vâscos, iar abaterea este cu atât mai mare cu cât ponderea fracției solide este mai însemnată. La aliaje, în intervalul liquidus-solidus, s-a pus în evidență un comportament tixotropic, adică o scădere reversibilă, dependentă de timp, a modulului de elasticitate, a pragului de curgere și a viscozității la solicitarea izotermă la forfecare a topiturii. În aceste condiții nu se mai pot aplica legile lui Newton, topitura fiind considerată un lichid newtonian.

1.6. Transferul de căldură în procesele de încălzire și topire

Transmisia căldurii este procesul spontan, ireversibil de propagare a căldurii și reprezintă schimbul de energie termică dintre două corpuri sau două zone ale aceluiași corp între care există o diferență de temperatură. În procesele de transfer de căldură, câmpul de temperatură reprezintă totalitatea valorilor de temperatură din sistem la momentul dat.

Creșterea elementară a temperaturii într-un câmp de temperatură se exprimă prin gradientul de temperatură. Acesta este un vector normal la suprafața izotermă și este numeric egal cu raportul dintre variația maximă de temperatură dintre două puncte diferite și distanța dintre acestea.

Căldura transferată de la un punct de temperatură la altul în unitatea de timp reprezintă fluxul de temperatură dacă se face prin suprafața izotermă și densitatea fluxului termic dacă se face prin unitatea de suprafață.

În procesele reale de încălzire din metalurgie, câmpul de temperatură este nestaționar deoarece temperatura se modifică în timp, iar fenomenele de transfer de căldură între diferiții componenți ai sistemului sau între acesta și mediul ambiant sunt foarte importante.

1. 6. 1. Transferul prin conducție

Transferul de căldură prin conductibilitate se realizează pe direcția fluxului termic din zona temperaturilor înalte către zona rece a aceluiași corp sau prin contact de la un corp la altul.

Cantitatea de căldură transmisă într-un câmp staționar de temperatură între două puncte cu temperaturile T_1 și T_2 aflate la distanța δ între ele, printr-o secțiune S , conform legii lui Fourier, este:

$$Q = \nu \cdot S \frac{T_1 - T_2}{\delta} \quad (1.58)$$

în care λ este coeficientul de conductibilitate termică sau conductivitate termică și se măsoară în W/mK. Conductivitatea termică este o caracteristică a materialului prin care are loc transferul de căldură și depinde de natura, compoziția, presiunea și temperatura acestuia. Conductivitatea termică a unor materiale este prezentată în *anexa 11*.

În cazul metalelor, între coeficienții de conductibilitate termică și conductivitatea electrică există o corelație dată de relația Wiedemann-Franz-Lorenz:

$$L = \frac{\nu}{K_e T} \quad (1.59)$$

în care:

L - constantă, numită numărul lui Lorenz, [(volt)² x (K)⁻²];

K_e - conductivitatea electrică, [$\Omega^{-1}m^{-1}$];

T - temperatura absolută, [K];

ν - conductivitatea termică, [$Wm^{-1}K^{-1}$].

Fluxul de căldură pentru o direcție oarecare y este:

$$q_y = -\nu \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (1.60)$$

iar pentru toate direcțiile:

$$\bar{q} = -\nu \nabla T, \quad (1.61)$$

în care:

$\frac{\partial T}{\partial y}$ - este gradientul de temperatură pe direcția y

$$\nabla T = \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z}$$

Dacă temperaturile punctelor între care are loc transferul de căldură se modifică în timp, deci câmpul de temperatură este nestaționar, ecuația conductibilității termice este:

$$\alpha \nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1.62)$$

în care:

$\alpha = \frac{\nu}{\rho C_p}$ - difuzivitatea termică, m^2s^{-1}

$$\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

Ecuația (1.62) este valabilă pentru sisteme izotrope, în condițiile în care ρ și C_p sunt independente de temperatură, nu există surse de căldură și coeficientul de conductibilitate termică este constant.

1.6.2. Transferul prin convecție

Convecția termică reprezintă procesul de transfer al căldurii între o suprafață solidă și un fluid între care există contact fizic direct și mișcare relativă. Este rezultatul acțiunii combinate a conducției termice, a acumulării de energie internă și a mișcării fluidului. Mecanismul procesului nu depinde direct de diferența de temperatură, el fiind influențat de mișcarea fluidului.

Relația cea mai simplă de exprimare a transferului convectiv de căldură este cea dedusă de Newton. Conform acesteia, cantitatea de

căldură transferată în unitatea de timp între un fluid și suprafața unui perete este :

$$Q = h \cdot S(T_f - T_p) \quad (1.63)$$

în care:

h - coeficientul de transfer termic convectiv, W/m²K;

S - suprafața de schimb de căldură, m²;

T_f, T_p - temperatura fluidului, respectiv a suprafeței peretelui, K.

Coeficientul de transfer termic convectiv natural este de 2,9-29 W/m²K în gaze și de 5805-58050 W/m²K în cupru și oțel topit, iar convecția forțată de 5,8-290 W/m²K în gaze și 1742-58050 W/m²K în metale lichide [158].

Factorii principali care influențează transferul de căldură prin convecție sunt:

- sursa de generare a mișcării fluidului;
- regimul de curgere a fluidului;
- proprietățile fizice ale fluidului;
- forma și dimensiunile suprafeței de contact.

1. 6. 3. Transferul prin radiație

Este procesul de transmitere a căldurii prin intermediul radiațiilor electromagnetice de o anumită lungime de undă, numite radiații infraroșii. Cantitatea de căldură transmisă în unitatea de timp prin radiație între două corpuri cu suprafețele S₁ și S₂, aflate la temperaturile T₁ și T₂, se determină după legea Stefan-Boltzmann, cu ecuația:

$$Q = C_r S_{12} \cdot 10^{-8} (T_1^4 - T_2^4) \quad (1.64)$$

în care:

C_r - coeficientul redus de radiație;

S₁₂ = p₁₂S₁ = p₂₁S₂ - suprafața reciprocă de radiație;

p₁₂, p₂₁ - coeficienți ce reprezintă fracțiunea din radiația totală a unui corp ce ajunge pe celălalt corp.

Coeficientul redus de radiație se poate exprima în funcție de constanta de radiație a corpului negru $C_0 = 5,67 \text{ W/m}^2\text{K}^4$ și gradul redus de înnegrire ε_r [147]:

$$C_r = C_0 \varepsilon_r = \frac{C_0}{1 + \left(\frac{1}{\varepsilon_1} - 1\right) p_{12} + \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1\right) p_{21}} \quad (1.65)$$

în care ε_1 și ε_2 sunt gradele de înnegrire ale corpurilor ($\varepsilon_{Al} = 0,04-0,2$ la $200-600 \text{ }^\circ\text{C}$; $\varepsilon_{\text{otel}} = 0,5$ la $700 \text{ }^\circ\text{C}$).

Distanța dintre corpuri nu influențează transferul prin radiații dacă spațiul dintre ele nu cuprinde un mediu absorbant de radiații. Intensificarea schimbului de căldură prin radiație se realizează prin mărirea temperaturii suprafeței radiante și prin mărirea gradului redus de înnegrire al sistemului.

1. 6. 4. Transmiterea complexă a căldurii

În condiții reale există situații când transferul de căldură se realizează simultan prin conducție, convecție și radiație termică. Cantitatea de căldură transferată în unitatea de timp între un corp solid cu suprafața S și temperatura T_1 și un fluid cu temperatura T_2 reprezintă suma dintre cantitatea de căldură transmisă prin convecție și radiație în aceeași unitate de timp:

$$Q = Q_c + Q_r = hS (T_1 - T_2) + C_r \cdot S_{12} \cdot 10^{-8} (T_1^4 - T_2^4) \quad (1.66)$$

Deoarece $S_{12} = S$, iar diferența dintre temperaturi este aceeași, relația (1.66) se poate scrie:

$$Q = S (T_1 - T_2) [h + C_r \cdot 10^{-8} (T_1^2 + T_2^2) (T_1 + T_2)] \quad (1.67)$$

Dacă notăm cu:

$\alpha_r = C_r \cdot 10^{-8} (T_1^2 - T_2^2) (T_1 + T_2)$ - coeficientul de transmitere a căldurii prin radiație și cu

$\alpha = h + \alpha_r$ - coeficientul de transmitere complexă (convecție și radiație) a căldurii, atunci cantitatea totală de căldură transferată este:

$$Q = \alpha S (T_1 - T_2) \quad (1.68)$$

Tot în aplicațiile practice ale elaborării aliajelor se întâlnesc situații când, de la sursa de încălzire, căldura se transmite prin radiație și/sau convecție la un corp prin care căldura este transmisă prin conductibilitate și de la acesta la un fluid prin convecție sau la un alt corp prin radiație. Dacă pentru exemplificare considerăm transferul succesiv convectiv și conductiv, atunci pentru fluxul termic se poate scrie relația:

$$q = h_1(T_1 - T_{S1}) = \frac{\nu}{\delta}(T_{S1} - T_{S2}) = h_2(T_{S2} - T_2) \quad (1.69)$$

în care:

h_1 și h_2 - coeficienți de transfer termic în mediile 1 și 2;

ν - coeficientul de conductibilitate termică;

T_1 și T_2 - temperaturile celor două medii în care transferul se face prin convecție;

δ - grosimea solidului prin care are loc transferul conductiv de căldură;

T_{S1} și T_{S2} - temperaturile suprafeței solidului către mediul 1, respectiv 2.

Prin substituirea termenilor T_{S1} și T_{S2} rezultă fluxul termic total:

$$q = \frac{(T_1 - T_{S1})}{\frac{1}{h_1} + \frac{\delta}{\nu} + \frac{1}{h_2}} \quad (1.70)$$

în care termenul $\frac{1}{\frac{1}{h_1} + \frac{\delta}{\nu} + \frac{1}{h_2}} = K$ coeficientul total de transfer termic

succesiv pentru cazul convecție - conducție - convecție.

Deci, în general, fluxul termic este:

$$q = K(T_1 - T_2) \quad (1.71)$$

iar cantitatea de căldură transferată în unitatea de timp printr-o suprafață S este:

$$Q = KS(T_1 - T_2) \quad (1.72)$$

1. 7. Practica topirii și supraîncălzirii metalelor și aliajelor

Temperatura de supraîncălzire impusă de necesități tehnologice este, în general, cu 10-20% peste temperatura de topire.

Se va evita supraîncălzirea aliajelor peste temperaturile prescrise deoarece se măresc pierderile prin oxidare și evaporare, se absorb cantități mari de gaze, iar consumul de energie crește nejustificat.

Căldura necesară încălzirii, topirii și supraîncălzirii este transmisă metalului prin conductibilitate, prin radiație sau prin convecție de la o sursă de încălzire ce poate fi:

- arzătorul unei instalații cu combustibil solid;
- arzător alimentat cu combustibil gazos;
- injector alimentat cu combustibil lichid;
- rezistoare electrice;
- inducție electromagnetică;
- arc electric (voltaic);
- fascicul de electroni;
- jet de plasmă.

Instalațiile de încălzire cu flacără reprezintă marele inconvenient că nu asigură bune condiții de rafinare și în foarte multe cazuri se constată mărirea proporției de incluziuni și gaze din metal. Din această cauză s-au căutat soluții de efectuare a arderii într-o incintă separată de cea în care se găsește metalul. Cuptoarele cu flacără cu creuzet, cu încălzirea acestora din exterior [148], precum și cuptoarele cu creuzetul imersat în metalul topit, arderea realizându-se în interiorul creuzetului [119], nu pot crea totuși condiții optime de elaborare a metalelor și aliajelor de mare puritate și a celor cu reactivitate și temperatură de topire ridicată.

Rezultate bune se obțin la elaborarea metalelor și aliajelor în agregate încălzite prin transformarea energiei electrice în căldură.

Cuptoarele electrice asigură cele mai bune condiții de încălzire, topire și elaborare a tuturor tipurilor de aliaje. Atât în metalurgia feroasă cât și în cea a metalelor neferoase, producția de aliaje elaborate în cuptoare, folosind energia electrică ca sursă de încălzire, a crescut continuu. Pentru unele metale și aliaje neferoase, cum sunt cele greu fuzibile și/sau cu reactivitate ridicată, cuptoarele electrice reprezintă singura soluție de realizare a elaborării.

Principalele avantaje ale elaborării aliajelor în cuptoare electrice sunt:

- concentrarea unei puteri mari de topire într-un volum mic, ceea ce permite obținerea unor temperaturi ridicate și a unei viteze mari de topire;
- limitarea contactului cu atmosfera;
- eliminarea prezenței gazelor de ardere și deci a interacțiunii acestora cu metalul;
- posibilitatea unei mecanizări avansate și uneori chiar a topirii, elaborării și turnării;
- obținerea unor productivități mari;
- posibilitatea încălzirii uniforme sau a unei încălziri locale preferențiale;
- mare flexibilitate tehnologică;

- posibilitatea de a reduce gradul de poluare și de a crea condiții optime de muncă;
- posibilitatea de a realiza elaborarea în vid, în atmosferă controlată.

Deși randamentul energetic global al cuptoarelor electrice este mai scăzut decât al celor cu flacără, situația prezentă și perspectivele de viitor sunt în favoarea acestora.

Motivul principal al extinderii instalațiilor electrice de încălzire și topire este cel legat de calitatea materialului obținut. Dacă aceste instalații sunt completate cu dispozitive ce asigură condiții de topire în vid sau în atmosferă controlată, se obțin materiale de înaltă calitate ce au caracteristici imposibil de atins la elaborarea în instalații clasice. Deci posibilități largi de dezvoltare a temperaturilor înalte și de asigurare a unor atmosfere controlate constituie garanția certă a dezvoltării și în viitor a procedurilor de elaborare a metalelor și aliajelor în instalații electrice.

1. 7. 1. Transferul de căldură în vid

Obținerea unor aliaje deosebite cu un grad avansat de rafinare se poate realiza prin elaborarea în atmosfere controlate și în vid. Cercetările experimentale dovedesc că la presiuni mai mari de 10^4 Pa, deci cele corespunzătoare stării vâscoase, căldura se transmite prin conducție, convecție și radiație, conform celor menționate anterior. S-a constatat că la presiuni sub 10^4 Pa căldura transmisă prin convecție scade mult, iar la 10^2 Pa este practic nulă. În consecință, la topirea în cuptoare cu inducție în vid, cuptoarele cu arc în vid, în instalații cu jet de plasmă și, în special, în cele de topire cu jet de electroni, convecția are un rol redus sau chiar nul.

În domeniul de curgere vâscos, la $p \geq 10^4$ Pa, transferul de căldură prin convecție nu depinde de presiune. La presiuni scăzute, în domeniul curgerii moleculare, când drumul liber mediu parcurs este comparabil cu dimensiunile incintei, moleculele trec de la un punct la

altul fără a se ciocni între ele, vor prelua căldura de la sursa de încălzire și o vor ceda materialului supus încălzirii proporțional cu numărul de molecule, deci cu presiunea gazului.

În aceste condiții, fluxul termic se exprimă:

$$q = \alpha K_m \left(\frac{273}{T_2} \right)^{1/2} \times (T_1 - T_2) \quad (1.73)$$

în care:

$$\alpha = \frac{T'' - T'}{T_1 - T'} \quad - \text{coeficientul de acomodare și caracterizează}$$

schimbul de căldură între un corp cald și moleculele de gaz ce se ciocnesc de el și este determinat de starea suprafeței și natura gazului;

T' - temperatura moleculei incidente;

T'' - temperatura moleculei reflectate;

T_1 - temperatura corpului cald;

T_2 - temperatura corpului rece;

$$K_m = \frac{1,47 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{M}} \cdot \left(\gamma + \frac{1}{\gamma} - 1 \right) \quad - \text{conductivitatea moleculară liberă}$$

în regim de curgere laminară;

M - greutatea moleculară;

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v};$$

C_p - căldura masică la presiune constantă;

C_v - căldura masică la volum constant.

În condițiile unor presiuni mari, de ordinul 10^2 Pa, transferul de căldură între încălzitor și șarjă, la temperaturi mai mari de 500 °C se realizează prin radiație.

În concluzie, în incintele vidate pentru elaborarea aliajelor cea mai mare parte din căldură se transmite prin radiație și doar o parte foarte mică prin conducție, funcție de presiune și temperatură.

1. 7. 2. Transferul de căldură la topirea în jet de electroni

Încălzirea și topirea lingourilor în jet de electroni se realizează în regim staționar, Ca urmare a frânării electronilor la ciocnirea acestora cu metalul, într-un interval δ de ordinul de mărime al micrometrului, energia lor cinetică se transformă în căldură.

Transferul de căldură din acest strat limită supraîncălzit se realizează prin conducție către restul lingoului și prin convecție către pereții instalației. În acest caz transferul convectiv este nesemnificativ deoarece grosimea stratului de metal lichid este foarte redusă, iar în atmosfera vidată la 10^{-2} Pa schimbul convectiv de căldură este nul.

Încălzirea băii metalice se realizează în regim staționar la cristalizoarele cu diametrul mai mic de 250 mm și în regim nestaționar la cele cu diametrul mai mare. La încălzirea în regim nestaționar, fluxul de electroni se deplasează circular cu frecvența de 50 Hz sau în zig-zag cu frecvența de 1 Hz în direcția x și 50 Hz în direcția y.

Indiferent de regimul de încălzire aplicat se poate aproxima că suprafața topiturii este bombardată cu densitate constantă de electroni. Din stratul superficial de grosime δ , supraîncălzit ca urmare a frânării electronilor, căldura este transmisă prin conductibilitate și convecție către straturile inferioare de metal și prin radiație către incinta de topire.

Considerând stratul δ ca un domeniu semiinfinit și pierderea uniformă de energie a electronului pe parcursul său, ecuația conductibilității termice pentru cazul surselor interioare de căldură este:

$$v \frac{d^2 T_1}{dx_1^2} + q_v = 0 \quad (1.74)$$

În cazul băii metalice, transferul conductiv de căldura se face conform ecuației:

$$\frac{d^2 T_2}{dx_2^2} = 0 \quad (1.75)$$

în care:

T_1 - temperatura în stratul δ , °C;

T_2 - temperatura în centrul topirii, °C;

λ - conductivitatea termică, W/mK;

ρ_v - densitatea volumică specifică de energie în stratul δ , W/mm³.

Admițând că la suprafața topirii au loc pierderi de căldură prin radiație și evaporare, condiția limită pentru $x_1 = 0$ se poate scrie:

$$\nu \left(\frac{dT_1}{dx} \right) = \varepsilon C_0 \left(\frac{T}{100} \right)^4 = JW \quad (1.76)$$

în care:

T - temperatura suprafeței băii metalice, [K];

J - căldura latentă de evaporare, [J/Kg];

W - viteza de evaporare, [Kg/m²s];

ε - gradul mediu de înnegrire al incintei;

C_0 - coeficientul de radiație al corpului negru, [W/m²K].

Se poate aproxima [129] că temperatura la suprafața topirii din cristalizor este:

$$T = T_0 + \frac{q_v \delta h}{\nu} - \frac{\varepsilon C_0}{\nu} \left(\frac{T}{100} \right)^4 h - \frac{JW}{\nu} \cdot h \quad (1.77)$$

în care:

h - distanța de la suprafață la frontul plan de solidificare;

T_0 - temperatura de solidificare.

Datorită diferențelor mari de temperatură între stratul δ și restul topirii, transferul convectiv de căldură are o pondere însemnată și de aceea se apelează la ecuația diferențială a bilanțului energetic [158]:

$$\frac{dT}{dt} = \alpha \nabla^2 T + \frac{q_v}{\rho C_p} \quad (1.78)$$

în care:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + u_x \frac{\partial T}{\partial x} + u_y \frac{\partial T}{\partial y} + u_z \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$\alpha = \frac{\nu}{\rho C_p} - \text{difuzivitate termică;}$$

t - timpul;

C_p - capacitatea calorică a topiturii la presiune constantă;

ρ - densitatea topiturii.

Ecuația (1.78), valabilă pentru fluide incompresibile și cu conductibilitate constantă, este greu de rezolvat pentru cazurile reale de elaborare a aliajelor.

1. 7. 3. Considerații asupra topirii la elaborarea aliajelor speciale

Cu excepția câtorva aliaje clasice pe bază de aluminiu ce se elaborează în cuptoare electrice cu încălzire prin inducție și protecția topiturii cu fondanți, toate aliajele destinate tehnicilor de vârf sunt elaborate în agregate de topire cu atmosferă controlată. Necesitatea folosirii atmosferelor controlate derivă din faptul că elementelor din componența aliajelor sunt foarte reactive sau pentru că se impun condiții de puritate imposibil de atins în alte condiții.

Elaborarea aliajelor Al-Li se realizează în agregate de topire cu atmosferă de protecție din gaze inerte. Dificultățile provin din marea reactivitate a litiului cu oxigenul atmosferic și cu vaporii de apă, precum și din interacțiunea cu materialele refractare. Aceste interacțiuni măresc proporția de oxizi, nitruri, hidruri, carburi din aliaj și riscul de explozie la elaborare. La topire, baia se formează din Al și din deșeuri, iar Li se adaugă sub formă de prealiaj Al-Li.

Elaborarea aliajelor elementelor greu fuzibile și cu reactivitate ridicată, cum sunt: Ti, Zr, Be, Ta, Nb ș.a. se face în agregate în vid și în atmosferă controlată.

La încălzirea și topirea încărcăturilor destinate elaborării aliajelor cu un conținut ridicat în astfel de elemente se are în vedere faptul că la mărirea temperaturii reactivitatea acestora crește brusc chiar și în stare solidă. Obținerea acestor metale în stare pură este complicată, variantele de livrare fiind sub formă de burete sau pulbere.

Valorificarea acestei materii prime în procesul de topire se poate realiza, în condiții optime, în cuptoare electrice cu arc în vid, în instalații în flux de electroni sau jet de plasmă.

Electrozii consumabili pentru topirea cu arc în vid se obțin prin sinterizare în vid, din pulberile metalelor respective.

La topirea în arc, în vid, diametrul electrozilor consumabili trebuie judicios ales pentru a asigura o viteză redusă de degajare a gazelor în condițiile unor randamente acceptabile.

Diametrele mici ale lingourilor determină creșterea excesivă a temperaturii acestuia, însă arcul voltaic obținut este mai stabil datorită unei centrări mai bune. Valoarea maximă a diametrului electrodului este determinată de diametru interior al lingotierei, deci de distanța dintre electrod și pereți. Arcul voltaic alimentat în curent alternativ este stabil și nu are loc trecerea acestuia pe pereții lingotierei nici la elaborarea în vid, nici în argon.

Alimentarea curentului se face corect pentru a se evita vibrarea electrodului, ceea ce poate duce la pulverizarea metalului pe pereții lingotierei sau chiar la atingerea acestora de către electrod.

Topirea cu arc în curent continuu cu polaritatea negativă a electrodului, în vid sau atmosferă de argon, asigură obținerea lingourilor de calitate superioară. Când electrodul are polaritate pozitivă, arcul este mai puțin stabil, iar spotul catodic poate trece pe peretele lingotierei, mai ales la topirea în vid.

Calitatea lingoului format în cristalizorul răcit cu apă este dată și de lungimea arcului voltaic. Topirea cu arc de lungime mai mare decât cea optimă duce la împrăștierea intensă a metalului și obținerea unor lingouri necorespunzătoare. Se manifestă totodată tendința apariției arcurilor laterale, în special la densități mici de curent și reducerea eficienței termice a proceselor.

La topirea cu arc foarte scurt se obține o adâncime prea mare a topiturii din cristalizor, ceea ce conduce la apariția de segregării, eterogenitatea structurii cristaline și chiar la apariția arcurilor laterale. Se mărește probabilitatea scurtcircuitelor datorate picăturilor de metal formate pe electrod și apariția descărcării luminescente.

La topirea cu viteză mare este posibil ca fluxul de gaze din arc să fie atât de mare încât să sufle metalul topit pe pereții cristalizorului.

Intensitatea curentului de alimentare a arcului electric se modifică pe durata topirii de la valori mari la început, pentru a compensa efectul de răcire a fundului cristalizorului, la valori medii constante și valori treptat mai scăzute la sfârșit pentru a reduce retasura din capătul lingoului.

Lungimea optimă a arcului [128] la topirea metalelor greu fuzibile este de 12-18 mm dacă electrodul consumabil are diametrul de 10-12 mm, iar diametrul lingoului este de 75 mm.

Creșterea randamentului topirii se realizează prin adaosuri de pastile sau granule din același metal în topitura existentă în cristalizor. Prin încorporarea de ThO_2 sau oxizi ai pământurilor rare în electrodul sinterizat se obține o creștere a puterii de emisie a electrodului (sub formă de flux de electroni) ceea ce permite creșterea ponderii adaosurilor în baia metalică.

Topirea în atmosferă vid-argon asigură indicatori tehnico-economici ridicați micșorează consumul de energie electrică prin oprirea pompelor de vid, reduce pierderile prin volatilizare, însă înrăutățește procesul de dehidrogenare.

Funcție de natura, gradul de aliere și condițiile de puritate impuse se realizează una sau mai multe retopiri. La prima topire se asigură dizolvarea elementelor de aliere, eliminarea volatilizării și gazelor, iar printr-o nouă topire se asigură densitatea, eliminarea segregărilor și obținerea unei suprafețe bune a lingoului.

Topirea în cuptoare cu arc în vid prezintă inconvenientul că nu permite utilizarea încărcăturilor sub formă de bucăți, iar viteza de topire este greu de reglat.

Eliminarea acestor inconveniente se realizează prin folosirea instalațiilor de topire în flux de electroni sau jet de plasmă. La aceste procedee încărcătura poate fi constituită din semifabricate sinterizate, lingouri granule, pastile presate din pulbere, deșeuri, materiale returnate. Menținerea metalului topit un timp îndelungat în cristalizor asigură o degazare și o rafinare avansate de impuritățile cu tensiune mare de vapori. Degazarea avansată se realizează datorită suprafeței mari de contact dintre topitură și atmosfera depresurizată sau cea în care presiunea parțială a gazelor impurificatoare este extrem de mică. Dacă topirea se realizează în atmosferă controlată sau în vid (10^{-2} Pa) și în cristalizoare metalice răcite cu apă se elimină orice sursă de impurificare.

Degazarea topiturii se realizează cu viteză mai mică la topirea în jet de plasmă, însă pierderile prin evaporare sunt mai reduse și dispar complicațiile în realizarea vidului înaintat.

Topirea se poate realiza și în instalații cu jet de plasmă cu funcționare în vid, ceea ce permite elaborarea unor metale și aliaje de înaltă puritate cum sunt cele pe bază de zirconiu utilizate pentru construcția zonei active a reactoarelor cu neutroni termici [16].

Transferul de căldură de la plasmă la încărcătură se realizează în proporție de 90% prin radiație, asigurându-se o viteză de topire de trei ori mai mare decât la cuptoarele clasice [66].

Topirea în instalații încălzite cu surse de electroni cu plasmă permite evitarea impurificării, reducerea pierderilor prin vaporizare, diminuarea segregățiilor, rezultate bune obținându-se [82] la elaborarea aliajelor Ti_6Al_4V .

Condiții bune de elaborare prezintă și procedeul de topire în cuptoare electrice cu inducție cu funcționare în vid.

Prin această metodă se pot elabora superaliajele pe bază de Ni și Co, precum și unele aliaje ale metalelor refractare cu activitate ridicată. În acest caz se impune utilizarea unor căptușeli refractare inerte la acțiunea topiturii. Un exemplu îl constituie elaborarea aliajelor pe bază de Zr și Ti în cuptoare ce au căptușeala din grafit sau ThO_2 .

Interacțiunea zirconului cu grafitul este lentă, iar în timpul topirii se formează un strat protector din de zirconiu sau Ti.

Topirea trebuie condusă astfel încât să se evite formarea crustelor de suprafață, dar și fierberea exagerată cu degajare bruscă de gaze. Aceasta se realizează prin reducerea puterii absorbite sau prin introducerea de gaze inerte în incinta vidată.

Calculul încărcării la elaborarea aliajelor ce conțin elemente cu reactivitate ridicată, ex.: Ti, Zr, Ta, Nb etc. se bazează pe influența pe care gazele introduse cu deșeurile este cu atât mai mare cu cât raportul dintre aria suprafeței și volum sau greutate este mai mare. La introducerea repetată de deșuri impurificatoare concentrația gazelor va fi [128]:

$$C_d = C_{bd} + \frac{1}{1-n} \Delta C_{top} + \frac{n}{1-n} \Delta C_{ds} \quad (1.79)$$

în care:

C_d - concentrația gazelor în lingourile obținute din încărcături cu deșuri, [%];

C_{bd} - conținutul de gaze din buretele sau pulberea metalului introdus în încărcătura cu deșuri, [%];

ΔC_{top} - creșterea conținutului de gaze pentru un ciclu de topire, [%];

ΔC_{ds} - creșterea conținutului de gaze datorită aportului adus de straturile superficiale gazate ale deșeurilor, [%];

n - conținutul de deșuri în încărcătură, [%].

Dacă încărcătura nu conține deșuri atunci conținutul de gaze în lingou este egal cu suma conținuturilor de gaze din burete sau pulbere și cel datorat topirii:

$$C = C_b + \Delta C_{top} \quad (1.80)$$

În urma egalării conținutului de gaze obținut în cele două variante de elaborare, $C_d = C$, rezultă:

$$\Delta C = C_b - C_{bd} = \frac{n}{1-n} (\Delta C_{top} + \Delta C_{ds}) \quad (1.81)$$

Între rezistența materialului și conținutul de gaze există o legătură directă și proporțională, deci se poate scrie:

$$\Delta R = R_b - R_{bd} = \frac{n}{1-n} (\Delta R_{top} + \Delta R_{ds}) \quad (1.82)$$

Dacă notăm $\Delta R_{top} + \Delta R_{ds} = K$, denumit coeficient de durificare obținut prin topire și gazare cu deșeuri, atunci:

$$R_{bd} = R_b - \frac{n}{1-n} \cdot K \quad (1.83)$$

În cazul utilizării diferitelor tipuri de deșeuri:

$$R_{bd} = R_b - \frac{n_1 K_1 + n_2 K_2 + \dots}{1 - n_1 - n_2 - \dots} \quad (1.84)$$

în care:

R_b - rezistența buretelui pentru obținerea lingoului fără deșeuri, daN/mm²;

R_{bd} - rezistența buretelui pentru obținerea lingoului cu deșeuri, daN/mm²;

n_1, n_2, \dots - ponderea deșeurilor de diferite tipuri, %;

K_1, K_2, \dots - coeficienți de durificare.

Calitatea aliajelor este influențată nu numai de calitatea și ponderea deșeurilor, ci și de gradul de puritate al metalelor primare, a buretelui sau a pulberii.

Frecvent se impune o pregătire specială a încărcăturii ce poate consta în spălare, sablare, și calcinare, precum și păstrarea buretelui și a pulberii în containere cu atmosfere inerte.

Existența unei concentrații ridicate de incluziuni refractare, precum: oxizi, carburi, nitruri și de gaze în buretele și pulberea introduse în încărcătură conduc la menținerea lor în mare parte în lingoul obținut prin retopire.

Metalele primare rezultate în urma rafinării electrolitice cu aspect spongios și impurificate cu electrolit, nu sunt admise în încărcătură. Astfel, la elaborarea superaliajelor, tabla catodică de Ni se încălzește la 500 °C înainte de a fi introdusă în agregatul de topire sau se introduce cu încărcătura înainte de formarea băii metalice.

Deșeurile din producția proprie, care, în general, nu depășesc 30 % din încărcătură, se introduc cu încărcătura.

Introducerea lor în baia metalică formată nu se poate face decât după o calcinare prealabilă.

CAPITOLUL II

PROCESE FIZICO-CHIMICE LA ELABORAREA METALELOR ȘI ALIAJELOR NEFEROASE

2.1. Alierea

2.1.1. Dizolvarea metalelor

Difuzivitatea metalelor în stare topită este mare și aceasta dă posibilitatea elaborării aliajelor prin topire. Difuzivitatea, ca și fluiditatea, se modifică cu mai multe ordine de mărime la topire deoarece aceste proprietăți depind de structura stării de agregare a materialului. Dizolvarea metalelor solide într-o baie metalică se realizează în două etape: dizolvarea superficială și difuzia atomilor dizolvați din stratul adiacent în masa lichidă. Ecuația cea mai generală ce descrie viteza de dizolvare este:

$$\frac{dn_b}{dt} = k_c \frac{S}{V} (n_s - n_b) = \frac{k_i \frac{D}{\delta}}{k_i + \frac{D}{\delta}} \frac{S}{V} (n_s - n_b) \quad (2.1)$$

în care:

k_c - constanta vitezei de dizolvare, în cm/s;

S - aria interfațială, în cm²;

V - volumul de lichid, în cm³;

n_s - concentrația elementului dizolvat în lichidul la saturație, în mol/cm³;

n_b - concentrația elementului dizolvat în baia metalică, în mol/cm³;

t - durata, în secunde;

k_i - constanta vitezei de reacție interfațială, în cm²/s;

D - coeficientul de interdifuzie în lichid, în cm²/s;

δ - grosimea efectivă a stratului de difuzie, în cm.

În cazul în care densitatea băii metalice se menține constantă, ecuația vitezei de dizolvare devine:

$$v = k_c \frac{\rho}{100} (c_s - c_b) \quad (2.2)$$

în care:

ρ - densitatea topiturii, în g/cm³;

c_s și c_b - concentrația la saturație și, respectiv, momentană a elementelor dizolvate în baia metalică, în %;

v - viteza de dizolvare, în g/cm²s.

În condițiile în care concentrația elementului dizolvat se menține constantă la interfață, iar densitățile solidului și lichidului sunt egale, prin aplicarea legii a doua a lui Fick se obține:

$$v = -\rho \frac{dz}{dt} = \rho \frac{D}{\delta} \ln \left[1 + \left(\frac{c_i - c_b}{c_0 - c_i} \right) \right] \quad (2.3)$$

în care:

z - deplasarea interfeței în cm;
 c_i - concentrația elementului dizolvat la limita interfazică solid-lichid, în % greutate;
 δ - grosimea stratului de difuzie, în cm;
 c_0 - concentrația inițială a elementului dizolvat în solid, în % greutate;
 c_b - concentrația elementului dizolvat în baia metalică, în % greutate.

Solubilitatea unui element în metalul de bază este explicată în primul rând prin structura electronică pe care atomii o prezintă în rețeaua solventului. Formarea legăturii chimice este însoțită de reconstrucția straturilor electronice ale atomilor reactanți și, prin urmare, simetria acestora se distruge.

Capacitatea de dizolvare, cât și stabilitatea fazelor condensate formate din atomi de diferite tipuri se pot aprecia prin influența unor factori.

a) Factorul dimensional se referă la diferența dintre diametrele atomice ale componentilor. Diametrele atomice se determină ca fiind distanțele minime dintre centrele a doi atomi dintr-un cristal. Metalele care au diametrele atomice diferite cu mai mult de 14-15% în stare solidă cristalină prezintă o solubilitate limitată. Creșterea factorului dimensional provoacă intensificarea distorsionării rețelei soluției lichide. La diferențe mici între diametrele atomilor se formează șiruri de soluții solide. În topituri, ca urmare a desfășurării cu ușurință a proceselor de relaxare, acest factor nu limitează solubilitatea.

b) Factorul cristalografic se bazează pe asemănarea împachetării cristaline a elementelor. Acest factor prezintă importanță doar pentru faza solidă. Soluțiile solide între două elemente se vor forma numai atunci când cele două elemente sunt izomorfe.

c) Factorul electrochimic reprezintă diferența dintre electronegativitatea elementelor. Cu cât diferența este mai mare, cu atât se mărește tendința de asociere a atomilor de specii diferite, atât în stare lichidă, cât și solidă. În topitură crește tendința de neomogenitate microscopică, iar în stare solidă există tendința de formare a fazelor

intermetalice. Cu cât elementul dizolvat este mai electronegativ față de solvent, cu atât se va forma mai repede o combinație chimică mai stabilă.

d) Concentrația electronică este un factor de apreciere a stabilității soluțiilor și se exprimă prin raportul dintre numărul electronilor de valență și numărul atomilor. S-a emis ipoteza privind colectivizarea electronilor de valență și apariția în structura cristalină a legăturilor dintre ionii metalici prin intermediul electronilor din stratul exterior. Structura atomilor componenților unui aliaj determină caracterul legăturilor intermetalice, compoziția și structura tuturor fazelor intermediare.

2.1.2. Practica alierii

Elaborarea în cuptoare electrice cu încălzire prin inducție, cu atmosferă normală și cu strat de protecție din fondanți, se realizează cu anumite procente de pierderi prin oxidare și volatilizare. În acest caz, elementele de aliere se introduc sub formă de prealiaj într-o ordine stabilită pe baza afinității față de gaze și a mărimii tensiunii de vapori la temperatura de elaborare.

Alierea cu elemente cu reactivitate scăzută și tensiune joasă de vapori, cum sunt: Ni, Cu, Co, Mo etc se poate realiza încă în faza de topire, prealiajele fiind introduse împreună cu încărcătura. Alierea cu elemente cu reactivitate ridicată și tensiune mare de vapori, cum sunt: Ti, Be, Zr, B, Ce, La, Mg, Li etc., se realizează înaintea turnării prin adăugarea acestora sub formă de prealiaje, ce sunt introduse sub stratul de fondat. Agitarea topiturii în timpul alierii ușurează dizolvarea prin intensificarea proceselor de transfer de masă.

La elaborarea aliajelor Al-Li cu 10-15% (atomice) Li pentru tehnica aerospațială, pierderile de Li prin oxidare sunt foarte mari. Alierea se face în atmosferă controlată folosind prealiaje Al-Li. Prealiajele se obțin prin introducerea pulberii de aluminiu obținute prin

atomizare și măcinare pentru eliminarea peliculei de Al_2O_3 în topitura de Li la temperatura de 200-300 °C.

Operațiile au loc în atmosferă de gaz inert, iar dacă se aplică și o agitare mecanică dizolvarea și omogenizarea compoziției se realizează într-un timp scurt. Atunci când se lucrează cu pulberi metalice se poate realiza și o aliere mecanică, urmând ca în funcție de tratamentele ulterioare să atingă anumite grade de omogenitate.

În cazul elaborării în cuptoare electrice cu încălzire prin inducție, în vid, operațiile de aliere sunt mai greu de stăpânit. În urma depresurizării, viteza de vaporizare crește, astfel că unele elemente cu tensiune mare de vapori pot dispărea complet din aliaj. Rezolvarea ar consta în menținerea aliajului un timp cât mai scurt la temperaturi ridicate și sub presiune. Aceasta ar presupune ca elementele de aliere să fie introduse cu puțin timp înaintea turnării, ceea ce practic este foarte greu de realizat în condițiile elaborării în vid. Din acest motiv unele aliaje ce conțin elemente cu tensiune mare de vapori nu se recomandă să fie elaborate în astfel de instalații.

Alierea în condițiile topirii în plasmă este ușor de realizat, având în vedere că se poate lucra la presiuni normale, iar atmosfera are caracterul dorit: oxidant, neutru sau reducător. Elementele de aliere se introduc o dată cu încărcătura sau se adaugă după topire și dezoxidare. Dacă simultan cu gazul plasmogen se insuflă pulberi ale elementelor de aliere, atunci picăturile metalice proiectate asupra topiturii vor pătrunde pe o anumită adâncime în aceasta, ceea ce asigură o viteză mare de dizolvare și o omogenizare bună. Bineînțeles că aceasta nu se poate realiza decât în atmosferă inertă. Există instalații continue de aliere la care asupra metalului de bază, aflat în stare lichidă și în curgere printr-un canal vertical, se pulverizează particule lichide cu element de aliere cu ajutorul plasmei. În acest caz suprafața de contact dintre metalul de bază și elementul de aliere este foarte mare, dizolvarea realizându-se instantaneu, iar aliajul acumulat la baza instalației este preluat omogen.

La tratarea metalelor în instalații cu flux de electroni, fie că se pleacă de la un aliaj preparat prin alte tehnici, fie se realizează alierea la scurgerea topiturii pe vetrele de cupru răcite cu apă. Dacă în primul caz,

în urma topirii, omogenitatea crește, în cazul al doilea nu se poate realiza decât o microaliere și o omogenitate redusă.

Elementele de aliere se introduc în compartimente speciale realizate pe vetre sau jgheaburi prin care curge metalul de bază ce le dizolvă. Viteza de dizolvare a elementelor de aliere depinde de natura metalelor, de granulația particulelor elementelor de aliere, de temperatură, de temperatura de topire a elementelor de aliere și de viteza de curgere a metalului de bază.

Unul dintre cele mai mari inconveniente ale procedurii de topire în flux de electroni este cel legat de controlul compoziției chimice. La depresiunile mari de 10^{-2} Pa și supraîncălzirile locale ridicate, pierderile prin vaporizare sunt foarte mari.

Din acest punct de vedere procedeul nu se poate aplica la elaborarea aliajelor ce conțin elemente cu tensiune joasă de vapori.

În cazul în care materia primă este electrodul obținut prin sinterizare din pulberi metalice, alierea se realizează inițial mecanic. Omogenizarea mecanică se obține printr-o amestecare intensă a pulberilor metalice, prevenindu-se separarea pe baza diferenței de densitate. În urma topirii electrodului începe dizolvarea, care debutează la formarea peliculei lichide pe capătul electrodului, continuă în picături și se termină în cristalizator.

Este posibil ca la prima topire să nu se realizeze o omogenizare perfectă, ceea ce impune retopirea. Aceste procese se pot desfășura la topirea în arc, cu electrod consumabil, în jet de plasmă și chiar la retopirea electrică sub zgură.

2.2. Vaporizarea și fierberea metalelor și aliajelor

2.2.1. Vaporizarea și fierberea metalelor

Tensiunea de vapori la presiune constantă a unui metal pur este funcție de temperatură și de natura metalului ce se volatilizează, fără a depinde de cantitatea de lichid și de volumul ocupat de vapori. Procesul

de vaporizare are loc până când se atinge echilibrul între vapori și lichid, deci până la apariția vaporilor saturați. La creșterea temperaturii tensiunea de vapori se mărește până la o valoare critică la care căldura latentă de evaporare devine nulă, iar curba de echilibru vapori-lichid se termină.

Când se atinge temperatura de fierbere, presiunea vaporilor saturați este egală cu presiunea exterioară ($1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$) și vaporizarea se desfășoară nu numai la suprafața metalului, ci în tot volumul.

Multe lucrări de specialitate [14, 29] prezintă tabele și diagrame ale variației tensiunii de vapori cu temperatura, vezi anexa 6.

Vaporii metalici se supun cu atât mai bine legilor gazelor ideale cu cât aceștia au temperatura și volumul mai departe de punctul de condensare, deci de starea de saturație.

Potențialul termodinamic de vaporizare se exprimă cu ecuația:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln p, \quad (2.4)$$

iar relația presiune-temperatură la echilibru este dată de ecuația Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\Delta^v H}{T(V_v - V_l)} \quad (2.5)$$

în care:

p - presiunea de vapori;

R - constanta generală a gazelor;

V_v , V_l - volumul molar al vaporilor, respectiv al lichidului;

$\Delta^v H$ - căldura latentă de vaporizare.

La presiuni scăzute, când volumul molar al lichidului poate fi neglijat în raport cu volumul molar al vaporilor, se poate aplica legea generală a gazelor ideale, $\Delta^v H$ poate fi considerată constantă și prin integrare se obține ecuația:

$$p = Ae^{\frac{\Delta^v H}{RT}} \quad (2.6)$$

ce arată o variație exponențială a presiunii cu temperatura.

A - constantă de integrare.

În aceleași condiții, prin integrarea relației Clausius-Clapeyron scrisă sub forma:

$$d \ln p = \frac{\Delta^v H}{RT^2} dT \quad (2.7)$$

se obține:

$$\ln p = -\frac{\Delta^v H}{RT} + const \quad (2.8)$$

sau ecuația Wrede-August:

$$\ln p = -\frac{A}{T} + B \quad (2.9)$$

În realitate însă $\Delta^v H$ nu este constantă, ci depinde de temperatură conform legii lui Kirchoff:

$$\Delta^v H = \Delta^v H_0 + \int_0^T \Delta^v C_p dT \quad (2.10)$$

în care:

$$\int_0^T \Delta^v C_p dT = \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 + const \quad (2.11)$$

$\Delta^v H_0$ - constantă de integrare care are semnificația unei călduri de vaporizare convenționale la 0K.

Din ecuațiile (2.11), (2.10) și (2.8) se obține ecuația (2.12) ce permite calcularea cu exactitate a presiunii de vapori.

$$\ln p = -\frac{\Delta^v H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + I \quad (2.12)$$

în care:

I - constantă chimică ce poate fi evaluată printr-o determinare experimentală a tensiunii de vapori la o temperatură dată.

Viteza de evaporare, definită ca viteză de formare a vaporilor la temperatura dată în unitatea de timp și pe o unitate de suprafață, poate fi exprimată prin ecuația lui Dalton:

$$v = \frac{K}{H} (p - p') \quad (2.13)$$

în care:

v - viteza de evaporare, în kg/m²s;

H - presiunea exterioară;

p_s - presiunea vaporilor saturați la o temperatură dată, T, în N/m²;

p - presiunea vaporilor la un timp dat în stratul de deasupra suprafeței de evaporare, în N/m²;

K - factor de proporționalitate.

Pentru calculele practice aproximative relația de mai sus se poate scrie:

$$v = \frac{(p - p')^n}{H^m} \quad (2.14)$$

în care n ≈ m ≈ 0,5.

Din punct de vedere cinetic evaporarea are loc atunci când numărul N de atomi ce trec în unitatea de timp în stare gazoasă:

$$N = \frac{1}{3} n d v e^{-\frac{\Delta^v H}{RT}} \quad (2.15)$$

este mai mare decât numărul N' de atomi ce trec din faza gazoasă în cea condensată, în aceeași unitate de timp.

$$N' = \frac{1}{2mu} P \quad (2.16)$$

în care:

n - numărul de atomi din unitatea de volum;

d - distanța medie între centrele atomilor;

$\frac{1}{3}$ - numărul de oscilații ale atomului într-o secundă, în direcția perpendiculară pe suprafața lichidului;

$e^{\frac{\Delta H}{RT}}$ - probabilitatea ca atomul să posedă o energie egală sau mai mare decât cea necesară pentru desprinderea lui de pe suprafață, conform legii lui Boltzmann;

u - viteza medie de mișcare a atomilor în fază de vapori;

P - tensiunea de vapori;

m - masa moleculei;

În cazul real al încălzirii metalelor, pierderile prin vaporizare sunt cu atât mai mari cu cât presiunea vaporilor metalici la temperatura de elaborare este mai ridicată.

Pentru majoritatea metalelor presiunea de vapori la temperatura de elaborare și turnare nu este prea ridicată și deci, pierderile prin vaporizare sunt reduse. Temperaturile la care presiunea de vapori a metalelor atinge valoarea de 1 mmHg, respectiv 760 mmHg, sunt listate în anexa 12.

2.2.2. Vaporizarea și fierberea aliajelor

În aliaje, evaporarea componentelor depinde de interacțiunea lor, iar numărul de atomi sau molecule care părăsesc faza lichidă este condiționat de modul cum se găsesc componentii în sistem: complet insolubili, complet solubili sau parțial solubili.

2.2.2.1. Tensiunea de vaporizare a amestecurilor mecanice

Într-un sistem în care componentii sunt complet insolubili fiecare component se comportă independent, ca și cum ar fi singur în sistem. Presiunea parțială a fiecărui component în faza gazoasă este egală cu presiunea vaporilor saturați ai aceluiași component în stare pură.

Cu excepția concentrațiilor foarte scăzute, tensiunea de vapori a componentilor și a amestecului mecanic nu depinde de compoziție, figura 2.1.

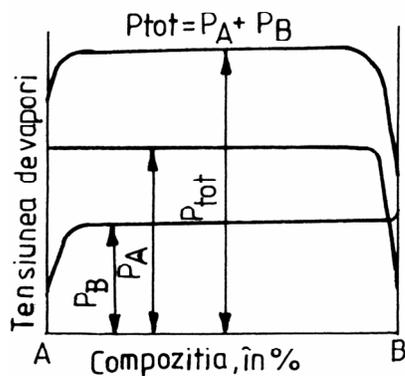


Fig. 2.1. Variația tensiunii de vapori a componentilor amestecului mecanic în funcție de compoziție.

Influența compoziției asupra temperaturii de fierbere este prezentată în figura 2.2.

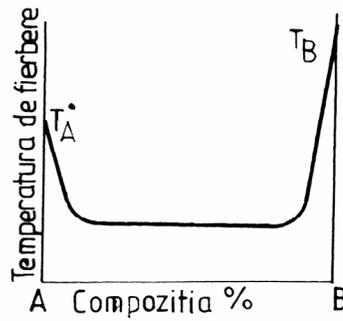


Fig. 2.2. Variația temperaturii de fierbere a amestecurilor mecanice în funcție de concentrație.

Conținutul fiecărui component al amestecului în faza de vapori este proporțional cu presiunea parțială a componentului și se poate exprima în:

- procente molare:

$$n_A = \frac{p_A}{p_{A+B}} 100, \quad n_B = \frac{p_B}{p_{A+B}} 100 \quad (2.17)$$

- procente de greutate:

$$X_A = \frac{p_A M_A}{p_A M_A + p_B M_B} 100, \quad X_B = \frac{p_B M_B}{p_A M_A + p_B M_B} 100 \quad (2.18)$$

Dacă tensiunea de vapori a unui component dintr-un sistem mecanic este mai mare, la temperaturi ridicate și la agitarea intensă a băii aceasta va trece preponderent în stare de vapori.

2.2.2.2. Tensiunea de vapori a amestecurilor cu solubilitate totală

Conform legii lui Raoult, la temperatură constantă scăderea relativă a presiunii de vapori a solventului este egală cu fracția molară a substanței dizolvate.

$$\frac{p_A^o - p_A}{p_A^o} = N_B \quad (2.19)$$

sau

$$p_A = p_A^o N_A \quad (2.20)$$

în care:

p_A^o - presiunea de vapori a solventului A în stare pură;

p_A - presiunea de vapori a solventului în soluție;

$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ - fracția molară a componentului A în soluție;

n_A - numărul de moli ai solventului în soluție

n_B - numărul de moli ai substanței dizolvate în soluție

Dacă tensiunea de vapori a fiecărui component crește cu concentrația sa, tensiunea de vapori a amestecului este egală cu suma tensiunii de vapori a componentilor, figura 2.3.

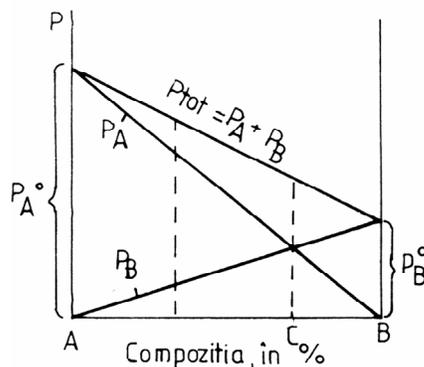


Fig. 2.3. Variația tensiunii de vapori pentru soluții cu solubilitate totală, ideale

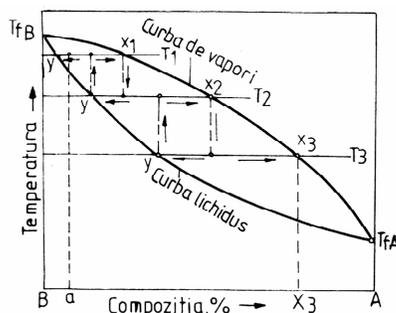


Fig. 2.4. Variația temperaturii de fierbere funcție de compoziție

În figura 2.4 este prezentată variația compoziției vaporilor și a soluției în funcție de temperatura de fierbere.

La soluțiile reale apar abateri de la legea lui Raoult, abateri ce se pot aprecia cu ajutorul coeficienților de activitate γ pentru soluții și prin fugacitatea f pentru vapori. Când forțele de adeziune sunt mai mari decât forțele de coeziune, formarea are loc cu degajare de căldură, $\gamma < 1$, iar abaterile de la legea lui Raoult sunt negative. În sistemele de aliaje astfel de abateri caracterizează formarea compușilor definiți sau formarea unor serii de soluții solide.

Abaterile pozitive apar când la formarea soluției se absoarbe căldură, $\gamma > 1$, cum sunt aliajele de tip eutectic. Curba de fierbere a sistemelor cu abateri negative prezintă un maxim, iar cele cu abateri pozitive prezintă un minim. În punctul de maxim și de minim curba lichidului atinge curba vaporilor.

În figura 2.5 este prezentată variația izotermă a tensiunii de vapori cu concentrația, iar în figura 2.6 variația compoziției soluției și a compoziției vaporilor cu temperatura.

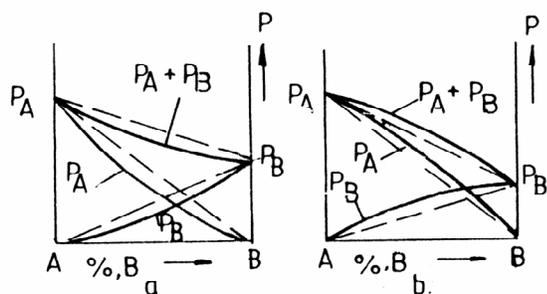


Fig. 2.5. Izotermele tensiunii de vapori ale componentilor și ale aliajului:
 a - pentru sisteme cu abateri negative de la legea lui Raoult
 b - pentru sisteme cu abateri pozitive de la legea lui Raoult

Câteva exemple de aliaje ce prezintă abateri negative de la legea lui Raoult sunt: Pb-Mg, Bi-Ti, Au-Ag, iar cu abateri pozitive sunt: Pb-Cd, Sn-Cd, Pb-Zn, Pb-Sn.

La supraîncălzirea sistemelor cu abateri negative se evaporă preponderent componentul ce are concentrația cea mai mare față de punctul azeotrop și care prin eliminare deplasează concentrația aliajului către cea corespunzătoare punctului azeotrop.

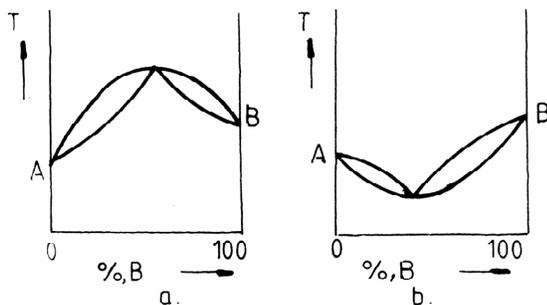


Fig. 2.6. Variația temperaturii de fierbere cu concentrația în cazul sistemelor de aliaje cu abateri de la legea lui Raoult
 a - abateri negative; b - abateri pozitive

Aprecierea comportamentului sistemelor cu componenți parțial solubili se bazează pe interpretarea datelor obținute în cele două cazuri limită: sisteme cu componenți complet insolubili sau cu solubilitate totală.

Variația tensiunii de vapori se poate explica pe baza diagramelor de echilibru termic.

2.2.3. Vaporizarea și fierberea în vid la elaborarea aliajelor

Fierberea metalelor și aliajelor poate avea loc atunci când se respectă ecuația:

$$p_b = p_1 + p_2 + p_3 \quad (2.21)$$

în care:

- p_b - presiunea vaporilor în interiorul bulei;
- p_1 - presiunea de la suprafața băii;
- p_2 - presiunea hidrostatică a metalului topit;
- p_3 - presiunea capilară.

Deoarece la elaborarea în vid presiunea exterioară devine foarte mică, formarea bulelor de vapori se realizează la temperaturi mai coborâte. Reducerea temperaturii de fierbere pentru diferite grade de depresurizare este prezentată în anexa 13.

Funcție de gradul de presurizare realizat, curgerea vaporilor de la suprafața topiturii către incinta vidată se realizează în regim de:

- curgere moleculară, $p_{rez} < 10^{-2} \text{ N/m}^2$;
- curgere intermediară, $1 > p_{rez} > 10^{-2} \text{ N/m}^2$;
- curgere laminară, $p_{rez} \approx 1 \text{ N/m}^2$.

Conform teoriei cinetico-moleculare, la presiuni foarte scăzute, deci în domeniul curgerii moleculare, viteza maximă de evaporare este dedusă cu ajutorul ecuației Langmuir.

$$v = \alpha p_{sat} \sqrt{\frac{M_{vap}}{2\pi RT}} = 0,05833 p_{sat} \sqrt{\frac{M_{vap}}{T}}, [\text{kg/m}^2\text{s}] \quad (2.22)$$

în care:

p_{sat} - presiunea vaporilor saturați;

M_{vap} - masa moleculară a substanței în fază de vapori;

α - coeficientul Langmuir.

Pentru aliajele cu mai multe elemente ce volatilizează la temperatura T_v și la depresiunea dată se recomandă [64, 102] aplicarea relației lui Langmuir sub forma:

$$v_i = 0,05833 \gamma_i x_i p_i \sqrt{\frac{M_i}{T_v}}, \text{ [kg/m}^2\text{s]} \quad (2.23)$$

în care:

γ_i - coeficientul de activitate termodinamică al elementului i ;

x_i - fracția molară a elementului în topitură;

p_i - presiunea de vapori a elementului i ;

M_i - masa atomică a elementului i .

La egalarea potențialelor chimice din starea lichidă și cea de vapori se obține ecuația Gibbs-Poynting,

$$\frac{dp}{dP} = \frac{V_{(l)}}{V_{(g)}} \quad (2.24)$$

din care, după înlocuirea $V_{(g)} = \frac{RT}{p}$ (considerând o comportare de gaz perfect) și prin integrare, se obține:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V_{(l)}}{RT} (p - p_0) \quad (2.25)$$

în care:

$V_{(l)}$ - volumul ocupat de lichid;

P - presiunea totală;

p_0 - presiunea vaporilor saturați, în vid;

p - presiunea vaporilor la saturație în prezența gazelor remanente.

Într-o altă exprimare:

$$p = p_0 e^{\frac{P_{rem} V(t)}{RT}} \quad (2.26)$$

în care P_{rem} - presiunea remanentă (externă).

Deci presiunea de saturație se atinge cu atât mai ușor cu cât presiunea remanentă este mai mare.

În general, viteza de evaporare a elementelor la elaborarea aliajelor este determinată de următorii factori:

- natura și compoziția topiturii;
- nivelul punctelor de vaporizare și condensare;
- presiunea remanentă (externă);
- condițiile de transfer a vaporilor;
- condițiile ce guvernează transferul de masă și de căldura în stratul superficial.

Viteza de vaporizare se reduce dacă suprafața topiturii se acoperă cu un strat de flux sau de fondant. Astfel, dacă la elaborarea alamelor se utilizează un strat de flux din silicat de sodiu și fluorină, pierderile de zinc se reduc la jumătate.

Adaosuri mici de elemente ce formează pelicule dense și rezistente de oxizi la suprafața topiturii asigură o reducere însemnată a pierderilor prin vaporizare. Un astfel de efect are beriliul adăugat în aliajele de cupru, aluminiu, magneziu.

Vaporizarea și fierberea metalelor la elaborarea aliajelor este în general un proces nedorit ce conduce la pierderi de metal și deci la necesitatea de a introduce în exces elemente ușor volatile, precum și la creșterea gradului de poluare.

Pentru reducerea pierderilor de metal prin vaporizare și fierbere se recomandă elaborarea aliajelor în cuptoare închise, în atmosferă de gaze inerte, cu o suprafață liberă a băii metalice cât mai redusă, reducerea timpului de elaborare, utilizarea fluxurilor de protecție, introducerea elementelor ușor volatile cât mai aproape de momentul turnării și sub formă de prealiaj.

2.3. Interacțiunea metalelor și aliajelor cu gazele

La topirea și turnarea metalelor și aliajelor neferoase au loc interacțiuni între acestea și atmosfera de lucru.

Atmosfera agregatelor de topire și turnare din metalurgie poate conține: H_2 , N_2 , O_2 , $H_2O_{(vap)}$, CO , CO_2 , SO_2 , C_nH_m etc.

Între baia metalică și atmosfera gazoasă au loc procese fizico-chimice de adsorbție și difuzie, precum și reacții chimice între metal și gaze, ceea ce va duce la formarea de combinații chimice, de soluții sau amestecuri mecanice. Soluțiile și compușii chimici ce se formează între metal și gaze determină durificarea, reducerea plasticității și uneori formarea de pelicule de compuși (incluziuni) la limita grăunților, ceea ce va compromite toate caracteristicile fizico-mecanice.

Mecanismul dizolvării gazelor în baia metalică presupune disocierea în atomi, adsorbția atomilor și apoi difuzia acestora în straturile interioare ale topiturii. Dizolvarea gazelor în metale depinde de: temperatură, presiunea parțială a gazului în atmosfera agregatului, puritatea metalului, starea suprafeței metalului, timp.

2.3.1. Solubilitatea gazelor în topiturile metalice

Solubilitatea gazelor crește cu temperatura și prezintă variații bruște în punctele de transformare fazică și, în special, la topire. Creșterea solubilității gazelor cu temperatura în topiturile metalice are loc până la un maxim, după care scade spre zero pe măsură ce temperatura se apropie de cea de volatilizare.

În figura 2.7 se prezintă variația solubilității în funcție de temperatură, iar în figura 2.8 variația solubilității în timp.

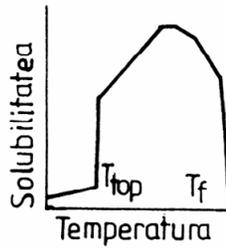


Fig. 2.7. Variația solubilității gazelor în metale în funcție de temperatură

Numai pentru anumite intervale, deoarece nu ține seama de influența tensiunii de vapori a metalului, ecuația matematică ce arată influența temperaturii asupra solubilității gazelor este:

$$S = Ce^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.27)$$

în care:

- S - solubilitatea în moli;
- C - constantă funcție de natura metalului și a gazului;
- Q - căldura de dizolvare, în J/mol;
- R - constanta generală a gazelor în J/mol·grad.

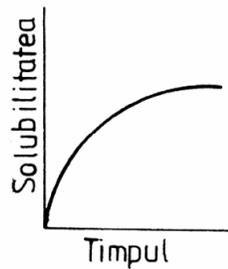


Fig. 2.8. Variația solubilității gazelor în metale în timp

Exceptând domeniul presiunilor înalte și sistemele de solubilitate ridicată, concentrația unui gaz care se dizolvă într-un volum de metal lichid la temperatură constantă este, conform legii lui Henry,

proporțională cu presiunea parțială a gazului din faza gazoasă de deasupra băii metalice:

$$[S] = KP^n \quad (2.28)$$

în care:

K - constanta de solubilitate ce depinde de natura gazului și a metalului;

n - exponent cu valoarea 1/2 pentru dizolvarea atomică și 1 pentru dizolvarea moleculară.

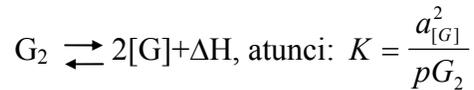
Dacă se are în vedere că solubilitatea cea mai ridicată în aliaje o au H₂ și N₂, iar dizolvarea se face în stare atomică, rezultă că în acest caz este valabilă legea lui Sieverts.

$$S = K\sqrt{P} \quad (2.29)$$

Din punct de vedere termodinamic trecerea gazelor în metal are loc până la egalarea potențialelor în faza gazoasă și în baia metalică:

$$\Pi_{G_{(g)}} = \Pi_{[G]} \quad (2.30)$$

Dacă reacția de disociere este:



$$\text{Dacă: } \Pi_{G_{(g)}} = RT \ln pG_2 = \Delta G_T^0 + RT \ln a_{[G]}^2,$$

iar $\Delta G_T^0 = -RT \ln K$, atunci:

$$RT \ln pG_2 = RT \ln \frac{a_{[G]}^2}{K} \quad (2.32)$$

Rezultă că la concentrații joase, când activitatea gazului este proporțională cu concentrația, legea lui Sieverts se verifică:

$$[S] = [G] = K\sqrt{pG_2} \quad (2.33)$$

Influența temperaturii și a presiunii parțiale asupra solubilității gazelor biatomice se obține dacă logaritmăm expresia de mai sus:

$$\log[S] = \log K + \log p^{\frac{1}{2}} \quad (2.34)$$

Dar, conform ecuației lui Arrhenius:

$$\log K = \frac{A}{T} + B, \text{ deci:}$$

$$\log[S] = \log p^{\frac{1}{2}} + \frac{A}{T} + B \quad (2.35)$$

Principalele procese ce au loc la dizolvarea gazelor în metale sunt cele de adsorbție și de difuzie.

2.3.1.1. Adsorbția gazelor

Adsorbția gazelor este procesul de atracție a moleculelor de gaz la suprafața metalelor solide sau lichide, care are ca efect o concentrare a fazei gazoase la această suprafață. După modul cum se manifestă adsorbția, ea poate fi de natură fizică sau chimică.

a. Adsorbția fizică

Se produce la temperaturi joase sub acțiunea unor forțe slabe de tip Van der Waals, fără modificări ale structurii electronice a fazelor în contact. Adsorbția fizică se caracterizează prin:

- reversibilitatea procesului;
- viteza mare de desfășurare;
- căldura de adsorbție degajată mică (1-4 Kcal/mol).

În metalurgie, adsorbția se manifestă mai ales la încărcarea materialelor reci în agregatele de elaborare, când gazul adsorbit la suprafața metalului poate reacționa cu topitura.

b. Adsorbția chimică

Este procesul ce se desfășoară la temperaturi ridicate, când sunt întrunite condițiile în care metalul și gazul pot interacționa chimic. În acest caz, fazele în contact suferă modificări ale structurii electronice și de aceea trebuie să se învingă o barieră de potențial caracteristică acestor modificări. Viteza chemosorbției se mărește pe măsura creșterii temperaturii, atingând un maxim la o anumită temperatură, pentru ca apoi să scadă, și crește constant cu presiunea gazului la suprafața metalului. Principalele caracteristici ale procesului de adsorbție chimică sunt:

- ireversibilitatea procesului;
- viteza mică de desfășurare;
- căldura de adsorbție degajată mare (zeci de Kcal/mol).

2.3.1.2. Difuzia gazelor în metale

Gazele adsorbite în stare atomică la suprafața metalului difuzează spre interior conform celor două legi ale lui Fick:

$$m = -DA \frac{dc}{dy} \quad (2.36)$$

$$\frac{dc}{d\tau} = D \frac{d^2c}{dy^2} \quad (2.37)$$

în care:

m - cantitatea de gaze ce difuzează în unitatea de timp prin suprafața A (în cm^2) în sensul scăderii concentrației;

D - coeficientul de difuzie, în cm^2/s ;

$\frac{dc}{dy}$ - gradientul de concentrație;

y - distanța, în cm ;

τ - durata, în s .

Expresiile (2.36) și (2.37) sunt valabile pentru concentrații mici, când coeficientul de difuzie este independent de concentrație și se poate determina cu relația:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (2.38)$$

în care:

$R = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/grad} \cdot \text{mol}$ - constanta gazelor;

$N = 6,023 \cdot 10^{23}$ - numărul lui Avogadro;

η - Viscositatea aliajului lichid, în Ns/m^2 ;

r - raza atomică a gazului dizolvat, în m .

Dependența de temperatură a coeficienților de difuzie în lichide este:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (2.39)$$

iar corelația dintre coeficientul de difuzie și presiune este:

$$D = K\sqrt{p} \quad (2.40)$$

în care:

D_0 - coeficientul de difuzie când T tinde la infinit;

E_d - energia de activare a difuziei;

K - constantă.

Difuzia gazelor în aliaje este influențată de natura și concentrația elementelor de aliere și a impurităților.

2.3.2. Interacțiunea metal-hidrogen

Hidrogenul reprezintă 70-100% din cantitatea totală de gaze ce se dizolvă în majoritatea metalelor și aliajelor și este singurul ce poate difuza în metale la temperatura normală.

Marea majoritate a metalelor de tranziție formează soluții cu hidrogenul. În acest caz, deoarece atât disocierea în atomi, cât și solubilizarea sunt procese endoterme, rezultă că la creșterea temperaturii solubilitatea hidrogenului se mărește.

Influența temperaturii și a presiunii de vapori a metalului asupra solubilității gazului este prezentată în figura 2.9.

La dizolvarea hidrogenului în metalele lichide se parcurg următoarele etape:

- transportul molecular de hidrogen din faza gazoasă la interfața metal-gaz;
- adsorbția și disocierea moleculelor de hidrogen la interfață;
- transportul atomilor de hidrogen de la interfață în baia metalică.

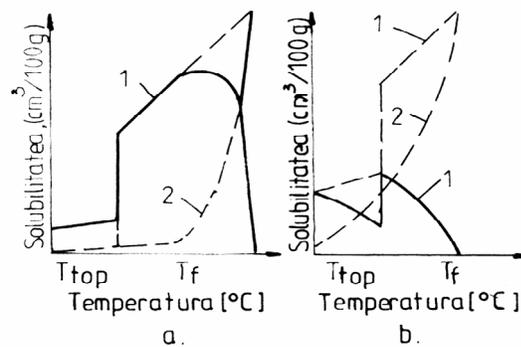


Fig. 2.9. Dependența solubilității gazelor în metale de temperatură și presiunea de vapori

a - metale cu temperatură de topire ridicată; b - metale cu temperatură de topire joasă; 1 - solubilitatea; 2 - presiunea de vapori

Fluxul de hidrogen prin stratul limită format la interfața metal-gaz este:

$$J_H = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \left(\frac{dc}{dy} \right)_{y=0} = \frac{D}{\delta} (C_m - C_{ms}) = \quad (2.41)$$

$$= K_d (C_m - C_{ms})$$

în care:

- A - aria suprafeței topiturii;
- n - numărul de moli de gaz difuzat;
- t - timpul;
- D - coeficientul de difuzie;
- C_m - concentrația hidrogenului în topitură;
- C_{ms} - concentrația hidrogenului în stratul superficial;
- K_d - coeficientul de transfer de masă.

Pentru modelul stratului limită static al topiturii neagitate, când se consideră că transportul gazului în metal are loc integral prin difuzie atomică:

$$K_d = \frac{1}{2,3} \frac{DA}{\delta V} \quad (2.42)$$

În cazul topiturilor intens agitate, când se consideră că hidrogenul este adsorbit de o serie finită de elemente de suprafață ce sunt continuu înlocuite și readsorbite de metalul lichid:

$$K_d = \frac{2}{2,3} \sqrt{\frac{2Dv}{\pi rh^2}} \quad (2.43)$$

iar fluxul de difuzie este dat de ecuația lui Machlin:

$$J_H = 2\sqrt{\frac{2Dv}{\pi rh^2}}(C_m - C_{ms}) \quad (2.44)$$

în care:

h - înălțimea topiturii;

r - raza creuzetului;

v - viteza medie de deplasare a straturilor de lichid;

V - volumul de topitură.

Asupra solubilității hidrogenului în metale o influență deosebită o are prezența altor elemente. În figura 2.10 este prezentată influența unor elemente de aliere asupra solubilității hidrogenului în aluminiu, iar în figura 2.11, în cupru.

În aliajele Al-Mg solubilitatea hidrogenului crește cu conținutul de magneziu până la 6% Mg, iar peste această concentrație începe să scadă. Elementele ce formează hidruri măresc puternic solubilitatea hidrogenului în aluminiu. Astfel aliajul de Al cu 2,64% Ti dizolvă 24,8 cm³ H₂/100g, iar aliajul de Al cu 5% Zr poate conține până la 44,5 cm³ H₂/100g. Aliajele Mg-Al-Zn conțin între 14 și 17 cm³ H₂/100g, iar în aliajele Mg-Al solubilitatea hidrogenului are un maxim la 2-3% Al, după care începe să scadă [129].

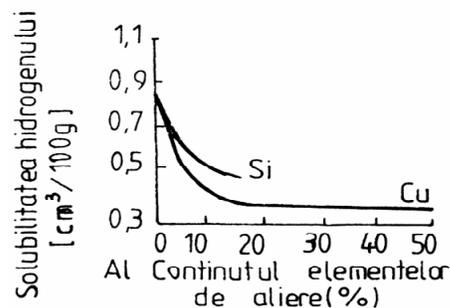


Fig. 2.10. Influența unor elemente de aliere asupra solubilității hidrogenului în aluminiu

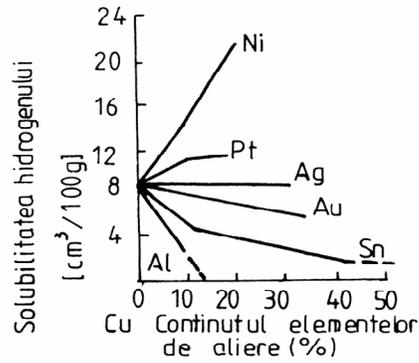


Fig. 2.11. Influența unor elemente de aliere asupra solubilității hidrogenului în cupru

Bronzurile cu fosfor dizolvă până la $28 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100 \text{ g}$, alama binară dizolvă până la $28 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100 \text{ g}$, iar alamele speciale până la $245 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100 \text{ g}$.

Influența elementelor de aliere asupra solubilității hidrogenului în oțel este prezentată în figura 2.12.

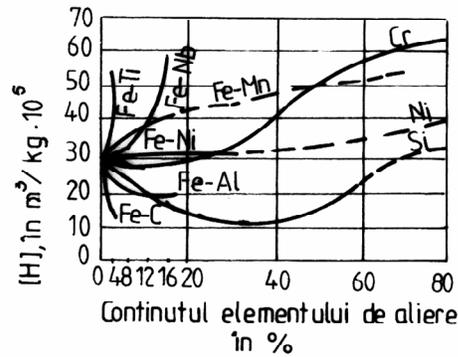
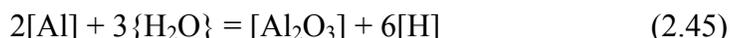


Fig. 2.12 Influența elementelor de aliere asupra solubilității hidrogenului în oțel.

Deoarece la presiunea normală ce există în agregatele de elaborare disocierea hidrogenului în atomi se realizează la temperaturi mai mari de 1727 °C, rezultă că trecerea hidrogenului gazos din atmosferă nu are loc decât la elaborarea aliajelor refractare.

La elaborarea majorității aliajelor, la care temperatura de supraîncălzire nu depășește 1400-1500°C, hidrogenul provine din umiditatea încărcăturii sau căptușelii refractare, din hidroxizi sau din hidrocarburi prezente în atmosfera cuptoarelor.

Exemplul interacțiunii umidității cu topitura de aluminiu:



este valabil pentru toate metalele cu reactivitate ridicată.

Metalele alcaline și alcalino-pământoase formează hidruri de tip ionic, cu degajare mare de căldură (50 - 100 KJ). Hidrurile metalelor alcaline încep să disocieze la 400 - 450 °C, iar cele ale metalelor alcalino-pământoase la 600 - 700°C. Unele metale, precum Pb, Zr, Ti, Tr, V, Th, Nb, Ta, La, formează hidruri ionice și dizolvă cantități mari de hidrogen. Elemente ca: Ge, As, Se, Bi, Sb, Te etc. formează hidruri covalente, gazoase, instabile la temperaturile de elaborare ale aliajelor. În aceste elemente, precum și în Au, In, Cd, Tl, nu se dizolvă hidrogen.

Majoritatea metalelor de tranziție, Cu, Al, Fe, Co, Ni, Mg, Cr, Ag, Pt etc., formează soluții cu hidrogenul.

2.3.2.1. Interacțiunea hidrogenului cu unele metale și aliaje

Aprecierea interacțiunii hidrogenului cu aliajele se bazează pe evoluția sistemului hidrogen-metal în funcție de temperatură, presiune, timp, cu luarea în considerare a influenței elementelor de aliere.

Aluminiul solubilizează doar 0,037 cm³ H₂/100 g în stare solidă și 0,7 - 2,8 cm³ H₂/100 g în faza lichidă între 660 - 900°C. Solubilitatea relativ redusă a hidrogenului în aluminiu, chiar și la timp

îndelungat de contact, se datorează rezistenței opuse transferului de hidrogen de către pelicula de Al_2O_3 existentă la suprafața metalului. În domeniul 700 - 1000 °C solubilitatea hidrogenului în aluminiu se poate determina cu ecuația:

$$\log S = -\frac{2500}{T} + 2,62 \quad (2.46)$$

Solubilitatea hidrogenului în același interval de temperatură scade la prezența în aluminiu a siliciului, cuprului și staniului și crește în prezența: Ni, Mn, Fe, Cr, Mg, Li, Ce, Th, Ti, Zr etc. O creștere mare a solubilității hidrogenului se înregistrează la alierea aluminiului cu elemente ce formează hidruri.

Magneziul solubilizează cantități mari de hidrogen la temperaturi mai mari de 400 °C, când pelicula de oxid devine poroasă și permeabilă. Astfel la 760 °C se pot solubiliza 41 cm³ H₂/100 g Mg.

Variația solubilității hidrogenului în magneziu cu temperatura pentru diferite valori ale presiunii parțiale a hidrogenului se determină cu relația:

$$\log \frac{S}{P_{H_2}^{1/2}} = \frac{1120}{T} + 1136 \quad (2.47)$$

Titanul adsoarbe energetic hidrogen până la 33% (atomice) formând soluții solide, iar la concentrații mari în hidrogen se formează hidruri: TiH sau TiH₂. Hidrogenul coboară temperatura de transformare alotropică de la 882 °C la 319 °C. Solubilitatea hidrogenului scade pe măsură ce coboară temperatura, prezentând un prag la punctul de transformare cu separarea de hidruri fragile la limita grăunților. La un conținut de 32% (atomice) H₂ duritatea se dublează, alungirea se micșorează de 7 ori, iar rezistența se mărește de 0,5 ori. Prevenirea solubilizării hidrogenului în Ti presupune ca și încălzirile pentru tratament termic să se facă în vid sau gaz inert. Eliminarea hidrogenului din Ti se realizează prin încălzirea în vid.

Zirconiul formează cu hidrogenul combinațiile Zr_2H , ZrH , ZrH_2 , care durifică metalul și îi reduc maleabilitatea.

Solubilitatea hidrogenului crește cu temperatura, prezentând un salt brusc la trecerea din $Zr \alpha$ în $Zr \beta$. Eliminarea hidrogenului se poate realiza prin menținerea metalului în vid la temperaturi mai mari de 1500 °C.

Niobiul solubilizează cantități mari de hidrogen la 500 °C, când se formează $NbH_{0,89}$ și o soluție solidă de interstiție.

Solubilitatea hidrogenului în Nb scade la creșterea temperaturii și micșorarea presiunii. Nichelul formează hidruri de tipul NiH , NiH_2 și NiH_4 și soluții solide omogene. Solubilitatea hidrogenului în Ni crește cu temperatura, prezentând un salt de creștere la transformarea de fază. La răcire solubilitatea scade, în metal apar sufluri, defect numit boala de hidrogen, și caracteristicile fizice și mecanice se înrăutățesc. În stare lichidă nichelul solubilizează cantități foarte mari de hidrogen; astfel la 1500 °C se dizolvă $41,6 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100 \text{ g}$.

2.3.2.2. Interacțiunea hidrogen-topitură metalică la elaborarea aliajelor

Cele mai mari cantități de hidrogen sunt solubile în aliajele ce conțin elemente care formează hidruri. În aliajele Al-Mg conținutul maxim de hidrogen este de $2,9 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$, în timp ce la aliajele Al-Ti sau Al-Zr ar atinge valori mult mai ridicate: $25 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ la aliajele de aluminiu cu 2,7 % Ti și $44,5 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ la aliajele cu 5% Zr. Aliajele Al-Li solubilizează cantități mari de hidrogen ca urmare a formării hidrurii ionice de litiu. În acest caz în afara reacției



o pondere însemnată o va avea și reacția:



Deci la elaborarea acestor aliaje se va evita prezența umidității în atmosfera de lucru, în corpurile ce vin în contact cu topitura sau în căptușeli. Din acest motiv aliajele pe bază de aluminiu care conțin procente de elemente ce formează hidruri sau care favorizează solubilizarea hidrogenului se vor elabora în agregate cu atmosferă de gaze inerte sau în vid.

Variația solubilității cu temperatura conform ecuației

$$\log S = -\frac{A}{T} + \frac{1}{2} \log pH_2 \quad (2.50)$$

determină separarea hidrogenului gazos la răcire și încorporarea acestuia sub formă de pori în piesele turnate. Eliminarea hidrogenului la răcire se realizează mai greu decât la alte aliaje deoarece apare un interval de temperatură în care are loc trecerea în fază gazoasă, ceea ce va provoca suprasaturarea.

Îndepărtarea hidrogenului din aliajele aluminiului este îngreunată și de formarea peliculei compacte de Al_2O_3 la suprafața topiturii. Tratarea ulterioară în vid a topiturii în care s-a solubilizat hidrogenul nu dă rezultate concludente decât dacă apare fenomenul de fierbere. Deoarece, în general, conținutul maxim admis de hidrogen este de $0,10 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$, rezultă că se impun măsuri inițiale speciale de prevenire a hidrogenării.

Aliajele pe bază de magneziu solubilizează în fază lichidă până la $60 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$. Creșterea temperaturii și a conținutului de Al în aliajele lichide determină mărirea coeficientului de transfer de masă al hidrogenului. Elementele de aliere ce formează hidruri precum: Ti, Zr, Ce, La, Y, Ca ș.a. favorizează creșterea conținutului de hidrogen. Hidrurile $ZrH_{1,92}$ stabile până la $880 \text{ }^\circ\text{C}$ și $TiH_{1,13}$ stabile până la $640 \text{ }^\circ\text{C}$ favorizează apariția porozităților și a fisurilor.

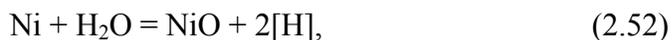
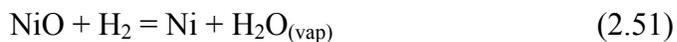
Influența dăunătoare a hidrogenului asupra proprietăților este mai importantă pentru unele aliaje la care durificarea și reducerea

alungirii sunt maxime. O parte a hidrogenului prezent în aliaje este adus de titanul primar sau de buretele de titan.

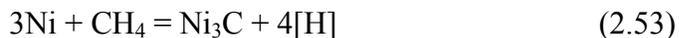
În afara purității încărcăturii, de mare importanță este și tehnologia de elaborare adoptată. Procedeele de elaborare în vid evită hidrogenarea și asigură o bună degazare. Rezultate bune s-au obținut și la topirea în plasmă în atmosferă de gaz inert, ca urmare a faptului că presiunea parțială a hidrogenului la suprafața topiturii este foarte coborâtă.

Interacțiunea hidrogenului cu aliajele pe bază de zirconiu este asemănătoare cu cea asupra aliajelor de titan și în acest caz se recomandă procedeele de elaborare și rafinare în vid la care se asigură o suprafață cât mai mare de contact topitură-atmosferă depresurizată pentru a permite degazarea.

La superaliaje, în special la cele pe baza sistemelor Ni-Co și Ni-V, s-a constatat că elementele de aliere reduc solubilitatea hidrogenului. Totuși aceste aliaje solubilizează cantități mari de hidrogen provenit fie din atmosferă, când au loc reacțiile:



fie din hidrocarburi:



Boala de hidrogen produsă ca urmare a scăderii solubilității hidrogenului la răcire și separării lui de limita grăunților înrăutățește toate proprietățile. Se vor adopta acele procedee de elaborare care asigură temperaturile ridicate de topire și prevenirea impurificării cu hidrogen. Rezultatele se obțin la topirea în flux de electroni, cu arc în vid și în jet de plasmă.

2.3.3. Interacțiunea metal-oxigen

acesteia de temperatură

Metalele se comportă diferit din punct de vedere al interacțiunii lor cu atmosfera oxidantă. Astfel sunt metale, precum W, ce sunt mai bine protejate de peliculele lichide de oxizi proprii și metale, ca: Mo, Cu, V, Bi etc., ale căror pelicule de oxizi lichizi protejează mult mai slab mediul decât peliculele solide de oxizi.

Filmele sau straturile de oxizi formate în timpul elaborării pot provoca în metale sau aliaje defecte ca: exfolieri, fisuri, sufluri.

În cazul metalelor cu solubilitate ridicată a oxigenului se realizează o concentrare mai mare a acestuia la suprafața interfazică, iar viteza de oxidare va fi influențată de difuzia oxigenului în metal. Reacția de oxidare încetează la saturație, atunci când se înregistrează concentrația maximă de oxigen în metal.

Curenții de convecție, funcție de amplitudine și direcție, au un rol important în stabilirea vitezei de oxidare. Interfața metal lichid-gaz oxidant, ce poate fi plană sau sferică, se modifică după oxidare. Astfel, în prezența oxigenului magneziul formează la suprafață protuberanțe de culoare neagră sau albă. Inițial formează MgO amorf, iar apoi grupări de oxid de magneziu cristalin cu dimensiuni submicroscopice ce cresc, formând în final particule de 3-10 μm de formă ascuțită și de culoare închisă. La oxidarea aluminiului lichid se formează un film din particule de Al_2O_3 cristalin de 100-200 Å . În unele cazuri la oxidare se formează grupări mari de Al_2O_3 de 50-100 μm , fie izolate, fie sub formă de filme de Al_2O_3 . La suprafața nichelului lichid se formează un strat de NiO care se dezvoltă în topitură sub formă dendritică sau de corali.

În general morfologia și natura oxizilor formați la oxidarea în starea lichidă depinde de temperatură.

Din punct de vedere al comportamentului față de oxigen metalele se împart în trei grupe:

- a. metale ce nu dizolvă oxigen în stare solidă sau lichidă;
- b. metale ce dizolvă cantități mari de oxigen în stare lichidă;
- c. metale ce nu dizolvă și nici nu interacționează cu oxigenul.

Metalele ce nu dizolvă oxigen nici în stare solidă și nici în stare lichidă: Al, Mg, Zn, Pb, Sn, Cd etc. formează doar pelicule superficiale de oxizi. Dacă pelicula superficială de oxizi este compactă și impermeabilă ca în cazul aluminiului, zincului, staniului etc., atunci metalul în stare solidă sau lichidă este protejat de oxidarea în profunzime. Aceste metale și unele din aliajele lor pot fi elaborate în atmosfere oxidante fără măsuri speciale de protecție. Astfel alierea aluminiului cu Zn, Cu, Mn nu modifică semnificativ oxidarea, în timp ce adaosurile de Ca, Na, Mg măresc mult viteza de oxidare ca urmare a formării unor pelicule superficiale poroase de $MgO \cdot Al_2O_3$, $3CaO \cdot Al_2O_3$, $Na_2O \cdot Al_2O_3$.

Deoarece magneziul și aliajele cu magneziu formează pelicule superficiale de oxizi poroase și permeabile, elaborarea lor se va face sub protecție de fluxuri, în atmosferă inertă sau reducătoare.

Metalele ce dizolvă o cantitate mare de oxigen în stare lichidă: Cu, Ni, Ag, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Th, U etc. formează soluții de forma $Me-Me_mO_n$. La solidificare pot avea loc transformări eutectice sau peritectice, cristalizarea sau descompunerea soluțiilor solide. Dacă dizolvarea oxigenului într-un metal lichid (Me_1) se exprimă cu reacția:

$$\frac{1}{2}O_2 = \% / O / Me_1 \quad (2.55)$$

iar într-un aliaj lichid binar (Me_1-Me_2) cu reacția:

$$\frac{1}{2}O_2 = \%[O]_{Me_1-Me_2} \quad (2.56)$$

atunci constantele de echilibru sunt:

$$K_s = \frac{a_0}{\sqrt{PO_2}} = \gamma O_{(Me_1)} \cdot \%[O]_{Me_1} \quad (2.57)$$

respectiv:

$$K_c = \frac{a_o}{\sqrt{P_{O_2}}} = \gamma O_{(Me_1-Me_2)} \cdot \%[O]_{Me_1-Me_2} \quad (2.58)$$

Considerând aceeași stare de referință pentru dizolvarea oxigenului în metale și aliaje lichide la diluție infinită în Me₁ pur: K_s = K_c și

$$\gamma O_{(Me_1-Me_2)} = \frac{\%[O]_{Me_1}}{\%[O]_{Me_1-Me_2}} \quad (2.59)$$

în care:

a_o - activitatea oxigenului;

p_{O_2} - presiunea parțială a oxigenului;

γ_o - coeficientul de activitate al oxigenului;

$\% [O]$ - procente atomice de oxigen.

Cunoscând coeficientul de activitate al oxigenului într-un sistem dat, la presiune și temperatură constante, se poate determina conținutul de oxigen din aliajele lichide sau cantitatea de dezoxidant pentru a ajunge la un anumit conținut remanent în oxigen.

La elaborarea acestor aliaje se iau măsuri de protecție contra oxidării ce constau în acoperirea băii cu fluxuri, elaborarea în vid sau în atmosferă controlată. La unele aliaje există o corelație directă între conținutul de oxigen și cel de hidrogen.

De aceea păstrarea unui conținut remanent de oxigen mai ridicat are ca efect dehidrogenarea și eliminarea porozității pieselor turnate.

O grupă deosebită este cea a metalelor și aliajelor ce nu dizolvă și nici nu reacționează cu oxigenul. Astfel, Au, Pt, unele elemente platinice și aliajele lor pot fi elaborate fără protecție în atmosferă oxidantă.

2.3.3.1. Interacțiunea oxigen-topitură metalică la elaborarea aliajelor

Metalele ce constituie componentele de bază ale aliajelor de mare utilitate se caracterizează printr-o capacitate mare de interacțiune cu oxigenul (ex.: Al, Mg, Ti, Zr, Nb etc.) sau pot dizolva cantități mari de oxigen (ex.: Ni, Cu, Ti, Zr, Mo, W, Nb etc.). Dacă în cazul aluminiului se formează o peliculă ce împiedică oxidarea în profunzime, la alte metale oxidarea nu este limitată de formarea oxizilor. Astfel, peliculele de MgO sunt poroase și permeabile pentru oxigen la temperatura de elaborare, iar prin cele de TiO₂ și ZrO₂ are loc difuzia atomilor metalului către suprafață și a oxigenului spre interior.

Elaborarea aliajelor ce conțin elemente cu afinitate mare față de oxigen, deci care formează oxizi cu o mare stabilitate, nu se poate realiza într-o atmosferă oxidantă. Astfel, la elaborarea aliajelor pe bază de Ti, Zr, Nb, Ta etc. se formează oxizi foarte stabili, imposibil de descompus chiar la un tratament ulterior în vid. Oxizii pot forma pelicule ce se separă la limita grăunților înrăutățind proprietățile de deformare plastică sau formează eutectice cu metalul de bază.

Descompunerea sau reducerea oxizilor: TiO₂, Ti₂O₃, TiO, ZrO₂, Zr₂O₃, ZrO, NbO, MgO etc. nu se poate realiza în condiții reale industriale și de aceea singura măsură de control a conținutului de oxigen este elaborarea în vid sau în atmosferă controlată.

Elaborarea în aceste condiții permite controlul riguros al oxigenului dizolvat și al celui legat sub formă de oxizi.

Solubilitatea oxigenului până la anumite valori maxime poate avea o influență favorabilă asupra proprietăților și în special asupra rezistențelor mecanice. Astfel, oxigenul poate fi considerat element de aliere în titan dacă conținutul său nu depășește 0,2%.

Interacțiunea metalelor cu oxigenul se desfășoară cu viteză mare la temperaturile înalte de elaborare, iar protecția cu fluxuri și fondanți nu poate preveni acest proces.

Singura soluție de prevenire a dizolvării și interacțiunii oxigenului este ca elaborarea să se facă într-o atmosferă în care

presiunea parțială a oxigenului să fie coborâtă. Acest lucru se poate realiza la elaborarea în cuptoare electrice cu funcționare în vid și în instalații cu flux de electroni sau în jet de plasmă.

La elaborarea aliajelor Al-Li pierderile de litiu prin oxidare încep la încălzirea în stare solidă și sunt maxime în stare topită și la concentrații mari în litiu. Pentru a împiedica oxidarea litiului se recomandă elaborarea în atmosferă controlată și eventual în vid.

La elaborarea superaliajelor pe bază de nichel și cobalt pierderile prin oxidare sunt mari la elementele de aliere cu reactivitate ridicată și reduse la metalele de bază. Cum proprietățile de refractaritate sunt dependente de puritate, chiar și cantitățile mici de oxid de nichel sau cobalt ce se formează la suprafață și apoi difuzează în topitură influențează nefavorabil calitatea aliajului. Pentru a preveni impurificarea superaliajelor, se elaborează în instalații în vid cu încălzire cu arc, prin inducție sau cu flux de electroni sau jet de plasmă.

2.3.4. Interacțiunea metal-azot

În general, pentru aliajele deformabile azotul are o influență nefavorabilă deoarece durifică și fragilizează materialul.

În aliajele de turnătorie, în anumite limite, azotul poate avea și o influență favorabilă ca urmare a efectului de modificare (finisare) a structurii.

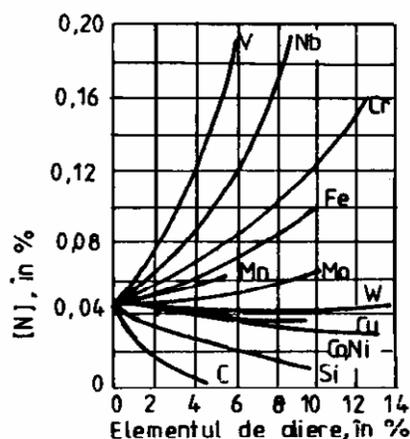


Fig. 2.14. Influența elementelor de aliere asupra solubilităților azotului în oțel

Aliajele pe bază de Cu, Sn, Zn, Cd, Ag, Au, Pb, Ga, Bi etc. nu formează cu azotul nici soluții și nici compuși în stare lichidă sau solidă. Aluminiul, magneziul și aliajele lor nu dizolvă azot, în schimb, la temperaturi mult mai mari decât cele corespunzătoare elaborării formează nitruri (AlN se formează la $900\text{ }^\circ\text{C}$, iar Mg_3N_2 este stabilă la temperaturi ridicate). La temperaturi normale de elaborare, $700\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$, azotul se poate utiliza pentru degazarea prin barbotare.

Multe metale de tranziție greu fuzibile: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W etc., aliajele lor, precum și metalele alcaline și alcalino-pământoase: Li, Ca, Be dizolvă azot în stare lichidă și formează nitruri și soluții solide. Ca și în cazul hidrogenului, prezența în aliaje a elementelor ce formează nitruri mărește solubilitatea azotului în topiturile metalice. Un exemplu al influenței elementelor de aliere asupra solubilității azotului este prezentat în figura 2.14.

2.3.5. Interacțiunea metalelor și aliajelor cu gazele complexe

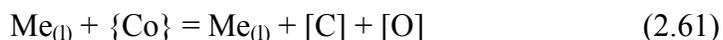
Gazele complexe, precum: CO, CO₂, H₂O_(vap), SO₂, NO₂, H₂S, NH₃, C_nH_m disociază la suprafața topiturilor metalice în atomi. În multe cazuri gradul de disociere este redus, așa că cea mai mare parte dintre acestea interacționează direct cu topitura și formează oxizi, hidruri, nitruri, sulfuri, carburi.

CO este considerat un gaz reducător pentru majoritatea topiturilor metalice. Metalele cu activitate ridicată, precum: Mg, Al, Ti, Zr și chiar Zn și Sn, se vor oxida în atmosferă de CO, conform reacției:



Topiturile de Cu, Pb, Cd, Bi nu interacționează cu CO la temperatura de elaborare. Atmosferele cu conținut ridicat de CO sunt reducătoare la elaborarea acestor metale sau a aliajelor lor.

În cazul metalelor care în stare lichidă dizolvă oxigen și carbon este posibil să aibă loc reacția:



Astfel, în cazul unor metale ca: Ni, Cr, V, Mn, Ti, W, Mo, Ta, Th oxidul de carbon va disocia și oxigenul și carbonul se vor dizolva în topitură până la atingerea echilibrului între faza gazoasă și faza lichidă. La scăderea temperaturii topiturilor pe bază de astfel de metale, echilibrul reacției (2.61) se deplasează la stânga, se formează CO, care parțial va rămâne încorporat în metalul solidificat care va prezenta porozități.

La elaborarea aliajelor pe bază de metale cu reactivitate scăzută, care sunt aliate cu elemente active, se formează la suprafața topiturii o peliculă de oxizi ai elementelor de aliere. Grosimea peliculei de oxizi depinde de temperatură, presiunea parțială a CO, reactivitatea elementelor de aliere și caracteristicile stratului de oxizi format la suprafață.

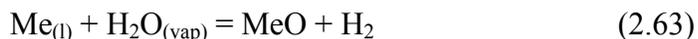
CO₂ este considerat un gaz oxidant pentru majoritatea metalelor și aliajelor. În afara unor metale cu reactivitate scăzută,

precum: Ag, Cu, Pb, Bi, Cd, etc., toate celelalte metale vor interacționa cu CO₂ conform relației:

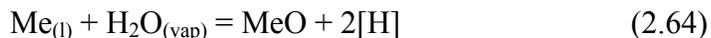


Echilibrul reacției va fi cu atât mai mult deplasat la dreapta cu cât temperatura este mai ridicată, presiunea parțială a CO mai mică și pelicula de MeO mai permeabilă. Metalele și aliajele care în stare lichidă dizolvă oxigen și carbon, la topirea în atmosferă de CO₂ vor solubiliza oxigen și carbon până la saturație.

Vaporii de apă existenți în atmosfera agregatelor de elaborare reacționează practic în toate metalele la temperatura de topire a acestora. Metalele ușor fuzibile interacționează cu vaporii de apă și conform ecuației:



metalul se oxidează, iar hidrogenul se degajă în atmosferă. Metalele cu temperatură de topire mai ridicată interacționează cu vaporii de apă formând oxizi și solubilizează hidrogenul rezultat:



Un caz special îl constituie metalele care solubilizează în stare lichidă atât oxigen cât și hidrogen. La cele la care solubilitatea acestor gaze nu se reduce la scăderea temperaturii (ex.: Mn, Ni, Mo, W etc.) nu există riscul apariției de porozități, chiar dacă elaborarea se face într-o atmosferă ce conține vapori de apă.

În cazul cuprului și al aliajelor pe bază de cupru este contraindicată elaborarea într-o atmosferă ce conține vapori de apă deoarece la răcire echilibrul reacției (2.64) se deplasează spre stânga ceea ce va conduce la apariția de porozități provocate de H₂O_(vap).

SO₂ se întâlnește cu precădere în atmosferele agregatelor care folosesc combustibili lichizi (ex.: păcura), solizi (ex.: cărbuni minerali,

cocs) și mai puțin în cazul celor cu gaze naturale. Dioxidul de sulf produs în urma arderii sulfurului interacționează cu toate metalele la temperatura de topire a acestora.

Unele metale, precum: Zn, Mg, Cd interacționează cu SO₂ conform reacției:

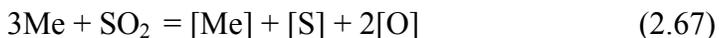


topitura impurificându-se cu oxizi și sulfuri.

Altele, care au capacitatea de a solubiliza sulf, cum sunt: Al, Pb, Sn, Bi, interacționează conform reacției:



Există și metale care, în stare lichidă, solubilizează sulf și oxigen până la saturație:



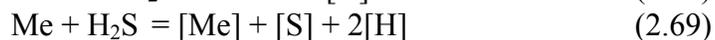
Dacă reacția este exotermă, ca în cazul Ni și Mn, atunci la răcire echilibrul reacției (2.67) se deplasează spre dreapta. În acest caz, în topitură nu se formează bule de gaz, iar piesele vor rezulta fără sufluri sau porozități datorate SO₂.

Reacția SO₂ cu Ag și Cu este endotermă. La răcirea topiturii, reacția se desfășoară de la dreapta la stânga și SO₂ reformat va crea porozități în piesele turnate.

La elaborarea Mg și a aliajelor sale, SO₂ se poate utiliza ca gaz de protecție, deoarece peliculele de MgS și MgO protejează topitura de interacțiunea ulterioară cu atmosfera.

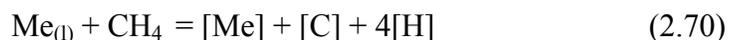
NO₂ nu are alt efect asupra topiturilor decât cel legat de interacțiunea cu oxigenul, respectiv cu azotul. Deoarece azotul nu formează nici soluții și nici nitruri cu majoritatea metalelor neferoase, se poate spune că principalul efect al NO₂ asupra acestor topituri este cel de oxidare.

Prezența hidrogenului sulfurat în atmosfera agregatelor de elaborare este total contraindicată, atât datorită hidrogenării topiturilor, cât și a dizolvării sau interacțiunii sulfurului. În acest caz pot avea loc următoarele reacții:



Amoniacul, NH_3 , disociază la temperatura de elaborare a metalelor și aliajelor existând riscul saturării cu hidrogen și azot.

Dacă în atmosfera agregatelor de elaborare SO_2 se găsește în proporții foarte reduse, iar NO_2 , H_2S și NH_3 numai accidental, hidrocarburile, în special cele sub formă de gaz metan, CH_4 , pot reprezenta o proporție însemnată din atmosfera cuptoarelor încălzite cu astfel de gaze. Când arderea nu este completă există riscul ca reacția:



să se desfășoare cu mare intensitate, producându-se o importantă hidrogenare a topiturii.

2.4. Interacțiunea topiturilor cu căptușeala sau cu creuzetul

Căptușelile refractare ale agregatelor de elaborare sunt realizate cu produse refractare fasonate și mase refractare. Din punct de vedere chimic, acestea sunt constituite din oxizi puri sau amestecuri de oxizi. După natura oxidului principal, produsele refractare sunt:

- acide - componentul de bază este un oxid acid, practic SiO_2 ;

- bazice - componentul de bază este un oxid bazic, practic CaO sau MgO ;

- aluminoase - oxidul principal Al_2O_3 are caracter amfoter.

Din prima categorie fac parte produsele:

- silica, ce conține peste 90% SiO_2 și are refractaritatea cuprinsă între 1600-1700 °C;

- silico-aluminoase, care conțin 50-70% SiO_2 și 30-50% Al_2O_3 și au refractaritatea cuprinsă între 1690-1790 °C;

- silico-argiloase, care conțin 65-85% SiO_2 și 12-28% Al_2O_3 și au refractaritatea cuprinsă între 1650-1710 °C.

Din grupa materialelor refractare bazice fac parte produsele:

- magnezitice, care conțin peste 90% MgO și au refractaritatea de 2000 °C;

- magnezio-cromitice, care conțin 70% MgO și 8-12% Cr_2O_3 și au refractaritatea de 2000 °C;

- cromo-magnezitice, care conțin 50% MgO și 20% Cr_2O_3 și au refractaritatea de 2000 °C și bună rezistență la șocuri termice;

- magnezitice cu lianți spinelici, care conțin 75% MgO și 5% Al_2O_3 și au refractaritatea 2000 °C și o bună rezistență la șocuri termice;

- magnezio-cromitice legate chimic, care conțin 70% MgO și 8-12% Cr_2O_3 și au refractaritatea 2000 °C și o bună rezistență la șocuri termice.

Din grupa materialelor refractare aluminoase fac parte produsele:

- mulitice, care conțin 65-70% Al_2O_3 și au refractaritatea de 1790-1820 °C;

- mulito-corindonice, care conțin 80-85% Al_2O_3 și au refractaritatea de 1850-1880 °C;

- corindonice, care conțin 93-98% Al_2O_3 și au refractaritatea de 1920-1960 °C.

O grupă specială o reprezintă produsele refractare pe bază de;

- zircon sau oxid de zirconiu;

- carbură de siliciu (carborund);

- carbon.

Produsele pe bază de SiC sau C sunt neutre din punct de vedere chimic și sunt preferate pentru execuția creuzetelor pentru elaborarea aliajelor greu fuzibile și cu reactivitate mare.

Cea mai simplă formă de interacțiune dintre topituri și căptușelile sau creuzetele refractare este impregnarea acestora cu metal. Deoarece oxizii metalici nu sunt umectați de topiturile metalice (unghiul de contact $\theta \gg 90^\circ$) înseamnă că infiltrarea metalului lichid în porii fini din căptușeală, prin fenomenul de capilaritate, nu se va produce niciodată. Metalul va pătrunde numai prin porii de dimensiuni mai mari, adâncimea de penetrare fiind funcție de densitatea și viscozitatea topiturii. Așa se explică de ce metalizarea este intensă la elaborarea Cu și, în special, a Pb.

Interacțiunea dintre topitura metalică și oxizii din căptușeală poate avea consecințe deosebit de grave dacă nu s-a făcut o alegere corespunzătoare a sistemului de topire.

Reacția:



dintre oxizii din căptușeală și metalul lichid se desfășoară de la stânga la dreapta, la temperatura de elaborare, dacă:

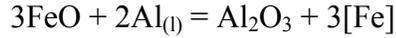
- afinitatea față de oxigen a metalului topit este mai mare decât cea a metalului ce formează oxidul refractar;
- caracterul chimic al celor doi oxizi din reacția (2.71) este diferit, adică unul este bazic, iar celălalt acid.

Astfel, la elaborarea magneziului sau a aliajelor sale într-o căptușeală refractară acidă, vor avea loc reacțiile:



Acestea conduc la erodarea căptușelii ca urmare a consumării SiO_2 și la impurificarea topiturii cu siliciu sau compuși chimici cu siliciu.

La elaborarea aluminiului și a aliajelor pe bază de aluminiu în căptușeli acide pe bază de SiO_2 , ca și în cele care conțin oxizi de crom sau de fier, au loc reacțiile:



În afara efectului de erodare a căptușelii ca urmare a distrugerii oxidului refractar, există și posibilitatea apariției de lipituri și îngroșări ca urmare a formării de aluminați cu temperatura de topire mai mare decât cea de elaborare.

Interacțiunea dintre oxizii din căptușeală și oxizii care se formează în timpul elaborării ca urmare a oxidării topiturii poate conduce la degradarea rapidă a stratului refractar.

În urma reacției:



apar eutectice ușor fuzibile, ceea ce conduce la erodarea căptușelii și impurificarea topiturii cu incluziuni nemetalice. Această reacție se desfășoară cu precădere la partea superioară a topiturii ca urmare a concentrării oxizilor în stratul de zgură sau fondant.

La elaborarea magneziului și a aliajelor sale în cuptoare cu căptușeala din șamot, reacția:



determină degradarea căptușelii și impurificarea metalului cu silicați de magneziu.

La elaborarea bronzurilor sau alamelor cu plumb în cuptoare cu căptușeală acidă, ca urmare a reacției:



se formează silicați care au temperatura de topire cu circa 400 °C mai mică decât cea de elaborare. Reacția va continua până la epuizarea oxizilor de plumb liberi, efectul principal fiind acela de consumare a stratului refractar acid.

Aliajele de aluminiu și magneziu, bronzurile și alamele speciale, cu precădere cele aliate cu elemente cu activitate ridicată (Zr, Ti, Mg, B) se recomandă să fie elaborate în cuptoare cu căptușeală magnezitică. Dacă se folosește șamot atunci se recomandă protecția acestuia cu vopsele sau cu var.

Interacțiuni puternice se produc între căptușeală și fondanții utilizați pentru protecție, rafinare sau modificare. În foarte multe cazuri componenții principali ai fondanților au un caracter alcalin pronunțat cu efecte dezastruoase pentru căptușelile bazice. Astfel, fondanții care conțin: Na_2CO_3 , NaF, KF, CaF_2 etc. interacționează puternic cu toate căptușelile acide sau semiacide, degradându-se atât fondantul cât și căptușeala.

Elaborarea în cuptoare cu creuzet, deși asigură condiții tehnologice mai bune, nu elimină problema interacțiunii topiturii metalice cu pereții creuzetului.

Creuzetele din grafit sau din șamot în amestec cu 30-40% grafit nu pot fi utilizate la elaborarea metalelor sau aliajelor care solubilizează carbon. În astfel de creuzete nu se pot elabora aliaje pe bază de: Ni, Ti, Zr, Mn etc. Astfel de creuzete se pot utiliza la elaborarea aliajelor care nu solubilizează carbon (sau îl dizolvă în proporții foarte mici) cum sunt cele pe bază de Cu, Al, Zn, Pb. Folosirea creuzetelor de grafit este dificilă atât datorită fragilității acestora, cât și a faptului că la temperaturi mai ridicate carbonul se oxidează cu oxigenul din atmosferă și degajă oxizi de carbon. Creuzetele din carbonurd sunt mai indicate deoarece SiC nu reacționează nici cu atmosfera și nici cu topitura.

Pentru elaborarea aliajelor ușor fuzibile și a celor cu temperatură medie de topire se pot utiliza și creuzetele metalice din fontă sau oțel. În acest caz topitura dizolvă în timp creuzetul și de aceea la elaborarea unor aliaje cu limitare severă a conținutului maxim de fier

se recomandă protejarea acestuia cu vopsele refractare pentru fiecare șarjă.

Creuzetele din cupru, răcite intens cu apă, utilizate la elaborarea în instalații speciale a unor aliaje deosebite, se acoperă cu un strat solid din aliajul elaborat, astfel că în acest caz interacțiunea metal-creuzet este nulă. Astfel de situații se întâlnesc la elaborarea superaliajelor și a aliajelor pe bază de Ti, Zr, Mo, W, Nb, Ta.

2.5. Fluxuri și fondanți

2.5.1. Rolul fluxurilor și al fondanților la elaborarea aliajelor neferoase

Fluxurile sau fondanții sunt straturi solide sau lichide formate dintr-un amestec de săruri sau alte substanțe, aflate la suprafața topiturii, cu scopul îmbunătățirii condițiilor de topire și a calității aliajelor elaborate.

Cele ce au numai rol de acoperire (sau de suprafață) se numesc fluxuri, ele micșorând sau evitând interacțiunea topiturii cu gazele din atmosfera agregatului de elaborare.

Fondanții interacționează cu topitura, ei având rol de rafinare sau purificare a topiturii de incluziuni și gaze sau de modificare a structurii aliajelor atunci când contribuie la fărâmițarea grăunților cristalini.

Industrial se utilizează și fondanți universali care îndeplinesc simultan aceste funcții.

În apropierea punctului de topire majoritatea sărurilor sunt topituri ionice cu structură asemănătoare cristalelor, dar cu o ordine apropiată în distribuția particulelor. În apropierea temperaturii de topire fondanții se caracterizează prin:

- dimensiunile și cantitatea relativă a cationilor și anionilor în rețeaua cristalină a sării;
- caracterul legăturilor dintre aceștia;
- polarizarea și tendința de formare a grupărilor complexe de ioni.

Proprietățile fizice sunt hotărâtoare în alegerea fondantului și a agregatului de elaborare utilizat, precum și asupra compoziției aliajului elaborat. La elaborarea aliajelor neferoase se utilizează în special fondanți formați din cloruri și fluoruri ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase. Acestea se caracterizează prin temperaturi relativ ridicate de topire și printr-o conductibilitate electrică bună. Conductibilitatea sărurilor este determinată de transportul curentului electric, în principal de cationii mobili de dimensiuni mici, iar viscozitatea este dependentă de anionii voluminoși.

Unele cloruri ale metalelor grupei a II-a și a III-a se caracterizează printr-o conductibilitate electrică scăzută în stare topită datorită formării de grupări complexe. Datorită ponderii mai ridicate a legăturilor ionice, acestea au temperaturi de topire și fierbere mai ridicate.

Fluorurile metalelor din grupa I, a II-a și a III-a se caracterizează prin temperaturi de topire și fierbere mai ridicate ca ale clorurilor datorită razei reduse a anionilor de F, a tendinței mai mici a clorului de polarizare și formarea unor rețele cristaline ionice.

Un rol esențial îl joacă proprietățile superficiale ale fluxurilor: tensiunea superficială, interfazică și fenomenele de umectare. Cu cât tensiunea superficială este mai mică, cu atât umectarea este mai bună și fondantul protejează mai bine topitura metalică. La evacuarea topiturii umectarea acesteia de către fondant trebuie să fie minimă pentru a preveni impurificarea. Tensiunea interfazică fondant-incluziuni trebuie să fie minimă pentru a favoriza umectarea acestora de către fondant și trecerea acestora la suprafață.

NaCl și KCl au capacitate bună de umectare, adică au unghiul de contact $\theta < 90^\circ$, ceea ce determină însă o separare greoaie față de topitură. Din acest motiv se fac adaosuri de fluoruri. Fluorurile au

uneori și rol de rafinare: de exemplu Na_3AlF_6 dizolvă alumina aflată în suspensie la elaborarea aliajelor de Al. Prezența fluorurilor în fondant determină însă creșterea pierderilor de Al de 3-5 ori.

NaF în sistemul $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ este o substanță tensio-activă.

Al_2O_3 în sistemul $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ are rolul unui strat de substanță tensio-inactivă.

MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 micșorează efectul de umectare. Cel mai mare unghi de umectare se constată la adăugarea MgF_2 .

Clorurile umectează mai bine suprafețele solide și lichide decât fluorurile.

2.5.2. Aspecte tehnologice ale utilizării fluxurilor și fondanților

Elaborarea în condiții normale a metalelor și aliajelor se face sub straturi lichide sau solide de produse nemetalice denumite fluxuri sau fondanți. În absența acestora elaborarea se poate face numai în instalații speciale cum sunt cele la care baia metalică se află în vid sau în atmosferă controlată.

Tehnologiile de elaborare a aliajelor impun utilizarea pentru diferite etape ale procesului de elaborare a anumitor tipuri de fluxuri sau fondanți.

În continuare sunt prezentate câteva exemple de utilizare a fluxurilor și fondanților la elaborarea unor aliaje uzuale.

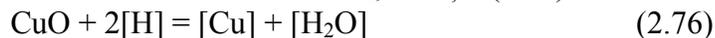
2.5.2.1. Elaborarea aliajelor de cupru

Fluxurile de protecție utilizate la elaborarea aliajelor pe bază de cupru conțin în principal borax, acid boric și spărturi de sticlă. Dacă este necesară crearea unui strat de protecție cu caracter reducător, la acestea se adaugă mangan sau grafit.

În scop de protecție a topiturilor pe bază de cupru firma Foseco recomandă fluxurile: Albral, cuprex și cuprit, iar în România se produce cupral, pentru protecția bronzurilor cu aluminiu, cuprom, pentru

protecția bronzurilor cu staniu și nichel și rexil, pentru protecția alamelor.

Pentru degazarea topiturilor pe bază de cupru se utilizează fondanți care conțin oxizi ce interacționează cu hidrogenul solubilizat, conform ecuațiilor (2.76) și (2.77), fondanți care conțin carbonați ce se descompun și barbotează baia cu bule de CO₂, ecuația (2.78):



În scopul degazării, firma Foseco recomandă fondanți Regenex și Flusum, iar în România se produce fondantul Tripex.

Fondanții care se utilizează pentru o rafinare generală a topiturilor de cupru conțin cloruri și fluoruri ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase. În acest scop, pentru bronzuri se utilizează Tripex, iar pentru alame Rexil.

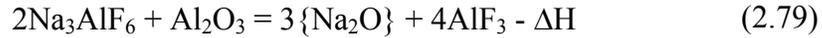
Fondanții care conțin bor, cum sunt cei cu borax (Na₂B₄O₇) sau acid boric (H₃BO₃), pot contribui la modificarea structurii aliajelor. Astfel, dacă prin descompunere și interacțiune se formează boruri ale metalelor de tranziție, acestea joacă rolul de inoculanți ai germinării eterogene pentru majoritatea aliajelor pe bază de cupru.

2.5.2.2. Elaborarea aliajelor de aluminiu

Protecția topiturilor de aliaje pe bază de aluminiu se realizează cu fluxuri ce conțin: NaCl, KCl, NaF, Na₃AlF₆ etc. În acest scop se poate utiliza fluxul numit Coveral, produs de firma Foseco, sau cel românesc, numit Flux I-2. Rezultate deosebite s-au obținut prin folosirea fluxurilor P-Al-3 și P-Al-8 la protecția aliajelor de turnătorie care au ca elemente principale de aliere siliciul sau cuprul. O bună protecție

asigură fluxul R-O, recomandat în special pentru recuperarea aluminiului din deșeuri.

Recuperarea aluminiului și separarea altor metale este posibilă dacă fondantul conține Na_3AlF_6 sau Na_2SiF_6 și au loc următoarele reacții exoterme:

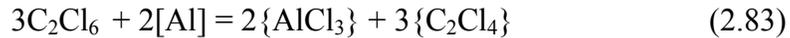


În stratul de fondant sau la interfața cu topitura pot avea loc următoarele reacții:



Dezoxidarea se poate face cu fondanți de tip Coveral, Flux I-2, Flux SM-1 sau Modal.

Fondanții utilizați la degazarea aluminiului și a aliajelor sale conțin substanțe care în contact cu topitura interacționează și formează compuși volatili ce vor barbota baia. Astfel, fondanții care conțin hexacloretan dacă sunt imersați în baie are loc reacția:



Clorurile rezultate sunt volatile la temperatura de elaborare, barbotează topitura și antrenează hidrogenul la suprafață. Pentru degazare se recomanda fondanții: Almed, Degazal, Flux G-Al-1 sau Flux G-Al-2.

Funcție de compoziție, fondanții utilizați pentru modificarea aliajelor de aluminiu acționează asupra procesului de germinare sau asupra mecanismului de creștere a dendritelor. Astfel, fondanții care conțin săruri de B, Ti, Zr, Ta, V, Mo, W interacționează cu baia,

rezultând compuși intermetalici de tipul: BAl_3 , $TiAl_3$, $ZrAl_3$, VAl_3 , $TaAl_3$, $MoAl_3$, WAl_{12} . Acești compuși formează o dispersie fină de particule solide ce vor servi drept suport pentru germinarea eterogenă a cristalelor. Cele mai bune rezultate s-au obținut la folosirea sărurilor de Ti și Ta deoarece compușii $TiAl_3$ și $TaAl_3$ au rețeaua cristalină foarte apropiată de cea a aluminiului, ceea ce permite o cuplare ușoară a acestora.

Fondații care au în componența lor elemente superficial active, precum sodiul, pun în libertate ioni ce se adsorb pe suprafața dendritelor, blocând dezvoltarea lor pe anumite direcții. Dintre compușii cu sodiu utilizați în acest scop cele mai bune rezultate s-au obținut la folosirea fluorurii de sodiu.

La modificarea aliajelor industriale de aluminiu se utilizează: Nucleant, Flux M-2, Alsim, Afinal și Flux M-Al-7.

2.5.2.3. Elaborarea aliajelor de magneziu

În absența fondaților, elaborarea aliajelor de magneziu în cuptoare cu atmosferă normală este imposibil de realizat. Pentru a preveni autoaprinderea înainte de apariția fazei metalice lichide este necesar să se facă adaosuri de fluxuri de protecție. Acestea sunt amestecuri ușor fuzibile de cloruri: $MgCl_2$, KCl , $CaCl_2$ și fluoruri: CaF_2 , MgF_2 , AlF_3 , în diferite proporții.

Fondații pentru rafinare conțin în plus 10-12% $BaCl_2$ și până la 1% B_2O_3 . Datorită clorurii de bariu fondantul are densitatea mai mare decât aliajul și antrenează la decantarea spre baza topiturii și particule de MgO .

Fondații de modificare a structurii conțin: carbonat de calciu, carbonat de magneziu, clorură de calciu, clorură de fier, negru de fum etc. Acești fondați interacționează cu topitura și pun în libertate particule de carbon sau formează carburi. Particulele solide, disperse, de carbon sau carburi servesc drept inoculanți pentru germinarea eterogenă a cristalelor de magneziu. Astfel, particulele de Al_4C_3 , care au rețea

hexagonală, compatibilă cu rețeaua hexagonal compactă a magneziului, întrunesc cele mai bune condiții de cuplare cu rețeaua metalului.

În alte cazuri se utilizează hexafluozirconatul de potasiu care interacționează cu magneziul și pune în libertate Zr. Acesta este solid la temperatura de elaborare și formează o dispersie foarte fină de particule solide ce devin inoculanți pentru germinarea eterogenă.

2.5.2.4. Elaborarea aliajelor de Ni, Zn și Pb

Pentru protecția topiturilor de nichel se utilizează amestecuri, în diferite proporții, de: spărturi de sticlă, borax, nisip cuarțos, sodă calcinată, acid boric, clorură de sodiu, fluorură de calciu sau de magneziu.

Protecția topiturilor de zinc se realizează cu praf de mangal, iar curățirea cu amestecuri în diferite proporții de cloruri ale metalelor alcaline.

Elaborarea plumbului și a aliajelor sale se face sub un strat de protecție din praf de mangal sau alte produse carbonice.

CAPITOLUL III

RAFINAREA ALIAJELOR

În condiții normale de elaborare, aliajele sunt impurificate cu impurități metalice, incluziuni nemetalice și gaze. Prezența acestora în structura aliajelor influențează nefavorabil majoritatea proprietăților fizice, chimice și mecanice, precum și proprietățile tehnologice de turnare, deformare, sudare etc.

Cum în majoritatea cazurilor prevenirea impurificării este greu de realizat, soluția practică de rezolvare este cea de aplicare a unor tratamente de eliminare a componentelor impurificatoare.

3.1. Eliminarea impurităților metalice

Îndepărtarea impurităților metalice din aliaje nu se poate realiza decât în faza lichidă a acestora, prin: oxidare, tratare cu fondanți, decantare, filtrare, distilare în vid. Aceste tratamente trebuie astfel conduse încât conținutul impurităților să scadă sub limita maximă admisă, când influența lor asupra proprietăților aliajului este ne semnificativă.

3.1.1. Eliminarea impurităților metalice prin metode chimice

Astfel de metode constau în introducerea în baia metalică a unor afinatori ce formează compuși insolubili cu impuritățile metalice. Principala tehnică de afinare este cea de oxidare a impurităților.

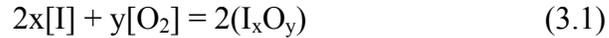
Rafinarea prin oxidare se poate realiza atunci când metalul de bază al aliajului dizolvă oxigen și impuritățile metalice au o afinitate pentru oxigen mai mare decât cea a componentelor aliajului. Pentru ca oxizii impurităților să nu constituie o nouă sursă de impurificare se impune ca aceștia să fie insolubili în topitura metalică.

În condiții reale, afinarea poate avea loc într-un interval de timp rezonabil dacă oxigenul este introdus în baie în exces peste limita stoechiometric necesară. Excesul de oxigen trebuie îndepărtat din

compoziția aliajului în etapa următoare denumită dezoxidare. Atât oxizii impurităților cât și oxizii ce se formează la dezoxidare trebuie să fie insolubili în topitură, eliminându-se sub formă gazoasă (sub formă de vapori) sau oxizi zgurificabili.

Sursa de oxigen pentru oxidarea impurităților metalice I poate fi:

a) Oxigenul gazos existent în atmosfera agregatului de elaborare sau cel insuflat în topitură.



$$K = \frac{a_{(I_xO_y)}^2}{a_{[I]}^{2x} \cdot p_{O_2}^y}$$

Trecerea impurităților în oxid este cu atât mai mare cu cât presiunea parțială a oxigenului este mai mare și cu cât activitatea, deci concentrația impurității este mai ridicată. Deoarece suprafața de contact dintre baie și atmosferă, în condiții normale de elaborare, este redusă, iar pe măsura desfășurării reacției de oxidare stratul superficial de oxizi împiedică (frânează) transferul oxigenului, influența oxigenului gazos din atmosfera agregatului este limitată. Viteza totală de oxidare este limitată de transferul de masă al oxigenului din atmosferă în topitură, respectiv transferul din baia metalică la suprafață. La însuflarea aerului sau oxigenului tehnic în topitură, suprafața de contact metal/gaz este infinit de mare și oxidarea impurităților decurge cu viteză foarte mare.

b) Oxigenul atomic dizolvat în baia metalică



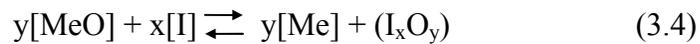
$$K = \frac{a_{(I_xO_y)}}{a_{[I]}^x \cdot a_{[O]}^y}$$

Concentrația mică a incluziunii și solubilitatea limitată a oxigenului în majoritatea topiturilor metalice determină ponderea redusă a acestei reacții.

c) Oxigenul legat sub formă de oxid al metalului sau metalelor principale ale aliajului. Conform legii acțiunii maselor, la contactul cu oxigenul gazos reacția principală, în cazul unui metal bivalent, este:



Oxidul metalului de bază în contact cu incluziunea interacționează:



$$K = \frac{a_{(\text{Me})}^y \cdot a_{(\text{I}_x\text{O}_y)}}{a_{[\text{MeO}]}^y \cdot a_{[\text{I}]}^x}$$

Me joacă rolul unui solvent puțin impurificat, deci $a_{[\text{Me}]} \approx 1$; oxidul (I_xO_y) este în general insolubil în topitură, deci $a_{(\text{I}_x\text{O}_y)} \approx 1$. Rezultă:

$$a_{[\text{I}]} = \frac{K'}{a_{[\text{MeO}]}^{y/x}}, \text{ în care } K' = \frac{1}{K^{1/x}} \quad (3.5)$$

Dacă avem în vedere că activitatea se poate exprima sub forma $a = \gamma x$, în care γ este coeficientul de activitate, iar x fracția molară, rezultă că o bună eliminare a impurităților se realizează atunci când concentrația oxidului $[\text{MeO}]$ este mai mare.

Funcție de afinitatea față de oxigen, de concentrație, de solubilitatea oxidurilor în metalul supus afinării, de gradul de oxidare al băii metalice, de temperatură etc. se stabilește ordinea de oxidare a elementelor. Astfel, la concentrații ridicate, se oxidează cu viteză mare și metalele cu afinitate scăzută față de oxigen. Pe măsura reducerii

concentrației, viteza de oxidare scade și la o anumită valoare oxidarea impurităților încetează.

Din punct de vedere termodinamic pentru ca impuritatea I să se elimine prin oxidare este necesar ca:

$$Po_{2[MeO]} > Po_{2[I_xO_y]} \quad (3.6)$$

sau

$$\pi o_{2[MeO]} > \pi o_{2[I_xO_y]}$$

În care cu po_2 s-au notat tensiunile de disociere ale oxidului de bază și al oxidului impurității, iar cu πo_2 potențialele de oxigen ale celor doi oxizi.

Calculul teoretic al concentrației reziduale a impurității se determină din condiția de echilibru a tensiunilor de disociere:

$$po_{2[MeO]} = po_{2[I_xO_y]} \quad (3.7)$$

Pentru cazul când atât metalul cât și impuritatea sunt bivalente:

$$2[Me] + \{O_2\} = 2[MeO], \quad K_1 = \frac{[MeO]^2}{[Me]^2 \cdot po_{2(MeO)}} \quad (3.8)$$

$$2[I] + \{O_2\} = 2[IO], \quad K_2 = \frac{(IO)^2}{[I]^2 \cdot po_{2(IO)}} \quad (3.9)$$

Deci

$$\frac{[MeO]^2}{K_1[Me]^2} = \frac{(IO)^2}{K_2[I]^2} \quad (3.10)$$

sau

$$[I]^2 = \frac{K_1 [Me]^2 (IO)^2}{K_2 [MeO]^2} \quad (3.11)$$

Concentrația impurității este minimă atunci când concentrația [MeO] este maximă, deci la saturație, iar concentrația oxidului impurității, (IO), este minimă.

$$[I]^2_{\min} = \frac{[Me]^2 (IO)^2_{\min}}{K_c [MeO]^2_{\text{sat}}}, \text{ unde } K_c = \frac{K_2}{K_1} \quad (3.12)$$

Constanta de echilibru funcție de concentrație se găsește în relația $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta v}$ cu constanta de echilibru exprimată funcție de presiune, în care Δv este variația numărului de moli gazoși ai reacției. Din expresia entalpiei libere standard se determină K_p :

$$\Delta G^o = \Delta G_{IO}^o - \Delta G_{MeO}^o = -RT \ln K_p \quad (3.13)$$

$$K_c = (RT)^{-\Delta v} \cdot e^{\frac{\Delta G_{MeO}^o - \Delta G_{IO}^o}{RT}} \quad (3.14)$$

Oxidarea impurităților nu este favorizată de temperaturile prea ridicate. La supraîncălziri exagerate este posibilă desfășurarea în sens invers a reacțiilor și regenerarea impurităților. Intensificarea oxidării impurităților este posibilă prin agitarea topiturii, când se amplifică transferul de masă al oxidului metalului de bază, format la interfață, către interiorul băii și deplasarea în sens invers a oxidului impurității. Viteza maximă de oxidare a impurităților metalice se realizează atunci când topitura este barbotată cu un gaz oxidant (aer, oxigen).

3.1.2. Eliminarea impurităților metalice prin metode fizice

3.1.2.1. Tratarea cu fondanți

Rafinarea se poate realiza dacă stratul de fondant depus la suprafața topiturii dizolvă impurități sau dacă interacționează cu acestea formând compuși zgurificabili sau volatili. Fondantul de rafinare trebuie ales în funcție de metalul de bază al aliajului, dar și funcție de caracteristicile impurităților. Pentru aliajele pe bază de cupru se recomandă fondanți de rafinare de tipul: 25% Na_2SO_4 , 20% NaCl , 45% CaSO_4 , 10% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sau 40% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 40% NaCl , 20% BaSO_4 . Pentru desulfurarea și degazarea aliajelor pe bază de cupru se folosesc fondanți ce conțin: Cu_2O , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , KCl , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ etc.

La elaborarea aliajelor pe bază de aluminiu principalul component al fondanților de rafinare este criolitul. În situații speciale, când se urmărește eliminarea sodiului din baia metalică, este utilizat fondantul: 25% KCl , 25% NaCl , 50% MnCl_2 , iar pentru eliminarea calciului compoziția: 40% KCl , 40% NaCl , 20% AlF_3 , sau 40% NaCl , 40% KCl , 20% Na_2SiF_6 .

Fondanții de rafinare utilizați la elaborarea aliajelor pe bază de magneziu au în componența lor fluoruri (NaF , KF , MgF_2 , CaF_2 , BaF_2) și cloruri (MgCl_2 , KCl , CaCl_2 , NaCl) ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase. Compozițiile trebuie astfel alese încât să se asigure eliminarea unor impurități precum sodiul și potasiul, dar să prevină pierderile de Zr , Y , Nb , Ce etc., în cazul aliajelor ce au în compoziție astfel de elemente.

3.1.2.2. Rafinarea prin decantare și licuație

Metoda se poate aplica la separarea unor impurități insolubile sau cu solubilitate limitată funcție de temperatură. Cum metalele complet insolubile nu creează probleme tehnice reale de impurificare, o importanță deosebită o reprezintă separarea impurităților a căror

solubilitate scade cu micșorarea temperaturii. În acest mod se elimină plumbul din unele aliaje, se separă cuprul din plumb sau fierul și plumbul din zinc, precum și zirconiu din aliajele pe bază de magneziu.

O situație specială o reprezintă eliminarea impurităților care la temperaturi ridicate sunt solubile și care la scăderea temperaturii devin insolubile și formează compuși chimici care de asemenea sunt insolubili. Astfel se poate elimina fierul și manganul din aliajele pe bază de aluminiu sau magneziu când, după o menținere de câteva ore la temperaturi apropiate de lichidus, se formează compuși greu fuzibili ce conțin fier sau mangan $[\text{FeAl}, \text{Fe}_2\text{Al}_5, \text{Al}_8\text{Mg}_5, (\text{Mn}, \text{Fe})\text{Al}]$, care se decantează la partea inferioară. Prezența zirconiuului în aliajele pe bază de magneziu determină formarea de zirconiuri cu unele impurități ca: fierul, nichelul, siliciul etc., ce se depun la partea inferioară a topiturii asigurând astfel rafinarea.

Tot pe baza diferențelor de solubilitate se poate realiza o rafinare a topiturilor metalice prin adaosuri de metale insolubile în componenții de bază ai aliajului și în care să se solubilizeze impuritățile metalice. Metoda este greu de aplicat în condiții industriale și este cu atât mai inefficientă cu cât numărul de componenți ai aliajului este mai mare. Rezultatele cele mai bune se obțin la eliminarea impurităților din metale.

3.1.2.3 Rafinarea în vid

Se realizează în instalațiile speciale de elaborare sau tratare în vid ce urmăresc în primul rând limitarea drastică a conținutului de gaze. Datorită presiunii scăzute, impuritățile ce au o presiune de vapori mai mare decât a componenților de bază ai aliajului trec în stare de vapori la temperatura de elaborare. Astfel se pot rafina aliaje pe bază de Al, Cu, Ni prin eliminarea zincului și magneziului.

Procedeul rafinării în vid trebuie atent controlat deoarece pe lângă componenții nedoriți se pot elimina și elemente utile de aliere, ceea ce determină modificarea caracteristicilor aliajelor.

2.1.2.4. Rafinarea prin filtrare

Eliminarea impurităților metalice prin filtrare este mai greu de realizat deoarece presupune existența unor filtre deosebit de active care să permită reținerea componentelor metalici în intervalul scurt de timp cât aliajul este în contact cu suprafața filtrului.

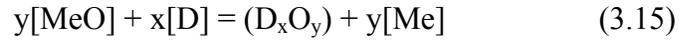
3.2. Eliminarea incluziunilor nemetalice

Incluziunile nemetalice sunt compușii chimici: oxizi, hidruri, nitruri, sulfuri, fosfuri, carburi, fluoruri, cloruri etc. formați în urma interacțiunii elementelor componente din baie sau introduși în baie din încărcătură sau din cătușeală. Dacă incluziunile provenite din exterior, denumite exogene, sunt de dimensiuni mai mari (peste 40-50 μm) și insolubile în topitură, incluziunile endogene rezultate în urma interacțiunii dintre elementele din baie au dimensiuni mici (sub 10 μm) și parțial pot fi solubile.

3.2.1. Eliminarea incluziunilor nemetalice solubile

Eliminarea acestor incluziuni prin metode fizice este practic imposibil de realizat, în acest scop adăugându-se elemente ce reacționează cu incluziunea și formează noi compuși, care trebuie să fie insolubili. Principalele incluziuni ca pondere și probabilitate de formare sunt oxizii. Îndepărtarea oxizilor se realizează prin dezoxidare, proces ce constă în interacțiunea oxizilor cu elemente reducătoare solubile în baie sau prezente în stratul de fondant (zgură).

Dezoxidarea cu dezoxidant solubil se realizează cu viteze mari conform reacției:



$$K = \frac{a_{\text{D}_x\text{O}_y} \cdot a_{\text{Me}}^y}{a_{\text{MeO}}^y \cdot a_{\text{D}}^x}$$

Conform legii lui Henry activitățile oxigenului și dezoxidantului se pot înlocui cu concentrațiile atunci când concentrațiile acestora tind la zero. Dacă oxidul dezoxidantului este insolubil, conform legii lui Raoult activitatea $a_{\text{D}_x\text{O}_y} \approx 1$.

$$K = \frac{\gamma_{\text{Me}}^y \cdot [\% \text{Me}]^y}{\gamma_{\text{O}}^y [\% \text{O}]^y \cdot \gamma_{\text{D}}^x \cdot [\% \text{D}]^x}$$

Determinând constanta de echilibru a reacției pentru temperatura de dezoxidare și conținutul de metal Me și de oxigen, dacă se cunosc coeficienții de activitate ai oxigenului, metalului și dezoxidantului, se poate afla cantitatea necesară de dezoxidant.

$$[\% \text{D}] = \left(\frac{\gamma_{\text{Me}}^y \cdot [\% \text{Me}]^y}{K \cdot \gamma_{\text{O}}^y [\% \text{O}]^y \cdot \gamma_{\text{D}}^x} \right)^{\frac{1}{x}} \quad (3.16)$$

Spre deosebire de situația în care oxidul dezoxidantului este gazos, când eliminarea se realizează cu viteză mare, oxizii lichizi și mai ales cei solizi trebuie să-și mărească dimensiunile prin coalescență pentru ca viteza ascensională de eliminare să fie mai mare.

3.2.2. Eliminarea incluziunilor nemetalice insolubile

Majoritatea incluziunilor nemetalice sunt insolubile în băile metalice și se distribuie neuniform în masa metalică supusă solidificării. Metodele de eliminare a incluziunilor nemetalice insolubile sunt: decantarea, tratarea cu fondanți, filtrarea, barbotarea cu gaze.

3.2.2.1. Rafinarea prin decantare

Asupra unor particule de incluziuni nemetalice sferice, de rază r , aflate în interiorul unei topituri metalice, acționează trei forțe: forța datorată gravitației, F_g , forța arhimedică, F_A , și forța de rezistență a mediului împotriva deplasării particulelor, F_r . Diferența dintre cele două forțe ce acționează în sens contrar $F_A - F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_m - \rho_i) g$ dă sensul de deplasare a incluziunii funcție de diferența ce există între densități.

Forța de rezistență opusă de un fluid mișcării unei particule sferice este:

$$F_r = \mu A_p \rho_m \frac{V_r^2}{g_c} \quad (3.17)$$

în care:

- μ - coeficientul de frecare;
- A_p - aria secțiunii transversale prin particulă;
- V_r - viteza relativă a incluziunii;
- ρ_m - densitatea metalului lichid;
- g_c - factor de conversie.

Coeficientul de frecare, μ , care este funcție de forma incluziunii și numărul lui Reynolds, în condiții specifice topiturilor metalice, adică pentru $10^{-3} < N_{Re} < 2$, este:

$$\mu = \frac{24}{N_{Re}} \quad (3.18)$$

Dacă numărul lui Reynolds este: $N_{Re} = \frac{2rV_r\rho_m}{\eta}$ și particula sferică are: $A_p = \pi r^2$, atunci forța de rezistență a mediului, conform legii lui Stokes, este:

$$F_r = 6\pi\eta rV_r \quad (3.19)$$

În condiții de echilibru: $F_A - F_g = F_r$
și $\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_m - \rho_i)g = 6\pi\eta rV_r$ sau

$$V_r = \frac{2(\rho_m - \rho_i)}{9\eta}gr^2 \quad (3.20)$$

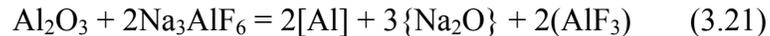
Viteza relativă a incluziunii față de topitură depinde de diferența dintre densitatea metalului și cea a incluziunii și variază cu pătratul razei acesteia. La diferențe mici de densitate, viteza de deplasare a incluziunii este atât de coborâtă încât decantarea nu poate avea loc în condiții practice acceptabile. La diferențe semnificative de densitate și la mărirea razei incluziunii prin ciocnire și coalescență, viteza de decantare este mare, separarea realizându-se într-un timp scurt. Supraîncălzirea topiturii pentru reducerea viscozității și mai ales agitarea acesteia (electromagnetică, mecanică sau prin barbotare cu gaze), măresc numărul de ciocniri în urma cărora incluziunile se contopesc. Acest lucru este posibil atunci când tensiunea interfațială incluziune/incluziune este mult mai mică decât cea incluziune/topitură.

3.2.2.2. Tratarea cu fondanți

Fondanții utilizați la elaborarea aliajelor sunt de acoperire sau de suprafață (fluxuri), când se previne interacțiunea topiturii cu gazele din atmosfera agregatului, de rafinare, când sunt captate incluziunile, impuritățile și gazele din topitură, și de modificare a structurii. În practică rezultate bune se obțin utilizând fondanți universali, cu rol de protecție, rafinare și modificare. Proprietățile chimice, fizice și electrice ale fondanților determină tehnologia de elaborare și în final calitatea aliajului produs. Din punct de vedere chimic, fondanții trebuie să fie pasivi față de gazele din atmosfera agregatului și față de căptușeala acestuia și să interacționeze cu unii din componenții topiturii metalice. În general, fondanții sunt constituiți din săruri ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase: cloruri, fluoruri, carbonați, borați etc., utilizate individual sau în amestec.

Proprietățile superficiale ale fondanților precum și tensiunile superficiale și interfazice, fenomenele de umectare etc. au un rol esențial asupra protecției, rafinării și modificării aliajelor. Trecerea incluziunilor nemetalice din topitură în fondant este posibilă atunci când tensiunea interfazică fondant/incluziune nemetalică are o valoare redusă și se realizează o umectare bună a incluziunilor de către fondant. Clorurile micșorează unghiul de umectare $\theta < 90^\circ$, ceea ce va favoriza reținerea incluziunilor în fondant, iar fluorurile măresc tensiunea interfazică fondant/aliaj lichid, facilitându-se astfel separarea acestora și prevenirea impurificării topiturii cu fondant mai ales la turnare. Umectarea mai bună a incluziunilor de către cloruri este explicată de raza mare a anionului Cl⁻, $r_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA}$, față de raza anionului de fluor, $r_{F^-} = 1,31 \text{ \AA}$. De asemenea, capacitatea de umectare a clorurilor și fluorurilor crește cu mărirea razei cationului: $r_{Be^{2+}} = 0,31 \text{ \AA}$, $r_{Ca^{2+}} = 0,99 \text{ \AA}$, $r_{Mg^{2+}} = 0,65 \text{ \AA}$, $r_{Ba^{2+}} = 1,35 \text{ \AA}$.

O altă grupă de fondanți reacționează chimic cu incluziunile nemetalice, determinând descompunerea lor și formarea de compuși insolubili.



Alegerea tipului de fondant este determinată și de diferența dintre densitatea acestuia și densitatea topiturii metalice. Pentru eliminarea incluziunilor ce au densitatea mai mică decât cea a aliajului lichid se utilizează fondanți de suprafață. În acest caz, prin captarea incluziunilor din straturile superioare ale topiturii, acestea își măresc densitatea și tind să coboare cedând locul volumelor de aliaj ce au densitatea mai mică. Pentru eliminarea incluziunilor ce au densitatea mai mare decât cea a aliajului se utilizează fondanți de fund, ce au greutatea specifică mai mare decât cea a aliajului. Efectul de rafinare este invers, straturile impurificate tind să ocupe zonele inferioare la contactul cu fondantul, iar aliajul purificat se ridică la suprafață. O altă posibilitate este cea de amestecare a topiturii cu fondantul și de antrenare a incluziunilor de către fondant la decantarea și separarea acestuia din lichid.

2.2.2.3. Rafinarea prin filtrare

Rafinarea aliajelor prin filtrare reprezintă una din metodele cele mai eficiente de îndepărtare a incluziunilor nemetalice, a gazelor și chiar a unor impurități metalice. Filtrarea aliajelor se efectuează în instalații speciale sau chiar în forma de turnare.

Funcție de modul de realizare, filtrarea se poate efectua pe filtre inerte sau pe filtre active. Filtrele inerte permit reținerea mecanică a particulelor de incluziuni nemetalice de dimensiuni mai mari decât cele ale canalelor elementului de filtrare executat dintr-un material refractar. Din punct de vedere geometric, materialele utilizate pentru filtrare se găsesc sub formă de granule, fibre, tuburi, plăci, iar din punct de vedere chimic din alumină, zircon, mullit, carbură de siliciu, corund, magnezit, șamot etc.

Filtrele active sunt confecționate din fonđați și zgure cu temperaturi de topire mai mari decât temperatura de filtrare a aliajului. Pentru acestea se utilizează cloruri, fluoruri, acizi, compuși chimici complecși cu bor, clor, fluor, carbon.

Funcție de mecanismul și locul de reținere, filtrarea se poate realiza la suprafața filtrului și/sau în interiorul filtrului.

Filtrarea de suprafață are loc atunci când incluziunile au cel puțin aceleași dimensiuni ca și porii filtrului prin care curge aliajul [89]. Incluziunile reținute la suprafața filtrului sub acțiunea căldurii și a forțelor de compresiune sinterizează, constituind un nou mediu de blocare pentru celelalte incluziuni. După un timp este posibilă blocarea trecerii în continuare a aliajului, figura 3.1.

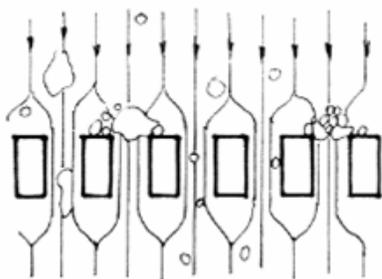


Fig. 3.1. Schema de principiu a filtrării de suprafață

Filtrarea de suprafață se realizează pe filtre de tip fagure, obținute prin extrudarea materialelor ceramice.

Filtrarea internă se realizează atunci când incluziunile au dimensiuni mai mici decât cele ale orificiilor filtrului, depunerea acestora realizându-se pe pereții canalelor, indiferent de dimensiunea lor. Sunt utilizate filtre multicelulare din spumă ceramică cu porozitate de 75-90 %. Principiul de funcționare a unui filtru realizat din spumă ceramică este prezentat în figura 3.2.



Fig. 3.2. Schema de principiu a filtrării interioare

Filtrarea presupune transportul particulelor de incluziuni în interiorul filtrului și apoi reținerea incluziunilor. Deplasarea incluziunilor în interiorul filtrului este consecința forțelor datorate curgerii aliajului lichid, a efectului hidrodinamic, când acestea se află sub influența a doi curenți de lichid ce se deplasează cu viteze diferite, a forțelor ascensionale, ce imprimă particulelor viteza:

$$v_a = \frac{d_i^2}{18\eta m} (\rho_m - \rho_i)g \quad (3.22)$$

a forțelor inerțiale:

$$F_i = \frac{\pi d_i^3}{3} (\rho_m - \rho_i) \frac{u_m^2}{d_g} \quad (3.23)$$

și a mișcării browniene caracterizate de raportul:

$$\frac{\bar{X}}{d_g} = \frac{2D_B \Delta t}{u_m \Delta t} \quad (3.24)$$

în care, conform ecuației Stokes-Einstein,

$$D_B = \frac{TK}{3\pi \eta_m d_i} \quad (3.25)$$

în care:

d_i, d_g - diametrul incluziunii, respectiv al granulei filtrului;

ρ_m, ρ_i - densitatea metalului lichid, respectiv a incluziunii;

$u_m = u_a/\varepsilon$ - viteza medie de curgere prin filtru;

u_a - viteza aliajului;

ε - porozitatea filtrului;

\bar{X} - drumul mediu parcurs de incluziune;

Δt - interval de timp în care incluziunea parcurge distanța \bar{X} ;

η_m - viscozitatea metalului lichid;

T - temperatura metalului lichid;

K - constanta lui Boltzmann;

D_B - difuzivitatea.

Reținerea incluziunilor în interiorul filtrului se realizează prin:

- interceptia directă ca urmare a lovirii suprafeței filtrului;

- depunerea sub efectul greutatei proprii;

- efectul inerției particulelor de densitate mare la schimbarea

trajectoriei de curgere a aliajului;

- frecarea dintre incluziuni și pereții filtrului;

- apariția forțelor Van der Waals;

- forțe de tensiune superficială.

Variația energiei libere la reținerea incluziunilor în filtru este

[88]:

$$\Delta G = \sigma_{i-f} - \sigma_{m-f} - \sigma_{m-i} \quad (3.26)$$

în care σ_{i-f} , σ_{m-f} , σ_{m-i} reprezintă tensiunile interfaciale incluziune-filtru, metal-filtru, respectiv metal-incluziune.

Dar,

$$\sigma_{i-f} = \sigma_{i-g} + \sigma_{f-g} \quad (3.27)$$

în care σ_{i-g} și σ_{f-g} sunt tensiunile interfazice incluziune-gaz și filtru-gaz.
 Reținerea incluziunilor se produce atunci când:

$$\sigma_{i-g} + \sigma_{f-g} < \sigma_{m-f} + \sigma_{m-i} \quad (3.28)$$

Dacă se notează cu σ volumul de incluziuni reținute pe unitatea de volum a filtrului și cu τ timpul, atunci viteza de captare a incluziunilor este [54]:

$$\frac{d\sigma}{d\tau} = KC \quad (3.29)$$

în care:

K - parametru cinetic;

C - concentrația de incluziuni din topitură.

Parametrul cinetic K este funcție de concentrația de incluziuni captate, de proprietăți fizice ale topiturii, de viteza de curgere, de forma și dimensiunile incluziunilor.

$$K = K_o \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_m} \right) \quad (3.30)$$

în care:

K_o - coeficientul parametrului cinetic;

σ_m - capacitatea de reținere a incluziunilor de către stratul filtrant.

Din bilanțul masic al incluziunilor se determină soluția ecuației generale a filtrării [129]:

$$\frac{C}{C_1} = \frac{\frac{C_1}{e^{\sigma_m}} \varepsilon_i \phi(\theta - \eta)}{e^{\phi \eta} + \frac{C_1}{e^{\sigma_m}} \varepsilon_i \phi(\theta - \eta) - 1} \quad (3.31)$$

în care indicele “i” se referă la condițiile inițiale, iar ϕ , θ și η sunt parametri adimensionali, ce se pot determina din:

$$\theta = \frac{tu_m}{\varepsilon_i L}; \quad \eta = \frac{Z}{L}; \quad \phi = \frac{K_o L}{u_m} \quad (3.32)$$

în care:

- ε_i - porozitatea inițială a stratului filtrant;
- t - durata;
- u_m - viteza medie de alimentare cu aliaj lichid;
- L - grosimea stratului filtrant;
- Z - distanța de la partea superioară a filtrului.

În stadiul inițial $\frac{\sigma}{\sigma_m} \rightarrow 0$ și deci expresia $\frac{C_i}{\sigma_m} \varepsilon_i \phi (\theta - \eta) \rightarrow 0$.

Ecuția (3.31) devine:

$$\frac{C_f}{C_i} = e^{-\phi \eta} = e^{-\frac{K_o L}{u_m}} \quad (3.33)$$

în care:

- C_i - concentrația inițială de incluziuni;
 - C_f - concentrația în incluziuni a aliajului filtrat.
- Randamentul sau eficiența operației de filtrare, η , este:

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} = 1 - e^{-\frac{K_o L}{u_m}} \quad (3.34)$$

Dar $\frac{K_o}{u_m} = \lambda$ este coeficientul de filtrare și atunci:

$$\eta = 1 - e^{-\lambda L} \quad (3.35)$$

Din cele de mai sus rezultă că eficiența filtrării este influențată de valoarea parametrului cinetic K și este cu atât mai mare cu cât viteza de trecere a metalului lichid prin filtru este mai mică și grosimea filtrului este mai mare.

Determinarea conținutului de incluziuni se face cu relația [17]:

$$C = \frac{S_i}{rS} \cdot 100, \% \quad (3.36)$$

în care:

S_i - aria suprafeței incluziunilor;

S - aria suprafeței totale;

r - raportul dintre densitatea aliajului și a incluziunilor.

Dacă din ecuațiile (3.34) și (3.36) se calculează eficiența filtrării, atunci coeficientul de filtrare se determină cu relația:

$$\lambda = -\frac{1}{L} \ln(1 - E) \quad (3.37)$$

În ultimii ani, literatura de specialitate, [9], [15], [17], [54], [85], [98], menționează tendința de efectuare în flux continuu a operațiilor de filtrare, precum și de tratare complexă a topiturilor metalice, când, simultan cu filtrarea, se efectuează degazarea și modificarea.

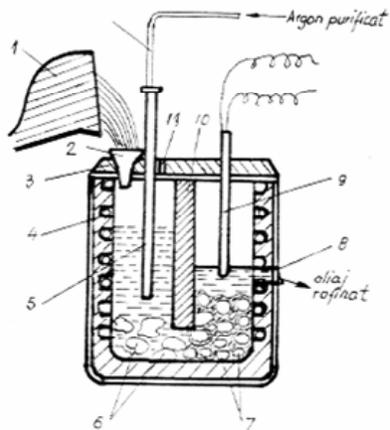


Fig. 3.3. Instalație de filtrare-degazare continuă a aliajelor.

1 - cuptor basculant de turnare; 2 - pâlnie de turnare; 3 - capac de marinită; 4 - cuptor electric; 5 - tub de grafit poros; 6 - burete de titan; 7 - bile de aluminiu; 8 - orificiu de curgere; 9 - termocuplu Pt-PtRh; 10 - perete despărțitor de marinită; 11 - orificiu de evacuare a gazelor; 12 - conductă de oțel inoxidabil.

O astfel de unitate de rafinare-degazare continuă a topiturilor metalice este prezentată în figura 3.3., în care degazarea în ceea ce privește hidrogenul se realizează prin filtrare în burete de titan și barbotare cu argon, iar reținerea incluziunilor nemetalice se face prin filtrare într-un strat de bile din alumina acoperite cu fondanți.

În figura 3.4. este prezentată o instalație de rafinare-degazare prin aplicarea vidului dedesubtul plăcii filtrante.

În cazul filtrării de suprafață, debitul de aliaj lichid se determină cu expresia [88]:

$$Q = \frac{\Delta p}{\frac{\eta_m}{A\varepsilon} \left(\frac{f\alpha V}{A} + r \right)} \quad (3.38)$$

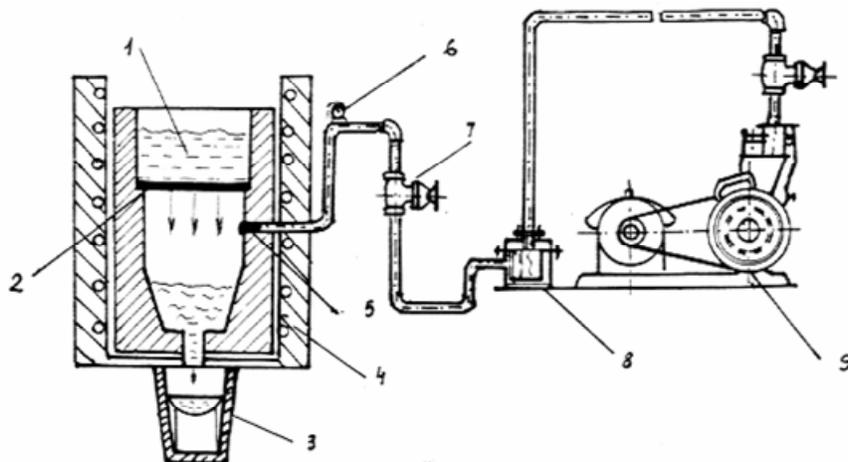


Fig. 3.4. Instalație de filtrare în vid

1 - aliaj lichid impurificat; 2 - element filtrant; 3 - cochilă cu aliaj filtrat; 4 - cuptor electric cu rezistență; 5 - disc poros; 6 - manovacuumetru; 7 -ventil de vid; 8-filtrul sistemului de vidare; 9 - pompă de vid.

în care:

Δp - căderea de presiune pe grosimea filtrului;

A - suprafața superioară a filtrului;

f - fracția de incluziuni reținute din unitatea de volum de aliaj;

α - rezistența specifică a filtrului;

r - rezistența la filtrare;

Pentru cazul prezentat în figura 3.4 debitul de aliaj lichid filtrat va fi cu atât mai mare cu cât depresiunea la partea inferioară a plăcii filtrante este mai avansată.

3.2.2.4. Rafinarea prin barbotare cu gaze

La barbotarea cu gaze a topiturilor metalice incluziunile nemetalice aflate în suspensie pot suferi un proces de flotare, dacă

forțele de coeziune din lichid sunt mai mari decât forțele de adeziune dintre solid și lichid. Prin urmare, incluziunile ce nu sunt umectate de aliajul lichid, deci cele ce au unghiul de umectare la contactul dintre cele trei faze mai mare de 90° , aderă la bulele de gaz, își măresc viteza ascensională și sunt evacuate în zgură.

Cinetica proceselor de transfer al particulelor de incluziuni nemetalice din baia metalică lichidă către atmosfera aflată deasupra topiturii este studiată pe baza echilibrului energetic al forțelor ce acționează asupra particulelor solide.

$$\Sigma E = E_i + E_\sigma + E_a \quad (3.39)$$

unde:

E - energia pentru transferarea particulei din lichid în atmosferă;

E_i - energia datorată forțelor de inerție;

E_σ - componenta energiei superficiale;

E_a - energia dată de forțele ascensionale.

Echilibrul de forțe este:

$$\Sigma F = F_i + F_\sigma + F_a \quad (3.40)$$

Dacă $\Sigma F > 0$, particulele flotează.

Forța inerțială F_i este:

$$F_i = - mg \quad (3.41)$$

unde:

m - masa particulei;

g - accelerația gravitațională.

Forța dată de tensiunea superficială se calculează pe baza variației energiei superficiale.

$$\Delta E = \sigma_{PG} - \sigma_{PL} \quad (3.42)$$

Pe baza ecuației de echilibru a lui Young:

$$\sigma_{PG} = \sigma_{PL} + \sigma_{LG} \cos\theta \quad (3.43)$$

rezultă:

$$\Delta E = \sigma_{LG} \cos\theta \quad (3.44)$$

Pentru întreaga particulă:

$$\Delta E_p = A_p \sigma_{LG} \cos\theta \quad (3.45)$$

iar

$$F_\sigma = \frac{\Delta E_p}{2r} = \frac{A_p \sigma_{LG} \cos\theta}{2r} \quad (3.46)$$

în care:

A_p - aria suprafeței particulei;

r - raza particulei.

Deoarece determinarea ariei suprafeței particulei este greu de efectuat, se preferă exprimarea funcției de masa particulei:

- particule sferice:

$$F_\sigma = (6\pi^2)^{1/3} (m/\rho_p)^{1/3} \sigma_{LG} \cos\theta \quad (3.47)$$

- particule cubice:

$$F_\sigma = (m/\rho_p)^{1/3} \sigma_{LG} \cos\theta \quad (3.48)$$

- cazul general:

$$F_\sigma = K_S (m/\rho_p)^{1/3} \sigma_{LG} \cos\theta \quad (3.49)$$

în care:

K_S - constantă de formă;

ρ_p - densitatea particulei.

Forța ascensională F_a se calculează astfel:

$$F_a = \rho_L V_p g \quad \text{sau} \quad F_a = mg \frac{\rho_L}{\rho_P} \quad (3.50)$$

în care:

V_p - volumul particulei;

ρ_L - densitatea lichidului.

Forța rezultantă ce acționează asupra particulei este:

$$\sum F = mg \left(\frac{\rho_L}{\rho_P} - 1 \right) + K_S \left(\frac{m}{\rho_P} \right)^{\frac{1}{3}} \sigma_{LG} \cos \theta \quad (3.51)$$

Dacă $\Sigma F > 0$, atunci particulele au tendința de a flota la suprafața topiturii. Dacă $\Sigma F < 0$, atunci particulele vor rămâne încorporate în topitura metalică.

Pentru mărirea vitezei de eliminare a incluziunilor aflate în cazul $\Sigma F > 0$ și pentru a determina și o parte din particulele aflate în cazul $\Sigma F < 0$ să floteze la suprafață este necesar ca forța de adeziune dintre particule și bulele de gaz, F_{adez} , să fie mai mare decât ΣF .

$$F_{adez} = 2\pi r \sigma_{LG} \left(\sin \theta - \frac{r}{R} \right) \quad (3.52)$$

unde R este raza bulei de gaz.

$$2\pi r \sigma_{LG} \left(\sin \theta - \frac{r}{R} \right) > mg \left(\frac{\rho_L}{\rho_P} - 1 \right) + K_S \left(\frac{m}{\rho_P} \right)^{\frac{1}{3}} \sigma_{LG} \cos \theta \quad (3.53)$$

După cum se constată, inegalitatea este cu atât mai mare cu cât unghiul de contact θ are valori mai mari.

Pentru incluziunile ce au unghiul de umectare $\theta = 90^\circ$, condiția ca acestea să poată fi flotante de bulele de gaz este:

$$\sigma_{LG} > \frac{mg}{2\pi r} \cdot \frac{R}{R-r} \cdot \frac{\rho_L - \rho_P}{\rho_P} \quad (3.54)$$

Prin crearea unor tensiuni superficiale ridicate se asigură deplasarea ascensională a particulelor, iar tensiunea interfazică (metal lichid - particulă) mare permite desprinderea ușoară a particulelor în suspensie.

3.3. Eliminarea gazelor

Funcție de condițiile ce s-au asigurat la topire și elaborare, topiturile metalice solubilizează o cantitate mai mare sau mai mică de gaze, așa cum s-a arătat în capitolul al II-lea. În majoritatea cazurilor, după o elaborare în condiții normale se impune tratarea aliajelor prin: insuflare de gaze, menținere în vid sau în atmosferă de gaze inerte, tratarea cu clor sau cloruri, tratarea cu fondanți, tratarea cu elemente solubile ce formează compuși insolubili cu gazele, tratarea prin metode fizice (vibrații și ultrasunete).

3.3.1. Tratarea topiturilor metalice prin insuflare de gaze

Tratarea topiturilor metalice prin insuflarea de gaze inerte sau active se poate realiza atât în agregatul de topire, într-un agregat special, cât și în oala de turnare. Efectul barbotării este complex și, dacă parametrii tehnologici sunt corect aleși și bine stăpâniți, aliajele obținute sunt de înaltă calitate. Aliajele speciale necesare ramurilor de vârf ale tehnicii, uneori elaborate chiar și în vid, sunt tratate prin acest procedeu care are implicații metalurgice deosebite, legate în special de omogenizare și rafinare.

Principalele efecte ale barbotării de gaze inerte sunt:

- omogenizarea termică a băii metalice ca urmare a agitării produse de trecerea gazului;
- omogenizarea chimică a topiturii datorită intensificării proceselor de transfer de masă;
- rafinarea de incluziuni nemetalice ca urmare a creșterii vitezei ascensionale a acestora în urma ciocnirii și măririi diametrului și a flotării;
- degazarea prin difuzia gazelor din topitură în bulele ce barbotează și se elimină în atmosferă;
- interacțiunea gazelor active cu elementele nedorite din topitură și formarea unor compuși insolubili în baia metalică;
- intensificarea proceselor fizico-chimice și deci reducerea timpilor de desfășurare a proceselor ca urmare a creșterii vitezei de transfer de masă.

Insuflarea gazului în topitură se face cu ajutorul unei lănci, protejate sau nu cu material refractar, prevăzut la un capăt cu o piesă refractară de porozitate convenabilă sau, în cazul oalelor, printr-un dop poros aflat la fundul acestora. Varianta de suflare prin dop poros sau duză pe la fundul oalei permite barbotarea de la începutul deversării aliajului în oală fără riscuri de împrôșcare în exterior, agitarea mai puternică a aliajului și afectarea unui volum maxim de aliaj de către bulele de gaz.

Neajunsurile esențiale ale acestui procedeu sunt cele legate de calitatea deosebită a materialelor refractare și de uzura avansată a acestora, de purificarea gazului insuflat, de răcirea topiturii în timpul tratamentului și de instalațiile complexe de captare a gazelor în cazul tratării cu gaze active toxice.

Presiunea de insuflare a gazului în baia de aliaj lichid, p_i , trebuie să respecte relația:

$$p_i > p_1 + p_2 + \frac{2\sigma}{r} + g\rho_m h_m + g\rho_z h_z \quad (3.55)$$

în care:

p_1 - pierderea de presiune în sistemul de transport al gazului;

p_2 - pierderea de presiune în dopul poros;
 σ - tensiunea interfazică lichid-gaz;
 r - raza bulelor de gaz;
 $g\rho_m h_m$ - presiunea metalostatică a coloanei de metal;
 $g\rho_z h_z$ - presiunea exercitată de coloana de zgură;
 ρ_m și ρ_z - densitatea metalului, respectiv a zgurei;
 h_m și h_z - înălțimea coloanei de metal, respectiv de zgură;
 g - accelerația gravitațională.

Puterea dezvoltată de barbotarea topiturii de către gazul inert este [162]:

$$P = 11,58Q \left[1 - \frac{T_1}{T_2} + \lg \frac{P_1}{P_2} \right] \quad (3.56)$$

în care:

Q - debitul de gaz bombardat;
 T_1 - temperatura gazului la intrarea în topitură;
 T_2 - temperatura gazului la ieșirea din baie;
 P_1 - presiunea gazului la intrarea în topitură;
 P_2 - presiunea gazului deasupra topiturii;
 P - puterea.

Procesul de formare a bulelor, diametrul și frecvența de formare a lor se determină din condiția de echilibru a forțelor ce acționează asupra unei bule [158].

$$\frac{\pi}{6} d_b^3 \cdot g(\rho_m - \rho_g) = \pi d_0 \sigma \quad (3.57)$$

în care:

d_b - diametrul bulei de gaz;
 d_0 - diametrul orificiului de evacuare a gazului;
 ρ_m, ρ_g - densitățile metalului, respectiv gazului.

Relația este valabilă pentru viteze mici ale gazului, când numărul Reynolds în orificiu este mai mic de 500 și arată că diametrul bulelor este independent de viteza gazului, fiind funcție de rădăcina cubică a diametrului orificiului și de natura topiturii și gazului.

Frecvența de formare a bulelor, în acest caz, este funcție de debitul volumetric de gaz și de diametrul orificiului, iar dacă bulele sunt de același diametru se poate scrie:

$$\sigma = \frac{6Q_g}{d_b^3} \quad (3.58)$$

La viteze mari ale gazului, la care numărul lui Reynolds în orificiu este cuprins între 500 și 2100, în afara forțelor lui Arhimede și cele datorate tensiunii superficiale mai apar forțe de inerție și de mișcare a lichidului în procesul de creștere a bulelor. Pentru acest caz se poate accepta o relație empirică de determinare a frecvenței maxime de formare a bulelor:

$$\sigma_{\max} = 6,7 \cdot v^{0,13} \cdot d_o^{0,43} \quad (3.59)$$

în care:

σ_{\max} - frecvența maximă de formare a bulelor, în bule/s;

v - viteza volumetrică a gazului, în cm^3/s ;

d_o - diametrul orificiului, în cm.

Diametrul mediu al bulelor se determină din relația:

$$d_b = 0,286 \cdot d_o^{0,5} \cdot N_{\text{Re},o}^{0,33} \quad (3.60)$$

în care $N_{\text{Re},o}$ este numărul lui Reynolds în orificiu.

3.3.1.1 Dinamica bulelor de gaz în topiturile metalice

Forțele ce acționează asupra bulelor de gaz, forța arhimedică și forțele de rezistență opuse de topitură determină valoarea vitezei de deplasare a acestora în topitura metalică. Dacă pe parcursul lor ascensional bulele își măresc volumul datorită reacțiilor chimice, a

transferului de masă la limita interfazică sau a modificării presiunii externe, atunci și viteza lor de deplasare se modifică. Aprecierea generală a fenomenelor de mișcare a bulelor de gaz se face pe baza valorilor numărului lui Reynolds.

$$N_{Re,b} = \frac{d_b v_a \rho_m}{\eta_m} \quad (3.61)$$

în care:

$N_{Re,b}$ - numărul Reynolds pentru bulele de gaz;

v_a - viteza ascensională a bulelor de gaz;

d_b - diametrul bulelor de gaz;

ρ_m, η_m - densitatea și viscozitatea topiturilor metalice.

Bulele cu diametrul mai mic de 2 mm au numărul Reynolds $N_{Re,b} \leq 2$ și o viteză ascensională dată de ecuația lui Stokes:

$$v_a = \frac{1}{18} \frac{d_b^2 g}{\eta_m} (\rho_m - \rho_g) \quad (3.62)$$

Bulele cu $2 \text{ mm} < d_b < 4 \text{ mm}$ au numărul Reynolds $2 < N_{re,b} < 400$ și se caracterizează printr-o mișcare a interfeței cu faza lichidă, o micșorare a forțelor de rezistență și o viteză ascensională cu 50% mai mare decât viteza rezultată din ecuația lui Stokes.

Bulele ce au un diametru echivalent $5 \text{ mm} < d_b < 9 \text{ mm}$ și $400 < N_{Re,b} < 5000$, iau forma elipsoidală și se deplasează după o traiectorie în spirală.

Bulele de dimensiuni mari, ce au diametrul echivalent $d_b > 10 \text{ mm}$ și $N_{Re,b} > 5000$, iau forma unei calote sferice și se deplasează la viscozități scăzute ale topiturii cu viteza ascensională:

$$v_a = 2,26 \sqrt{d_b} \quad (3.63)$$

Dacă la intrarea în topitură la nivelul orificiului de insuflare aflat la adâncimea H presiunea în bulă, P_o , este:

$$P_o = P_{atm} + \rho_m g H \quad (3.64)$$

atunci la o distanță x față de acest orificiu presiunea p_x va fi:

$$p_x = p_o - \rho_m g x \quad (3.65)$$

Dacă considerăm o comportare ideală a gazelor, în sisteme izoterme:

$$p_x V_x = p_o V_o \quad (3.66)$$

în care V_o , V_x reprezintă volumele bulelor la nivelul orificiului, respectiv la distanța x față de acesta.

La bulele de dimensiuni mari, a căror viteză ascensională se calculează cu relația (3.63), prin înlocuirea diametrului cu volumul folosind relația $V_b = \frac{\pi d_b^3}{6}$, se obține:

$$v_a = 2,5 V_b^{0,167} \quad (3.67)$$

Dar

$$v_a = \frac{dx}{dt} = 2,5 V_b^{0,167} \quad (3.68)$$

Din ecuațiile (3.61), (3.62), (3.63) se obține:

$$\frac{dx}{dt} = 2,5 \left(\frac{p_o V_o}{p_o - \rho_m g x} \right)^{0,167} \quad (3.69)$$

Dacă notăm cu t_b timpul necesar bulei să parcurgă distanța H pentru a ajunge la suprafața topiturii și integrăm ecuația de mai sus în limitele:

$$\begin{array}{ll} x = 0 & \text{la } t = 0 \\ x = H & \text{la } t = t_b, \text{ rezultă:} \end{array}$$

$$t_b = \frac{p_o^{1,167} - (p_o - \rho_m g H)^{1,167}}{2,29 \rho_m g (p_o V_o)^{0,167}} \quad (3.70)$$

3.3.1.2. Transferul de masă din topitură în bulele de gaz

Conform modelului dublului film, fluxul molar de transfer de masă din faza lichidă în bula de gaz este:

$$J_a = K_d (C_{A,v} - C_{A,i}) = \frac{1}{S} \frac{dm}{dt} \quad (3.71)$$

în care:

- $C_{A,v}$ - concentrația speciei A în volumul fazei lichide;
- $C_{A,i}$ - concentrația de echilibru la interfața lichid-bulă;
- S - aria interfazică lichid-bulă;
- $K_d = D_A/\delta$ - coeficientul de transfer de masă;
- D_A - coeficientul de difuzie al speciei A;
- δ - grosimea interfeței lichid-gaz;
- $\frac{dm}{dt}$ - viteza transferului de masă.

Conform legii lui Henry, concentrația de echilibru la interfață, $C_{A,i}$ este:

$$C_{A,i} = K p_A$$

în care:

- p_A - presiunea parțială a speciei A, în bula de gaz;
- K - constantă de proporționalitate.

Dacă se neglijează presiunea capilară, presiunea totală într-o bulă de gaz depinde de presiunea din atmosfera agregatului și de adâncimea la care se află bula de gaz.

$$P_A = p_{\text{atm}} + \rho g(H - x) \quad (3.72)$$

în care:

p_{atm} - presiunea deasupra lichidului;

H - adâncimea la care s-a format bula;

x - distanța de la locul de formare la cel în care se află bula la momentul dat;

ρ - densitatea lichidului.

Deci concentrația de echilibru la interfața lichid-bulă, $C_{A,i}$, este:

$$C_{A,i} = K[p_{\text{atm}} + \rho g(H - x)] \quad (3.73)$$

Pentru cazul gazelor ce se dizolvă sub formă atomică la care se aplică legea lui Sieverts, concentrația acestora la interfață este:

$$C_{A,i} = K'[p_{\text{atm}} + \rho g(H - x)]^{\frac{1}{2}} \quad (3.74)$$

La presiuni mici ale gazului în interiorul bulelor se poate considera un comportament ideal al gazului și se poate aplica legea generală a gazelor.

$$P_A V_b = nRT$$

în care:

V_b - volumul bulei de gaz;

n - numărul de moli de substanță difuzată în bula de gaz.

Viteza transferului de masă prin intermediul bulelor gazoase, $\frac{dm}{dt}$,

sau exprimând cantitatea de substanță prin numărul de moli, este:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{RT} \left(V_b \frac{dp_A}{dt} + p_A \frac{dV_b}{dt} \right) \quad (3.75)$$

Dar

$$\frac{dV_b}{dt} = \frac{dV_b}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = v_a \frac{dV_b}{dx} \quad (3.76)$$

în care $\frac{dx}{dt} = v_a$ este viteza ascensională a bulelor.

Din relațiile (3.75) și (3.76) rezultă:

$$\frac{dV_b}{dx} = \frac{1}{v_a} \frac{dV_b}{dt} = \frac{1}{v_a p_A} \left(RT \frac{dn}{dt} - V_b \frac{dp_A}{dt} \right) \quad (3.77)$$

Dacă considerăm $x = v_a \cdot t$, atunci, prin derivarea expresiei (3.72) în raport cu timpul, rezultă:

$$\frac{dp_A}{dt} = \frac{d}{dt} [p_{atm} + \rho g(H - v_a t)] = -\rho g v_a \quad (3.78)$$

Folosind relațiile (3.71), (3.72), (3.73) și (3.78), ecuația (3.77) ia forma:

$$\begin{aligned} \frac{dV_b}{dx} = \frac{K_d RTS}{v_a} \left[\frac{C_{A,v}}{p_{atm} + \rho g(H - x)} - K \right] + \\ + \frac{\rho g V_b}{p_{atm} + \rho g(H - x)} \end{aligned} \quad (3.79)$$

Deoarece suprafața bulelor este greu de determinat, aceasta se exprimă în funcție de volumul bulei și un coeficient de formă ϕ .

$$S = \phi V_b^{2/3}$$

Coefficientul de transfer de masă și de formă variază neliniar cu volumul bulelor și ecuația (3.79) se rezolvă prin integrare numerică, punând condițiile de limită:

$$V_b = V_{b,0} \quad \text{la} \quad x = 0$$

Prin rezolvarea ecuației (3.79) se evidențiază faptul că degazarea este cu atât mai bună cu cât bulele sunt de dimensiuni mai reduse și distanța parcursă de acesta prin baie este mai mare.

3.3.1.3. Mecanismul și cinetica procesului de degazare prin insuflare de gaze

Gazul activ interacționează cu gazul dizolvat în baia metalică, uneori și cu metalele ce compun baia, și formează compuși chimici gazoși inerti față de topitură. Dacă acest deziderat nu este îndeplinit, atunci în urma barbotării are loc impurificarea și nu rafinarea metalului. Un exemplu în acest sens este rafinarea aliajelor de aluminiu prin insuflare de clor gazos, când în urma reacțiilor se formează acid clorhidric și clorură de aluminiu sub formă de vapori la temperatura de elaborare și care barbotează baia de aluminiu eliminând gazele și incluziunile nemetalice după un mecanism asemănător celui de la barbotarea cu gaze inerte. După interacțiunea chimică, proces ce se desfășoară cu viteză maximă din punct de vedere cinetic, degazarea decurge după același mecanism ca și la barbotarea cu gaze inerte, și anume:

- difuzia atomilor gazului dizolvat din volumul băii metalice la suprafața bulelor de gaz datorită apariției unui gradient de concentrație;
- adsorbția atomilor gazului dizolvat la suprafața bulelor;
- formarea moleculelor de gaz dizolvat la suprafața bulelor;
- desorbția moleculelor de gaz de la suprafața bulelor în interiorul lor;
- eliminarea bulelor de gaz în atmosferă.

Factorii principali de influență a procesului de degazare sunt: mărimea bulelor de gaz, viteza de deplasare a bulelor, debitul de gaz, suprafața de barbotare, timpul de barbotare, viteza de agitare a băii metalice etc.

Dintre modelele matematice propuse pentru determinarea vitezei de degazare cel mai complet este modelul lui Dantzig, care se bazează pe următoarele ipoteze:

- bulele de gaz formează coloane cilindrice pe înălțimea băii metalice;
- în interiorul coloanei de gaz are loc o agitare intensă, iar în exteriorul ei nu se produc mișcări convective;
- degazarea în interiorul coloanelor de gaz se produce cu viteză foarte mare;
- bulele de gaz sunt de aceeași mărime.

Se consideră o coloană de bule de formă cilindrică cu raza r_1 inclusă concentric într-un cilindru de topitură cu raza r_2 . Viteza de degazare este determinată de viteza de difuzie a gazului dizolvat din zona $r_1 < r < r_2$ în zona $r < r_1$, unde degazarea are loc instantaneu. Variația concentrației gazului dizolvat într-un volum cuprins între r_1 și r_2 de grosime δ este dată de legea a II-a a lui Fick în coordonate cilindrice:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \left(\frac{\delta^2 C}{\delta r^2} + \frac{1}{r} \frac{\delta C}{\delta r} \right)$$

pentru $r_1 < r < r_2$, în care C este concentrația gazului dizolvat la distanța r de axa coloanei de bule și la timpul t . Viteza de formare a moleculelor de gaz dizolvat, conform reacției:



care ulterior sunt adsorbite în bula de gaz inert de diametru d_b , este:

$$\frac{dn}{dt} = -K_1(C_s^2 - C_e^2) = -\pi d_b^2 K(C_s^2 - C_e^2) \quad (3.80)$$

în care :

n - numărul de moli de G_2 ;

K_1 - constanta vitezei de reacție;

K - constanta vitezei de reacție raportată la unitatea de suprafață a bulei de gaz inert;

C_s - concentrația la suprafața bulei;

C_e - concentrația gazului dizolvat în echilibru cu gazul inert barbotat.

Dacă se consideră că pe toată înălțimea coloana de bule conține n_b bule, atunci în discul de grosime infinitesimală δ vor exista δn_b bule, iar suprafața lor totală este $\pi d_b^2 n_b \delta$. Viteza totală de formare a moleculelor de gaz dizolvat în elementul de cilindru de rază r_1 și înălțime δ este:

$$\frac{dn_{total}}{dt} = -\pi d_b^2 n_b \delta K(C_s^2 - C_e^2) \quad (3.81)$$

În ipoteza că atomii de gaz difuzați la interfața $r = r_1$ se transformă în totalitate în molecule biatomice, viteza totală de formare a moleculelor este jumătate din viteza de difuzie a atomilor.

$$\frac{dn_{total}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_G}{dt} \quad (3.82)$$

unde $\frac{dn_G}{dt}$ este viteza de difuzie a atomilor și se determină din ecuația fluxului de difuzie a atomilor, J_G , la suprafața cilindrică de rază r_1 .

$$J_G = -\frac{1}{S} \frac{dn_G}{dt} = -D \left(\frac{\delta C}{\delta r} \right)_{r=r_1} \quad (3.83)$$

în care $S = 2\pi r_1 \delta$ este suprafața exterioară a coloanei de bule.

Din relațiile (3.82) și (3.83) se obține:

$$\frac{dn_{total}}{dt} = -\pi r_1 \delta D \left(\frac{\delta C}{\delta r} \right)_{r=r_1} \quad (3.84)$$

Prin combinarea relațiilor (3.81) cu (3.84) rezultă:

$$\left(\frac{\delta C}{\delta r} \right)_{r=r_1} = \frac{d_b^2 n_b K}{r_1 D} (C_s^2 - C_e^2) \quad (3.85)$$

Prin rezolvarea ecuației (3.78) în condițiile inițiale:

$$C = C_o \quad \text{la} \quad t = 0 \quad (3.86)$$

și condițiile limită:

$$\frac{\delta C}{\delta r} = \frac{d_b^2 n_b K}{r_1 D} (C_s^2 - C_e^2), \quad \text{pentru } r = r_1 \quad (3.87)$$

$$\frac{\delta C}{\delta r} = 0, \quad \text{pentru } r = r_2 \quad (3.88)$$

se obține concentrația gazului dizolvat funcție de distanța de la axa coloanei de bule și funcție de timp. Pentru simplificarea calculului se definesc variabilele adimensionale:

$$\text{- concentrația: } \bar{C} = \frac{C - C_e}{C_o - C_e}, \quad 0 \leq \bar{C} \leq 1$$

$$\text{- timpul: } \tau = \frac{Dt}{r_2^2}, \quad 0 < \tau < \infty$$

- distanța radială: $\bar{r} = \frac{r}{r_2}$, $0 \leq \bar{r} \leq 1$.

Substituind aceste variabile în ecuațiile (3.78), (3.86), (3.87), (3.88) se obține:

$$\frac{\delta \bar{C}}{\delta \tau} = \frac{\delta^2 \bar{C}}{\delta \bar{r}^2} + \frac{1}{\bar{r}} \frac{\delta \bar{C}}{\delta \bar{r}}, \quad \text{pentru } \beta \leq \bar{r} \leq 1 \quad (3.89)$$

$$\frac{\delta \bar{C}}{\delta \bar{r}} - N_D [\bar{C} + \alpha] = 0, \quad \text{pentru } \bar{r} = \beta \quad (3.90)$$

$$\frac{\delta \bar{C}}{\delta \bar{r}} = 0, \quad \text{pentru } \bar{r} = 1 \quad (3.91)$$

$$\bar{C} = 1, \quad \text{pentru } \tau = 0 \quad (3.92)$$

în care:

$$\beta = \frac{r_1}{r_2}, \quad (3.93) \quad \alpha = \frac{2C_e}{C_o - C_e}, \quad (3.94)$$

$$N_D = \frac{d_b^2 n_b K r_2 (C_o - C_e)}{r_1 D}, \quad (3.95)$$

unde:

β - factor geometric ce se stabilește prin dispersia coloanei de bule în topitură;

α - constantă cinetică ce se determină din condiții experimentale;

N_D - raport al vitezei de adsorbție a moleculelor de gaz dizolvat în bulele de gaz inert și viteza de difuzie a atomilor în topitură.

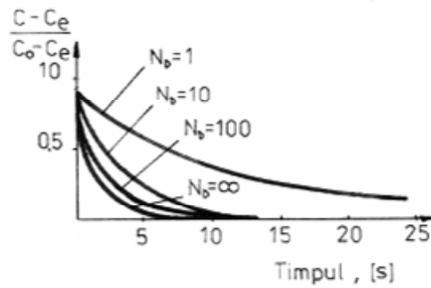
Deci valoarea lui N_D dă indicații asupra etapei ce determină procesul de degazare. Pentru valori mari ale lui N_D viteza procesului de degazare este dată de viteza de difuzie a atomilor gazului dizolvat spre

coloana de bule, iar pentru valori mici ale lui N_D viteza procesului de degazare este dată de viteza de adsorbție a moleculelor de gaz dizolvat în bulele de gaz inert.

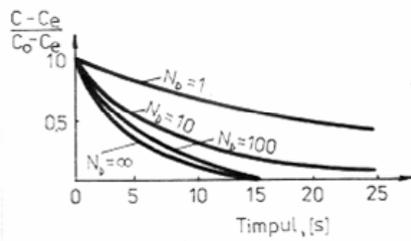
Sistemul de ecuații (3.89) ... (3.92) se rezolvă pe cale grafică, pentru fiecare valoare a lui β obținându-se familii de soluții pentru N_D . În figura 3.5 sunt prezentate câteva soluții grafice pentru parametrii α , β și N_D .

Modelul lui Dantzig a dat o bună concordanță cu datele experimentale la degazarea aliajelor de aluminiu atunci când $\beta < 0,7$. La valori mai mari ale lui β se consideră că mișcarea convectivă are loc în întregul volum de topitură.

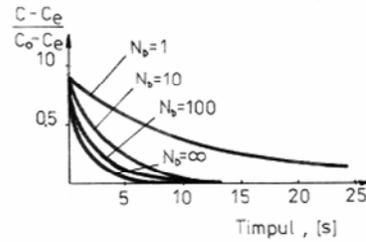
Dacă bulele au același diametru, numărul de bule n_b pe unitatea de lungime se poate determina funcție de debitul volumetric al gazului inert și funcție de viteza ascensională a bulelor prin topitură.



a.



b.



c.

Fig. 3.5. Concentrația medie adimensională funcție de timpul adimensional la diferite valori ale parametrilor α , β și N_D . a) $\alpha = 0,33$; $\beta = 0,1$; b) $\alpha = 0,33$; $\beta = 0,25$; c) $\alpha = 0,33$; $\beta = 0,5$.

$$n_b = \frac{v}{v_a} = \frac{6Q}{\pi d_b^3 v_a} \quad (3.96)$$

în care:

v - frecvența de emisie a bulelor, în bule/s;

v_a - viteza bulelor, în m/s;

Q - debitul volumetric de gaz inert, în m³/s.

3.3.2. *Tratarea în vid a topiturilor metalice*

3.3.2.1. Considerații generale

Vidul este starea unui gaz rarefiat care se definește prin valoarea absolută a presiunii, deci comparativ cu presiunea atmosferică la nivelul mării la temperatura de 0 °C. Pe măsura micșorării presiunii gazului caracteristicile vidului se apropie de cele ale unui gaz perfect, între moleculele cărora nu există interacțiuni date de forțele gravitaționale, coulombiene și moleculare. În condiții tehnice reale, la gradele de vacuumare atinse, mai există încă multe molecule ale elementelor care compun gazul. Astfel, chiar și la un vid înaintat de $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa mai există circa $3,25 \cdot 10^{10}$ molecule/cm³. Atmosferele vidate au caracterul unor atmosfere de protecție ce împiedică interacțiunea metal-gaz sau dirijează reacțiile în sensul dorit. Neutralitatea vidului este dată de concentrația foarte scăzută a gazelor active: O₂, H₂, vapori de apă. Presiunile parțiale ale gazelor active componente sunt cu 10^{-3} - 10^{-4} mai scăzute față de presiunea globală a atmosferei vidate.

În cazul aerului, reducerea presiunii de la $1,01 \cdot 10^5$ Pa la 10^{-4} Pa determină reducerea presiunii parțiale a oxigenului de la $2 \cdot 10^4$ Pa la $2 \cdot 10^{-4}$ Pa [127].

Vidarea atmosferelor din agregatele de elaborare deplasează echilibrele reacțiilor chimice către concentrații mai mici ale elementelor și compușilor ce se transformă în faza gazoasă. Acest lucru determină amplificarea proceselor de degazare, de disociere a compușilor chimici și de distilare, precum și micșorarea temperaturii de vaporizare și mărirea vitezei de evaporare. Deci depresurizarea incintelor de elaborare a metalelor și aliajelor asigură următoarele condiții:

- protecția metalelor și aliajelor de acțiunea gazelor;
- deplasarea către produși a echilibrului reacțiilor chimice ce au loc cu formare de componenți gazoși;
- deplasarea echilibrului fazic în procesele de evaporare;
- degazarea.

Domeniile de vacuumare realizate de unele agregate de vid, cele de măsurare de către diferite instrumente de măsură și procesele metalurgice care se desfășoară în aceste domenii sunt prezentate în figura 3.6. Conversia unităților de măsură pentru presiune este dată de anexa 5.

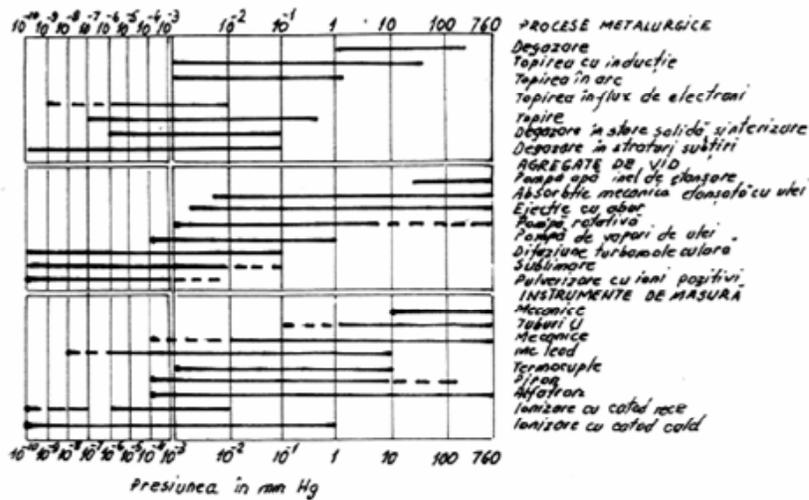


Fig. 3.6 Domeniile de depresurizare ale instalațiilor de realizare și măsurare a vidului și a diverselor procese metalurgice

Elaborarea metalelor și aliajelor în vid este una din puținele soluții ce răspund cerințelor actuale de materiale cu proprietăți superioare pentru domeniile comune, ca industria construcțiilor de mașini, de utilaj chimic, de automobile și tractoare, navală, dar în special pentru domenii de vârf ca electronica, aeronautica, tehnica nucleară și spațială.

3.3.2.2. Procese de degazare a metalelor și aliajelor în vid

La topire și turnare, metalele și aliajele pot interacționa cu hidrogenul, oxigenul, azotul, vaporii de apă, oxidul și dioxidul de carbon, hidrocarburile etc. formând soluții, compuși chimici și amestecuri mecanice. În condiții reale de elaborare gazele complexe se descompun, în metal solubilizându-se gazele: H_2 , O_2 , N_2 , care, în general, înrăutățesc calitatea metalului. Solubilitatea gazelor crește cu

temperatura, deci la răcire ele devin suprasaturate în metal și formează pori în piesele turnate. Soluțiile și compușii chimici ce se formează între metal și gaze determină durificarea, reducerea plasticității și uneori formarea de pelicule de compuși (incluziuni) la limita grăunților ce vor compromise toate caracteristicile fizico-mecanice.

Dacă procesele de dizolvare (solubilizare) a gazelor în metale sunt condiționate de absorbția lor la suprafața metalului și difuzia în masă, procesele de degazare în vid se desfășoară exact în sens contrar.

Exceptând domeniul presiunilor înalte și al sistemelor cu solubilitate mare, influența presiunii parțiale a gazelor asupra solubilității lor este dată de legea lui Henry.

$$[S] = KP^n \quad (3.97)$$

în care:

S - solubilitatea gazului;

K - constantă de solubilitate ce depinde de natura metalului și a gazului;

$n = \frac{1}{2}$ pentru cazul dizolvării în stare atomică.

Deci pentru gazele amintite: H₂, N₂, O₂, care se dizolvă sub formă atomică, este valabilă legea lui Sieverts:

$$S = K\sqrt{P} \quad (3.98)$$

La topirea în atmosferă vidată, ca urmare a scăderii presiunii sistemului și implicit a presiunilor parțiale ale gazelor, se va reduce semnificativ și solubilitatea lor în baia metalică. Spre deosebire de hidrogen și azot, care au solubilități ridicate în metale, oxigenul are o solubilitate scăzută și formează oxizi cu majoritatea metalelor. Oxizii precipită în topitură și, dacă coagulează sub formă de pelicule și aglomerări mari, coboară toate caracteristicile aliajului. Dezoxidarea aliajelor este favorizată de prezența hidrogenului și a carbonului, care la temperatura de elaborare formează produși de reacție gazoși ce părăsesc topitura [129,160].

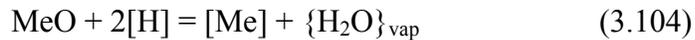


Conform legii acțiunii maselor:

$$[O] \cdot [H]^2 = K_{H_2O} \cdot p_{H_2O_{vap}} \quad (3.101)$$

$$[O] \cdot [C] = K_{CO} \cdot p_{CO} \quad (3.102)$$

Deci prin tratarea în vid, când presiunea parțială a $H_2O_{(vap)}$ și CO scade, se creează condiții de dehidrogenare și decarburare a aliajelor. Sunt posibile reacții de reducere a oxizilor existenți în baie și la interfața baie-zgură [161].



Mecanismul și cinetica proceselor de degazare în vid

În general, degazarea topiturilor metalice se face după următorul mecanism:

- transportul atomilor de gaz prin difuzie și convecție din interiorul topiturii la limita interfazică;
- trecerea atomilor de gaz din soluție în stare de atomi adsorbiți la suprafața topiturii;
- reacția dintre atomii de gaz adsorbiți la interfața și formarea de molecule sau reacția lor cu atomii altor elemente;
- desorbția moleculelor de gaz de la suprafața topiturii;

- difuzia sau deplasarea convectivă a moleculelor în faza gazoasă.

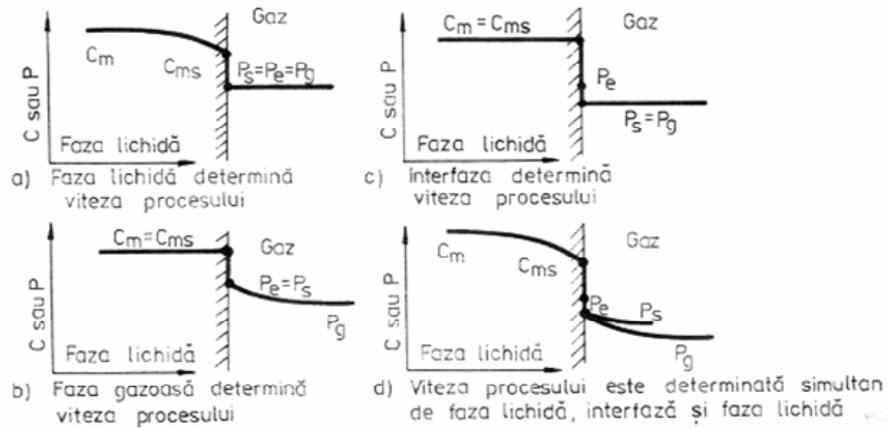


Fig. 3.7. Schema variației concentrației și presiunii în procesul de degazare limitat cinetic în diferite etape

C_m - concentrația medie a substanței dizolvate în topitură; C_{ms} - concentrația în stratul superficial; p_e - presiunea parțială de echilibru corespunzătoare concentrației C_{ms} ; p_s - presiunea la suprafața topiturii; p_g - presiunea în faza gazoasă.

În figura 3.7 este reprezentată cinetica procesului de degazare considerându-se că întregul proces este limitat de fenomenele de transport în topitură, de transportul în faza gazoasă, de fenomenele ce au loc la interfață și, simultan, de toate acestea.

a) Transportul de substanță în topitura metalică

Transportul atomilor de gaz din interiorul băii metalice către limitele sale exterioare se face prin difuzie și convecție. Deoarece procesele de difuzie sunt mai lente, transportul se realizează în principal prin convecție forțată (agitare electromagnetică și barbotare cu gaze) sau naturală (gradienti de densitate). La o viteză mare de desorbție a

moleculilor din stratul superficial se formează un strat limită de concentrație care determină viteza transferului de masă și a întregului proces de degazare. În aceste condiții, fluxul de difuzie prin stratul limită se poate exprima prin modelul dublului film.

$$J = \frac{D}{\delta}(C_{ms} - C_m) = K_d(C_{ms} - C_m) \quad (3.105)$$

unde:

D - coeficientul de difuzie prin stratul limită;

δ - grosimea stratului limită;

K_d - coeficientul de transfer de masă;

C_m - concentrația medie a gazului în topitură;

C_{ms} - concentrația gazului în stratul superficial.

Fluxul de masă exprimat prin cantitatea de gaz ce părăsește topitura de volum V și suprafață A, în timpul t, este:

$$J = \frac{V}{A} \cdot \frac{d(C_m)}{dt} \quad (3.106)$$

Prin egalarea celor două fluxuri rezultă:

$$\frac{d(C_m)}{dt} = \frac{A}{V} K_d (C_{ms} - C_m) \quad (3.107)$$

După integrare se obține:

$$\ln \frac{C_{ms} - C_m}{C_{ms} - C_{mo}} = -\frac{A}{V} K_d t \quad (3.108)$$

în care C_{mo} este concentrația medie la momentul inițial.

În timpul procesului de degazare în vid grosimea stratului limită variază, ceea ce determină o variație a cantității de substanță conținută în acesta, figura 3.8.

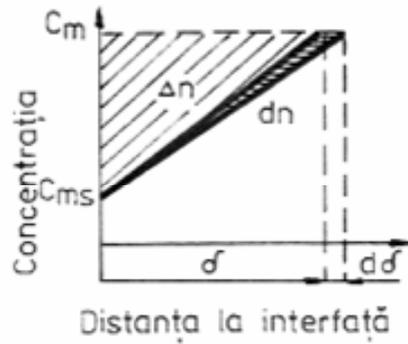


Fig. 3.8. Variația concentrației într-un element unitar de volum din stratul limită.

Prin definiție, fluxul de difuzie poate fi exprimat astfel:

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (3.109)$$

în care n reprezintă numărul de moli de gaz difuzat.

Pentru o suprafață unitară de difuzie, din figura 3.8 pe cale geometrică se obține:

$$dn = \frac{1}{2}(C_{ms} - C_m)d\delta \quad (3.110)$$

sau

$$dn = \frac{1}{2}(C_{ms} - C_m) \frac{d\delta}{dt} \quad (3.111)$$

Prin combinarea relațiilor (3.105), (3.109) și (3.111) rezultă:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{2D}{\delta} \quad (3.112)$$

din care, după integrare, se obține:

$$\delta = 2\sqrt{Dt} \quad (3.113)$$

Valoarea medie a grosimii stratului limită, δ_m , după un anumit timp, se exprimă prin relația:

$$\delta_m = \sqrt{Dt} \quad (3.114)$$

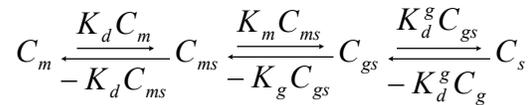
Deci grosimea medie a stratului limită variază aproximativ cu rădăcina pătrată a timpului de difuzie.

Pentru cazul degazării în vid în cuptoare cu agitare electromagnetică, fluxul de difuzie la suprafața topiturii se stabilește cu relația lui Machelin:

$$J_A = 2(C_{A,v} - C_{A,o}) \left(\frac{2D_A u}{\pi r h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.115)$$

b) Transferul de masă între faza lichidă și faza gazoasă

Mecanismul procesului de degazare în vid se poate reprezenta astfel:



Transferul prin
difuzie în stratul
limită din topitură

Schimbarea
fazei în zona
de reacție

Transportul
în faza
gazoasă

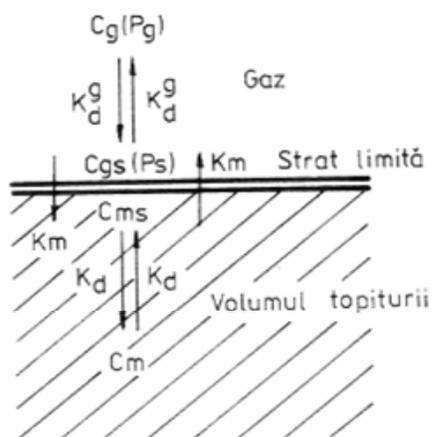


Fig. 3.9. Reprezentarea schematică a procesului de transfer de masă între topitură și masa gazoasă

Din figura 3.9, unde este simbolizat transferul de masă între topitură și faza gazoasă, reiese că fluxul masic în baia metalică este dat de diferența dintre transportul de masă către suprafață, ce este proporțional cu concentrația medie, C_m , din topitură și transferul de masă în sens invers, care este proporțional cu concentrația medie din stratul superficial, C_{ms} .

$$\frac{dn_m}{dt} = K_d(C_{ms} - C_m) \quad (3.116)$$

unde n_m este numărul de moli difuzați prin masa topirii.

La trecerea atomilor din stratul superficial al topiturii în stratul limită din faza gazoasă constantele de proporționalitate ale transferului de masă sunt diferite, K_m și, respectiv, K_g , și prin urmare fluxul masic va fi:

$$\frac{dn_g}{dt} = -K_m C_{ms} + K_g C_{gs} \quad (3.117)$$

în care:

n_g - numărul de moli ce trec în faza gazoasă;

C_{gs} - concentrația molară în stratul limită din faza gazoasă aflată în contact cu topitura.

Analog, fluxul masic al transferului în fază gazoasă se exprimă:

$$\frac{dn_g}{dt} = -K_d^g (C_g - C_{gs}) = \frac{K_d^g}{RT} (p_g - p_s) \quad (3.118)$$

în care:

K_d^g - coeficientul de transfer de masă în faza gazoasă;

C_g - concentrația molară în faza gazoasă;

p_g - presiunea parțială în volumul fazei gazoase;

p_s - presiunea parțială în stratul limită al fazei gazoase;

R - constanta generală a gazelor.

Relația este valabilă pentru o comportare ideală a fazei gazoase, când $pv = nRT$.

La echilibru $\frac{dn_g}{dt} = 0$ și, respectiv,

$$\frac{K_g}{K_m} = \frac{C_{ms}}{C_{gse}} = L \quad (3.119)$$

în care:

C_{gse} - concentrația de echilibru în stratul limită din faza gazoasă;

L - coeficientul de solubilitate al lui Ostwald.

Coeficientul lui Ostwald are o valoare constantă dacă există o dependență liniară între concentrația în topitură a gazului dizolvat și presiunea sa parțială la suprafața acesteia.

Dacă atomii ce părăsesc topitura formează molecule din câte Z atomi, atunci:

$$\frac{dn_m}{dt} = Z \frac{dn_g}{dt} \quad (3.120)$$

Din ecuațiile (3.116) - (3.120) se obține:

$$\frac{dn_m}{dt} = \frac{\left(L \frac{C_g}{C_m} - 1\right) C_m}{\frac{1}{K_d} + \frac{1}{ZK_m} + \frac{1}{ZK_d^g}} \quad (3.121)$$

sau

$$\frac{dn_m}{dt} = KC_m \left(\frac{LC_g}{C_m} - 1 \right) \quad (3.122)$$

în care

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_d} + \frac{1}{ZK_m} + \frac{1}{ZK_d^g} \quad (3.123)$$

K este coeficientul global de transfer de masă și reprezintă rezistența totală opusă transferului de masă.

Pentru calcularea lui K_m considerăm că la echilibru numărul de molecule transferat de la suprafața topiturii în faza gazoasă este egal cu numărul de molecule adsorbite din faza gazoasă pe unitatea de suprafață și unitatea de timp.

Numărul de moli adsorbiți se poate calcula pe baza unei ecuații asemănătoare celei a lui Langmuir, ce exprimă viteza de evaporare în regim molecular.

$$\frac{dn_g}{dt} = -\varepsilon \frac{p_e}{RT_{ms}} \sqrt{\frac{RT_{ms}}{2\pi M}} \quad (3.124)$$

în care:

p_e - presiunea de echilibru corespunzătoare concentrației de suprafață C_{ms} ;

T_{ms} - temperatura gazului la suprafața topiturii, egală cu temperatura topiturii la suprafață;

ε - coeficient de adsorbție sau condensare a moleculelor ce ating suprafața;

R - constanta generală a gazelor.

Conform legii acțiunii maselor, la trecerea atomilor din stratul superficial al topiturii în stratul limită al fazei gazoase sub formă de molecule cu Z atomi, se obține:

$$K_1 = \frac{C_{ms}}{p_e^{1/Z}}, \quad \text{deci } p_e = \left(\frac{C_{ms}}{K_1} \right)^Z$$

Prin înlocuire în ecuația (3.124) rezultă:

$$\frac{dn_g}{dt} = -\varepsilon \left(\frac{C_{ms}}{K_1} \right)^Z \frac{1}{R} \sqrt{\frac{R}{2\pi MT_{ms}}} \quad (3.125)$$

sau

$$\frac{dn_m}{dt} = -C_{ms} Z \frac{\varepsilon C_{ms}^{Z-1}}{K_1^Z R} \sqrt{\frac{R}{2\pi MT_{ms}}} \quad (3.126)$$

iar

$$K_m = \frac{\varepsilon C_{ms}^{Z-1}}{K_1^Z R} \sqrt{\frac{R}{2\pi MT_{ms}}} \quad (3.127)$$

Dacă $C_{ms} \rightarrow 0$, atunci rezistența opusă la trecerea atomilor în faza gazoasă $\left(\frac{1}{ZK_m} \right)$ este infinit mai mare. În acest caz procesul de degazare va fi determinat din punct de vedere cinetic de trecerea atomilor de la suprafața topiturii în faza gazoasă. Constanta de echilibru K_1 se poate exprima astfel:

$$K_1^Z = \frac{C_{ms}^Z}{p_e} = \frac{C_{ms}^Z}{RT_{ms} C_{gse}}$$

dar

$$\frac{C_{ms}}{C_{gse}} = L$$

deci

$$K_1^Z = \frac{C_{ms}^{Z-1} L}{RT_{ms}}$$

iar

$$K_m = \frac{\varepsilon}{L} \sqrt{\frac{RT_{ms}}{2\pi M}} \quad (3.128)$$

dar $\sqrt{\frac{RT_{ms}}{2\pi M}} = K_d^g$ exprimă viteza medie a fazei gazoase și este echivalentă cu coeficientul de transfer de masă în faza gazoasă.

Prin urmare

$$K_m = \frac{\varepsilon}{L} K_d^g \quad (3.129)$$

Deoarece rezistența opusă transferului de masă de către faza gazoasă este foarte mică, ea se poate neglija și coeficientul global al transferului de masă va fi:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_d} + \frac{1}{Z\varepsilon K_d^g} \quad (3.130)$$

Dacă

$$\frac{L}{\varepsilon K_d^g} \ll \frac{1}{K_d} \text{ si } L \ll \frac{\varepsilon K_d^g}{K_d}$$

atunci rezistența totală opusă transportului de substanță este dată de rezistența opusă transferului de masă de către topitură.

Curbele de variație ale coeficientului de solubilitate a hidrogenului și azotului prezentate în figura (3.10) arată scăderea rapidă a acestuia la mărirea concentrației. Deoarece $\varepsilon \ll 1$, neglijarea rezistenței opuse trecerii atomilor în faza gazoasă este posibilă numai la concentrații mari ale gazelor în topitură.

În concluzie, viteza procesului de degazare la concentrații mari ale gazelor în aliajul lichid este determinată de viteza de difuzie a gazului din masa topiturii către stratul limită atunci când depresiunea realizată deasupra acestuia asigură transferul în faza gazoasă cu viteză mare.

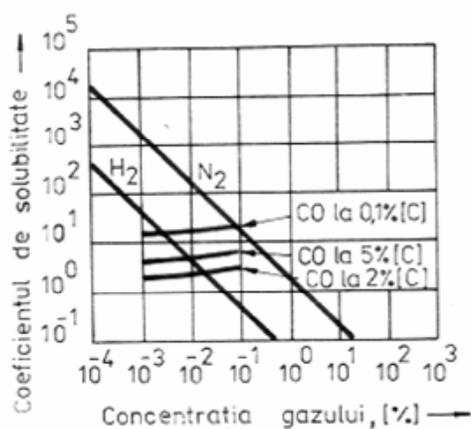


Fig. 3.10 Variația coeficientului de solubilitate cu concentrația gazului în topitură

Din punct de vedere cinetic, degazarea aliajelor se realizează pe două căi:

- prin formarea de bule de gaz;
- prin difuzia gazului spre suprafața interfazică.

Degazarea prin bule de gaz se produce numai într-un strat superficial subțire, de grosime h , dată de relația [161]:

$$h = \frac{10}{\gamma} (p_{ge} - p), \text{ în mm} \quad (3.131)$$

unde:

γ - greutatea specifică a aliajului, în $\text{daN/dm}^3 \cdot 10^{-6}$;

p_{ge} - presiunea parțială a gazului în faza gazoasă, aflată la echilibru cu baia metalică, în mmHg;

p - presiunea realizată în faza gazoasă, în mmHg.

În cazul băilor metalice de adâncime mare procesul de degazare este îngreunat deoarece suprafața de formare a bulelor este mică în condițiile în care adâncimea de formare a bulelor ce pot învinge presiunea metalostatică reprezintă foarte puțin din înălțimea totală a coloanei de aliaj lichid. În aceste situații, degazarea este facilitată de barbotarea intensă a băii cu gaze inerte sau active, sau de agitarea electromagnetică puternică a băii.

3.3.2.3. Procese de vaporizare la elaborarea aliajelor în vid

Vaporizarea metalelor începe la temperaturi obișnuite și se desfășoară intens la temperatura de fierbere. Vaporizarea are loc până se atinge un echilibru între vapori și lichid, adică până la apariția vaporilor saturați. În figura (3.11) și în anexa 6 sunt prezentate corelațiile dintre temperatură și presiunea de vapori pentru condițiile de presiune normală deasupra băii metalice [129].

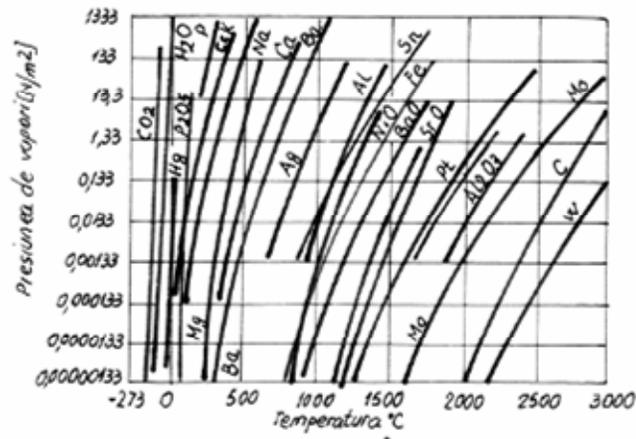


Fig. 3.11 Dependența de temperatură a presiunii de vaporii a unor metale și oxizi

La scăderea presiunii totale deasupra băilor metalice, presiunea de vaporizare a metalelor se atinge la temperaturi mai scăzute. Micșorarea temperaturii de fierbere pe măsura scăderii presiunii deasupra topiturii are o importanță mare la topirea în vid când metalele se pot vaporiza atât de intens încât topirea este nerealizată în mod practic.

Vaporizarea se realizează fie direct de la suprafața topiturii, fie prin formarea de bule în interiorul topiturii, fie prin ambele mecanisme [158]. Formarea bulelor este greu de realizat datorită valorilor mari ale presiunii metalostatice, ale căldurii latente de evaporare, ale tensiunii superficiale și ale conductivității termice. Formarea bulelor este posibilă atunci când concomitent se degajă și gazele din topitură și se creează condiții ca presiunea în bula de gaz să îndeplinească condiția:

$$P_b \gg \rho gh + \frac{2\sigma}{r} + P \quad (3.132)$$

în care:

P_b - presiunea în bula de gaz sau vaporii;

ρ - densitatea topiturii;
 h - adâncimea la care se formează bula;
 σ - tensiunea superficială;
 r - raza bulei;
 P - presiunea totală la suprafața topiturii.

Vaporizarea straturilor superficiale de la contactul cu atmosfera vidată se realizează cu viteză mare ca urmare a presiunii de vapori mai mari sau egale cu presiunea exterioară. Conductibilitatea termică fiind mare, întreaga cantitate de căldură se consumă în procesul de vaporizare la suprafața topiturii.

Viteza de evaporare la topirea în vid, care reprezintă cantitatea de substanță evaporată în unitate de timp pe unitatea de suprafață, se calculează cu relația lui Langmuir, stabilită pe baza teoriei cinetico-moleculare a gazelor.

$$V_{\max} = 0,05833 \cdot P_v \sqrt{\frac{M}{T_v}} \quad (3.133)$$

în care:

P_v - presiunea de vapori a topiturii la temperatura de evaporare
 T_v , în mmHg;

M - masa atomică a elementului ce se evaporă.

Vaporizarea în regim molecular se realizează la presiuni de 10^{-1} - 10^{-2} Pa, destul de greu de realizat în instalații obișnuite. Dacă presiunile sunt mai ridicate se produc ciocniri ale atomilor vaporilor cu atomii gazelor remanente și viteza de vaporizare va fi:

$$v = 0,05833(P_v - p_1) \sqrt{\frac{M}{T_v}} \quad (3.134)$$

în care p_1 reprezintă presiunea vaporilor la suprafața de evaporare. Presiunea gazelor reziduale peste o anumită valoare, numită presiune critică, determină viteza de evaporare a metalelor din topitură. În figura

3.12 și în anexa 6 sunt prezentate valorile presiunii critice ale metalelor și aliajelor la diferite temperaturi.

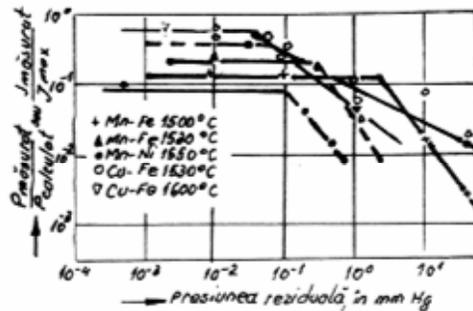


Fig. 3.12 Efectul presiunii gazelor reziduale asupra vitezei relative de evaporare a unor metale

Presiunea critică corespunde punctelor de frângere ale dreptelor.

Pentru aliajele complexe, cu mai multe elemente ce volatilizează la temperatura T_v și la depresiunea dată, lucrările [64] și [102] recomandă aplicarea relației lui Langmuir sub forma:

$$V_i = 0,05833 \gamma_i x_i p_i \sqrt{\frac{M_i}{T_v}} \quad (3.135)$$

în $\text{kg/m}^2\text{s}$, în care:

- γ_i - coeficientul de activitate termodinamică al elementului i ;
- x_i - fracția molară a elementului i în topitură;
- p_i - presiunea de vapori a elementului i ;
- M_i - masa atomică a elementului i .

În general, pierderile de metal prin vaporizarea în vid sunt nedorite în practica elaborării, deoarece modifică compoziția chimică a aliajelor și numai în cazuri deosebite se acceptă degazarea aliajelor prin vaporizarea unor elemente componente.

3.3.3. Degazarea sub acțiunea vibrațiilor

Sub acțiunea vibrațiilor fizice, orice punct din volumul metalului este supus alternativ la presiuni pozitive sau negative cu formarea și dispariția rapidă a golurilor de cavitație ce corespund nodurilor unde armonicile superioare și amplitudinile lor sunt nule [$\Psi(t) = 0$, $a = 0$]. Bulele de gaz penetrează în aceste goluri de cavitație unde coagulează și își măresc dimensiunea deplasându-se la suprafața metalului lichid. Viteza ascensională a bulilor este cu atât mai mică cu cât acestea sunt de dimensiuni mai mici, iar temperatura este mai coborâtă. Prin urmare, temperatura de turnare este strâns legată de alți parametri ai procesului: frecvența, amplitudinea, timpul de vibrație etc. Când temperatura este prea mare, viteza de dizolvare a gazelor este mai mare decât viteza de eliminare. Când temperatura este prea coborâtă viscozitatea topiturii este mai mare și eliminarea gazelor împiedicată.

Viteza ascensională a bulilor de gaz este determinată de valoarea diferenței dintre suma presiunii gazului în topitura metalică și presiunea exterioară, aceasta din urmă fiind dată de însumarea presiunii atmosferice, a presiunii metalostatice și a tensiunii superficiale a metalului.

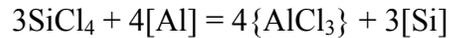
Deci există două posibilități:

- creșterea presiunii gazului în topitura metalică;
- micșorarea presiunii externe.

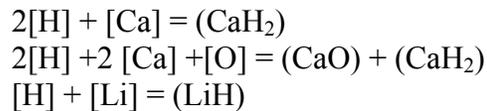
Creșterea presiunii gazului se poate obține sub influența vibrațiilor în timpul turnării și solidificării, când orice punct al topiturii metalice este supus alternativ la presiuni ridicate (aproximativ 10 atm.). Aceste presiuni cauzează creșterea locală a temperaturii și astfel favorizează degazarea. A doua posibilitate de a realiza degazarea este cea de reducere a presiunii externe prin aplicarea vidului. Aplicarea simultană a tratamentului în vid și a vibrațiilor asigură viteze ridicate și randamente superioare ale procesului de degazare.

3.3.4. Degazarea pe cale chimică

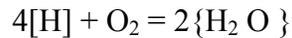
Degazarea prin tratarea topiturilor cu unele cloruri ca: TiCl_4 , MnCl_2 , AlCl_3 , ZnCl_2 , hexacloretan, clorură de bor, C și P etc., se justifică fie prin trecerea acestora în faza gazoasă și barbotarea aliajului, fie prin disociere și formarea de cloruri volatile cu componenții aliajului.



La elaborarea unor aliaje se pot face adaosuri de elemente solubile în topitură ce interacționează cu gazele formând compuși insolubili.



Aliajele ai căror componenți au o afinitate mică față de oxigen se pot dehidrogena prin adaosuri de materiale oxidante.



Procesul trebuie bine stăpânit pentru a nu se realiza impurificarea cu incluziuni nemetalice.

CAPITOLUL IV

SOLIDIFICAREA METALELOR ȘI ALIAJELOR

Solidificarea ca proces de transformare de fază se realizează în urma deplasării atomilor la nivelul rețelei cristaline pentru germinarea și, ulterior, creșterea cristalelor. Această creștere este influențată de tehnologiile de elaborare, configurația piesei, modul de turnare și, în mod special, de condițiile de răcire a metalului sau aliajului turnat.

Structura, care influențează în mod hotărâtor proprietățile produselor metalice, este determinată de modul cum s-a desfășurat procesul de solidificare.

În general, din punct de vedere macrostructural, deci al formei și distribuției grăunților cristalini, materialele cele mai bune sunt cele care sunt omogene din punct de vedere chimic. Acest lucru este posibil dacă în structura materialului se găsesc numai cristale omogene, uniform dezvoltate în spațiu și cu aceeași compoziție chimică. Există și unele excepții cum sunt paletetele turbinelor de gaz, unele piese cu proprietăți electrice sau magnetice speciale etc., când se dorește o anumită anizotropie structurală.

Practic, prin solidificare naturală se obțin cristale anizotrope, deseori de natură fazică și configurație geometrică foarte diferite, ceea ce conduce la obținerea de piese neomogene și neizotrope.

La solidificarea în condiții normale, piesele turnate au la exterior un strat de cristale echiaxe mici, apoi un strat de cristale columnare dezvoltate cu vârful către axa termică, iar la interior o zonă cu cristale echiaxe mari, vezi figura 4.1.a. Crearea unor condiții speciale de solidificare poate conduce la obținerea de structuri complet dendritice, figura 4.1.a, sau total echiaxiale, figura 4.1.c. În primul caz anizotropia și segregarea sunt maxime, iar în cel de-al doilea caz materialul este omogen și izotrop.

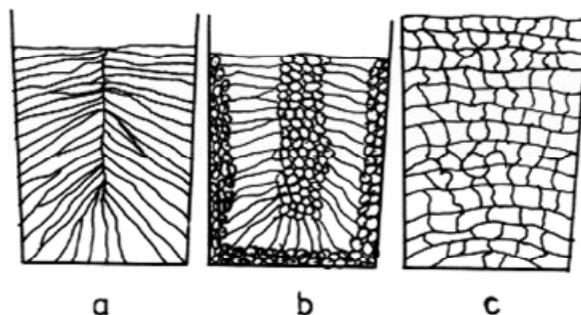


Fig. 4.1. Macrostructuri posibile la solidificarea metalelor și aliajelor

- a) macrostructură cu cristale columnare;
- b) macrostructură cu trei zone (zona cristalelor echiaxe mici; zona cristalelor columnare; zona cristalelor columnare mici);
- c) macrostructură cu cristale echiaxe.

Zona cristalelor echiaxe este cu atât mai extinsă cu cât temperatura de turnare este mai mică, conținutul de impurități mai mare și agitarea topiturii mai intensă. Orice factor extern de perturbație determină fragmentarea cristalelor, crearea de noi germeni de cristalizare și reducerea dimensiunii cristalelor columnare. Dimensiunea cristalelor columnare este strâns legată de gradientul de temperatură. Acestea sunt cu atât mai lungi cu cât supraîncălzirea și capacitatea peretelui forme de a acumula căldură sunt mai mari.

Microstructura se referă la natura, forma, distribuția și proporția constituenților metalografici. Dacă nu au loc transformări în stare solidă, atunci microstructura este determinată numai de mecanismul cristalizării care se desfășoară în timpul solidificării.

Solidificarea este un fenomen complex care implică atât procese de transfer termic, cât și de masă. În condițiile degajării căldurii latente de solidificare are loc un transfer termic permanent dinspre axa termică către peretele forme de turnare. Inițial gradientul termic este maxim. În timp valoarea lui scade ca urmare a micșorării temperaturii

topiturii și a încălzirii peretelui formeii. Transferul de masă se realizează în principal prin difuzie. Funcție de condițiile reale de turnare și răcire pot avea loc procese convective de transfer de masă datorate agitării topiturii și apariției gradientilor de densitate.

4.1. Germinarea structurii cristaline

În anumite condiții, microvolum din topitură se reorganizează corespunzător aranjamentului atomic specific structurii cristaline. Aceste grupări, în care atomii respectă ordinea aranjării la lungă distanță, se numesc germeni cristalini.

Dacă apariția germenilor de cristalizare are loc ca urmare a atingerii unei anumite subrăcirii, atunci fenomenul se numește germinare autogenă, iar dacă aranjarea atomilor se face pe unele suprafețe solide preexistente, fenomenul se numește germinare eterogenă.

La răcirea unui microvolum din topitură la temperatura $T < T_e$, în acesta s-a produs o subrăcire $\Delta T = T_e - T$. Subrăcirea este cu atât mai mare cu cât diferența dintre temperatura de echilibru între solid și lichid, T_e și temperatura dată T , este mai mare.

Din punct de vedere termodinamic, la formarea germenului de cristalizare are loc modificarea entalpiei libere a volumului corespunzător de metal. Totodată pentru apariția germenului și formarea suprafeței de separație interfazică solid-lichid este necesară o anumită energie, denumită energie superficială sau tensiune interfazică. Procesul de formare și dezvoltare sau resorbție a germenilor de cristalizare este continuu. Se consideră că există o rază critică de existență a embrionilor de solid. Toți germenii care au raza mai mare decât cea critică rămân și se dezvoltă, iar ceilalți se vor topi la cea mai mică fluctuație termică. Adăsurile de elemente care se adsorb pe suprafața germenului și micșorează tensiunea interfazică dintre acesta și topitură determină reducerea razei critice.

Aceasta conduce la creșterea numărului de germeni de cristalizare și finisarea structurii la același grad de subrăcire.

În cazul germinării eterogene, cristalizarea se produce la subrăcirii mult mai mici decât la germinarea omogenă. Raza critică este mult mai ușor de atins și la un număr mai mic de atomi cuprinși în rețeaua cristalină, deoarece germenele apărut pe suprafața suport nu trebuie să ia forma sferică ci mai degrabă una de calotă sferică. Germinarea eterogenă nu poate avea loc decât dacă lichidul umectează solidul.

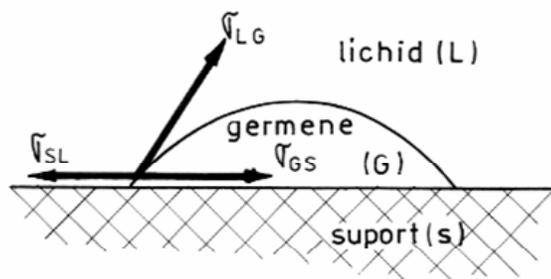


Fig. 4.2. Tensiuni interfazice și unghiul de contact la germinarea eterogenă

Ecuția de echilibru este:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{GS} + \sigma_{LG} \cos \theta \quad (4.1)$$

în care:

σ_{SL} - tensiunea interfazică solid-lichid;

σ_{GS} - tensiunea interfazică gaz-solid;

σ_{LG} - tensiunea interfazică lichid-gaz;

θ - unghiul de contact.

Situația $\theta = 0^\circ$, corespunzătoare cazului când germenele udă complet suportul, este posibilă atunci când germenele are aceeași structură cristalină ca și suportul. Germinarea coerentă, corespunzătoare cazului $\theta \rightarrow 0^\circ$, se întâlnește atunci când există izomorfism între rețeaua cristalină a suportului și cea a germenului. În situația $0^\circ < \theta < \pi/2$, când

rețelele diferă, dar se pot conjuga, creșterea coerentă este însoțită de deformarea elastică a rețelei cristaline a germenului. La deformarea rețelei cristaline a germenului are loc o mărire a entalpiei libere a acestuia. Cu cât aceasta este mai mare cu atât cristalizarea se îndepărtează de condițiile creșterii coerente.

4.2. Solidificarea metalelor pure

Atât morfologia frontului de solidificare cât și geometria cristalelor sunt influențate numai de regimul termic. Deoarece atât topitura cât și solidul sunt omogene din punct de vedere chimic, singurul factor de influență asupra subrăcirii și cristalizării este de natură termică.

În unele cazuri, temperatura metalului lichid este mai mare decât temperatura solidului rezultat în urma cristalizării. Frontul de solidificare se deplasează pe direcția gradientului termic, adică perpendicular pe peretele formei de turnare.

În general, dacă se asigură un gradient termic constant, interfața metal-lichid/metal-solid este plană. Astfel de situații se întâlnesc pe zone foarte restrânse în apropierea peretelui formei de turnare sau în instalații speciale de solidificare dirijată a metalelor.

Frecvent, în timpul solidificării, apare un gradient termic negativ ca urmare a degajării căldurii latente de solidificare și a măririi temperaturii lichidului din imediata vecinătate a interfeței solid-lichid. Gradul de subrăcire este minim în zona frontului de solidificare și crește cu distanța față de acesta. În aceste condiții apar perturbații ale interfeței solid-lichid și în loc de creșterea plană a solidului are loc dezvoltarea sa dendritică. În condițiile gradientului termic negativ orice proeminență se dezvoltă, deoarece vârful acesteia se află într-un lichid subrăcit mai mult decât cel din zona suprafeței. Viteza de creștere se mărește cu gradul de subrăcire, astfel că proeminența avansează în topitură mult mai repede decât planul. După un timp, creșterea în continuare a cristalului este blocată de scăderea subrăcirii ca urmare a degajării căldurii latente de

topire. Creșterea vârfului ramurii primare încetează și perpendicular se dezvoltă ramuri secundare laterale. Creșterea vârfului acestor ramuri este la un moment dat blocată, la fel ca și în cazul celei principale, și se dezvoltă ramuri terțiare. După un timp, simultan cu creșterea ramurilor secundare poate avea loc și reluarea creșterii ramurii principale.

Dendritele sunt monocristale crescute dintr-un singur germene de cristalizare ale căror dimensiuni depind de natura metalului și condițiile de răcire.

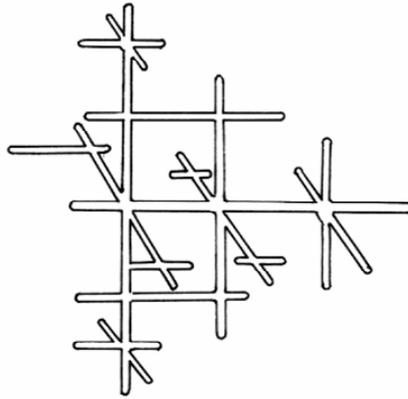


Fig. 4.3. Reprezentarea spațială a unei dendrite

Dacă pierderea de căldură se face unidirecțional pe toată durata solidificării se obține un material texturat ca urmare a creșterii preferențiale a dendritelor pe direcția gradientului termic.

4.3. Solidificarea aliajelor tip soluție solidă

Un aliaj cu concentrația C_L , la atingerea temperaturii lichidus, va forma primele cristale care vor avea compoziția chimică C_S , așa cum se vede în figura 4.4.

În condiții practice viteza de răcire este întotdeauna mai mare decât viteza de solidificare în condiții de echilibru.

Deoarece fenomenele de difuzie și convecție sunt lente, lichidul de la interfața solid-lichid, pe un strat de grosime δ , devine mai bogat în atomi B dizolvați decât compoziția medie C_L a lichidului.

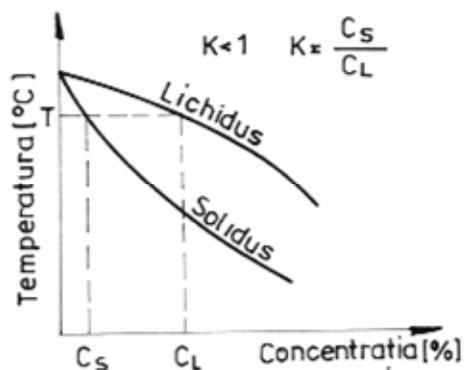


Fig. 4.4. Diagrama de echilibru caracteristică soluțiilor solide

Temperatura lichidus crește pe măsura depărtării de interfața lichid-solid, ca urmare a scăderii concentrației în atomi B. Concentrația straturilor solide depuse ulterior pe germenele de cristalizare va fi mai mare în atomi de tip B, îmbogățire care se poate considera încheiată la atingerea concentrației C_L , corespunzătoare intersecției dintre linia solidus și verticala concentrației. Aceasta explică segregarea intradendritică.

Variația temperaturii de solidificare corelată cu variația concentrației în funcție de distanța de la interfața solid-lichid este prezentată în figura 4.5.

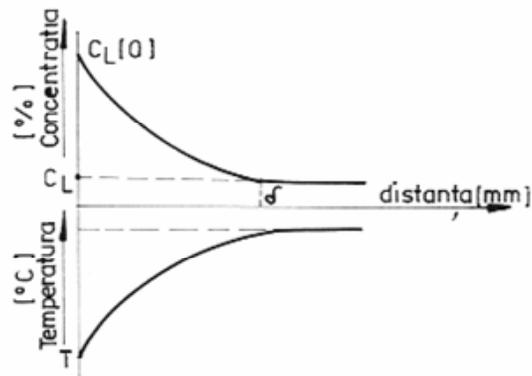


Fig. 4.5. Variația concentrației și a temperaturii cu distanța la interfața solid-lichid
 δ - zona de lichid subrăcit constituțional

În condiții reale temperatura lichidului poate varia în funcție de natura formei.

Situația corespunde cazului în care interfața lichid-solid se află la temperatura lichidus și toate celelalte puncte din lichid au temperaturi mai mari decât lichidus. În acest caz, frontul de solidificare este plan. Dacă apare vreo proeminență pe acest plan, ea va fi înconjurată de o zonă de lichid supraîncălzit și proeminența va fi dizolvată (figura 4.6.).

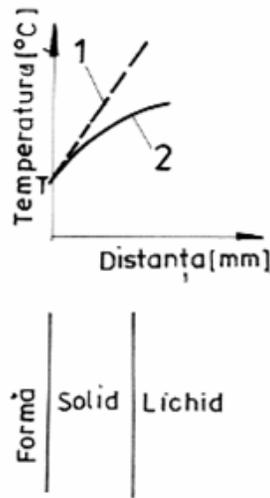


Fig. 4.6. Solidificarea după o interfață solid-lichid plană

1- temperatura reală a lichidului; 2 - temperatura lichidus.

Pentru cazul corespunzător figurii 4.7. lichidul din imediata apropiere a interfeței lichid-solid are o temperatură inferioară celei de solidificare până la distanța x . Acest lichid este subrăcit constituțional și determină instabilitatea frontului plan de solidificare, deoarece orice proeminență formată pe suprafața sa, în prezența lichidului subrăcit, se poate dezvolta (figura 4.7.).

Condiția de menținere constantă a cantității de atomi dizolvați la suprafața de separare lichid-solid este:

$$D_L = \left(\frac{dC_L}{dx} \right)_{x=0} = -R(C_L - C_S) \quad (4.2)$$

unde:

D_L - coeficientul de difuzie al atomilor dizolvați în soluția lichidă;

R - viteza de deplasare a suprafeței de separare (a frontului de solidificare);

$\left(\frac{dC_L}{dx}\right)_{x=0}$ - gradientul de concentrație al atomilor dizolvați în lichid.

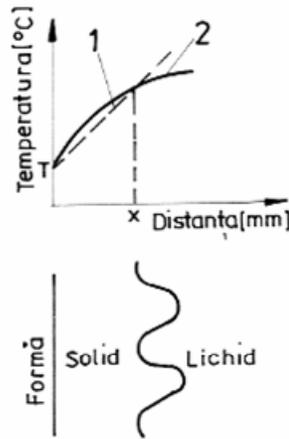


Fig. 4.7. Solidificarea după un front instabil, cu proeminențe

1 - temperatura reală; 2 - temperatura lichidus.

Gradientul de temperatură este legat de gradientul de concentrație prin intermediul pantei liniei lichidus.

$$\left(\frac{dT_L}{dx}\right)_{x=0} = m_L \left(\frac{dC_L}{dx}\right)_{x=0} \quad (4.3)$$

Subrăcirea constituțională apare numai dacă gradientul real de temperatură nu depășește valoarea gradientului teoretic de temperatură.

$$G_L \leq \left(\frac{dT_L}{dx} \right)_{x=0} \quad (4.4)$$

Deci condiția de stabilitate a interfeței cu proeminențe celulare este ca:

$$G_L \geq \left(\frac{dT_L}{dx} \right)_{x=0}$$

$$G_L \geq m_L \left(\frac{dC_L}{dx} \right)_{x=0} \geq -\frac{m_L}{D_L} R(C_L - C_S)$$

sau

$$\frac{G_L}{R} \geq \frac{-m_L C_L (1-k)}{D_L} \quad (4.5)$$

unde $k = \frac{C_S}{C_L}$ este coeficientul de repartiție al atomilor dizolvați.

Deoarece întotdeauna în fața frontului de solidificare există un strat laminar, indiferent de condițiile de convecție, expresia este independentă de convecție. Proeminențele formate vor crește mai repede decât zonele învecinate, deoarece forța motrice a cristalizării este mai mare în zonele subrăcite, eliminând atomi de tip B în zonele învecinate, ceea ce va determina întârzierea solidificării acestora.

În condiții reale s-au obținut structuri celulare în aliajele ce conțin atomi dizolvați în proporții mai mari de 1%. Un exemplu de structură celulară s-a înregistrat la aliajele Pb-Sn și este prezentat în figura 4.8.

În condițiile în care subrăcirea este mare, proeminențele apărute la interfața solid-lichid se vor dezvolta în formă dendritică. Nu s-a putut stabili o limită certă de transformare a structurii celulare în structură dendritică. Formarea ramurilor secundare ale dendritelor este asigurată de forma parabolică a interfeței lichid-solid dinspre capătul principal, care este mai stabilă. Instabilitatea este condiționată de

subrăcirea constituțională a lichidului din vecinătatea vârfului celulei (figura 4.9.).

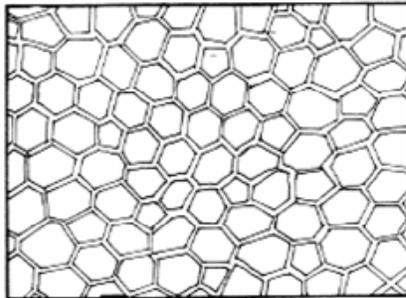


Fig. 4.8. Structura celulară într-o secțiune transversală

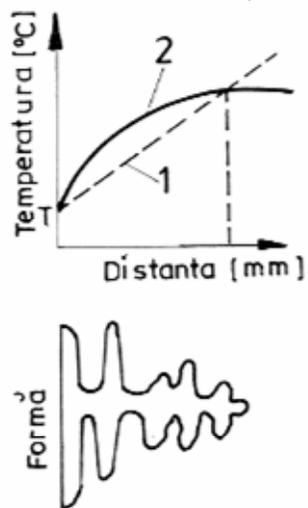


Fig. 4.9. Solidificarea dendritică a aliajului
1 - curba reală a temperaturii aliajului lichid; 2 - curba lichidus

La viteze mari de răcire, direcția de creștere a celulelor coincide cu direcțiile cristalografice preferențiale în care creșterea este mai ușoară, realizându-se trecerea la dezvoltarea dendritică. Și dezvoltarea dendritică depinde de valoarea raportului dintre gradientul de temperatură și viteza de deplasare a frontului de solidificare. Structura dendritică se formează la valori mai mici ale raportului G_L/R decât cele necesare formării structurii celulare.

4.4. Solidificarea aliajelor eutectice

În condiții de echilibru subrăcirea corespunzătoare fazelor α și β care cresc simultan în eutectic depinde de compoziția chimică a lichidului și de panta liniei lichidus. La creșterea cristalelor fazei α atomii de element B sunt împinși în lichid, iar la creșterea cristalelor fazei β atomii elementului A sunt împinși în lichid. Deci lichidul din fața lamelor α are o concentrație mai scăzută decât cea medie în atomi A, iar cel din fața lamelor β are o concentrație mai scăzută decât cea medie în atomi B (figura 4.10.).

Subrăcirea ΔT_D determinată de redistribuirea prin difuzie a componentilor în lichid este:

$$\Delta T_D = T_E - T_L = m_L(C_E - C_L) \quad (4.6)$$

în care:

T_E, C_E - temperatura și concentrația eutecticului;

m_L - panta liniei lichidus;

C_L - compoziția lichidului la interfața lichid-fază α .

Datorită apariției unei raze de curbură pe linia de separare a celor două faze din lichid, subrăcirea totală la frontul de solidificare va fi:

$$\Delta T = T_E - T = \Delta T_r - \Delta T_D \quad (4.7)$$

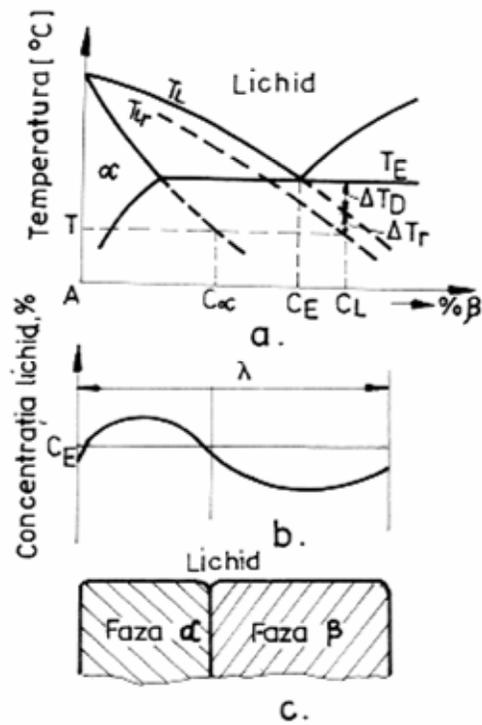


Fig. 4.10. Subrăcirea și compoziția lichidului la nivelul frontului de solidificare al eutecticului

în care:

$$\Delta T_r = T_L - T_{Lr} = \frac{\sigma \cdot T_E}{\rho_s H \cdot r} - \text{subrăcirea legată de curbarea}$$

suprafeței;

T_L - temperatura lichidus corespunzătoare unei raze de curbură infinit mari;

T_{Lr} - temperatura lichidus corespunzătoare unei suprafețe de separare cu raza curburii r ;

σ - tensiunea superficială la limita lichid-solid;

T_E - temperatura eutectică;
 ρ_S - densitatea fazei solide;
 H - căldura latentă de solidificare;
 r - raza de curbură a suprafeței de separare lichid-solid.

La solidificarea eutecticelor, în afara vitezei de creștere a fazelor solide, R , interesează și valoarea distanței interlamelare, λ . Între subrăcire, viteza de deplasare a frontului de solidificare și distanța interlamelară există relația:

$$\Delta T = AR\lambda + \frac{B}{\lambda} \quad (4.8)$$

în care A și B sunt constante dependente de natura aliajului.

Micromorfologia eutecticelor (lamelară, globulară, degenerată etc.) poate fi diferită în funcție de valorile vitezei de deplasare a frontului de solidificare, R , și a gradientului de temperatură în lichid, G_L .

Un exemplu clasic îl constituie morfologiile diferite ale eutecticului Al-Si funcție de parametrii G_L și R . La viteze mici de răcire, G_L mic, procesele de difuzie permit obținerea unor plăci mari de siliciu. Particulele de siliciu încep să crească lateral și să se ramifice pe măsură ce raportul G_L/R scade. La viteze mari de răcire, viteza de creștere a soluției solide α_{Al} depășește viteza de creștere a siliciului, creșterea siliciului nu este nici în acest caz produsă prin germinări repetate, ci în fața frontului de solidificare. Se obține o formă ramificată, încâlcită ca un atol de corali, de siliciu într-o matrice de α_{Al} , care în secțiune dă structurii un aspect globular. Deci mărirea vitezei de răcire are aceeași influență asupra microstructurii eutecticului Al-Si ca și modificarea cu sodiu sau alte metale alcaline. Ca și la soluția solidă, frontul de solidificare eutectic poate crește plan sau cu formare de colonii eutectice celulare sau dendritice.

În aliajele pure și la valori scăzute ale raportului G_L/R frontul de solidificare al eutecticului este plan. La aliajele cu impurități și cu G_L/R mic, frontul de solidificare al eutecticului dezvoltă proeminențe care vor conduce la o structură celulară a coloniilor eutectice. În cazul

aliajelor cu grad de impurificare ridicat și la valori G_L/R și mai scăzute, coloniile eutectice se ramifică dendritic și germinează noi grăunți eutectici.

4.5. Solidificarea aliajelor cu transformări peritectice

Transformarea peritectică se caracterizează prin reacția izotermă a unei faze lichide cu o fază solidă pentru formarea unei alte faze solide.

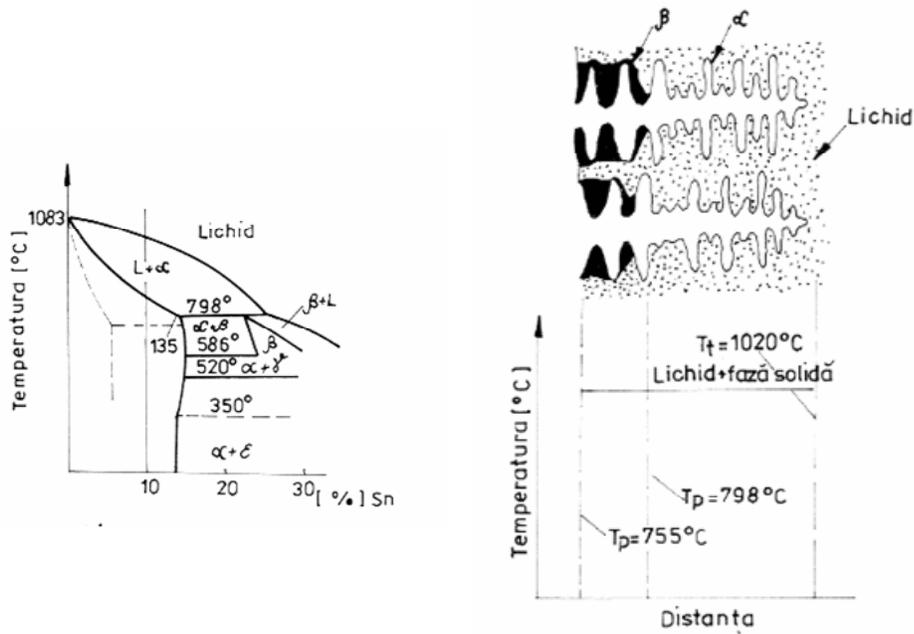


Fig. 4.11. Solidificarea peritectică a unui bronz cu 10% Sn

În condiții reale, în care difuzia este limitată, transformarea peritectică se va produce într-un interval de temperatură. Faza nouă

formată înconjoară faza solidă inițială, iar transformarea peritectică în interiorul fazei solide inițiale se va face pe baza difuziei componentilor prin stratul de fază nou formată. Exemplul dat în figura 4.11. prezintă solidificarea bronzurilor cu Sn.

Primele cristale formate vor fi dendritele de soluție solidă α , a căror concentrație în staniu variază de la $k \cdot C_L$, la 13,5% Sn când se atinge temperatura peritectică de 798 °C. La 798 °C începe să se formeze faza β în jurul fazei α , cantitatea acesteia crescând cu scăderea temperaturii.

4.6. Modificarea structurii de turnare a metalelor și aliajelor

Modificarea constă în schimbarea structurii prin determinarea artificială a unor factori ce influențează solidificarea în sensul creșterii dispersiei prin mărirea numărului de grăunți și micșorarea dimensiunii acestora și/sau schimbarea structurii interne a grăunților cristalini.

La aliajele neferoase, transformările structurale produse în stare solidă prin tratament termic sunt mai puțin importante decât în cazul aliajelor fierului. Din acest motiv, la acestea procesele de modificare sunt mult mai necesare decât la fonte și oțeluri.

Modificarea structurii se poate realiza prin metode fizico-chimice sau metode fizice. Fluctuațiile energetice din topiturile metalice constituie o condiție necesară pentru dezvoltarea procesului de cristalizare, germenii de cristalizare luând naștere mai ales în zonele de subrăcire intensă.

4.6.1. Modificarea prin metode fizico-chimice

În acest caz, modificarea are loc ca urmare a introducerii de mici adaosuri de substanțe, denumite modificatori. Substanțele ce joacă rol de modificatori se pot clasifica în trei grupe:

a) Modificatori de grupa I, ce formează în topitură o suspensie puternic dispersată, particulele acestora servind drept germeni de cristalizare. În acest scop pot fi utilizate metalele greu fuzibile sau compuși ai acestora, ale căror particule se găsesc în stare solidă la solidificare. Această funcție o pot îndeplini însă numai acele particule a căror rețea cristalină se aseamănă cu rețeaua fazei ce cristalizează pe ele.

b) Modificatori de grupa a II-a, ce se adsorb la suprafața cristalelor în curs de formare și frânează creșterea acestora. Adsorbția nu este total uniformă, ceea ce conduce la modificarea formei grăuntelui cristalin. Frânarea creșterii cristalului conduce implicit la mărirea numărului de centri de cristalizare, ceea ce favorizează dispersarea structurii. Modificatorii din grupa a II-a trebuie să fie foarte puțin solubili în faza lichidă.

Pentru explicitarea fenomenelor de adsorbție, V.K. Semencenko introduce noțiunea de moment generalizat, bazându-se pe faptul că la adsorbție are loc o interacțiune electrostatică între particule:

$$m = \frac{ez}{r} \quad (4.9)$$

în care;

- e - sarcina electronului;
- z - valența ionului;
- r - raza ionului.

Metalele cu momentul generalizat mai mic decât cel al metalului solvent vor micșora tensiunea superficială a acestuia, iar cele ce îl au mai mare îl vor mări. Elementele ce au momentul generalizat mai mic, precum Na, K, Rb, Ba etc., se adsorb pe suprafața cristalelor și frânează creșterea acestora. Faptul că aceste elemente introduse în cantități neglijabile nu modifică proprietățile în volum dovedește că ele influențează puternic fenomenele superficiale. Aceste fenomene joacă

un rol decisiv în procesele de cristalizare, deci cunoașterea și dirijarea lor permit estimarea capacității lor de modificare.

c) Modificatori din grupa a III-a ce interacționează chimic cu topitura, determinând fragmentarea și coagularea cristalelor aciculare sau lamelare.

După modul cum se manifestă, modificarea poate fi de :

- tip A - modificarea mărimii grăunților;
- tip B - modificarea construcției interne a grăunților.

După constituentul structural supus modificării, aceasta poate fi de:

- genul 1 - modificarea grăunților metalici primari ai metalului de bază sau ai soluției solide;
- genul 2 - modificarea grăunților de eutectic;
- genul 3 - modificarea grăunților de fază intermetalică.

Conform clasificării făcute de Rebinder, modificatorii din grupa I realizează o modificare de tip A, iar modificatorii din grupa a II-a produc modificări de tip A și/sau B.

Funcție de grupa modificatorilor, de tipul modificării și de constituentul structural supus modificării se pot utiliza simboluri. Astfel, modificarea aliajelor de Al prin introducerea de elemente greu fuzibile (Ti, B, Zr) se poate simboliza prin IA1, ceea ce înseamnă că se modifică dimensiunea grăunților primari de soluție solidă. Modificarea siluminurilor cu sodiu se poate simboliza prin IIB2, deoarece sodiul, element superficial activ, este adsorbit la suprafața grăunților de eutectic, ceea ce determină frânarea creșterii și modificarea structurii interne a acestora.

Modificatorii de tip I trebuie să aibă stabilitate în aliajul lichid, să aibă temperatura de topire mai mare decât cea de elaborare a aliajului, să aibă rețeaua asemănătoare cu cea a aliajului și să formeze legături puternice cu atomii topiturii. Pentru a-si îndeplini rolul este necesar ca tensiunea interfazică lichid-particulă solidă să fie minimă și unghiul de contact mai mic decât $\pi/2$. Conform interdependenței dintre gradul de subrăcire și energia suprafeței interfazice s-a stabilit că numai particulele pentru care gradul de subrăcire este zero sau apropiat de zero

pot realiza efectul modificator. La viteze mari de răcire și transformările peritectice pot avea efect modificator ca urmare a fragmentării ramurilor dendritelor formate în urma reacțiilor peritectice de către curenții convectivi existenți în topitură.

Conform teoriei separației propusă de Atsumi Ohno [166], modificarea are loc și în cazul în care anumite straturi din topitură sunt răcite intens pe o suprafață. Cristalele formate în această porțiune se fragmentează datorită convecției sau vibrațiilor, dispersează în topitură și vor juca rolul de germeni de cristalizare.

4.6.2. Modificarea prin metode fizice

Aceste metode se bazează pe fragmentarea dendritelor ca urmare a acțiunii unor forțe induse din exterior și transformarea acestor fragmente în noi germeni de cristalizare. Principalele metode sunt: vibrarea topiturii sau tratarea acesteia cu ultrasunete, agitarea electromagnetică și retopirea dendritelor prin agitare.

4.6.2.1. Influența vibrațiilor și ultrasunetelor

La aplicarea de vibrații armonice topiturilor metalice, energia punctelor materiale, respectiv a germeilor de cristalizare aflați în suspensie, va fi egală cu suma dintre energia cinetică și energia potențială a acestor puncte. Rezultă deci că energia germeilor de cristalizare este mai mare în cazul solidificării sub acțiunea undelor, decât în condițiile cristalizării statice. Sub acțiunea stării de vibrație, particulele mediului execută oscilații în jurul unei poziții de echilibru. Aceste oscilații se fac cu o viteză u , variabilă în timp, deci $u = f(t)$, ce este diferită de viteza de propagare a oscilațiilor în mediu. O oscilație cu elongația: $\Psi(t) = a \cdot \sin \omega \left(t - \frac{x}{v} \right)$ va determina o oscilație a particulelor atinse de frontul de undă cu viteza u .

$$u = \omega a \cos \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) \quad (4.10)$$

Energia cinetică W_c a tuturor particulelor aflate în volumul unitar va fi:

$$W_c = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 \cdot a^2 \cdot \cos^2 \left(t - \frac{x}{v} \right) \quad (4.11)$$

Energia cinetică a particulelor din volumul V , de masă m și densitate $\rho = m/v$, va fi:

$$W_c = \frac{1}{2} \rho \omega^2 \cdot a^2 \cdot \cos^2 \left(t - \frac{x}{v} \right) \quad (4.12)$$

Valoarea medie a energiei cinetice este dată de valoarea medie a mărimii $\cos \left(t - \frac{x}{v} \right)$, adică $\frac{\sqrt{2}}{2}$ și este:

$$W_c = \frac{1}{4} \rho \omega^2 \cdot a^2 \quad (4.13)$$

Energia potențială medie este egală cu energia cinetică medie și deci energia medie din volumul unitar este:

$$W_t = W_c + W_p = \frac{1}{2} \rho \omega^2 \cdot a^2 \quad (4.14)$$

Dar $\omega = 2\pi\sigma$ și atunci:

$$W_t = \rho \pi^2 \cdot \sigma^2 \cdot a^2 \quad (4.15)$$

Rezultă că pentru mărirea energiei germenilor de cristalizare se poate acționa asupra frecvenței și amplitudinii oscilațiilor la care este supusă topitura.

La creșterea amplitudinii, forța de inerție și energia de impact se măresc, iar procesul de fragmentare devine mai pronunțat. Amplitudinile recomandate sunt de ordinul zecimilor de milimetru [92] pentru vibrații de joasă frecvență. La amplitudini mai mari apar fenomene de rarefiere a materialului turnat.

Atât în condițiile nucleerii neomogene, în timpul dezvoltării germenilor de cristalizare, se dezvoltă anumite presiuni care acționează asupra ramurilor dendritice în curs de formare, determinând fragmentarea acestora. Presiunea exercitată de undele a căror direcție de propagare formează unghiul de incidență θ cu o anumită suprafață este dată de relația lui L. Brillouin:

$$P = \omega \left[\cos^2 \left(\theta + \frac{\rho}{v} \frac{du}{dp} \right) \right] \quad (4.16)$$

Conform ultimei relații, presiunea exercitată asupra dendritelor în formare este proporțională cu energia de vibrare și direcția de propagare a undelor. Pentru fragmentarea dendritelor sunt necesare energii mari precum și orientarea frontului de unde perpendicular pe axele dendritice. Fragmentele dendritice desprinse devin la rândul lor noi germeni de cristalizare. Numărul germenilor de cristalizare va crește exponențial cu timpul, generându-se sub acțiunea vibrațiilor o structură mult mai fină în comparație cu cea rezultată în condiții obișnuite.

Ruperea zonelor proeminente din frontul de solidificare intensifică schimbul de căldură convectiv și conductiv și micșorează timpul de trecere al materialului lichid în stare solidă, efectul fiind mai puternic la materialele cu tendință mare de transcristalizare și cu rezistență mecanică scăzută. La mărirea zonei bifazice lichid-solid, ce depinde de intervalul de solidificare și de gradientul de temperatură pe secțiunea peretelui piesei, suprafața frontului de solidificare devine din

ce în ce mai neregulată și mai fragilă și procesul de producere a fragmentelor de fază solidă se intensifică. Deși procesele de transfer termic și de masă se intensifică în condițiile vibrației, la mărirea timpului de vibrare [92], cercetătorii japonezi de la Universitatea din Tokyo consideră că influența deosebită asupra fineții structurii cristaline o are perioada de vibrare până la sfârșitul turnării și nu până la solidificarea completă. Aceasta pare să confirme teoria separației și a multiplicării cristalelor lansată de Atsumi Ohno în 1984 în Japonia [166].

Experiența folosirii practice a vibrațiilor la turnare demonstrează că folosind această metodă se pot elimina sau reduce considerabil defectele ce apar frecvent, ca: porozitatea datorată gazelor, neomogenitatea chimică, neomogenitatea structurală, crăpăturile la cald etc.

4.6.2.2. Influența agitării electromagnetice

Inducția electromagnetică a fost descoperită în anul 1831 de către savantul englez Faraday și a avut ca prime aplicații industriale încălzirea și topirea metalelor.

Începând cu anul 1934, când a fost realizat primul cuptor cu frecvență dublă destinat topirii și agitării, s-a trecut la prelucrarea electromagnetică a topiturilor metalice. Se poate totuși afirma că această tehnică este de dată recentă, practic rezultatele deosebite înregistrându-se în ultimii 15 ani când s-au făcut descoperiri fundamentale în domeniul fenomenelor cuplate ce cuprind electromagnetismul, mecanica fluidelor și metalurgia.

Astăzi, grupuri puternice de specialiști din diferite domenii de la universitățile din: Cambridge (Anglia), Hanovra și Aachen (Germania), Avignon și Grenoble (Franța), Trondheim (Norvegia) cercetează aceste fenomene, iar unele societăți, precum: ASEA (Suedia), ROTELC, CEZUS și IRSID (Franța), Duriran Company Inc. (SUA), BBC, ASEA Brown Boveri, ICEM au realizat instalații și au implementat tehnologii bazate pe inducția electromagnetică.

Domeniile principale în care inducția electromagnetică și-a găsit aplicații largi sunt [104]:

- topirea inductivă și elaborarea în cuptoare cu creuzet sau cu canal;
- topirea inductivă în creuzet rece garnisat cu zgură (inductoslag);
- agitarea electromagnetică a topiturilor metalice în scopul rafinării și modificării structurii;
- transportul electromagnetic al metalelor lichide;
- controlul electromagnetic al debitelor de aliaj lichid;
- fabricarea monocristalelor cu câmpuri magnetice constante;
- topirea prin inducție cu agitare electromagnetică a oxizilor și materialelor ceramice refractare;
- modelarea electromagnetică a metalului lichid;
- topirea prin levitație însoțită de formarea electromagnetică;
- stabilizarea sau generarea instabilității controlate a suprafeței libere a metalului lichid.

Câmpul electromagnetic reprezintă cea mai curată modalitate de încălzire și tratare a aliajelor deoarece asigură fără nici un fel de contact energia termică și mecanică necesare. Acest avantaj ce rămâne unic comparativ cu alte moduri de prelucrare va avea o importanță decisivă în descoperirea noilor materiale și a căilor de prelucrare a acestora.

O aplicație deosebit de importantă a inducției electromagnetice este tratarea prin agitare a topiturilor metalice. Utilizarea câmpurilor magnetice pentru agitarea unui volum de metal lichid în timpul solidificării este cel mai bun exemplu al prelucrării electromagnetice a materialelor lichide.

Pentru elucidarea mecanismelor ce stau la baza antrenării metalului topit sub influența câmpului electromagnetic progresiv se apelează la două modele de antrenare, unul referitor la o baie de mare adâncime antrenată prin efectul câmpului unui inductor plasat sub ea și al doilea model, specific aplicației de agitare electromagnetică la turnarea continuă a semifabricatelor.

Dinamica unui lichid incompresibil, caracterizat de densitatea ρ și de viscozitatea ν , sub acțiunea unei forțe electromagnetice de densitate \vec{f} , este exprimată prin ecuația Navier-Stokes [144]:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \text{grad} \vec{v}) = \rho \nu \Delta \vec{v} - \text{grad} P + \vec{f} \quad (4.17)$$

în care:

\vec{v} - vectorul vitezei;

P - presiunea locală;

Δ - operatorul Laplace.

În regim de curgere staționar și în ipoteza că viteza este orientată după direcția de deplasare a undei câmpului progresiv, $\vec{v}(v(z), 0, 0)$ proiecția ecuației Navier-Stokes pe axele 0x, 0z dă ecuațiile:

$$\rho \nu \frac{d^2 v}{dz^2} - \frac{\partial P}{\partial x} + f_x = 0 \quad (4.18)$$

$$-\frac{\partial P}{\partial z} + f_z = 0 \quad (4.19)$$

Din analiza ecuației 4.19 rezultă:

$$P = f_z(z) dz + P_1(x) \quad (4.20)$$

Înlocuirea expresiei (4.20) în ecuația (4.18) impune ca $P_1(x)$ să fie de forma $P_1(x) = P_0(x) + P_1$, în care P_0 și P_1 sunt constante. Deci ecuația (4.18) devine:

$$\rho \nu \frac{d^2 v}{dz^2} = P_0 - f_x \quad (4.21)$$

unde $P_o = \frac{\partial P}{\partial x}$ este gradientul longitudinal al presiunii statice în fluid.

Pentru un model simplu de antrenare electromagnetică, semispațială, a unui lichid electroconductor ca cel prezentat în figura 4.12, pentru antrenare în plan orizontal $P_o = 0$, iar condițiile la limită pentru $v(x)$ sunt:

$$v(0)=0 \text{ și } \left. \frac{dv}{dz} \right|_{z \rightarrow \infty} = 0 \quad (4.22)$$

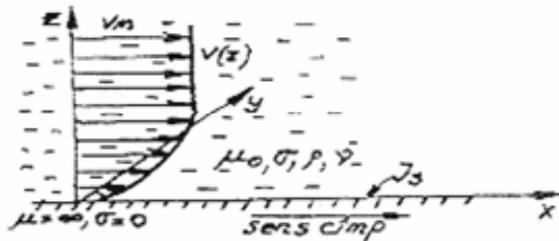


Fig. 4.12. Reprezentarea antrenării electromagnetice în semispațiu

Dacă forța:

$$f_x = \frac{1}{2} \alpha \mu J_{sm}^2 \frac{\epsilon^{-\frac{2z}{\delta p}}}{\sqrt{1 + \sigma^2}} \quad (4.23)$$

o exprimăm sub forma:

$$f_x = f_{xm} \cdot e^{-\frac{2z}{\delta p}} \quad (4.24)$$

în care:

f_{xm} - valoarea forței f_x la suprafața $z = 0$ a semispațiului;

J_{sm} - strat de curent la suprafața miezului magnetic;

$\varepsilon = \frac{\omega \mu \sigma}{\alpha^2}$ - numărul Reynolds magnetic;

δ_p - adâncimea de pătrundere a câmpului progresiv;

$\alpha = \frac{\pi}{\tau}$, τ - semiperioada;

μ - permeabilitatea magnetică;

σ - conductivitatea electrică,

și după înlocuirea în ecuația (4.21) integrând în condițiile limită (4.22) se obține:

$$v_{(z)} = \frac{f_{xm} \delta_p^2}{4\rho\sigma} \left(1 - e^{-\frac{2z}{\delta_p}} \right) \quad (4.25)$$

Valoarea maximă a vitezei de antrenare a semispațiului este:

$$v_m = \lim_{z \rightarrow \infty} v_{(z)} = \frac{f_{xm} \delta_p^2}{4\rho\sigma} \quad (4.26)$$

și se atinge la distanța de $(1,5-2) \cdot \delta_p$ de la suprafața semispațiului.

Prin urmare, viteza de antrenare a metalului lichid pentru semispațiul considerat este proporțională cu pătratul stratului de curent, J_{sm} și prin intermediul mărimilor α , ε și δ_p depinde de pasul polar τ al inductorului și de frecvența câmpului. Totodată, viteza v_m este cu atât mai mare cu cât pătrunderea câmpului este mai profundă, adică cu cât δ_p are valori mai mari.

Metalul este antrenat prin efectul forțelor electromagnetice pe o distanță de ordinul adâncimii de pătrundere, în rest curgerea este rezultatul antrenării prin efectul forțelor de viscozitate.

Modelul din figura 4.13 este corespunzător curgerii miezului lichid al unui semifabricat, ca în cazul turnării continue, supus agitării electromagnetice în câmpul progresiv al unui inductor liniar.

În acest caz, condițiile de determinare a constantelor de integrare ale ecuației (4.21) și ale necunoscutei P_0 sunt:

$$v_{(0)}=0, v_{(b)}=0 \text{ și } \int_0^b v_{(z)} dz = 0 \quad (4.27)$$

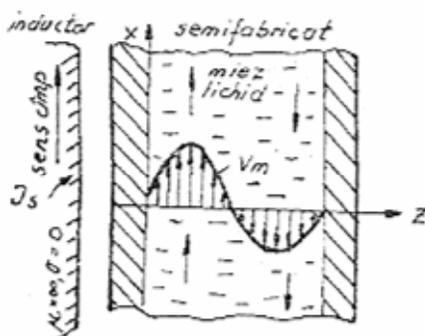


Fig. 4.13. Modelul antrenării electromagnetice a unui semifabricat de tip lingou în câmpul progresiv al unui inductor liniar

Metalul lichid este antrenat în sensul câmpului în zona din vecinătatea inductorului și curge în contracurent în partea opusă. Soluția ecuației (4.21) în condițiile limită (4.27) evidențiază că, pentru un strat de curent J_{sm} și dimensiuni geometrice date, există un set de valori optime ale pasului polar τ al inductorului și frecvenței de alimentare pentru care viteza v_m este maximă. La valori mici ale pasului polar, câmpul inductor este slab în zona lichidă, iar pentru valori prea mari variația forței electromagnetice pe grosimea miezului lichid este redusă, ceea ce nu favorizează curgerea în contracurent a lichidului. Agitarea este maximă dacă forța f_x are valori mari în planul $x = 0$ și minime în zona $z > b/2$. La frecvențe prea mari ale câmpului atenuarea lui în peretele solid al semifabricatului este puternică, iar dacă frecvența este prea mică, forța electromagnetică, ce este proporțională cu frecvența, are valori reduse.

Mișcarea metalului lichid în procesul de solidificare, sub acțiunea câmpului electromagnetic, conduce la ruperea vârfurilor dendritelor crescute sau la topirea lor superficială. Fragmentele de dendrite rupte, ce nu se retopesc în aliajul lichid, măresc numărul germenilor de cristalizare și contribuie la formarea unei structuri mai fine [167].

Agitarea electromagnetică a topiturilor metalice are efect favorizant asupra eliminării incluziunilor nemetalice ca urmare a creșterii dimensiunii lor în urma ciocnirii și coalescenței [4]. În afara efectului de eliminare, agitarea influențează forma și dimensiunile incluziunilor, determinând rotunjirea și finisarea suprafeței celor ce nu se supun procesului de coalescență și rămân încorporate în metal.

Rezultate deosebite s-au înregistrat la agitarea electromagnetică a topiturilor metalice tratate în vid [77]. Omogenizarea termică și chimică și intensificarea proceselor de transfer de masă reduc durata tratamentului, pierderile de metal prin vaporizare, consumul de energie sau căderea de temperatură.

Firma suedeză ASEA construiește cuptoare electrice cu arc echipate cu agitatoare trifazate de inducție ce asigură o viteză de circulație a aliajului de 0,5-1,5 m/s. Inductoarele au pas polar mare, $\tau = 1-1,5$ m, și sunt alimentate la frecvențe reduse, $f = 0,2-1,5$ Hz, astfel că pătrunderea câmpului electromagnetic în baie să fie cât mai profundă și antrenarea metalului să se realizeze în întregime [152]. Agitarea electromagnetică accelerează transferul de masă în cazul proceselor de aliere, ceea ce va reduce timpul necesar omogenizării compoziției chimice. Se poate asigura totodată transportul bucăților metalice solide de la periferie în baie, ceea ce va mări viteza de topire precum și deplasarea masei lichide către ușa de vizitare pentru o mai bună evacuare a zgurei. Deosebit de interesantă este utilizarea inducției electromagnetice la elaborarea aliajelor din metale nemiscibile sau cu miscibilitate scăzută, la care agitarea în câmp magnetic progresiv vertical realizează omogenizarea chimică.

Aplicații practice industriale de mare importanță s-au înregistrat în domeniul turnării continue a metalelor și aliajelor.

Cercetările au dovedit creșterea radială a cristalelor de formă dendritică, apariția în zona centrală a lingoului a unor porozități de tip retasură și o segregare radială a elementelor. Perfecționarea tehnologiei de turnare continuă impune agitarea electromagnetică în faza de solidificare, ceea ce va determina mișcarea convectivă a metalului topit în fața frontului de solidificare, ruperea dendritelor și eliminarea supraîncălzirilor reziduale. Agitarea se poate realiza în câmp învârtitor, când se creează o mișcare de rotație a metalului lichid în jurul axei, sau în câmp progresiv, când mișcarea metalului topit este de tip “reverse-flow”, adică într-un sens în vecinătatea frontului și în sens contrar în axă. Se consideră că omogenizarea axială în câmp progresiv este mai bună și tendința de segregare mai redusă.

CAPITOLUL V

PROCEDEE SPECIALE DE ELABORARE A ALIAJELOR

5.1. Considerații generale

Procedeele de topire și elaborare în cuptoarele electrice cu încălzire prin inducție și atmosferă vidată au aplicații largi, atât la elaborarea unor oțeluri speciale de înaltă puritate și caracteristici mecanice ridicate, cât mai ales la elaborarea superaliajelor pe bază de nichel și cobalt [157], a aliajelor pe bază de zirconiu pentru centrale nucleare, a titanului, uraniului, beriliului, cromului, aurului, argintului, elementelor platinice și a aliajelor lor.

Instalațiile de topire prin inducție în vid pot lucra atât în condiții de vid avansat, 10^{-4} - 10^{-5} Pa, cât și în atmosferă de gaze inerte.

Procedeele de elaborare a metalelor și aliajelor în instalații de încălzire și topire prin inducție în vid prezintă următoarele avantaje:

- asigură degazarea avansată și eliminarea incluziunilor nemetalice;
- asigură rafinarea și volatilizarea componentelor cu tensiune mare de vapori;
- permite topirea și rafinarea metalelor și aliajelor greu fuzibile și a celor cu reactivitate ridicată;
- au suplețe ridicată în exploatare prin atingerea rapidă a parametrilor normali de lucru: temperatură și presiune;

- se pot crea condiții atât pentru turnarea de lingouri mari și foarte mari, cât și pentru turnarea unor piese de precizie;
- obținerea de randamente ridicate în raport cu proprietățile și caracteristicile metalelor și aliajelor obținute.

5.2 Elaborarea aliajelor prin inducție în vid

5.2.1. Instalații de topire și rafinare prin inducție în vid

Perfecționarea instalațiilor de topire prin inducție și a celor de realizare a vidului a permis extinderea acestor tehnici la elaborarea aliajelor speciale, iar introducerea automatizării și a calculatoarelor de proces va permite conducerea științifică, cu parametri complet determinați, a proceselor complexe ale metalurgiei în fază lichidă.

Principalele firme producătoare de echipamente de topire prin inducție în vid sunt: Leybond-Heraeus și Junker din Germania, Consarc Engineering Ltd. și GCA-Corporation din SUA, ASEA din Suedia și Balzers din Lichtenstein.

Câteva caracteristici tehnice ale instalațiilor produse de firmele mai sus menționate sunt date în anexa 14.

Instalațiile de topire de fabricație Leybold-Heraeus, simbolizate cu IS, sunt dotate cu recipiente de vid orizontale sau verticale în care se regăsesc unitățile de topire inductive. Cele simbolizate cu ISG sunt prevăzute cu 2 camere distincte: camera de topire și camera lingotierelor (de turnare), ambele legate la sistemul de vidare. Pentru instalațiile de topire în vid și turnarea de precizie tot în vid simbolul este ISP.

Toate sistemele constructive ale instalațiilor de topire prin inducție în vid sunt compuse dintr-un recipient orizontal sau vertical racordat la pompele de vid în care se află unitatea de topire (inductorul și creuzetul) și lingotierele (formele de turnare), atunci când nu există cameră distinctă de turnare în vid. Recipientul are pereți dubli, pentru răcirea cu apă, peretele interior confecționat din tablă de oțel antimagnetic și inoxidabil. Instalațiile sunt prevăzute cu dispozitive de

încărcare, de măsurare a temperaturii aliajului lichid și de prelevare a probelor în timpul funcționării, fără pierderea vidului. În vederea turnării, inductorul împreună cu creuzetul basculează manual sau mecanic. Recipientul are un capac de acces, pentru perioada de repaus și pentru lucrări de întreținere, care asigură închiderea etanșă. Stațiile de pompare sunt dotate cu pompe mecanice, rotative, de vid preliminar și pompe booster și de difuzie în ulei, de vid înaintat. Depresurizarea poate să meargă până la un vid înaintat de 10^{-4} - 10^{-5} Pa și chiar mai mult, iar încălzirea până la 2000 °C și peste această temperatură, funcție de rezistența termică a creuzetului.

Măsurarea temperaturii aliajului lichid se face cu termocuple de imersie Pt-Pt13%Rh, Pt30%Rh-Pt6%Rh, Pt40%Rh-Pt20%Rh, Ir10%Rh-Ir60%Rh ce pot măsura temperaturi de 1700 °C, 1850 °C și, respectiv, 2100 °C. Pentru temperaturi mai ridicate, instalațiile sunt dotate cu pirometru de radiație totală ce asigură controlul temperaturii până la 3000 °C.

Instalațiile moderne, de mică și medie capacitate, sunt alimentate de la transformatoarele de rețea și transformatoarele statice de frecvență 1-8 KHz. Tabloul de comandă permite controlul, măsurarea, reglarea și acționarea asupra tuturor parametrilor. Cele mai moderne instalații sunt dotate cu instalații TV cu circuit închis și cu minicalculatoare de proces ce permit un control și o exploatare de cea mai înaltă performanță.

La instalațiile de mică capacitate, creuzetele sunt prefabricate, iar la cele de capacitate mare (peste 100Kg) creuzetele se execută din materiale refractare prin ștampare. Materialele refractare utilizate la confecționarea creuzetelor cuptoarelor care lucrează în vid trebuie să aibă o dilatare termică în volum redusă, să aibă o tensiune scăzută de vapori la temperaturile înalte de lucru, să nu reacționeze chimic cu baia metalică și să degaje o cantitate redusă de gaze la încălzire. Cea mai simplă formă constructivă a unei instalații de topire prin inducție în vid este cea de tip Junker [148], prezentată în figura 5.1.

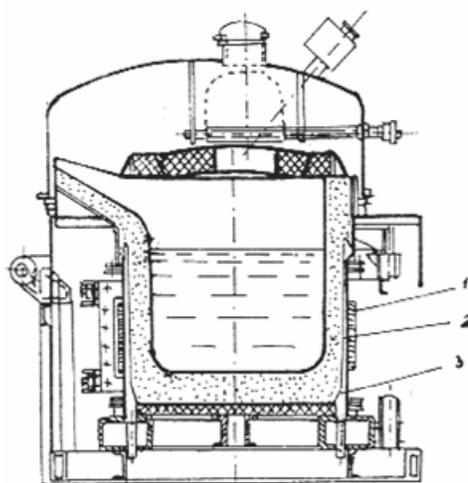


Fig. 5.1. Cuptor de elaborare cu încălzire prin inducție în vid

1- inductor; 2 - mantaua de etanșare a cuptorului, reea conducătoare de electricitate; 3 - sistem de răcire cu aer.

Căptușeala ceramică a creuzetului nu permite utilizarea acestei instalații la elaborarea metalelor și aliajelor cu mare afinitate față de oxigen, precum: titan, molibden, zirconiu. Se utilizează cu succes la elaborarea unor superaliaje și a uraniului și aliajelor sale.

Acest tip de instalație asigură numai elaborarea în vid, în timp ce turnarea se face în condiții atmosferice normale.

Condiții mai bune sunt garantate de instalația prezentată în figura 5.2, care asigură atât topirea, cât și turnarea în vid, în aceeași incintă, construită dintr-un corp fix și unul mobil, care permite scoaterea cuptorului și lingotierelor cu ajutorul unor cărucioare [150].

Un tip de instalație de topire prin inducție în vid cu recipient vertical în care se află atât unitatea de topire, cât și o masă rotativă pe care se așează lingotierele, în care se toarnă aliajul lichid, este prezentată în figura 5.3.

Instalația din seria IS a firmei Leybold-Heraeus se realizează la diferite capacități, cea din figură corespunzând pentru 12 kg de șarjă [14].

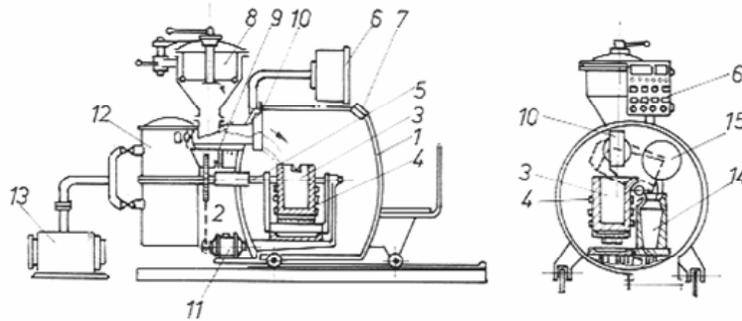


Fig. 5.2. Instalație de topire prin inducție în vid cu recipient de vidare orizontal

- 1 - corpul mobil al recipientului de vidare; 2 - corpul fix al recipientului de vidare;
- 3 - creuzet; 4 - inductor; 5 - conductor electric; 6 - panou de comandă; 7 - vizor;
- 8 - buncăr pentru adaos; 9 - vibrator; 10 - pâlnie de încărcare;
- 11 - motor de basculare; 12 - pompă de difuzie; 13 - pompă de vidare preliminar;
- 14 - lingotieră; 15 - conductă de vidare

Instalația de topire prin inducție în vid de 50/80 kg fabricată de Consarc Engineering Ltd. din SUA asigură condiții pentru elaborarea și turnarea în flux continuu a aliajelor. Legătura prin intermediul unei ecluze dintre camera de pregătire/evacuare a lingotierelor și incinta de topire-turnare permite menținerea vidului în aceasta din urmă și în condițiile introducerii și evacuării căruciorului de turnare cu lingotiere. În figura 5.4. se prezintă schema de principiu a unei astfel de instalații [161].

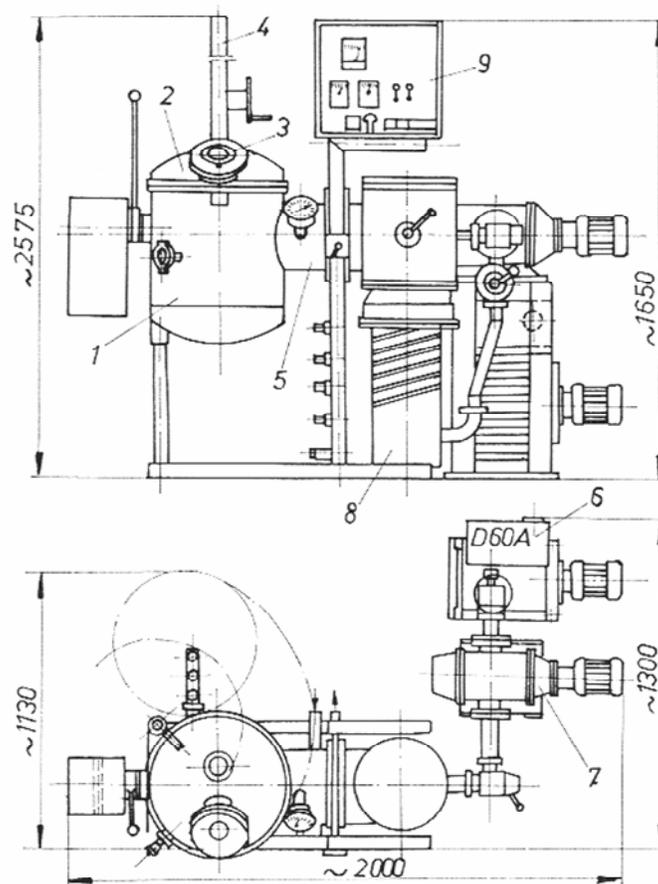


Fig. 5.3. Schița instalației de topire prin inducție în vid cu recipient de vidare vertical

- 1- recipient vertical de vidare; 2 - capac de închidere etanșă;
 3 - vizor; 4 - dispozitiv de alimentare; 5 - conductă de vidare; 6 - pompă rotativă cu piston D60A; 7- pompă Roots RUVAC WA 250; 8 - pompă de difuzie DI3000;
 9 - panou de comandă.

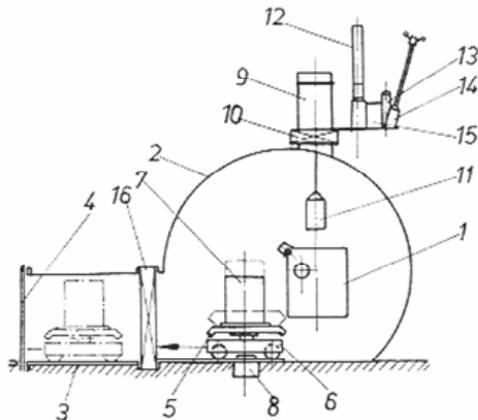


Fig. 5.4. Schema principală a instalației de topire prin inducție în vid 50/80 kg de fabricație Consarc Engineering Ltd.

1- unitate de topire 50/80 kg; 2 - recipientul de vid; 3 - cameră cu ecluză pentru introducerea căruciorului cu lingotiere; 4 - ușă cu închidere etanșă; 5 - masă rotativă; 6 - cărucior de translație; 7 - lingotieră; 8 - dispozitiv hidraulic de ridicare; 9- dispozitiv de încărcare; 10 - ecluză; 11 - container cu încărcătură; 12 - termocuplu de imersie; 13 - pirometru de radiație totală; 14 - spărgător de zgură; 15 - dispozitiv de încărcare cu adaosuri; 16 - ecluză.

O perfecționare deosebită a instalațiilor de topire prin inducție în vid a constat în realizarea a două incinte distincte, una pentru topire, cealaltă pentru turnare, ambele găsiindu-se la același grad de depresurizare sau la grade diferite. Un prim model de astfel de instalații realizat de firma Leybold-Heraeus, ISG 0,5, este utilizat la turnarea unor piese mici, de precizie, din aliaje speciale, destinate industriei de mecanică fină, de ceasornice, de bijuterii. Schema de principiu este dată în figura 5.5.

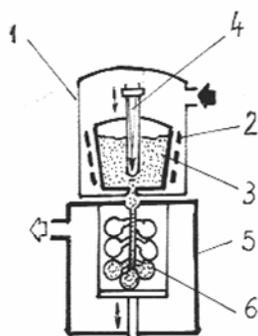


Fig. 5.5 Schema de principiu a instalației ISG 0,5 [14]

- 1- recipient de vid; 2 - inductor; 3 - creuzet de topire; 4 - termocuplu de imersie; 5 - camera formei de turnare; 6 - forma (ciorchine).

Firma Leybold-Heraeus a dezvoltat în serie capacitatea instalațiilor de topire prin inducție în vid.

Instalația ISG 150 V9 de 1,5 t cu o cameră de topire verticală și o cameră a lingotierelor, ambele legate la stația de vidare, este destinată elaborării de oțeluri aliate speciale, de superaliaje pe bază de nichel și cobalt și a aliajelor extrapure de cupru. În interiorul camerei lingotierelor acestea sunt așezate pe o masă rotativă montată pe un cărucior de translație pentru deplasarea din și în poziția de lucru.

Instalația ISG 500 V3 de 4t este destinată elaborării oțelurilor anticorozive și refractare și a superaliajelor pe bază de nichel și cobalt pentru aeronautică, tehnica nucleară și industria de utilaj chimic. Camera de topire este legată de camera lingotierelor printr-un tunel orizontal ce poate fi închis cu ajutorul unei ecluze. Instalația este dotată cu un agitator electromagnetic trifazat de 50 Hz, cu rol deosebit de omogenizare termică și chimică, mai ales în timpul alierii. Turnarea se face direct în camera lingotierelor prin intermediul a două pâlnii ce se deplasează automat din camera lingotierelor până în poziția de turnare

din fața cuptorului, atunci când presiunea în cele două camere s-a egalizat.

Cu ajutorul sistemelor de încărcare cu ecluză se încarcă o nouă șarjă și, după o elaborare de 6-8 ore, se toarnă din nou.

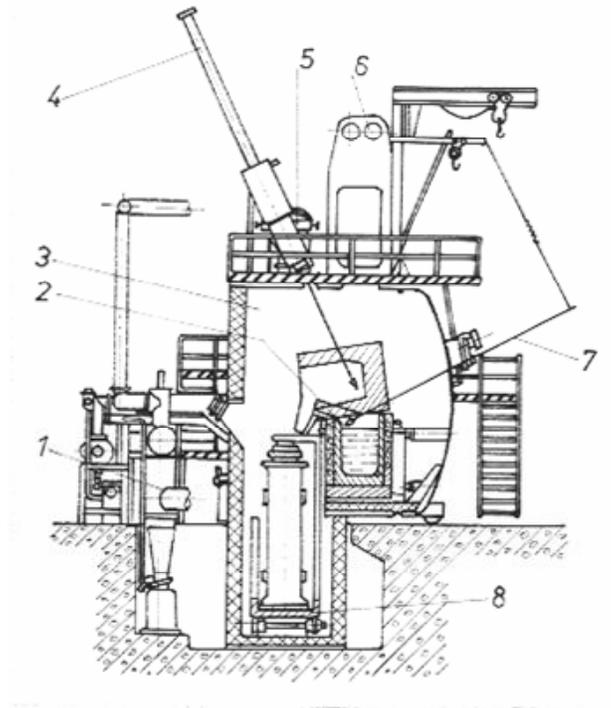


Fig. 5.6. Instalație de topire prin inducție în vid ISG 700V11

1 - sistem de pompare; 2 - unitate de topire și turnare; 3 - recipient de vid; 4 - dispozitiv de măsurare a temperaturii băii metalice; 5 - instalație de încărcare fină; 6 - instalație de încărcare grobă; 7 - dispozitiv de îndepărtare a zgurei; 8 - cărucior de translație pentru lingouri.

Instalațiile ISG 700 V11 sunt prevăzute cu o cameră orizontală pentru topire și o cameră în care se introduc lingotierele. Ele sunt

destinate elaborării oțelurilor aliate de înaltă puritate și a superaliajelor. Figura 5.6. prezintă schema de principiu a unei astfel de instalații [13].

Instalațiile ISG 1400 V6 de 6 și, respectiv, 12 t sunt prevăzute cu o cameră verticală de topire și cu o cameră laterală pentru lingotiere, ce se închid etanș cu ajutorul unor uși. Camerele sunt racordate la sistemele proprii de vidare. În figura 5.7. se dă schema de principiu [161].

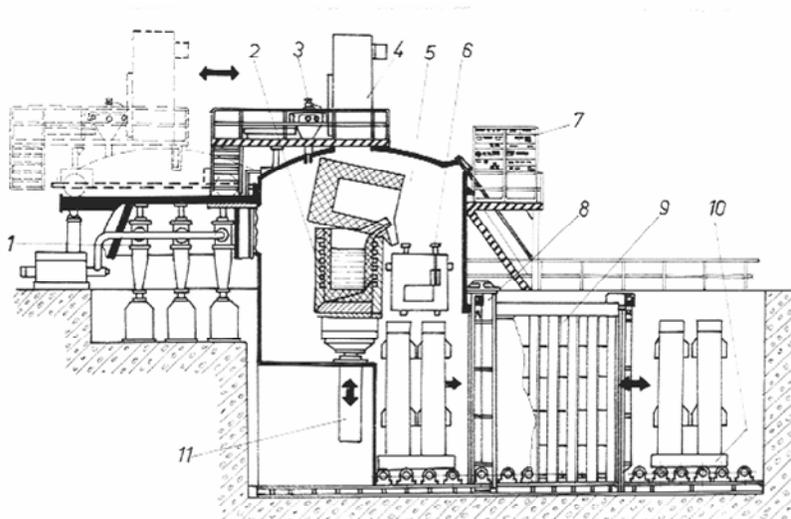


Fig. 5.7. Schema de principiu a instalației ISG 1400 V6

1- sistem de pompare; 2 - unitate de topire; 3 - instalație de încărcare fină; 4 - instalație de încărcare grobă; 5 - cameră de topire și turnare; 6 - pâlnie intermediară; 7 - panou de comandă; 8 - ușă de închidere etanșă; 9 - cameră pentru lingotiere; 10 - pod de turnare.

Instalația ISG 1900 V5 are o capacitate de 15 t și este concepută ca o cameră mică de topire și turnare. Din stația de pregătire utilajul de turnare este transportat în camera lingotierelor. După

închiderea etanșă a ușilor se vedează și apoi lingotierele sunt transportate în fața unității de topire unde are loc turnarea. În figura 5.8. se prezintă o vedere plană a acestei instalații [13].

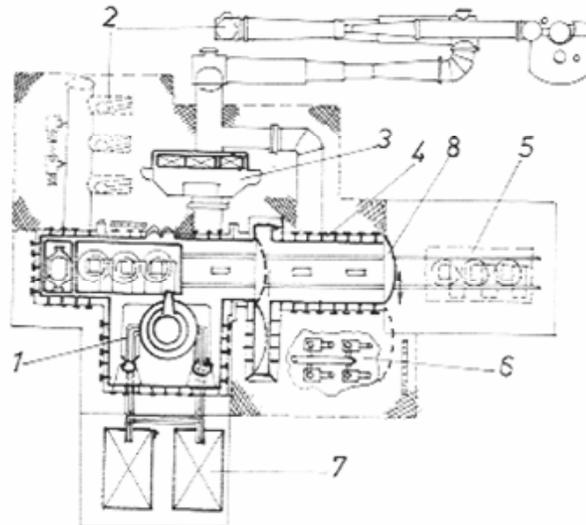


Fig. 5.8. Vedere plană a instalației ISG 1900 V5

1 - cameră de topire și turnare; 2 - sistem de vidare; 3 - cabină de comandă;
4 - camera lingotierelor; 5 - stație de pregătire a lingotierelor; 6 - stație de vidare a
camerei de încărcare; 7 - instalație MF; 8- ușă cu închidere etanșă.

5.2.2. Aspecte metalurgice ale elaborării în cuptoare de topire prin inducție în vid

Elaborarea aliajelor în instalațiile de topire prin inducție în vid comportă următoarele etape:

- încărcarea creuzetului unității de topire;
- realizarea vidului până la atingerea presiunii de lucru;
- topirea încărcăturii și alierea băii metalice;
- rafinarea și corectarea compoziției chimice a băii;
- turnarea aliajului.

Pregătirea încărcăturii, constituită din semifabricate forjate sau laminate, șutaje și deșeuri proprii, presupune spălarea, uscarea și sablarea cu alică. Prealiajele, feroaliajele și materialele de adaos sunt preîncălzite în prealabil pentru a preveni gazarea băii metalice.

Obișnuit, inductorul nu este cuplat la rețeaua de curent decât după ce presiunea în incinta de topire a scăzut la 10^{-2} Pa. Topirea trebuie astfel condusă încât să se evite formarea “podurilor”, dar și fierberea exagerată cu degajare bruscă de gaze. Acest lucru se realizează fie prin reducerea puterii absorbite, fie prin introducerea de gaze inerte în incinta vidată.

Rafinarea constă în degazare, dezoxidare, desulfurare, descompunere și eliminarea incluziunilor nemetalice și se realizează la un vid înaintat de 10^{-2} - 10^{-3} Pa.

Se recomandă limitarea supraîncălzirii și a duratelor de menținere în vid avansat la strictul necesar pentru a reduce pierderile de elemente prin vaporizare și impurificarea băii cu elementele rezultate din disocierea materialului refractar al creuzetului. La aliajele ce conțin carbon, dezoxidarea se realizează cu viteză mare ca urmare a interacțiunii acestuia cu oxigenul. Dezoxidarea cu carbon este intensă în perioada topirii și poate fi amplificată prin barbotarea băii metalice cu argon, când viteza de îndepărtare a bulelor de CO crește și deci se mărește și viteza de dezoxidare. Aliajele ce nu conțin carbon se dezoxidează bine și prin adaosuri de materiale carburate sau prin insuflare de hidrogen. Astfel, insuflarea hidrogenului asigură reducerea conținutului de oxigen la 0,001-0,005% în 15-20 min pentru aliajele fierului și ale nichelului. În unele cazuri, dezoxidarea se face prin

precipitare cu elemente cu mare afinitate față de oxigen, precum: aluminiu, calciu, bariu, lantanide.

Desulfurarea în vid cu zgure bazice din amestecuri de CaO și CaF₂, permite obținerea unui grad de desulfurare de 80-95%, astfel că în oțeluri conținutul de sulf scade la 0,002-0,003%.

La elaborarea aliajelor, baia metalică se formează din elementele de bază cu tensiune de vapori scăzută la temperatura de elaborare. Ordinea introducerii elementelor de aliere este în concordanță cu ordinea mărimii activității lor chimice și ordinea inversă a mărimii tensiunii lor de vapori.

Unele elemente înregistrează pierderi însemnate prin volatilizare (ex.: Mn, Cu, Cr) la elaborarea aliajelor greu fuzibile, în timp ce altele, deși nu se volatilizează, prezintă pierderi mari prin oxidare atunci când baia metalică nu este bine dezoxidată la introducerea lor (ex.: Ti, Al, Ta, Mo, W, Ni etc.).

De o importanță deosebită sunt alegerea materialelor refractare din care este realizat creuzetul și conducerea corectă a procesului de sinterizare, avându-se în vedere că solicitarea căptușelilor este mult mai mare în vid. Se urmărește atât creșterea durabilității creuzetelor, cât și obținerea unor aliaje de calitate superioară prin reducerea gradului de impurificare cu incluziuni exogene din căptușeală.

Materialele refractare utilizate pentru creuzetele cuptoarelor de topire prin inducție în vid trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- dilatație volumică cât mai redusă;
- tensiune de vapori cât mai redusă la temperatura de lucru;
- să nu reacționeze cu baia metalică și zgura la temperatura de lucru;
- să degaje o cantitate redusă de gaze la încălzire.

Creuzetele se obțin prin ștampare și sinterizare, iar la cuptoarele mici se pot folosi și creuzetele prefabricate și presinterizate. La cuptoarele mici, creuzetele pot fi confecționate prin ștampare din mase sau betoane cu alumină tabulară, folosind vibratoare de înaltă frecvență (16000-20000 vibrații/min.). Aceste materiale conțin lianți

speciali (fosfatici, oxidelor de aluminiu etc.) ce se fluidifică în timpul vibrații, ceea ce permite o comportare bună [163].

Durabilitatea creuzetelor de topire depinde de:

- natura și granulația materialului refractar;
- proprietățile liantului;
- tehnica și calitatea operațiilor de ștampare;
- respectarea condițiilor optime de sinterizare.

Se urmărește obținerea unui strat activ, compact, cu rezistență mecanică mare, care să reziste la tensiunile datorate dilatării încălzirii și a creuzetului însuși. Către exterior, stratul refractar este din ce în ce mai puțin sinterizat și împiedică infiltrarea aliajului lichid la apariția unor fisuri în stratul sinterizat.

5.3. Retopirea metalelor și aliajelor cu arc în vid (RAV)

5.3.1. Considerații generale

Procedeul RAV a fost utilizat inițial în producția de tantal, molibden, wolfram, niobiu, zirconiu și titan, astăzi fiind extins la elaborarea multor aliaje cu proprietăți superioare (superaliaje, oțeluri speciale).

Arcul electric se formează între electrodul legat la polul negativ al unui redresor de curent continuu de înaltă intensitate și joasă tensiune și fundul cristalizorului, conectat la polul pozitiv al aceluiași redresor. În general, electrodul este consumabil, însă există și variante cu electrod neconsumabil de wolfram, grafit sau carburi metalice.

Conform schiței din figura 5.9., o instalație RAV se compune dintr-o incintă vidată în care se găsește cristalizorul din cupru, răcit cu apă, deasupra căruia se găsește suspendat electrodul susținut de către un portelectrod.

Portelectrodul este parte dintr-o instalație de reglare automată a poziției electrodului față de cristalizor.

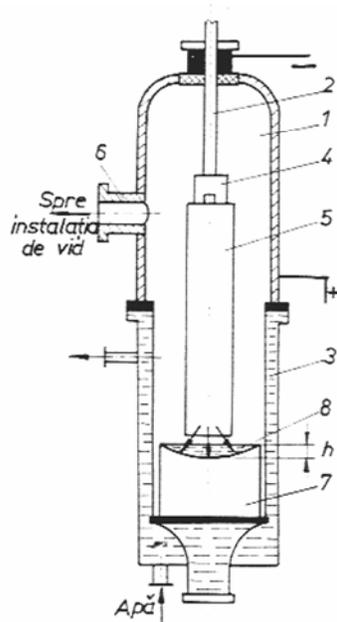


Fig. 5.9. Schema de principiu a instalației RAV

- 1 - incintă vidată; 2 - portelectrod; 3 - cristalizator din cupru cu manta de răcire cu apă; 4 - cap de prindere; 5 - electrod; 6 - racord la sistemul de vid; 7 - lingou retopit; 8 - crater.

Pentru amorsarea arcului electric, electrodul consumabil este coborât până aproape de fundul cristalizorului, pe care în prealabil s-a așezat o placă metalică și așchii metalice de aceeași compoziție cu cea a electrodului. Arcul electric se formează între pata anodică de pe placa așezată pe fundul creuzetului și pata catodică de pe electrod. Temperatura mult mai ridicată a petei catodice asigură topirea locală a plăcii de fund și a extremității electrodului. Picăturile de metal ce se formează pe capul electrodului ating rapid greutatea ce învinge tensiunea superficială și cad în cristalizor, unde formează baia metalică.

După formarea băii metalice arcul electric se formează între extremitatea electrodului și aceasta. Solidificarea progresează de jos în

sus, astfel că totdeauna pe capul lingoului retopit și solidificat se va afla o baie metalică. Procesul termic trebuie astfel condus încât temperatura în zona băii metalice să fie cu 200-300 °C peste temperatura de topire a electrodului.

Efectul optim de rafinare se realizează la o depresurizare a incintei arcului de 10^{-2} Pa. Se înregistrează o degazare puternică în oțeluri, conținutul de hidrogen scade sub $1 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$, iar cel de azot la 0,005-0,008% cu un randament de eliminare a azotului de 30-50%. Se înregistrează totodată o purificare din punct de vedere al conținutului de incluziuni nemetalice ca urmare a dispersiei și separării acestora prin flotare. Sub acțiunea arcului electric se manifestă fenomenul de mărunțire și sferoidizare a incluziunilor remanente, ceea ce are un puternic efect favorabil asupra proprietăților mecanice ale aliajului retopit. La stabilirea compoziției chimice a electrodului supus retopirii se vor avea în vedere eventualele pierderi prin vaporizare ale unor elemente cu tensiune mare de vapori la temperatura și presiunea din arc. Deși este un proces nedorit, vaporizarea unor elemente și prezența atomilor lor în zona arcului măresc stabilitatea arcului electric.

Structura lingoului retopit este compactă, uniformă, cu dendrite orientate în sensul gradientului termic. Segregația zonală concentrică, ce se manifestă mai mult ca o diferențiere în granulație, apare la topire cu intensități mari și adâncime mare a băii metalice.

5.3.2. Parametrii procedurii de retopire cu arc în vid

Calitatea lingoului, indicele de scoatere și productivitatea instalației sunt determinate de intensitatea curentului și regimul acestuia pe perioada retopirii și de raportul dintre diametrul cristalizorului și al electrodului.

Pentru obținerea unor productivități ridicate se folosesc intensități mari, deoarece viteza de topire depinde de intensitate, după relația [162]:

$$v_{top} = K_1 I^\beta, \text{ în kg/KA} \cdot \text{min} \quad (5.1)$$

unde K_1 și β sunt coeficienți ai căror valori sunt funcție de natura aliajului.

O viteză mare de topire are influențe nefavorabile asupra desfășurării proceselor metalurgice de rafinare și de solidificare. Trebuie asigurat un raport corespunzător între viteza de topire și viteza frontului de solidificare. Acest raport stabilește valoarea înălțimii h și a volumului V ale băii metalice și deci mărimea segregăției.

$$h = K_2 \frac{d}{D} (I - a)^\alpha, \text{ în mm} \quad (5.2)$$

$$V = K_3 d D (I - a)^\alpha, \text{ în mm} \quad (5.3)$$

în care :

$K_2 = 145$; $K_3 = 58$; $\alpha = 0,6$;

d - diametrul electrodului;

D - diametrul cristalizorului;

a - constantă a cărei valoare se stabilește funcție de D și d .

Domeniul de variație a intensității curentului funcție de diametrul cristalizorului și de aliajul supus retopirii este prezentat în figura 5.10.

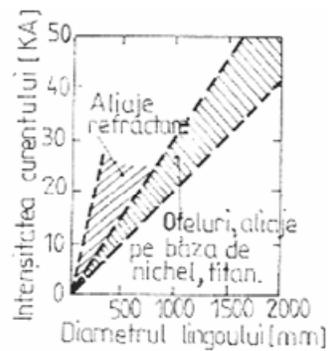


Fig. 5.10. Domeniul intensității curentului pentru procedeul RAV de topire

Intensitatea trebuie astfel aleasă încât să permită purificarea aliajului de gaze, de incluziuni, să asigure omogenitatea chimică și structurală. Se previne degajarea cu intensitate mare a gazelor (ex.: CO), ceea ce ar determina formarea de cruste necompacte și suprafață inestetică a lingoului. Pentru a permite decantarea incluziunilor nemetalice, viteza frontului de solidificare trebuie să fie mai mică decât cea de sedimentare a incluziunilor.

În prima perioadă a procesului de topire se lucrează cu intensități mari pentru a micșora efectul de răcire a fundului cristalizorului, apoi intensitatea se scade treptat pentru a reduce la minimum retasura din capătul lingoului.

Valoarea raportului dintre diametrul electrodului și al cristalizorului se alege pe considerentul că un raport d/D mic asigură o eliminare bună a gazelor, iar un raport d/D mare determină formarea unei băi metalice cu înălțime redusă. Raportul d/D determină viteza de coborâre a electrodului, v_e , pentru procesele stabilizate, conform relației:

$$v_e = \frac{\left(I - \frac{d^2}{D^2} \right)}{\rho \pi d^2} I v_{top}, \text{ în cm/min} \quad (5.4)$$

în care:

I - intensitatea curentului de topire, în A;
 ρ - densitatea aliajului.

5.3.3. Instalații de retopire cu arc în vid

Există instalații de retopire cu arc în vid, într-o gamă largă de tipo-dimensiuni, ce pot topi lingouri de câteva kilograme (pentru laborator), precum și de ordinul tonelor și al zecilor de tone. Principalele firme producătoare de astfel de instalații sunt: Leybold-Heraeus din Germania și Consarc Engineering Ltd. din SUA. S-au realizat deja lingouri de mare performanță cu diametrul de 1150 mm și masa de 28 de tone și sunt în execuție instalații cu diametrul cristalizoarelor de 1500 mm, ce permit retopirea lingourilor cu masa de până la 6 t.

În figura 5.11. este prezentată schema de ansamblu a instalației RAV tip L 300 P1, fabricată de firma Leybold-Heraeus [148].

Mecanismul de acționare al brațului portelectrod asigură reglarea avansului electrodului consumabil în timpul topirii. Prinderea electrodului în portelectrod se realizează cu ajutorul unui dispozitiv de strângere cu acționare pneumatică.

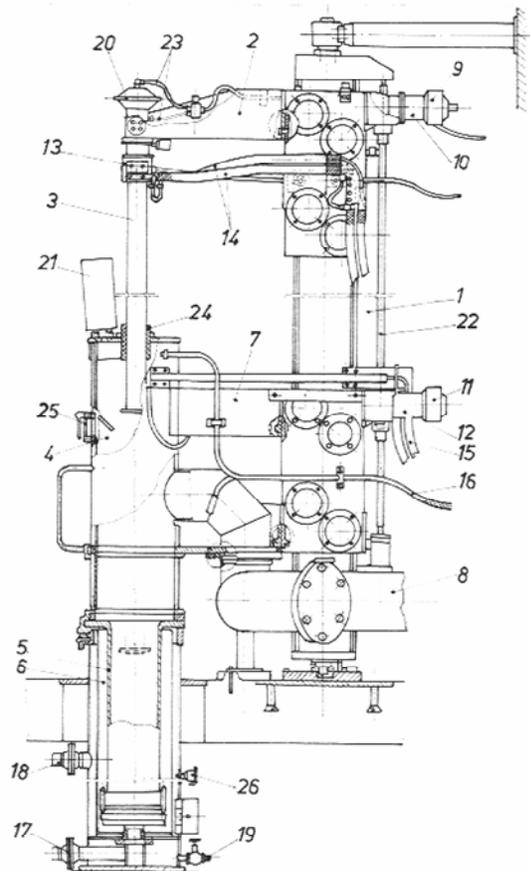


Fig. 5.11. Schema de ansamblu a unei instalații RAV

1 - cadru de susținere; 2 - braț portelectrod; 3 - portelectrod; 4 - recipient de vid; 5 - cristalizor din cupru; 6 - manta de răcire cu apă; 7 - braț de susținere a recipientului de vid; 8 - racordla vid; 9-motor de c.c. pentru acționarea brațului portelectrod; 10 - reductor melc - roată melcată; 11 - motor de c.c. pentru antrenarea brațului de susținere a recipientului de vid; 12 - reductor șurub melc - roată melcată; 13 - cap de alimentare cu curent; 14 - cabluri flexibile pentru alimentarea cu curent a electrodului consumabil; 15 - cabluri flexibile pentru alimentarea cu curent a recipientului de vid și a cristalizorului; 16 - conductă pentru admisia argonului; 17 - racord pentru admisia apei de răcire la mantaua cristalizorului; 18 - racord pentru evacuarea apei de răcire; 19 - vană pentru golirea apei din mantaua de răcire; 20 - dispozitiv cu membrană pentru prinderea pneumatică a electrodului consumabil; 21 - cameră TV; 22 - șurub conducător; 23 - conductă de aer comprimat; 24 - izolație electrică și de etanșare; 25 - vizor; 26 - termostat.

Recipientul de vidare are pereții dubli, prin care circulă apa de răcire, peretele interior fiind confecționat din oțel inoxidabil. El este așezat prin intermediul unei garnituri pe cristalizor și este închis la partea superioară cu o placă prin care trece portelelectrodul și care are, excentric, un orificiu de vizare. Cristalizorul din cupru este montat într-o cameră de răcire prevăzută cu pereți dubli, prin care circulă apă de răcire.

Instalația este dotată cu două unități de redresare a curentului de câte 5 KA, ce lucrează separat sau în serie, funcție de viteza de topire dorită.

Stația de vidare este dotată cu valve electropneumatice, sisteme interblocare și aparatură de măsură și control al vidului.

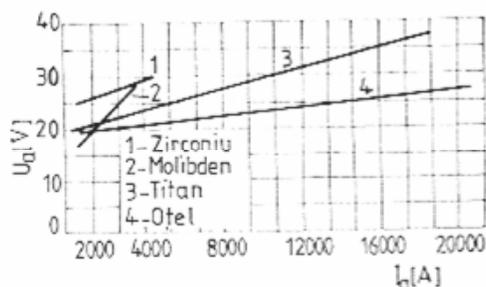


Fig. 5.12. Caracteristica tensiune-curent a arcului electric în instalațiile RAV

Instalațiile moderne sunt dotate cu un microcalculator electronic de proces ce controlează și reglează automat viteza de topire, pe baza unui program prestabilit, prin măsurarea continuă a greutatea electrodului. Prin reglarea caracteristicilor tensiune-curent ale arcului, prezentate în figura 5.12., lungimea arcului este menținută constantă la o valoare mai mică decât diferența dintre raza lingoului și a electrodului. În caz contrar, arcul se lungeste și poate veni în contact cu peretele cristalizorului, pe care îl topește, permițând apei de răcire să pătrundă în interior și să provoace explozii.

Procedeul RAV are largi aplicații la producerea oțelurilor pentru rulmenți speciali, pentru cilindri de laminor, pentru scule și matrițe, a oțelurilor de construcție cu rezistență înaltă (2000 N/mm^2), a oțelurilor anticorozive și refractare.

Multe superaliaje, cum sunt INCO 713C, Inconel, MAR-M432, René 80, Unitemp, Astraloy, Waspaloy, Udimet, Nimonic, Nimocast sunt elaborate în cuptoare de inducție în vid, iar apoi sunt retopite cu arc în vid. După un astfel de tratament ele își păstrează rezistența mecanică de $800\text{-}1000 \text{ N/mm}^2$ până la $700\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$, precum și rezistențe excepționale la oboseală și fluaj.

5.4. Retopirea electrică sub zgură (flux) a metalelor și aliajelor

5.4.1. Considerații generale

Topirea materialului electrodului supus rafinării are loc pe seama căldurii degajate, prin efect Joule-Lenz, la trecerea curentului electric printr-o baie de zgură topită în care electrodul este imersat. Cantitatea de căldură degajată la închiderea circuitului electric dintre lingoul rafinat și electrodul supus retopirii prin baia de zgură lichidă este:

$$Q = RI^2 \quad (5.5)$$

Deci realizarea temperaturilor necesare procesului de topire și supraîncălzire se asigură prin alegere zgurelor cu rezistivitate electrică corespunzătoare și variația intensității curentului de alimentare.

Schema de principiu a procedurii de retopire electrică sub zgură este prezentată în figura 5.13.

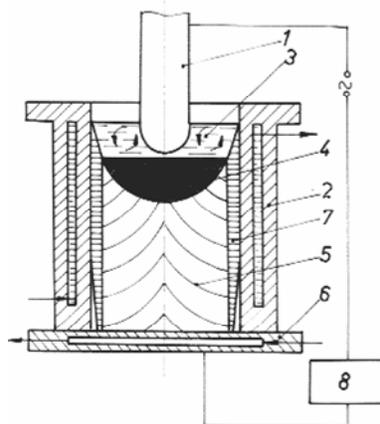


Fig. 5.13. Schema de principiu a procedurii de retopire electrică sub zgură

1 - electrod consumabil; 2 - baie de zgură; 3 - baie metalică; 4 - cristalizor; 5 - lingou turnat, rafinat; 6 - suport; 7 - transformator de alimentare.

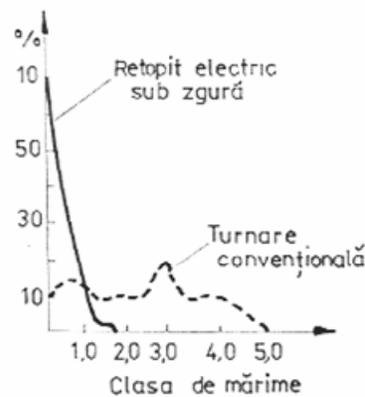
Electrozii consumabili supuși rafinării, obținuți prin turnare, forjare sau laminare, având unul din capete imersat în baia de zgură topită, se topesc în zona imersată în straturi succesive. Metalul lichid se prelinge pe suprafața lingoului, formează la capătul acestuia picături ce se desprind atunci când greutatea lor depășește suma forțelor date de tensiunea superficială și forța de frânare care apare la amestecarea băii metalice cu zgura. Viteza de cădere a picăturilor este, de asemenea, influențată de tensiunea superficială, forța lor de greutate și curenții de zgură. Procesele de topire și scurgere a metalului lichid au loc în cristalizor, fiind astfel suprimat complet contactul cu atmosfera care, în general, este o sursă de impurificare. Această tehnică elimină, de asemenea, impurificarea cu incluziuni nemetalice provenite din cătușeala utilajelor de turnare și a pereților formei de turnare.

Procesele fizico-chimice de eliminare a incluziunilor nemetalice și a gazelor se desfășoară cu intensitate maximă la contactul zgurei cu pelicula de metal lichid ce se scurge pe suprafața lingoului și

cu picăturile metalice, când suprafața de contact este maximă, și într-o măsură mai redusă la suprafața de contact dintre zgură și baia metalică din cristalizor.

Cercetările au dovedit că circa 80% din efectul de rafinare decurge pe vârful electrodului, la contactul peliculă de metal-lichid-zgură [126].

Se reduce proporția de sulfuri și silicați, iar incluziunile rămase au dimensiuni mai mici. În figura 5.14. se observă că la procedeele convenționale mărimea incluziunilor se întinde de-a lungul a cinci clase, în timp ce la aliajele retopite electric sub zgură mărimea incluziunilor corespunde clasei minime de mărime.



5.14. Compararea distribuției incluziunilor nemetalice funcție de mărime între procedeele clasice și R.E.Z.

Datorită condițiilor de solidificare dirijată, cu viteză mare, în cristalizor, tendința de formare a micro și macrosegregațiilor este mult mai mică decât la procedeele clasice.

Instalația de retopire electrică sub zgură (flux) este constituită, în principiu, conform figurii 5. 13., dintr-un cristalizor (4) care, în general, este executat din cupru și este răcit cu apă, un strat de zgură (flux) (2) și unul sau mai mulți electrozi consumabili, supuși rafinării

(1). Cristalizorul poate avea o geometrie cilindrică simplă sau una complicată, funcție de configurația cerută piesei rezultate. În unele cazuri la acesta se adaugă elementele auxiliare, cum ar fi: dornuri, țevi pentru amorsarea cristalizării, componente detașabile, inele de sprijin. Acestea dau posibilitatea obținerii unor piese cu o configurație complexă.

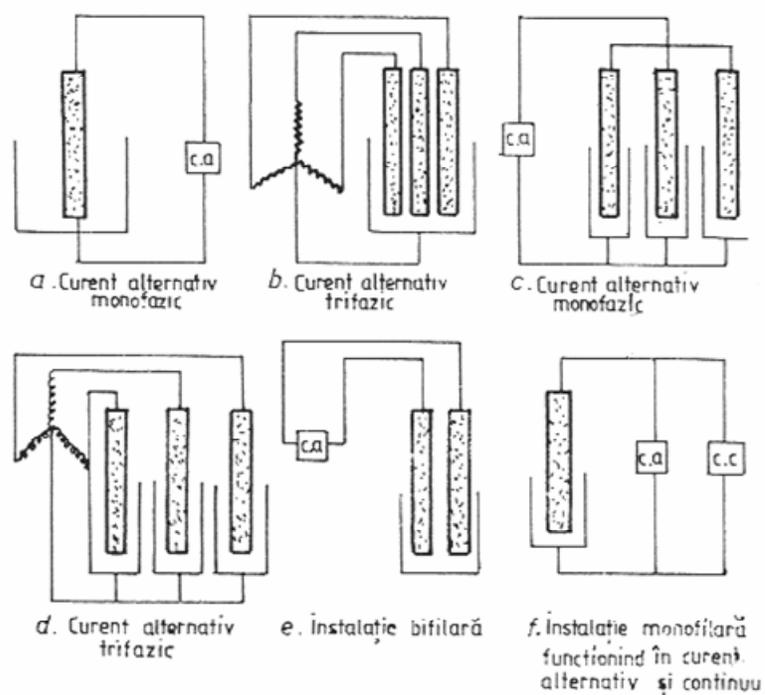


Fig. 5.15. Scheme de alimentare cu energie electrică a instalațiilor de retopire electrică sub zgură.

Electrodul sau electrozii sunt fixați într-un dispozitiv al instalației de manevrare și reglare automată. Alimentarea acestora se poate face în curenț continuu sau alternativ, monofazic sau trifazic.

În figura 5.15 sunt prezentate câteva scheme de alimentare.

Cele mai răspândite sunt schemele de alimentare în curent alternativ monofazic, care necesită cheltuieli mai mici și au flexibilitate mai mare.

La punerea în funcțiune se utilizează un flux exoterm și electroconductor format din 68% CaF₂, 16% KNO₃ și 16% amestec de 1/1 pulbere de Al și Mg, ce se amplasează pe fundul cristalizatorului, în direcția electrodului. Peste acesta se adaugă un amestec zgurifiant pe bază de CaF₂ în proporție de 2,0-2,5 % din masa lingoului. La coborârea electrodului cuplat la puterea maximă a transformatorului se amorsează arcul electric. Căldura degajată de arderea amestecului exoterm determină formarea unui strat de zgură lichidă. Imersarea electrodului în zgură întrerupe funcționarea în regim de arc electric, trecându-se la încălzirea prin efect Joule-Lenz, datorită rezistenței electrice a zgurei.

Procedeul de retopire electrică sub zgură se extinde tot mai mult la prelucrarea aliajelor greu fuzibile și a oțelurilor destinate unor ramuri de vârf ale tehnicii, deși costurile sunt cu 25-100% mai ridicate, datorită cheltuielilor de pregătire a electrozilor, de preparare a zgurelor și de acoperire a consumului mare de energie electrică (ex.: 1200-2000 Kwh/t în cazul oțelurilor).

5.4.2. Procese și caracteristici ale retopirii electrice sub zgură

Principalele procese care au loc la retopirea electrică sub zgură sunt de natură chimică, metalurgică, electrică și hidrodinamică.

Fenomenele electromagnetice din electrod, din zgură și din lingoul retopit sunt descrise de ecuațiile [33]:

$$\operatorname{rot} \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (5.6)$$

$$\operatorname{rot} \vec{B} = J \quad (5.7)$$

în care:

\vec{B} - inducția magnetică, în T;

\vec{E} - intensitatea câmpului electric, în V/m;

\vec{J} - densitatea de curent, în A/m²;

μ - permeabilitatea magnetică, în H/m;

t - timpul, în s.

Procesele termice la nivelul electrodului sunt descrise de ecuația [33, 158]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{\alpha E^2}{\lambda \rho} \quad (5.8)$$

unde:

T - temperatura, în K;

$\alpha = \frac{\lambda}{\gamma c}$ - difuzivitatea termică, în W/m²K

c - căldura specifică, în J/Kg K;

ρ - rezistivitatea specifică, în $\Omega \cdot m$;

γ - greutatea specifică, în daN/dm³;

λ - conductivitatea termică, în W/m K;

$\nabla T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$ - operatorul Laplace.

Termenul $\frac{\alpha E^2}{\lambda \rho}$ reprezintă cantitatea de căldură acumulată de

electrod la trecerea curentului electric.

În condiții limită, schimbul de căldură dintre electrod și zgura lichidă, dintre zgură și peretele cristalizorului, este caracterizat de ecuația:

$$\alpha = -\frac{\lambda}{T_e} \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_{n=0} \quad (5.9)$$

unde:

T_e - temperatura la suprafața electrodului, la contactul cu zgura, în K;

n - normala la suprafața electrodului, în m.

În zgură și în lingoul retopit, procesele termice sunt caracterizate de ecuația:

$$\frac{DT}{dt} = \alpha \nabla^2 T + \frac{\alpha E^2}{\lambda \rho} \quad (5.10)$$

în care:

$$\frac{DT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \quad (5.11)$$

v_x, v_y, v_z fiind proiecțiile vitezei liniare a fluidului pe axele de coordonate.

Deoarece după solidificare și o oarecare răcire între lingoul retopit și cristalizator apare un interstițiu, schimbul de căldură dintre acestea se face prin radiație și, în condiții limită, este caracterizat prin ecuația:

$$\alpha \sigma = - \frac{\lambda}{T_{sl}^4 - T_{pc}^4} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (5.9)$$

în care

R - raza lingoului, în m;

ε - gradul de înnegrire a corpului lingoului;

σ - constanta Stefan-Boltzmann, în W/m^2K^4 ;

T_{sl} - temperatura peretelui lingoului, în K;

T_{pc} - temperatura peretelui cristalizatorului, în K.

Deoarece electrodul și lingoul retopit au conductibilități electrice ridicate, degajarea importantă de căldură se realizează la trecerea curentului electric prin zgură și este dependentă de rezistivitatea acesteia. În acest caz, pe lângă rolul său metalurgic, zgura are și rolul de sursă de încălzire. Alegerea zgurelor (fluxurilor) este o problemă dificilă, fiind necesare studii și cercetări ample pentru a stabili

compoziția optimă pentru un anumit tip de semifabricat, de produs și de instalație de retopire și turnare.

În anexa 15 sunt prezentate compoziția chimică și conductibilitatea unor zgure [23].

Scăderea concentrației de CaF_2 determină micșorarea conductibilității electrice, deoarece în locul ionilor Ca^{2+} și F^- , în care fluorina disociază aproape total, se formează anioni complecși de TiO^{2+} , SiO_4^{4-} sau $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ și $\text{Al}_3\text{O}_7^{5-}$, de dimensiuni mari și greu deplasabili. În figura 5.16 este prezentată diagrama de echilibru a zgurelor din sistemul $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ și se indică domeniul de compoziție recomandat pentru retopirea electrică sub zgură [126].

Se mai poate utiliza zgurele din sistemele: $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaF}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$; $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$.

Obligatoriu zgurele utilizate la retopirea electrică sub strat de zgură trebuie să aibă temperatura de topire mai scăzută decât cea a aliajului supus rafinării și să fie stabile până la temperaturi cu $300-400^\circ\text{C}$ mai mari decât cele de elaborare a aliajului.

Funcție de compoziția zgurelor au loc procese de eliminare a sulfurii și oxigenului:

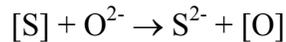




Fig. 5.16. Diagrama de echilibru în sistemul CaO - CaF₂ - Al₂O₃

Retopirea electrică sub zgură nu asigură condiții pentru eliminarea hidrogenului, iar dacă zgurele nu sunt calcinate în prealabil este posibilă chiar creșterea concentrației acestuia.

Un mare avantaj al retopirii electrice sub zgură îl constituie controlul riguros ce se poate efectua asupra adâncimii băii metalice din cristalizor și deci asupra gradului de segregare. O adâncime mare a băii metalice determină un grad mare de segregare, iar un front plan de solidificare ar elimina complet segregările, porozitatea axială și neomogenitatea structurală.

Variabilele care controlează adâncimea și forma băii metalice din cristalizor sunt: tipul și volumul zgurei, raportul ariilor secțiunilor electrodului și cristalizorului, puterea de alimentare și deci viteza de topire, raportul tensiune/intensitate și viteza de răcire [128]. Viteza de topire, v_{top} , rezultă din relația [161]:

$$v_{top} = v_{ei} + v_{zg} = v_{el} + v_{el}(d / D)^3$$

în care:

v_{el} - viteza de avans a electrodului;

v_{zg} - viteza de ridicare a nivelului zgurei;

d - diametrul electrodului consumabil;

D - diametrul cristalizorului (lingoului).

Distanța dintre vârful electrodului și baia metalică, L , determină adâncimea h a băii metalice.

$$L = \frac{U}{I} \frac{A}{\rho} \quad (5.13)$$

unde:

L - distanța dintre vârful electrodului și baia metalică, în m;

A - aria suprafeței de contact baie-electrod, în m^2 ;

ρ - rezistivitatea specifică a zgurei, în Ωm ;

U - tensiunea, în V;

I - intensitatea, în A.

În condițiile date, când r este constant, iar A variază neesențial, rezultă că reglarea adâncimii băii, h , se realizează prin modificarea raportului U/I , care determină distanța electrod-baie metalică. Tensiunile mari și intensitățile scăzute dau adâncimi reduse băii metalice. Deci obținerea unei adâncimi corespunzătoare a băii și a unei segregării minime se realizează la viteze reduse de topire și egale cu cele de solidificare a lingoului.

În concluzie, retopirea electrică sub zgură determină eliminarea sulfului în proporție de 30-38% din conținutul inițial, scăderea de 1,5-3 ori a conținutului de oxigen, la oțeluri ajungând până la concentrații de 0,002-0,003%, creșterea densității cu 0,33-1,37%, reducerea semnificativă (de 2-3 ori) a incluziunilor nemetalice și a segregărilor, precum și o finisare avansată a structurii [2]. Suprafața pieselor și a lingourilor rezultă foarte curată și netedă datorită interperierii unui film subțire de zgură între acestea și cristalizor. Stratul de zgură se desprinde ușor la scoaterea piesei sau lingoului din cochilă sau formă.

Progrese substanțiale s-au înregistrat în ultimul timp în privința obținerii unor contururi exterioare și interioare de diferite forme ale lingourilor retopite, solidificate în cristalizoarele instalațiilor REZ, și chiar de obținere a unor piese fasonate. În acest sens s-au dezvoltat mai multe scheme de turnare prin retopire electrică sub zgură:

- retopirea în instalații monofilare, bifilare sau plurifilare de turnare a lingourilor;

- retopirea cu alimentare directă cu aliaj lichid a cavității fasonate a formei de turnare;

- retopirea cu alimentare indirectă a cavității formei pentru obținerea totală sau parțială a profilului piesei.

Prin această tehnică s-au realizat piese cave, buce, inele, virole, piese cu proprietăți excepționale, cu diametre de 50-300 mm [150], grosimi de perete de 12-250 mm și lungimi variabile [126]. Aplicații importante au apărut în privința realizării unor repere de la motoarele Diesel mari: biele, tije, cap piston, supape și, în special, arbori cotiți cu masa de 200-250 t și un diametru la fus de 900-1000 mm. Calitatea deosebită a pieselor obținute prin această tehnică a impus procedee mai noi de turnare a cilindrilor de laminor, simpli sau bimetalici.

În afara multiplelor realizări pe care procedeul REZ le are în domeniul producerii oțelurilor aliate pentru construcții, a oțelurilor pentru rulmenți, a oțelurilor aliate de scule, a oțelurilor anticorozive și refractare, importante aplicații au apărut în domeniul rafinării aliajelor neferoase. Astfel superaliajul Udimet (18%Co, 15%Cr, 4%Ti, 5%Mo, restNi), retopit electric sub zgură, are un conținut mai redus cu 65% de oxigen, cu 75% de hidrogen și cu 27% de azot.

Reducerea conținutului de gaze și a conținutului de incluziuni nemetalice (cu excepția celor pe bază de titan, TiO_2 , TiN) determină creșterea cu 30% a rezistenței la fluaj și mărirea plasticității.

În urma retopirii electrice sub zgură a superaliajului Haynes (10%Ni, 20%Cr, 50%W, rest Co) s-au obținut lingouri fără defecte și ulterior, din acestea, laminate de înaltă calitate.

Pentru tehnica de vârf: aeronautică, astronomică, motoare turboreactive, turbine pentru care se dorește obținerea unor produse de înaltă puritate, procedeul REZ este combinat cu retopirea electrică în vid. Etapele de retopire și rafinare, în acest caz, sunt:

- elaborarea aliajului în cuptoare cu inducție sub vid și turnarea în lingouri;
- forjarea și prelucrarea mecanică a lingourilor pentru obținerea de electrozi consumabili;
- retopirea în instalații REZ pentru desulfurare și eliminarea incluziunilor nemetalice;
- retopirea cu arc în vid pentru o degazare și purificare avansate.

5.5. Topirea metalelor și aliajelor cu fascicul (jet) de electroni

5.5.1. Considerații generale

Procedeele de topire prin bombardament de electroni, denumite și procedee de retopire cu jet de electroni (R.J.E.), au largi aplicații în domeniul producției de oțeluri aliate cu destinație specială, a superaliajelor cu bază de nichel sau de cobalt, a titanului, zirconului și a aliajelor lor, dar mai ales în cazul retopirii metalelor și aliajelor greu fuzibile (Nb, Mo, W, Ta, V ș.a.).

Principalele avantaje ale topirii cu jet de electroni sunt [18, 127]:

- puritatea avansată a materialului metalic rezultat, datorită absenței căptușelilor refractare specifice agregatelor clasice și a faptului că topirea se realizează sub vid înaintat;
- posibilitatea automatizării procesului de topire, inclusiv comanda și controlului întregului proces cu ajutorul calculatoarelor electronice;
- posibilitatea valorificării prin topire a deșeurilor și materialelor recirculate proprii;

- presiune scăzută în zona de lucru, 10^{-2} Pa;
- reglarea ușoară a puterii și densității fluxului caloric (în domeniul 10^2 - 10^9 W/cm²);
- posibilitatea de a menține metalul după necesități;
- disocierea termică a oxizilor și a altor compuși chimici ce impurifică metalul.

Principalele dezavantaje ale topirii cu jeturi de electroni sunt [18, 127]:

- costul ridicat al metalului produs, datorită prețului mare al instalațiilor și consumului mare de energie, circa 2000 kWh/t;
- pierderi mari prin vaporizare.

Datorită avantajelor deosebite și în special a celor legate de puritate, care, conform datelor firmei Leybold-Heraeus, este cu 100-150% mai ridicată decât la elaborarea în cuptoare cu arc voltaic, topirea cu flux de electroni are importante aplicații la elaborarea metalelor și aliajelor utilizate în tehnica nucleară, în industria aerospațială și aeronautică, în industria electronică și de calculatoare și în alte domenii de vârf ale construcției de mașini.

În principiu, energia calorică de încălzire, topire și chiar de volatilizare se produce ca urmare a transformării energiei cinetice a electronilor, la impactul cu suprafața materialului, în căldură. Transformarea are loc într-un strat cu adâncimea de câțiva micrometri, funcție de energia cinetică a electronilor și de densitatea metalului supus încălzirii.

În condiții reale, bilanțul energetic al instalațiilor de topire cu flux de electroni este

$$Q = Q_u + Q_p, [J] \quad (5.14)$$

dar

$$Q_u = Q_t + Q_c, [J] \quad (5.15)$$

deci

$$Q = Q_t + Q_c + Q_p, [J] \quad (5.16)$$

unde:

Q - consumul total de energie, în J;

Q_u - energia utilă ce se transformă în căldură, în J;

Q_p - pierderi de energie pentru excitarea razelor X și cele legate de reflexia electronilor și emisia secundară, în J;

Q_t - energia consumată pentru încălzirea și topirea lingoului, în J;

Q_c - energia consumată pentru crearea și menținerea băii metalice, în J.

Pierderile energetice reale legate de excitarea razelor X (care se absorb în peretele camerei de topire) și de emisia secundară sunt practic ne semnificative, importanță prezentând doar pierderile legate de reflexia electronilor.

Energia relativă medie a electronilor reflectați, E_r , este proporțională cu numărul atomic Z și se determină cu relația:

$$E_r = 0,45 + 2 \cdot 10^{-3}Z \quad (5.17)$$

Dacă la metalele cu număr atomic mediu (Co, Ni) pierderile energetice sunt de circa 15%, conform relației de mai sus, la mărirea numărului atomic cresc și pierderile.

Deci cea mai mare parte din energia cinetică a electronului se transformă în căldură într-un strat superficial de grosime:

$$\delta_{\max} = K \frac{A}{Z\rho} V^2, \mu\text{m} \quad (5.18)$$

unde:

K- constantă;

A - masa atomică;

ρ - densitatea, daN/dm^3 ;

V - tensiunea de accelerare, V;

Z - numărul atomic al elementului.

Valoarea ρ_{\max} , în μm , pentru câteva metale este [128]:

Ni - 0,85 Al - 2,80

Cr - 1,10 W - 0,48

Cu - 0,88 Pb - 0,81

Pierderea importantă de energie a electronului se realizează la sfârșitul parcursului său, când are loc frânarea de bază a acestuia și unde temperatura atinge un maximum (fig. 5.17).

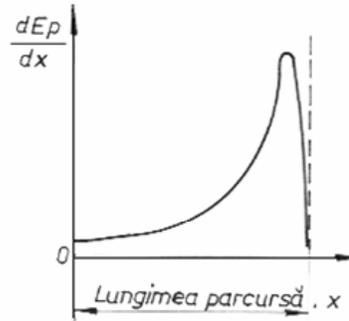


Fig. 5.17. Pierderea de energie a electronului pe distanța x.

5.5.2. Tunuri electronice

Tunurile electronice ale instalațiilor de topire realizează transformarea energiei electrice în energie cinetică a electronilor care formează fascicolul, dirijează fascicolul până la suprafața supusă încălzirii și distribuie fascicolul pe suprafață după o lege dată. Deci un tun electronic este format dintr-un sistem optico-electronic constituit din: catod, electrod de focalizare, anod. Funcție de forma suprafeței de emisie a catodului, de geometria electrodului focalizator și de anod, tunurile electronice sunt denumite tunuri de catod inelar, figura 5.18., tunuri axiale, figura 5.20., și tunuri cu fantă, figura 5.19.

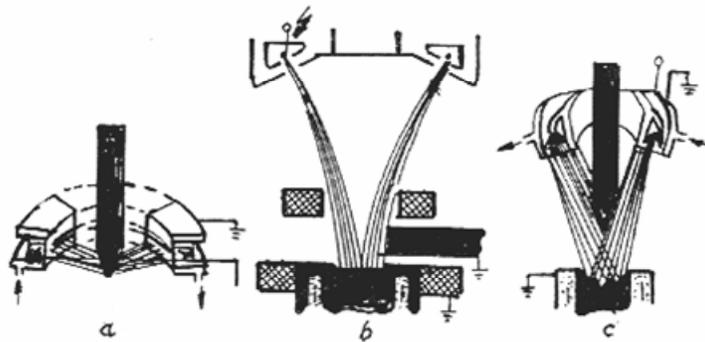


Fig. 5.18. Tipuri de tunuri electronice

- a - de formă inelară pentru topirea lingourilor;
- b - de formă conică pentru topirea lingourilor și încălzirea metalului în cristalizor;
- c - pentru topirea lingourilor, cu reglarea electromagnetică a fluxurilor de electroni.

Mai multe tunuri cu fantă care au fascicol electronic plan, orientate simetric față de suprafața piesei prelucrate, formează tunuri radiale.

Pentru a putea emite electroni catodul trebuie încălzit la temperaturi înalte, iar pentru ca aceștia să fie accelerați în vederea obținerii unei energii cinetice mari, între catod și anod se aplică o tensiune înaltă (de la 3-5 KV la 20-40 KV).

$$E = \frac{mv^2}{2} = eU \quad (5.19)$$

unde:

- E - energia cinetică a electronilor;
- e - sarcina electronului ($0,160206 \times 10^{-18} \text{ C}$);
- v - viteza electronului, în m/s;
- U - tensiunea de accelerare, în V.

Puterea fascicolului de electroni accelerați va fi:

$$W = n \frac{E}{\tau} = \frac{ne}{\tau} U = IU \quad (5.20)$$

unde

τ - timpul, în s;

n - numărul de electroni;

$I = \frac{ne}{\tau}$ - intensitatea curentului dat de fluxul de electroni, în A.

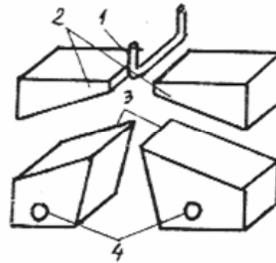


Fig. 5.19. Tun cu fantă sau cu fascicul plan

1 - catod; 2 - electrod de focalizare; 3 - anod accelerator; 4 - canale de răcire cu apă.

Schema de principiu a unui tun de electroni axial, vertical, compartimentat, care lucrează prin emisie prin încălzire indirectă, este prezentată în figura 5.20.

Filamentul de încălzire (1) din wolfram sau tantal emite un fascicul primar de electroni care bombardează catodul de emisie (2). Acesta, la un potențial negativ ridicat, emite un fascicul secundar de electroni. Variația diferenței de potențial dintre filamentul de încălzire și catodul emisiv permite reglarea energiei fasciculului secundar de electroni.

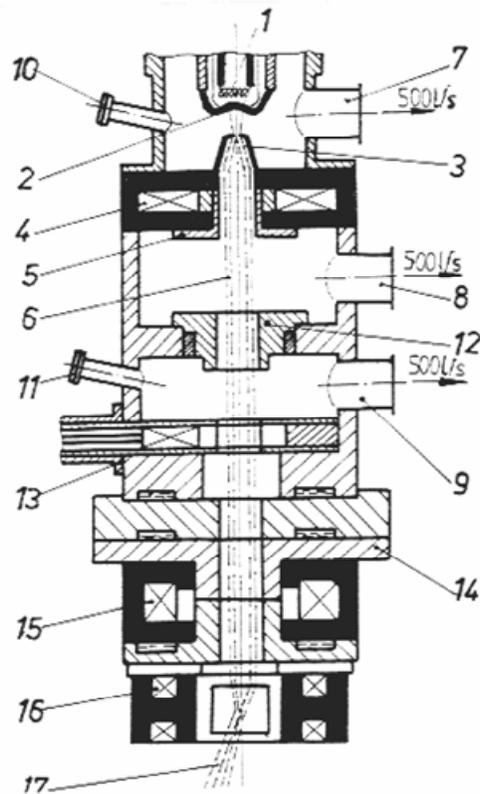


Fig. 5.20. Schema de principiu a unui tun electronic vertical

1- filament de încălzire; 2 - catod; 3- anod inelar; 4 - lentilă electromagnetică; 5, 12, 14 - diafragmă din cupru răcită cu apă; 6 - fascicul de electroni; 7, 8, 9 - racord la unitatea de pompare; 10, 11 - vizoare; 13 - vană (ecluză); 15 - lentilă electromagnetică de focalizare; 16 - lentilă electromagnetică de deflexie; fascicul deviat de electroni.

Câmpul electrostatic dintre catod și anodul inelar (3) accelerează fasciculul de electroni, care apoi este reglat și focalizat prin diafragmele 5,12,14 și lentilele electromagnetice 4 și 15. Lentila

electromagnetică 16 asigură devierea prin deflecție a fascicului. Termoemisia electronică verifică ecuația lui Richardson-Dushman:

$$J = AT^2 \exp(-eV_c/KT) \quad (5.21)$$

în care:

J - densitatea curentului emis, în A/cm²;

T - temperatura absolută, în K;

V_e - potențial de ieșire, în V;

A - constantă dependentă de natura catodului;

K - constanta lui Boltzman (1,3805.10²³ J/K).

Pentru wolfram: A = 80, V_e = 4,58 V, J = 9,27 x 10⁻⁷ A/cm² la 1327 °C, iar pentru tantal: A = 60, V_e = 4,12 V, J = 9,1 x 10⁻⁶ A/cm² la aceeași temperatură.

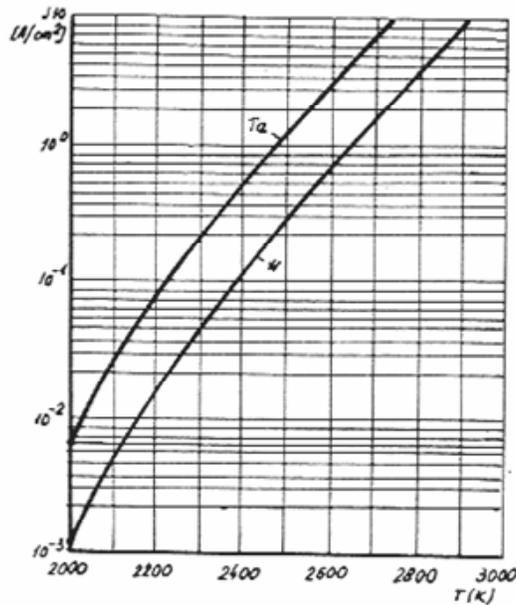


Fig. 5.21. Dependența densității curentului de emisie la catod de temperatură

Depunerea unor materiale emisivă pe filamentul de încălzire mărește randamentul de termoemisie, ce poate ajunge la densități de

curent de ordinul a 10^{-2} A/cm². Densitatea de curent a emisiei depinde de temperatură și pentru cazul unor catodi din wolfram și tantal se determină din figura 5.21.

O dependență asemănătoare se constată, conform figurii 5.22, și între puterea specifică radiată de catod și temperatură [127].

Temperatura de încălzire a catodului nu poate depăși o valoare corespunzătoare materialului din care acesta este executat, deoarece se deformează sau se vaporizează.

Un alt tip de tun electronic, cu o electronică mult mai simplă, este cel fără anod accelerator, tensiunea înaltă aplicându-se între catod și metalul care se încălzește.

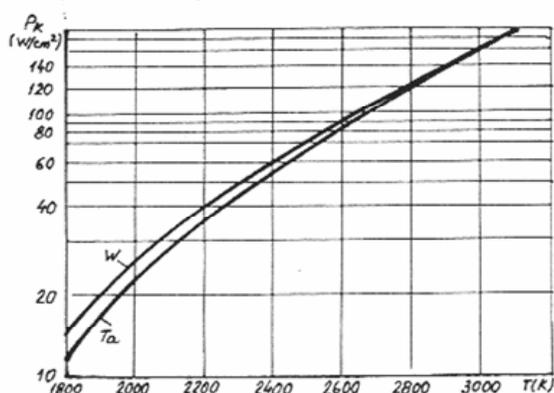


Fig. 5.22. Dependența puterii specifice radiate de catod de temperatura sa

Astfel de tunuri, denumite “tunuri cu catod inelar” au fost realizate pentru prima dată de firma Staufer-Temesal Metallurgical Comp. din S.U.A. După cum se vede din schema din figura 5.18, sistemul este constituit dintr-un fir inelar de wolfram, care joacă rolul de catod, un electrod focalizat și piesa supusă topirii, ce joacă rol de anod. În acest caz lipsesc procesele de reflectare a electronilor, iar pierderile de putere prin emisie termoelectronică sunt foarte mici.

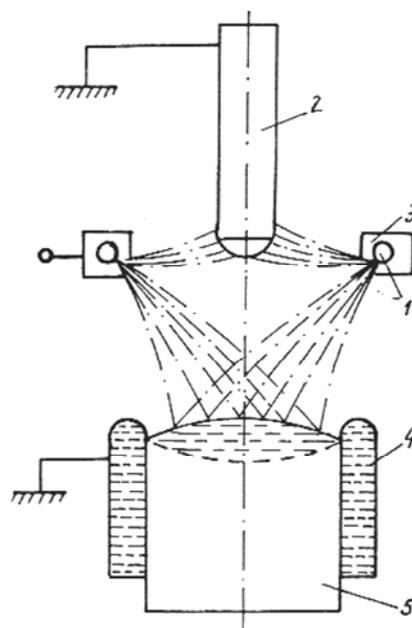


Fig. 5.23. Schema constructivă a unei instalații de topire cu fascicul de electroni cu catod inelar

1- catod; 2 - lingou supus topirii (anod); 3 - electrod focalizat; 4 - cristalizator răcit cu apă; 5 - lingou rezultat.

Dezavantajele acestui sistem de topire constau în faptul că filamentul are o fiabilitate scăzută, datorită proiecției de material topit și volatilizat pe sistemul de încălzire, ca urmare a distanței scurte dintre catod și anodul supus topirii și că presiunea vaporilor metalici în zona de topire poate depăși presiunea critică de apariție a descărcării între catod și anod (10^{-2} Pa) și se formează arcul voltaic, ceea ce presupune întreruperea procesului de topire.

5.5.3. Scheme tehnologice de topire în flux de electroni

Pentru utilizarea eficientă a fluxului de electroni și asigurarea condițiilor optime de rafinare s-au testat mai multe scheme tehnologice de topire. Principalele scheme utilizate de firmele producătoare sunt:

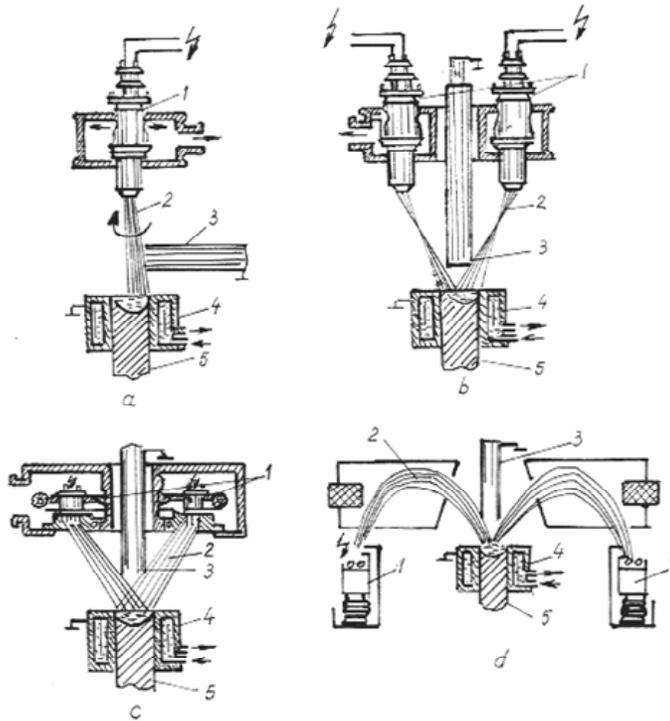


Fig. 2.24. Sisteme tehnologice de retopire cu flux de electroni

1 - tun electronic; 2 - flux de electroni; 3 - lingou supus topirii; 4 - cristalizor răcit cu apă; 5 - lingou turnat.

- tun vertical axial și lingou cu deplasare orizontală, fascicolul de electroni acționând atât asupra lingoului, cât și asupra băii metalice din cristalizor (firma Pierce, figura 5.24.a);

-mai multe tunuri axiale verticale cu devierea electromagnetică a fluxului de electroni pe lingoul ce se deplasează vertical și asupra băii metalice din cristalizor (firma Pierce, figura 5.24.b);

- tun cu catod inelar cu devierea electromagnetică a fluxului de electroni asupra lingoului și a băii metalice (firma Heraeus, figura 5.24.c);

- tun cu fascicul liniar deviat la 180° pentru a acționa asupra lingoului cu deplasare verticală și asupra băii metalice (firma Heraeus, figura 5.24.d).

Topirea cu un singur tun axial, figura 5.24.a, se realizează în regim nestaționar, cu deplasarea pe diverse traiectorii a fluxului de electroni, figura 5.25.

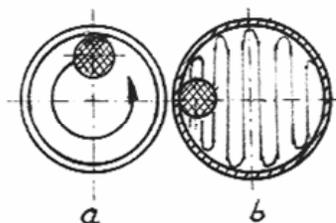


Fig. 2.25. Variante de deplasare a fluxului de electroni pe suprafața băii metalice

a - traiectoria circulară; b - traiectoria în zig-zag

Acțiunea fluxului de electroni asupra băii metalice se manifestă sub forma unor impulsuri termice periodice, funcție de frecvența și traiectoria fluxului de electroni și de diametrul urmei fluxului. În cazul folosirii unor tunuri electronice de puteri mari, de ordinul megawaților, la deplasarea cu viteză relativ mică a fluxului de electroni pe suprafața băii metalice se produc supraîncălziri locale care conduc la creșterea pierderilor prin vaporizare și la riscul ecranării de către vaporii aflați deasupra băii.

Sistemele de deplasare verticală a lingoului asigură condiții mai bune de rafinare datorită suprafeței conice mai mari de contact și a faptului că metalul topit se prelinge de-a lungul conului format la capătul lingoului.

Rafinarea, pentru toate schemele prezentate, se realizează în trei etape:

- la formarea și scurgerea picăturilor în cristalizor se elimină intens moleculele de hidrogen, azot, oxigen, oxid de carbon, impuritățile și incluziunile cu tensiune mare de vapori;

- menținerea unei temperaturi corespunzătoare la suprafața băii metalice asigură eliminarea în continuare a gazelor și impurităților volatile;

- solidificarea dirijată a lingoului asigură o concentrare mai mare a impurităților în stratul superior al lingoului.

Deoarece mărirea suprafeței de reacție și creșterea duratei de vacuumare au o influență favorabilă importantă asupra procesului de rafinare, au apărut scheme cu faze de topire, rafinare și cristalizare.

5.5.4. Tratarea în instalații cu flux de electroni a topiturilor metalice

Metalul topit cu jet de electroni, sau printr-o altă tehnică, este trecut într-una, figura 5.26, sau mai multe vetre, figura 5.27, în vederea rafinării, chiar a modificării și microalierii.

Creșterea suprafeței de reacție prin interpunerea vetrelor asigură rafinarea avansată a metalului și creșterea productivității la o mărire nesemnificativă a consumului energetic. La un regim determinat de curgere a metalului pe vetrele din cupru răcite cu apă se depune un strat de metal solidificat care reduce pierderile de căldură. Dacă se utilizează vetre căptușite, stratul de garnisaj, care este obligatoriu pentru a preveni impurificarea, asigură o răcire mai rapidă a topiturii.

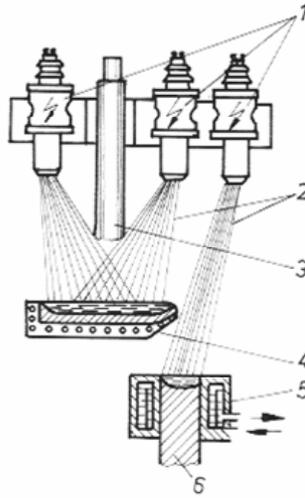


Fig. 5.26. Instalație de topire și tratare sub jet de electroni cu o singură vatră

1- tunuri electronice; 2 - flux de electroni; 3 - lingou supus topirii; 4 - vatră răcită cu apă; 5 - cristalizor; 6 - lingou turnat.

Eficiența tehnicilor de rafinare pe vetre rezultă din aplicarea bilanțului de material al impurităților.

$$QC_0 = KSC + qC \quad (5.22)$$

unde:

q - debitul de metal lichid, în cm^3/s ;

C_0 - conținutul de impurități în metalul supus rafinării;

C - conținutul de impurități în metalul rafinat;

K - constanta de schimb masic, în cm/s ;

S - suprafața de reacție, în cm^2 .

sau:

$$\frac{C_0}{C} = 1 + \frac{K}{P}$$

în care $P = \frac{q}{S}$, în m/s, reprezintă productivitatea specifică.

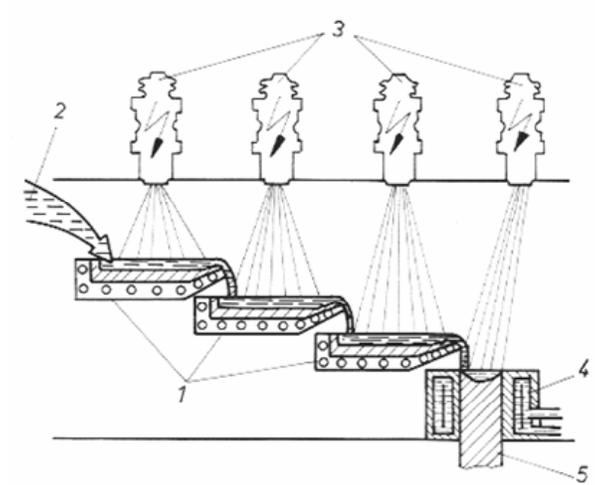


Fig. 5.27. Instalație de tratare pe vetre a topiturilor metalice încălzite cu flux de electroni

1 - vetre răcite cu apă; 2 - alimentare cu metal lichid; 3 - tunuri de electroni; 4 - cristalizor răcit cu apă; 5 - lingou.

În cazul rafinării în mai multe etape:

$$\frac{C_o}{C_n} = \prod_{i=1} \left(1 + \frac{K_i}{P_i} \right) \quad (5.23)$$

Dacă productivitatea specifică și constanta de schimb masic au aceleași valori pentru fiecare etapă a procesului de rafinare, atunci relația devine:

$$\frac{C_o}{C_n} = \left(1 + \frac{K}{P} \right)^n \quad (5.24)$$

Pentru cazul menținerii constante a suprafeței totale de reacție:
 $S = nS_i$ și $P_i = nP_n$. Dacă numărul de etape de rafinare $n \rightarrow \infty$, atunci:

$$\frac{C_0}{C} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{K}{nP_n} \right)^n = e^{\frac{K}{P_n}} \quad (5.25)$$

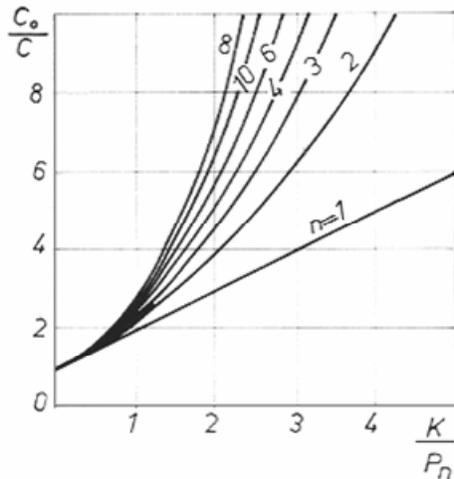


Fig. 5.28. Dependența gradului de rafinare C_0/C de raportul K/P_n și de numărul etapelor de rafinare

Reprezentarea grafică a funcției $\frac{C_0}{C} = f\left(\frac{K}{P_n}\right)$, din figura 5.28,

arată că pentru aceeași productivitate gradul de rafinare crește cu numărul etapelor de rafinare, iar la același grad de rafinare productivitatea procesului se mărește cu numărul etapelor de rafinare.

În paralel cu rafinarea, tratarea topiturilor metalice pe mai multe vetre poate asigura un grad avansat de asimilare a elementelor modificatoare și de microaliere. Compartimentarea vetrelor sau

îngheburilor sau crearea unor posibilități de adăugare eșalonată a acestor elemente asigură un grad avansat de asimilare și un efect calitativ superior.

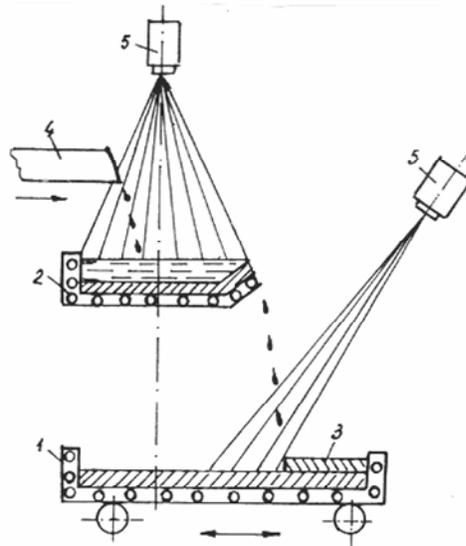


Fig. 5.29. Schema obținerii lingourilor plate stratificate

1- placă de turnare răcită cu apă; 2 - vatră intermediară; 3 - lingou plat; 4 - lingou supus topirii; 5 - tunuri electronice.

În cazul unor cuptoare de topire cu flux de electroni de capacități mai mari se impune dotarea acestora cu instalații de agitare electromagnetică a băii în vederea omogenizării termice și chimice. În afara rezultatelor favorabile înregistrate în plan calitativ, acesta conduce și la reducerea consumului de energie și a pierderilor prin vaporizare.

Instalațiile de tratare cu flux de electroni a materialelor metalice pot asigura și condiții optime de turnare a unor semifabricate. În figura 5.29. este prezentată schema de obținere prin turnare a unor produse stratificate, iar în figura 5.30, schema obținerii de inele și țevi de mare diametru.

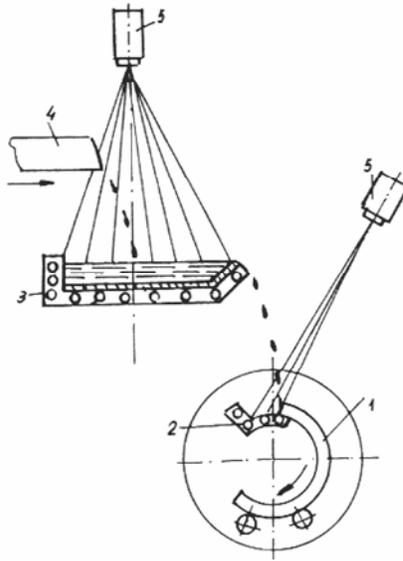


Fig. 5.30. Schema obținerii inelelor și a țevelor de mare diametru

1 - piesă tip inel (țevă); 2 - cristalizor răcit cu apă; 3 - vatră intermediară; 4 - lingou supus topirii; 5 - tunuri electronice.

În afara instalațiilor de topire de puteri relativ mari, există și instalații moderne pentru topirea zonală, creșterea monocristalelor, sinterizare, metalizare, realizarea pulberilor metalice, sudare fină etc. care sunt dotate cu mecanisme auxiliare de reglare a pozițiilor relative ale pieselor supuse încălzirii și sursei de electroni [147].

5.6. Topirea metalelor și aliajelor în plasmă

5.6.1. Considerații generale

Plasma reprezintă a patra stare de agregare a materiei fiind constituită din particule încărcate, particule neutre, cuante de radiație și câmpuri electromagnetice în interacțiune permanentă și în care au loc procese de ionizare, excitare, recombinație, absorbție și emisie de radiații. Termenul de plasmă a fost introdus în 1923 de către Langmuir pentru a defini starea unui gaz la presiune scăzută, prin care trece un curent electric. Funcție de gradul de ionizare, plasma este alcătuită din electroni, cationi și atomi neionizați, astfel încât totdeauna numărul sarcinilor electrice negative să fie egal cu numărul sarcinilor pozitive. Temperatura plasmei, determinată de gradul de ionizare, variază de la 10^6 K pentru un grad de ionizare apropiat de unitate, ca în cazul fuziunii nucleare, la 2000-20000 K pentru un grad de ionizare mai mic de 10^{-4} K, ca de exemplu în cazul cuptoarelor de topire a metalelor. Temperatura plasmei depinde de natura gazului plasmogen și variază atât în secțiunea longitudinală, cât și în cea transversală a flăcării de plasmă [72], după cum se vede în figura 5.31.

Plasma se caracterizează totdeauna printr-un conținut ridicat de căldură, 1200-1300 Kcal/mol, conductibilitate termică și electrică bună și viteză mare de deplasare a jetului, 148-2250 m/s.

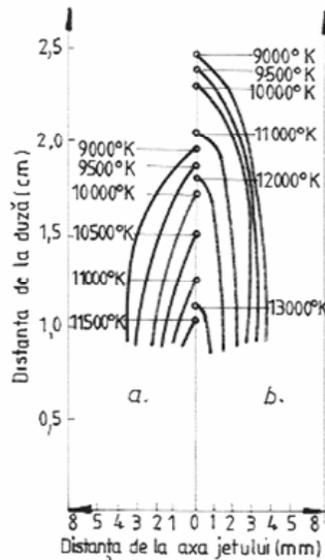


Fig. 5.31. Variația temperaturilor într-un jet de plasmă, în cazul în care gazul plasmogen este azotul (a) sau argonul (b)

Materia poate fi considerată în stare de plasmă dacă:

- particulele constitutive cu sarcină electrică pozitivă și cele cu sarcină negativă interacționează prin intermediul câmpurilor electromagnetice;
- proporția particulelor cu sarcina pozitivă este egală cu cea a particulelor cu sarcină negativă;
- dimensiunile volumului plasmei sunt mai mari decât lungimea de ecranare Debye.

Plasma se poate obține prin următoarele metode [128]:

- ionizarea unui gaz de energie generată cu ajutorul unui arc voltaic în curent alternativ, figura 5.32.a, sau în curent continuu, figura 5.32.b și figura 5.32.c (plasmotron cu arc voltaic);
- ionizarea unui gaz într-un câmp de înaltă frecvență inductiv sau capacitiv (arzător H-F);

- ionizarea unui gaz prin bombardare cu electroni într-o undă electromagnetică mobilă sau staționară (arzător UHF).

Toate cele trei metode se bazează pe transferarea unei energii atât de mari a gazului ales pentru a fi transformat în plasmă, încât moleculele acestuia vor disocia în atomi, iar aceștia în ioni și electroni.

De exemplu, pentru ionizarea gazului sub acțiunea arcului voltaic este necesară o concentrare de energie de peste 10^6 A/cm².

La alegerea gazului se au în vedere interacțiunile fizico-chimice la temperaturi ridicate dintre atomii și ionii din plasmă și materialele introduse în jet sau expuse acțiunii acestuia, precum și necesitatea atingerii entalpiei corespunzătoare la temperatura de desfășurare a procesului. Trebuie reținut faptul că gazele biatomice și poliatomice au entalpii mai ridicate decât cele monoatomice pentru aceeași temperatură.

Gazele întrebuințate pentru formarea plamei sunt: argon, azot, aer, heliu, hidrogen, gaz metan, bioxid de carbon sau amestecuri de gaze în diferite proporții de Ar + N₂, Ar + H₂, N₂ + H₂.

Un cost minim al gazului și un transfer maxim de căldură se înregistrează la folosirea azotului cu 5-10% H₂ sau a argonului cu 5-10% H₂.

5.6.2. Generatoare de plasmă

Pentru aplicațiile tehnice în domeniul încălzirii se utilizează plasmotroane cu jet, alimentate fie în curent continuu, fie în curent alternativ, fie în curenți de înaltă frecvență.

După modul de stabilire a arcului, generatoarele cu jet de plasmă se împart în: generatoare cu arc insuflat longitudinal, denumite lineare, și generatoare cu arc insuflat transversal, denumite coaxiale.

Arcul electric se formează între doi electrozi sau între un electrod sub formă de bară și un anod-duză răcit coaxial cu apă. Gazul injectat într-o cameră situată între electrozi, după încălzirea în arcul electric iese prin duză sub formă de flacără (jet de plasmă).

Parametrii structurali și operaționali ai plasmotroanelor cu arc electric sunt [128]:

- natura gazului plasmogen;
- tensiunea de alimentare;
- puterea plasmotronului;
- viteza de curgere a gazului;
- diametrul și lungimea anodului și a duzei;
- diametrul catodului;
- distanța anod-catod;
- presiunea gazului;
- modul de stabilizare a arcului - prin injecție tangențială, axială sau mixtă a gazului;
- geometria de injecție a gazului (numărul, diametrul, amplasarea și orientarea orificiilor pentru injecția gazului, precum și forma și dimensiunile camerei de injecție);
- natura materialului catodului și anodului;
- modul de răcire al electrozilor;
- geometria extremității anodului și catodului;
- intensitatea câmpului magnetic exterior;
- condițiile de injecție în jetul de plasmă a unor materiale pentru topire.

Plasmotroanele cu arc voltaic [147] sunt cu arc netransferat, când acesta se realizează între electrozi, la alimentarea în curent alternativ, figura 5.32.a, sau între electrod și ajutoraj, la alimentarea în curent continuu, figura 5.32.c, și cu arc transferat, dacă spațiul arcului este suficient de ionizat și câmpul electric dintre duză și piesa supusă încălzirii suficient de intens, figura 5.32.b.

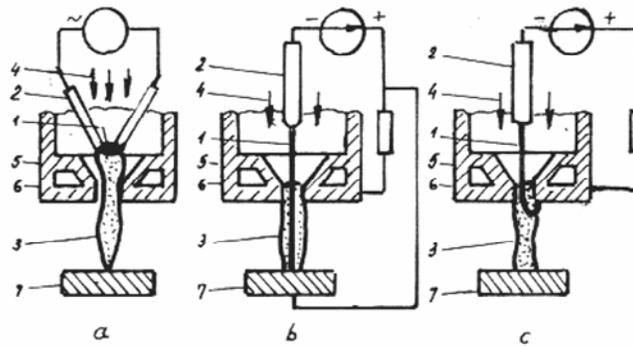


Fig. 5.32. Plasmotroane cu arc voltaic
 a - plasmotron cu arc alternativ între doi electrozi;
 b - plasmotron cu arc continuu între electrod și piesa de încălzit;
 c - plasmotron cu arc continuu între electrod și ajutorajul de cupru răcit cu apă;

1- arc electric; 2 - electrod; 3 - plasmă; 4 - gaz plasmotron; 5 - ajutoraj; 6 - cameră prin care circulă apă rece; 7 - piesă de încălzit.

Pentru topirea metalelor se utilizează generatoarele de plasmă cu arc transferat. Coloana arcului are forma unui con ce se transformă treptat într-un cilindru. Zona inițială conică se mărește la creșterea curentului de alimentare și funcționează ca o pompă electromagnetică care absoarbe din atmosfera înconjurătoare gaz pe care îl pompează spre anod. Temperatura și viteza gazului antrenat are valori maxime în axul arcului și minime la peretele anodului. Viteza axială a gazului variază direct proporțional cu mărimea curentului în arc și nu este influențată de debitul de gaz.

Deoarece pentru topire sunt necesare puteri mari, se utilizează generatoare cu plasmă alimentate în curent alternativ sau generatoare cu arcul electric principal alimentat în curent alternativ și cu un arc secundar de serviciu, alimentat în curent continuu, figura 5.33. Arcul secundar are rol de a realiza ionizarea în zona duzei plasmotronului, asigurând funcționarea continuă a acestuia.

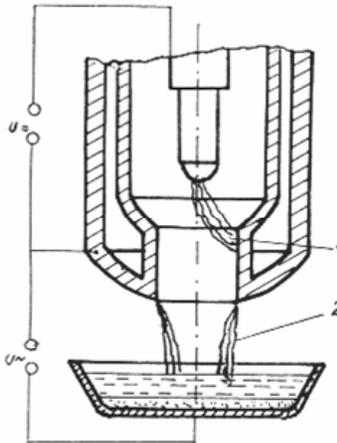


Fig. 5.33. Plasmotron cu arc voltaic în curent alternativ și arc secundar de serviciu

1 - arc de serviciu; 2 - arc principal.

Stabilizarea arcului constă în comprimarea acestuia și în fixarea lui în axul electrodului. Aceasta permite consumarea uniformă a electrodului și solicitarea termică uniformă a ajutorajului. Stabilizarea se realizează:

- magnetic - câmpul magnetic longitudinal interacționează cu liniile de câmp din coloana arcului comprimându-l și rotește pata anodică pe pereții ajutorajului;

- cu gaz - turbionarea gazului determină varierea presiunii pe secțiunea ajutorajului și centrarea coloanei arcului în zona cu presiune scăzută în centru;

- cu apă - vaporii de apă creează mediul ionizat, bun conducător de electricitate.

Plasmotroanele cu arc sunt dotate în general cu catozi greu fuzibili din: wolfram, grafit, tantal, zirconiu, hafniu, care suportă

temperaturile mari la care are loc emisia termoelectronică. Există însă plasmotroane cu catozi ușor fuzibili, din cupru sau oțel, cu emisie autoelectronică. La aceștia, pe lângă o răcire intensă în timpul funcționării, este necesară și deplasarea cu viteză mare a petei catodice prin turbionarea gazului plasmogen sau cu ajutorul unui câmp magnetic. Pentru instalațiile de topire a metalelor, cei mai utilizați catozi sunt cei din wolfram. Ei au o configurație simplă, cilindrică sau tubulară, cu mai multe canale.

Catodul de wolfram, de formă cilindrică, cu vârf conic la capătul activ pentru a poziționa arcul în axul duzei și pentru a evita deplasarea arcului din axul electrodului, este montat într-un portcatod din cupru răcit cu apă. Cuprul conduce atât căldura, cât și electricitatea și, dacă contactul dintre portcatod și catod este bun, sunt eliminate supraîncălzirile locale și pierderile de energie.

Anodul, realizat din cupru și răcit cu apă, este de forma unei duze concave. Duza este constituită din: partea de intrare, partea cilindrică și partea de ieșire care determină modul de curgere și viteza gazului plasmă. Pentru a asigura stabilitatea funcționării plasmotronului și pentru a preveni distrugerea anodului, duza-anod trebuie să fie suficient de lungă, ceea ce permite alungirea periodică a arcului. Dacă anodul are lungimea prea mică, arcul va fi expulzat în afara anodului, sau se va bloca la partea frontală a acestuia.

În ideea că de primă importanță pentru curgerea corectă a gazului în vecinătatea catodului este configurația spațiului dintre anod și catod, s-au realizat plasmotroane cu:

- vârful catodului introdus adânc, coaxial, în duza anodului;
- vârful catodului (teșit sau conic) se află la o anumită distanță de partea cilindrică a duzei.

La viteze subsonice de ieșire a gazului, duza este cilindrică sau cu diametru puțin mai mare la ieșire decât la mijlocul lungimii duzei, iar la viteze supersonice duza va fi divergentă.

5.6.3. Instalații de topire cu plasmă

Generatoarele de plasmă se utilizează în domeniul metalurgiei în fază lichidă la execuția de :

- agregate de topire;
- agregate de retopire în vederea rafinării;
- agregate de reducere metalotermică pentru obținerea de prealiaje și feroaliaje;
- agregate de elaborare a aliajelor cu introducerea elementelor de aliere sub formă de pulbere sau în stare compactă.

Comparativ cu agregatele de încălzire prin inducție, cu arc electric și chiar cu fascicul de electroni, cele dotate cu generatoare de plasmă prezintă următoarele avantaje [128]:

- atmosfera agregatului poate fi oxidantă, reducătoare sau neutră, funcție de natura amestecului de gaz plasmogen;
- degazarea topiturilor metalice se realizează la valori apropiate de cele ale elaborării în vid, deoarece presiunea parțială a oxigenului, hidrogenului și azotului la instalațiile cu plasmă sunt foarte mici;
- pierderile de metale prin evaporare sunt mult mai mici decât la instalațiile de elaborare sub vid, deoarece în acest caz se lucrează la presiuni normale;
- reglarea temperaturii se realizează rapid și în limite largi;
- viteza de topire este mai mare ca urmare a concentrării energiei într-un volum redus, a vitezei mari a curentului de plasmă și a transferului rapid de căldură de la plasmă la metal;
- topirea în plasmă corelată cu solidificarea în cristalizoare metalice răcite cu apă elimină impurificarea aliajelor cu incluziuni nemetalice din căptușeala refractară;
- instalațiile de topire în plasmă sunt simple din punct de vedere constructiv și necesită investiții mai mici decât instalațiile de topire în vid.

O categorie importantă de cuptoare electrice de topire cu plasmă este cea cu creuzet ceramic, care s-a dezvoltat din cuptoarele electrice cu arc, clasice, la care s-au înlocuit electrozii cu generatoare de plasmă. La cuptoarele cu plasmotroane alimentate în curent continuu,

baia metalică, care este în contact cu un electrod amplasat în vatră, joacă rolul de anod. La alimentarea în curent trifazic, electrodul din vatră dispare, iar numărul de plasmotroane trebuie să fie multiplu de trei, figura 5.34.

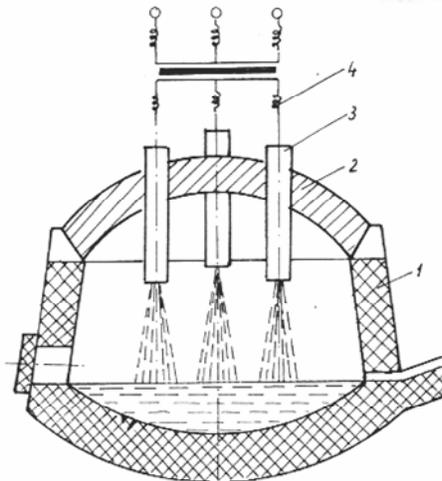


Fig.5.34. Cuptor trifazic de topire în plasmă, cu creuzet ceramic

1- cătușeală; 2 - boltă; 3 - plasmotroane; 4 - transformator.

Solicitarea termică este mare și se recomandă produse magnezito-cromitice pentru cătușeală. Pentru a menține o suprapresiune în cuptor, boltă, orificiile pentru plasmotroane și ușa de vizitare se etanșează. Pentru radierea omogenă a băii, plasmotroanele se dispun în boltă, în geometria indicată în figura 5.35.

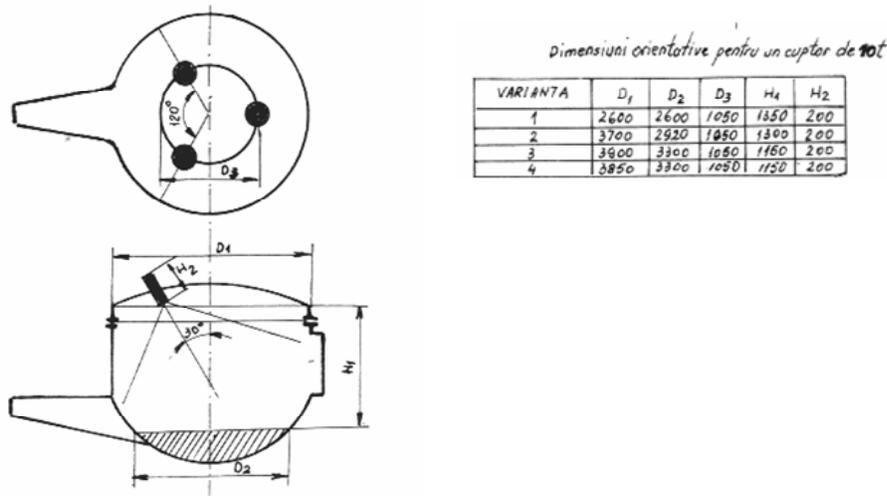


Fig. 5.35. Dispunerea geometrică a plasmotroanelor în bolta cuptorului.
Dimensiunile orientative sunt pentru un cuptor de 10t.

Utilizarea plasmotroanelor la încălzirea cuptoarelor permite menținerea unei temperaturi constante și deci evitarea șocurilor termice, ceea ce mărește durabilitatea căptușelii.

Transferul de căldură de la plasmă la încărcătură se realizează în proporție de circa 90% prin radiație. Pe măsura desfășurării procesului de topire, se mărește încărcarea termică a bolții cuptorului datorită lungimii arcului care radiază liber și micșorării suprafeței ce preia căldura. Solicitarea maximă apare la formarea băii metalice, ce are un coeficient de absorbție a radiației de peste două ori mai mic față de încărcătura metalică. Deci, la apariția topiturii, transferul de energie se va reduce prin diminuarea puterii plasmotroanelor.

Temperaturile mari care se pot obține și transferul rapid de căldură asigură o viteză de topire de trei ori mai mare decât la cuptoarele clasice [66].

Regimul energie-timp pentru un cuptor cu plasmă și unul cu arc electric este prezentat în figura 5.36.

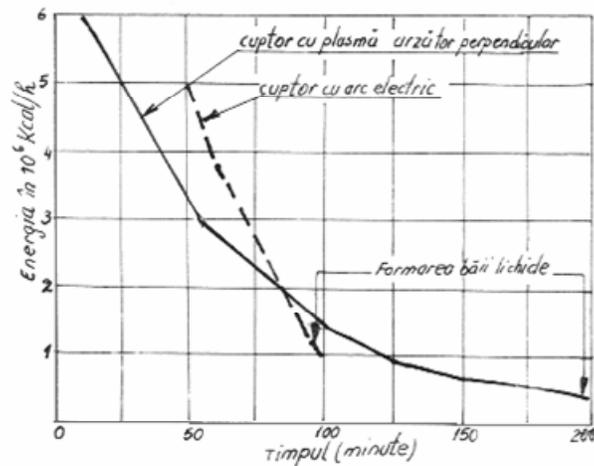


Fig. 5.36. Regimul energie-timp pentru un cuptor cu plasmă și un cuptor cu arc electric.

Din experiența uzinelor din Freital-Germania și ale firmei VOEST-ALPINE din Lintz-Austria s-au desprins următoarele caracteristici ale elaborării oțelului în cuptoare cu plasmă, în curent continuu, cu trei plasmotroane montate în boltă [108; 72], anexa 16.

Elaborarea unor aliaje speciale, de puritate înaltă, se realizează într-o instalație cu generatoare de plasmă și cuptor de topire cu cristalizor, figura 5.37. Instalația, ce poate funcționa atât în curent continuu, cât și alternativ, se aseamănă cu o instalație de turnare continuă la partea inferioară și un cuptor trifazic la partea superioară.

Instalația poate lucra sub vid, ceea ce permite elaborarea unor metale și aliaje de înaltă puritate, cum sunt cele pe bază de zirconiu, utilizate pentru construcția zonei active a reactoarelor cu neutroni termici [16].

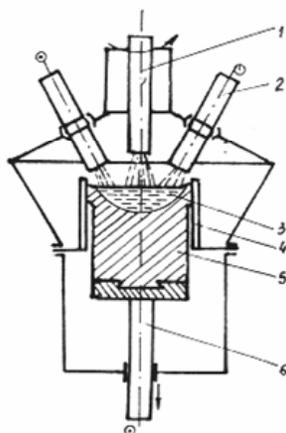


Fig. 5.37. Cuptor pentru topire cu plasmă și cristalizor

- 1- electrod supus retopirii; 2 - plasmotron; 3 - baie metalică; 4 - cristalizor; 5 - lingou; 6 - mecanism de retragere.

Pentru elaborarea în vid sau în atmosferă controlată a unor aliaje greu fuzibile s-au conceput instalații de topire în jet de plasmă, în creuzet garnisit și turnare în forme amplasate în aceeași incintă, figura 5.38.

Elaborarea unor aliaje se poate realiza în flux continuu, dacă la o instalație clasică de topire a metalului de bază se cuplează un sistem de insuflare și topire în plasmă a elementelor de aliere aflate în stare lichidă, solidă, gazoasă sau sub forma unei dispersii. În figura 5.39. se prezintă o instalație de elaborare în plasmă a aliajelor de aluminiu (a) și una de elaborare a aliajelor pe bază de plumb (b), utilizând această tehnică de insuflare în jetul de metal lichid a elementelor de aliere.

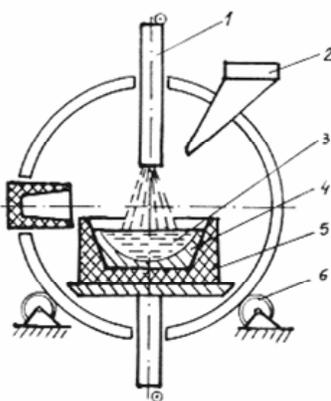


Fig. 5.38. Cuptor pentru topire în plasmă, în creuzet garnisit și turnare directă.

- 1 - plasmatron; 2 - dozator încărcătură; 3 - baia metalică; 4 - garnisaj; 5 - creuzet;
6 - role pentru basculare; 7 - formă.

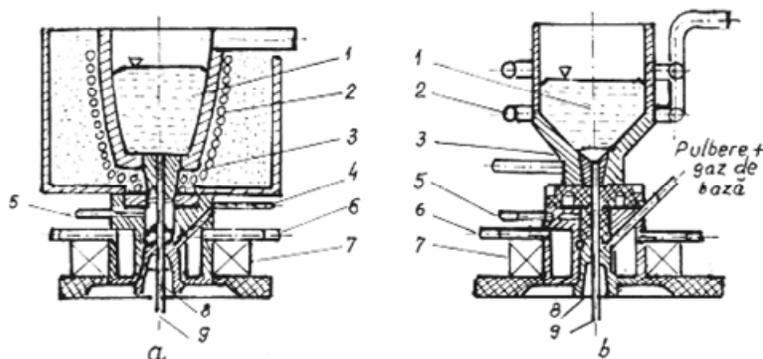


Fig. 5.39. Instalații de elaborare continuă în plasmă a aliajelor de aluminiu (a) și de plumb (b).

- 1 - topitură metalică; 2 - sistem de încălzire electrică; 3 - duze de curgere a topiturii; 4 - pulbere + gaz de transport; 5 - gaz-plasmă; 6 - apă de răcire; 7 - electromagnet;
8 - anod; 9 - bară de aliaj.

Firma japoneză Daido a realizat o instalație în care combină topirea cu plasmă cu agitarea și topirea cu ajutorul curenților de înaltă frecvență, figura 5.40.

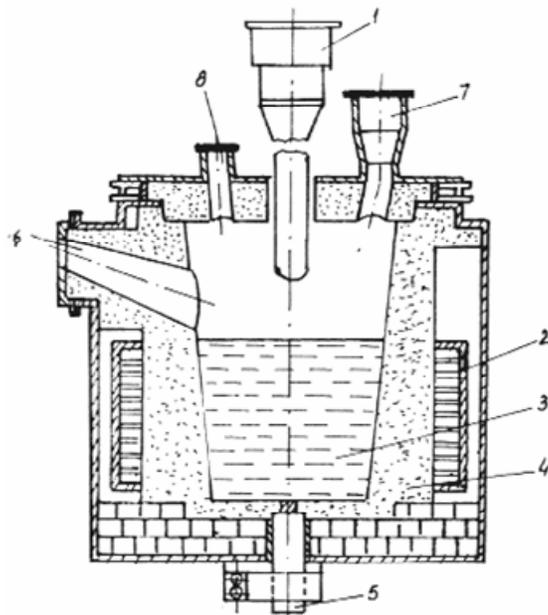


Fig. 5.40. Cuptor cu plasmotron și inductor pentru topire

1 - plasmotron; 2 - inductor; 3 - baia metalică; 4 - căptușeală; 5 - anod; 6 - gură de încărcare; 7 - cupă pentru elementele de aliere; 8 - orificiu de suprapresiune.

Societatea suedeză SKF Steel Engineering a dat în exploatare mai multe instalații de fabricare a feroaliajelor folosind topirea în plasmă (procedeul plasmachrome), de recuperare a metalului din deșeurii oxidice (procedeul plasmadust) sau de obținere a metalului prin reducerea acestuia din oxizi (procedeul plasmasmelt) [110, 72].

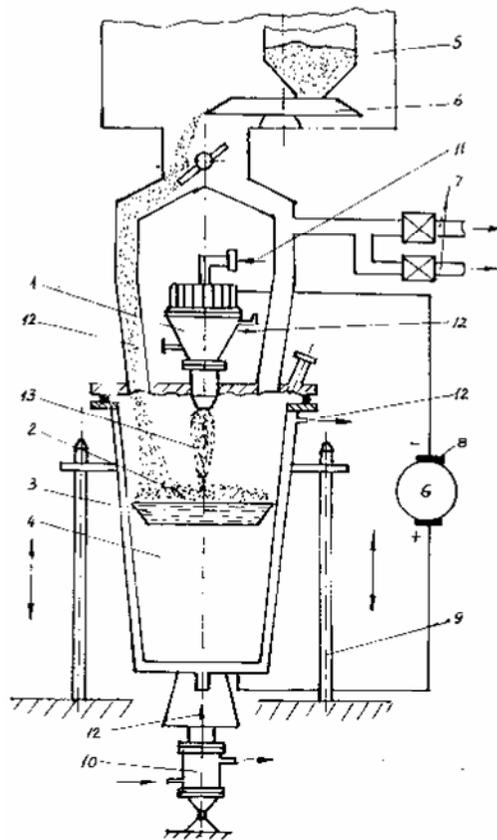


Fig. 5.41. Instalație de topire în plasmă a buretelui de titan

- 1 - generator de plasmă; 2 - burete; 3 - baia metalică; 4 - lingou; 5 - buncăr; 6 - dozator; 7 - vidare; 8 - sursă; 9 - ghidaje; 10 - acționare hidraulică; 11 - gaz plasmogen; 12 - apă de răcire; 13 - jet de plasmă.

Firma Krupp din Germania a pus la punct o tehnologie de topire a buretelui de titan obținut prin procedeul Kroll [146, 127]. Buretele de titan de granulație 2-12 mm plutește la suprafața băii metalice, fiind permanent sub acțiunea jetului de plasmă. În același

cuptor în care se face topirea se poate efectua și retopirea titanului în vederea purificării, figura 5.41.

Pentru elaborarea unor aliaje greu fuzibile și cu reactivitate ridicată, cum sunt cele pe bază de titan, zirconiu, tantal etc., s-au căutat soluții de îmbinare a avantajelor prezentate de instalațiile de topire în flux de electroni și de cele de topire în plasmă.

Noua instalație de topire-turnare utilizează o sursă de electroni cu plasmă dintr-o descărcare electrică de înaltă tensiune, fiind deci o instalație ce funcționează cu catod rece. Fasciculul de electroni catodici este obținut prin emisia secundară a catodului bombardat cu ionii pozitivi proveniți din plasmă.

Funcționarea stabilă a sursei de electroni cu plasmă se realizează la presiuni de 1 Pa [82]. Datorită lucrului la un grad mai redus de vacuumare la topirea în flux de electroni, aceste instalații prezintă următoarele avantaje:

- atingerea mai ușoară a regimului de lucru datorită unei depresurizări moderate;
- evitarea impurificării, indiferent de reactivitatea topiturii metalice.

Rezultate bune s-au înregistrat [82] la elaborarea aliajelor de titan (ex.: Ti6Al4V) în instalații de topire-turnare încălzite cu surse de electroni cu plasmă.

Anexa 1. Temperaturile de topire și fierbere ale unor elemente.

Element	Temperatura de topire, °C	Temperatura de fierbere, °C	Element	Temperatura de topire, °C	Temperatura de fierbere, °C
Actiniu	1050	3300	Nichel	1453	2820
Aluminiu	660,1	2400	Niobiu	2420	5100
Bariu	710	1770	Staniu	231,9	2600
Beriliu	1280	2450	Osmiu	2700	4600
Bor	2030	2550	Paladiu	1552	3200
Vanadiu	1920	3400	Platină	1769	3800
Bismut	271,3	1530	poloniu	254	960
Wolfram	3380	5700	Praseodim	935	3000
Gadolinu	1320	2700	Radiu	700	1140
Galiu	29,8	2250	Reniu	3170	5630
Hafniu	2000	5100	Rhodi	1960	3900
Germaniu	958	2880	Rubidiu	38,8	710
Holmiu	1500	2300	Ruteniu	2400	3900
Disprosiu	1500	2300	Samariu	1052	1600
Fier	1539	2900	Plumb	327	1750
Aur	1063	2660	Seleniu	217	685
Indiu	156,4	2000	Argent	960	2180
Iridiu	2443	4850	Scandiu	1400	2500
Yterbiu	824	1500	Stronțiu	770	1460
Ytriu	1500	3000	Stibiu	630,5	1440
Cadmium	320,9	767	Taliu	304	1460
Potasiu	63,2	760	Tantal	3000	6000
Calciu	850	1440	Telur	450	997
Cobalt	1492	2900	Terbiu	1450	2500
Siliciu	1410	2480	Titan	1680	3300
Lantan	920	4200	Thoriu	1700	4200
Litiu	180	1330	Tuliu	1600	2100
Lutețiu	1700	1900	Carbon	3700	4830
Mangan	650	1100	Uraniu	1133	3800
Cupru	1083	2580	Crom	1900	2600
Magneziu	1250	2100	Cesiu	28,6	713
Molibden	2620	4600	Ceriu	804	2000

Arsen	sublimează	volatilizează	Zirconiu	1850	4400
Natriu	97,8	883	Zinc	419,5	807
Neodim	1024	3170	Erbiu	1525	2600

Anexa 2. Interval de temperaturi de topire a unor aliaje

Compoziția aliajului, în %	Marca aliajului	Interval de temperaturi de topire, °C
Al+4,5 Cu+1,75 Mg	AL1	630...540
Al+12Si	AL2	577...590
Al+5Si+0,6Mg+3Cu	AL3	526...625
Al+6,0Si+3,0Cu	AL6	526...610
Al+11,0Mg	AL8	500...615
Al+1,3Mn	AMn	643...654
Al+2,4Mg+0,3Mn	AMg	627...652
Al+4,2Cu+0,6Mg+0,6Mn	D1	513...641
Al+0,4Cu+0,7Mg+0,3Mn	AV	593...652
Al+4,4Cu+0,6Mg+0,7Mn+0,9Si	AK8	510...658
Mg+1,59Si	ML1	645...650
Mg+2,0Mn	ML2	561...628
Mg+3,5Al+0,5Mn+1,5Zn	ML3	561...628
Mg+7,0Al+0,5Mn+3,0Zn	ML4	445...610
Mg+11,0Al+0,5Mn+2,0Zn	ML6	415...600
Mg+3,5Al+0,15Mn+0,5Zn	MA2	632...665
Mg+1,5Mn+0,3 Ce	MA8	645...650
Cu+10,0Zn	L90fd	1025...1045
Cu+30,0Zn	L70	920...950
Cu+38,0Zn	L62	905...898
Cu+10,0Sn	BrO10	815...1050
Cu+5,0Al	BrA5	1056...1075
Cu+2,0Be	BrB2	864...955
Cu+20,0Ni+20,0Zn	-	1110...1070
Ni+5,0Mn	NMt5	1370...1410
Ni+30,0Cu+1,4Si+0,3Fe+0,8Mn	-	11314...1371
Ni+15,0Cr+5,0Fe	-	1,395
Zn+10,0Al+5,0Cu+0,05Mg	TAM 10-5	378...395
Sn+11,0Sb+6,0Cu	B83	240...370
Pb+16,0Sb+16,0Sn+1,2Cu	B16	240...410
Pb+1,0 Ca+0,75Na	BK	320...440

Anexa 3. Valorile căldurilor specifice ale unor metale și aliaje.

Metalul sau aliajul	Temperatura, °C	Căldura specifică	
		KJ/kg.grad	cal/g.grad
Aluminiul	0...100	0,187	0,2096
	600	1,18	0,282
	660	1,29	0,308
Beriliu	0...100	1,78	0,425
Vanadiu	0...100	0,48	0,115
Germaniu	0...100	0,33	0,074
Fier	0...100	0,457	0,109
	1550	1,05	0,25
Aur	0...100	0,123	0,0303
Indiu	0...100	0,135	0,0323
Cadmiu	0	0,229	0,0547
Cobalt	0...100	0,432	0,103
Siliciu	0...100	0,760	0,182
Lantan	0...100	0,189	0,045
Litiu	0...100	3,515	0,837
Magneziu	0...100	1,03	0,246
Mangan	0...100	0,51	0,122
Cupru	0	0,378	0,090
	peste 1100	0,553	0,132
Molibden	0...100	0,302	0,072
Sodiu	0	1,188	0,283
Nichel	0	0,445	0,106
	500	0,483	0,125
	peste 1500	0,676	0,161
Niobiu	0...100	0,285	0,068
	peste 2500	0,378	0,09
Staniu	0	0,225	0,0536
	240	0,268	0,064
Osmiu	0...100	0,130	0,031
Paladiu	0...100	0,247	0,059
Platină	0...100	0,136	0,032
Plumb	300	0,142	0,034
Argint	0	0,233	0,055
	peste 1000	0,319	0,076

Stibiu	0...100	0,213	0,051
Tantal	0...100	0,151	0,036
Telur	0...100	0,201	0,048
Titan	0...100	0,474	0,113
	440	0,678	0,162
Crom	0...100	0,436	0,104
Ceriu	0...100	0,189	0,045
Zinc	0	0,385	0,092
	peste 420	0,512	0,122
Zirconiu	0...100	0,277	0,066
Tombac	0...100	0,394	0,094
Alame cu 20-40%Zn	0...100	0,390-0,385	0,093-0,091
Bronzuri cu Sn	0...100	0,395-0,383	0,095-0,091
Bronz CuAl10	0...100	0,436	0,104
Monel	0...100	0,533	0,127
Constantan	0...100	0,403	0,098
Nichelină	0...100	0,455	0,106
Manganin	0...100	0,400	0,097

Anexa 4. Căldurile latente de topire ale unor metale și aliaje.

Metalul sau aliajul	Căldura latentă de topire		Metalul sau aliajul	Căldura latentă de topire	
	J/g	cal/g		J/g	cal/g
Aluminiu	400,7	95,4	Magneziu	369,6	88,8
	403,2	96		378,0	90
	390,6	93		357,8	85,2
Beriliu	128,1	30,5	Fier	277,2	66
	1,100	26,2		268,8	64
Bismut	54,6	13	Galiu	80,47	19,16
Aur	63,0	15	Indiu	28,6	6,81
Iridiu	109,6	26,1	Litiu	137,76	32,8
Cadmium	55,4	13,2	Potasiu	61,3	14,6
	151,0	36		63,0	15
Calciu	331,8	79	Sodiu	114,2	27,2
	231,0	55		113,4	27
Cobalt	281,4	67	Mangan	273,0	65
Cupru	180,6	43	Zinc	101,6	24,2
	205,8	49		108,8	24
	203,7	48,5		110,0	26,2
Nichel	294,0	70	Staniu	60,8	14,5
	306,6	73		58,8	14
Paladiu	151,0	36	Seleniu	67,2	16
Platină	113,4	27	Plumb	23,2	5,53
	109,2	26		25,2	6
Argint	92,4	22	Stibiu	160,8	38,3
	105,0	25		163,8	39
Telur	142,8	34	Fosfor	21,0	5
Crom	315,0	75	Siliciu	536,3	127,7
	281,4	67		1650,6	393
Monel	285,6	68	Aliaj Wood	31,9	7,6
Oțel	84,0	20	Fontă albă	96,6	23
Fontă cenușie	38,6	33	Aliaj AL2	390,2	93 x
Aliaj AL4	420,0	100 x	Aliaj MA1	294,0	70
Aliaj MA8	294,0	70	Aliaj ML	373,8	89 x

x - după GOST

Anexa 5. Relații de conversie a unităților de presiune.

	Pa	Bar	Torr	At	Atm
N/m² (Pa)	1	10 ⁵	7,5.10 ⁻³	1,1.10 ⁻⁵	9,8.10 ⁻⁶
Bar (daN/cm²)	10 ⁻⁵	1	7,5.10 ²	1,01	9,8.10 ⁻¹
Torr (mmHg)	1,333.10 ²	1,33.10 ⁻³	1	1,35	1,35.10 ⁻²
Atmosferă tehnică (at) kg/cm²	9,81.10 ⁴	9,8.10 ⁻¹	7,35.10 ²	1	9,6.10 ⁻¹
Atmosferă fizică (atm)	1,01.10 ⁵	1,01	7,6.10 ²	1,03	1

**Anexa 6. Temperaturile la care presiunile de vapori ale metalelor
au valorile cuprinse în intervalul 0,1333...101325 N/m².**

Metalul	Presiunea de vapori în N/m ² (mmHg)						
	0,1333 (0,001)	1,333 (0,01)	13,33 (0,1)	133,32 (1,0)	1333,2 (10)	13332 (100)	101325 (760)
Aluminiu	730	830	950	1284	1487	1749	2450
Bor	1977	2157	2377	2657	3023	3457	3927
Bariu	-	-	-	887	1,039	1,301	1,770
Beriliu	1092	1212	1367	1567	1787	2097	2477
Bismut	540	620	720	1021	1136	1271	1477
Vanadiu	1687	1847	2037	2287	2567	2947	3287
Wolfram	3007	3297	3547	3990	4507	5167	5700
Galiu	-	-	-	1349	1541	1784	2250
Fier	1130	1250	1400	1787	2039	2360	3000
Aur	1050	1180	1310	1869	2154	2521	2660
Cadmiu	220	270	330	394	484	611	767
Potasiu	162	208	266	341	443	586	760
Calciu	517	592	687	917	983	1207	1440
Siliciu	-	-	-	1721	1888	2083	2480
Lantan	1527	1697	1897	2147	2457	2907	3367
Litiu	460	535	623	723	881	1097	1330
Magneziu	380	440	520	621	743	909	1100
Mangan	790	890	1020	1292	1505	1792	2100
Cupru	1080	1200	1340	1628	1879	2207	2580
Molibden	2377	2627	2927	3102	3535	4109	4600
Arsen	220	260	310	372	437	518	610
Sodiu	-	-	-	439	549	701	883
Nichel	1100	1220	1370	1810	2057	2364	3075
Neodim	1192	1342	1537	1777	2097	2535	3087
Staniu	1010	1130	1270	1492	1703	1968	2270
Reniu	2787	3057	3397	-	-	-	5727
Platină	1730	-	-	2730	3146	3714	4300
Mercur	30	50	80	126	184	262	357
Rubidiu	-	-	-	297	389	514	688
Plumb	620	710	820	973	1162	1421	1717
Argint	920	1030	1160	1357	1575	1865	2180

Seleniu	-	-	-	356	442	554	685
Stronțiu	-	-	-	-	898	1111	1366
Stibiu	540	620	720	886	1033	1223	1440
Taliu	500	570	660	825	983	1196	1460
Tantal	2807	3067	3372	3737	-	-	5427
Telur	-	-	-	520	650	838	1390
Titan	1577	1727	1927	2177	2477	2857	3326
Crom	980	1090	1230	1616	1845	2139	2600
Cesiu	-	-	-	279	375	509	713
Zinc	290	350	420	487	593	736	907
Zirconiu	2187	2397	2647	2977	3347	-	4415
Uraniu	1737	1927	2157	2447	2797	3267	3927

Anexa 7. Densitatea și volumul specific ale unor metale la temperaturi de topire.

Elementul	Temp. de topire (°C)	Densitatea în stare solidă ρ_s (kg/m ³ ·10 ⁻³)	Densitatea în stare lichidă ρ_l (kg/m ³ ·10 ⁻³)	Volumul specific v (m ³ /kg ·10 ³)	$\frac{v_l - v_s}{v_s} \cdot 100$ (%)
Argint	960,8	9,665	9,330	0,1071	3,51
Aluminiu	660,1	2,550	2,368	0,4193	6,83
Aur	1063	18,310	17,36	0,0576	5,50
Bor	2030	2,180	2,080	0,4808	6,80
Bariu	710	-	3,322	0,3010	-
Beriliu	1280	1,808	1,690	0,5917	7,00
Bismut	271,3	9,680	10,070	0,0993	-3,87
Calciu	850	-	1,406	0,7112	-
Cadmiu	320,9	8,330	8,065	0,1240	3,30
Cobalt	1492	8,104	7,992	0,1251	2,51
Crom	1900	-	6,460	0,1563	-
Cesiu	28,6	-	1,837	0,5444	2,60
Cupru	1083	8,382	7,938	0,1245	5,29
Fier	1539	7,287	7,014	0,1426	3,90
Magneziu	650	1,637	1,590	0,6289	2,95
Mangan	1250	-	5,840	0,1712	-
Nichel	1453	8,260	7,770	0,1287	6,30
Plumb	327	11,079	10,678	0,0937	3,81
Platină	1769	20,160	18,910	0,0528	6,68
Stibiu	6305	6,535	6,465	0,1547	1,10
Seleniu	217	4,695	4,010	0,2492	16,80
Siliciu	1410	2,286	2,525	0,3959	-9,50
Staniu	231,9	7,160	7,000	0,1429	2,40
Titan	1680	-	4,110	0,2433	-
Zinc	419,5	6,845	6,577	0,1520	4,08

Anexa 8. Variația tensiunii superficiale a unor metale cu temperatura.

Metal	Temperatura (°C)	σ_{exp} (N/m² · 10³)	Autor	Metal	Temperatura (°C)	σ_{exp} (N/m² · 10³)	Autor
Cu	1131	1109	113	Sb	635	383	115
	1150	1115	113		650	384	115
	1200	1154	113		675	384	115
	1212	1166	113		700	382	115
Ag	995	923	113		725	383	115
	1050	916	113		750	383	115
	1100	909	113		800	380	115
	1163	902	113		Pb	340	448
Zn	440	816	114	350		449	115
	460	808	114	400		443	115
	500	798	114	420		442	115
	560	784	114	430		441	115
	600	774	114	440	439	115	
	670	756	114	Au	1120	448	113
Cd	330	564	115		1150	449	113
	350	584	115		1250	443	113
	370	608	115		1260	442	113
	400	609	115		1300	441	113
	420	598	115		1310	439	113
	430	608	133	Hg	24	455,4	124
	460	608	133		51	451,7	124
	480	607	133		101	443,2	124
	500	600	133		126	436,1	124
			151		433,4	124	
			175		430,6	124	
			205		425,6	124	
			225		420,0	124	
			250		415,9	124	
			304		402,6	124	
			325	401,9	124		
			353	383,9	124		

Metal	Temperatura (°C)	σ_{exp} (N/m²·10³)	Autor
Al	712	502	134
	700	900	114
	800	865	114
Mg	700	987	134
	680	547	114
	700	542	114
	720	534	114
	740	528	114
Bi	280	392	134
	340	384	134
Sn	240	527	134
	280	523	134
	340	520	134

Metal	Temperatura (°C)	σ_{exp} (N/m²·10³)	Autor
Ni	103	206,4	125
	134	204,9	125
	175	202,9	125
	203	201,0	125
	243	199,1	125

**Anexa 9. Valorile tensiunii interfazice la limita cristal-topitură
calculate
cu ecuația (1.45) pentru câteva metale:**

Metal	σ_{SI} (N/m·10³)
Cs	2,1
Se	2,5
Rb	3,0
K	4,0
Te	4,5
Na	5,0
As	6,0
Li	6,4
Ba	14,5
Sn	14,5
Pb	15,3
Sr	17,0
Hg	20,5
Bi	22,0
Ca	22,1
Nd	24,0
Ce	26,3
Sb	30,5
La	30,8
Cd	37,1
Al	37,2
Si	37,7
Mo	150,0
Ta	164,0
Os	226,0

Metal	σ_{SI} (N/m·10³)
Mg	43,2
Ag	46,0
Au	47,0
Zn	59,0
Ge	65,4
Cu	70,0
Mn	70,8
Ti	72,7
Hf	82,8
Zr	86,3
Cr	99,4
V	102,0
Pd	104,0
Co	109,0
Fe	112,0
Pa	119,0
Nb	120,0
Ru	121,0
Ni	127,0
Pt	129,0
Rh	139,0
W	145,0
In	166,0
Be	214,0

Anexa 10. Viscositatea unor metale la temperatura de topire

Metalul	Temperatur a [°C]	Viscozitatea, η [$\frac{N \cdot s}{m^2} \cdot 10^3$]	Viscozitatea, ν [$\frac{m^2}{s} \cdot 10^6$]
Ag	961	3,88	0,41
Al	660	1,39	0,58
Au	1063	5,38	0,30
Bi	271	1,86	0,18
Ca	850	1,22	0,86
Cd	321	2,28	0,28
Co	1495	4,18	0,52
Cu	1083	5,8	0,72
Cs	28,6	0,60	0,32
Fe	1536	4,95	0,70
Mg	650	1,32	0,83
Ni	1455	5,05	0,64
Pb	321	2,65	0,24
Sb	630,5	1,48	0,22
Sn	232	2,00	0,28
Ti	1685	5,20	1,26
V	1912	6,50	1,17
Zn	419	2,82	0,42
Zr	1850	8,00	1,45

Anexa 11. Conductivitatea termică a unor metale și aliaje la diverse temperaturi

Materialul	λ [W/mk]						
	0°C	20°C	100°C	200°C	300°C	400°C	600°C
Argint pur	422,6	418	415,6	409,8	404	399,4	399,4
Cupru pur	398,3	-	384,3	379,6	373,8	365,7	356,4
Aluminiu tehnic	202	203,2	205,5	228,7	271,7	318,1	422,6
Zinc pur	116,7	-	106,8	102,2	98,1	92,9	-
Nr tehnic	58,7	-	58,4	57,1	56,8	55,5	53,6
Plumb pur	34,6	-	34,2	32,8	34,8	-	-
Alomă (70% Cu, 30% Zn)	105,7	-	109,1	110,3	113,8	116,1	120,7
Monel (70% Cu, 67% Nr, 2% Fe)	-	22,1	-	-	-	-	-
Bronz Al (95% Cu, 5% Al)	-	82,4	-	-	-	-	-
Duraluminiu (94,5% Al, 4% Cu, 35% Mg)	-	159	-	-	-	-	-
Zirconiu pur	-	22,1	20,4	19,6	18,7	-	-
Zircaloy-2	-	14,6	14,1	13,9	14	-	-

Anexa 12: Temperatura la care presiunea de vapori a metalelor are valoarea 1 mmHg, respectiv 760 mmHg.

Metalul	Temperaturi în °C pentru o presiune de vapori		Metalul	Temperaturi în °C pentru o presiune de vapori	
	1 mmHg	760 mmHg		1 mmHg	760 mmHg
Aluminiu	1 284	2 450	Nichel	1 810	3 075
Fier	1 787	3 000	Platină	2 730	4 300
Magneziu	621	1 100	Plumb	973	1 717
Cadmiu	394	767	Titan	2 177	3 326
Cupru	1 628	2 580	Staniu	1 492	2 270
Aur	1 869	2 660	Sodiu	439	883
Argint	1 357	2 180	Zinc	487	907
Mercur	126	357	Zirconiu	2 977	4 415

Anexa 13: Influența depresiunii asupra temperaturii de fierbere

Substanța	Temperatura de fierbere, în °C, la diferite presiuni				
	100 000	10 000	1 000	100	0
Mg	1107	886	725	608	516
Cu	2595	2162	1844	1602	1412
Si	2287	2057	1877	1707	1572
Al	2056	1713	1461	1363	1110
Ca	1487	1175	958	802	688
Na	892	679	534	429	349
K	774	565	429	332	261
Fe	2750	2316	2004	1760	1564
NaCl	1465	1192	996	870	743
KCl	1407	1136	948	806	704
MgCl₂	1418	1112	907	763	-

Anexa 14: Caracteristici tehnice ale instalațiilor de topire prin inducție în vid

Nr.	Firma	Tipul	Caracteristici tehnice				
			producătoare	instalației	Masa șarjei (kg)	Temp. maximă (°C)	Presiunea de lucru (Pa)
1	Leybold-Haraeus	IS 001	1,5	2000	10^{-1} — 10^{-2}	18—22	6
		IS 01	3	2000	10^{-1} — 10^{-2}	10	15 - 25
		IS 1	12	2000	10^{-1} — 10^{-2}	4	30 - 40
		IS 1,5	20	2000	10^{-1} — 10^{-2}	4	40 - 50
		IS 2	25	2000	10^{-1} — 10^{-2}	4	50 - 75
		IS 5	55	2000	10^{-1} — 10^{-2}	4	75 - 100
		IS 8	85	2000	10^{-1} — 10^{-2}	4	100 - 150
		IS 30	275	2000	10^{-1} — 10^{-2}	1	100 - 250
2	Leybold-Haraeus	IS 150	1000	—	10^2	0,5	530
		ISG 0,5	—	1800	10^4	20	6
		ISG 150V9	1500	—	$1 \cdot 10^{-1}$	0,5	560
		ISG 500V2	3500	—	$1 \cdot 10^{-1}$	0,5	1060
		ISG 500V3	4000	—	$1 \cdot 10^{-1}$	0,5	1200
		ISG 700V11	6000	—	10^{-1}	—	2400
		ISG 1400V6	6(12)· 10^3	—	$1 \cdot 10^{-1}$	0,15	1,8(3,6)· 10^3
		ISG 1500V5	15000	—	$1 \cdot 10^{-1}$	0,06	3000
3	Leybold-Haraeus	ISP 2/III	25	1600	$5 \cdot 10^{-3}$	2 - 4	100
		ISP 2/III	75	1600	$5 \cdot 10^{-3}$	2 - 4	150
4	ASEA	—	250	—	—	1,5	200
		—	500	—	—	1,0	355
		—	1000	—	—	0,75	600
		—	2000	—	—	0,75	1000
		—	2300	—	—	0,9	1000
5	Balzers	AG	30	—	10^{-4}	4	65

Anexa 15. Compoziția chimică și conductibilitatea zgurilor pentru R.E.Z.

Z G U R A	Compoziția chimică %							Conductibilitatea electrică la temperatura K, în $W^{-1}m^{-1}$				
	CaF ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	MgO	TiO ₂	1673	1723	1773	1823	1873
1	73,2	24,7	0,4	1,2	0,37	–	–	3,12	3,39	4,15	5,1	5
2	70,0	20,0	–	–	–	–	10,0	–	–	–	3,75	–
3	50,0	25,0	–	–	–	–	25,0	–	–	–	2,75	–
4	18,0	40,0	–	25,0	–	17,0	–	–	–	1,16	–	1,9
5	–	20,0	40	40,0	–	–	–	–	–	0,59	–	0,75
6	10,0	35,0	5,0	37,0	–	6,0	7,0	–	–	–	1,03	1,14
7	–	35,0	5,0	47,0	–	6,0	7,0	–	–	–	–	0,85
8	–	45,0	–	47,0	–	–	7,0	–	–	–	–	0,80

Anexa 16. Caracteristici ale cuptoarelor cu plasmă

	Tip I	Tip II
Capacitatea nominală, t	15	40
Diametrul cuvei, mm	3900	5800
Puterea maximă (curent continuu)	10000	20000
Tensiune, V	700	700,9
Factor de putere, cos	0,9	0,9
Tensiunea rețelei de alimentare, KV	15	15
Frecvența rețelei de alimentare, Hz	50 (60)	50 (60)
Consum de argon, Nm³/h	15	30
Consum de apă de răcire, m³/h	100	160
Capacitate de topire, t/h	8-12	20-25
Consum de electricitate, KWh/t	450-550	450-550
Durabilitatea arzătoarelor, h	100	100
Durabilitatea căptușelii refractare, șarje	150	150
Consum de material refractar, kg/t	16/7	16/7
Nivel de zgomot, dB	80	80

BIBLIOGRAFIE

1. Fireșteanu, V., Stanciu, D. – Pomparea electromagnetică a metalelor în stare lichidă, în *Metalurgia*, nr. 5, 1975, p. 253.
2. Golumba ș.a. – Instalație experimentală pentru retopirea electrică sub zgură a oțelurilor, în *Metalurgia*, nr. 1, 1975, p. 21.
3. Nguyen Van Hoa – Cercetări privind elaborarea aliajelor de antifricțiune de tip Al-Pb cu conținut mare de plumb pentru motoarele cu explozie, în *Metalurgia*, nr. 5, 1974, p. 336.
4. Dragomir, I. – Dinamica creșterii și îndepărtării incluziunilor nemetalice în condițiile agitării electromagnetice, în *Metalurgia*, nr. 3, 1973, p. 96.
5. Baum, B.A. – Topituri metalice, probleme și ipoteze, Ed. Tehnică, București, 1982.
6. Chițu ș.a. – Evoluția metalurgiei în oală, în *Metalurgia*, nr. 4, 1984, p. 222.
7. Pumnea, C. – Rafinarea oțelului lichid prin injectarea de pulberi reactive, în *Metalurgia*, nr. 3, 1984, p. 163.
8. Brabie, V., Bratu, C., Chira, I. – Tehnologia elaborării și turnării oțelului, Ed. Did. și Ped., București, 1979.
9. Ienciu, M. ș.a. – Cercetări privind filtrarea și degazarea continuă a aliajelor de aluminiu pentru industria aeronautică, în *Metalurgia*, nr. 5, 1982, p. 256.
10. Varga ș.a. – Unele aspecte ale dezvoltării turnării continue prin introducerea cristalizorului electromagnetic, în *Metalurgia*, nr. 3, 1982, p. 148.
11. Brabie, V. ș.a. – Tratamentul de injecție în oală – mijloc de îmbunătățire a calității oțelurilor și fontelor de turnătorie, în *Metalurgia*, nr. 5, 1986.
12. Păcuraru, Gh. – Procedeu și instalație de desulfurare a fontei în afara furnalului, în *Metalurgia*, nr. 1, 1986, p. 9.
13. Pumnea, C. – Instalații moderne de topire a metalelor prin inducție în vid, II, în *Metalurgia*, nr. 12, 1985, p. 634.

14. Pumnea, C. – Instalații moderne de topire a metalelor prin inducție în vid, I, în Metalurgia, nr. 11. 1985, p. 609.
15. Ienciu, M. ș.a. – Cercetări privind modificarea unor aliaje de aluminiu pentru industria aeronautică ; - Instalații moderne de topire a metalelor prin inducție în vid, II, în Metalurgia, nr. 12. 1985, p. 634 și nr. 9. 1985, p. 480.
16. Secanu, V., Ivănescu, S. – Cercetări pentru obținerea lingourilor din aliaje pe bază de zirconiu, utilizate în energetica nucleară, în Metalurgia, nr. 9. 1985, p. 500.
17. Ienciu, M. ș.a. – Cercetări privind filtrarea aliajelor speciale din aluminiu prin filtre inerte, în Metalurgia, nr. 8. ,1985, p. 429.
18. Pumnea, C. ș.a. – Instalații moderne de retopire a metalelor cu fascicul de electroni, în Metalurgia, nr. 8. 1985, p. 433.
19. Rusu, I. ș.a. – Considerații privind proprietățile fizico-chimice ale unor zgure din sistemul $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaFe}_2$, în Metalurgia, nr. 7. 1985, p. 340.
20. Mustață, I. – Preocupări pentru introducerea procedeelor de tratare a oțelului în afara agregatului de elaborare, în Metalurgia, nr. 9, 1985, p. 434.
21. Ștefănescu, F. – Procese fizice care au loc la vibrarea aliajelor turnate. Efecte tehnologice. Principii de proiectare a instalațiilor de vibrare, în Metalurgia, nr. 9. 1987.
22. Gâdea, S. – Noi materiale metalice pentru tehnologii de vârf din domeniul energiei, în Metalurgia, nr. 10. 1987, p. 471.
23. Dragomir, I. ș.a. – Conductibilitatea electrică a unor zgure utilizate la retopirea electrică sub zgură, în Metalurgia, nr. 10, 1987, p. 505.
24. Dobrescu, L. – Fenomene de suprafață la metale și aliaje, Ed. Academiei, București, 1970.
25. Mustață, I., Moldoveanu – Familia cuptoarelor electrice proiectate de IPROMET, în Metalurgia, nr. 12. 1987, p. 588.
26. Ursu ș.a – Modernizări ale instalațiilor și tehnologiilor de tratare în vid a oțelului lichid, în Metalurgia, nr. 8. 1987, p. 357.
27. Dragomir. I. – Teoria proceselor siderurgice, Ed. Did. și Ped., București, 1985.

28. Varga ș.a. – Determinarea conținutului de hidrogen din aliajele de aluminiu, în *Metalurgia*, nr. 7. 1987, p. 330.
29. Aloman, A. – Metalurgia metalelor pure și a materialelor semiconductoare, în *Metalurgia*, nr. 6. 1987, p. 267.
30. Ienciu, M. ș.a – Corelația dintre proprietățile termodinmice și procesele de elaborare și turnare a aliajelor speciale pe bază de aluminiu, în *Metalurgia*, nr. 6, 1987, p. 269.
31. Geru, N. ș.a. – Materiale metalice, structură, proprietăți, utilizări, Ed. Tehnică, București, 1985.
32. Vermeșan, E. ș.a. – Chimie metalurgică, Ed. Did. și Ped., București, 1981.
33. Bratu, C. ș.a. – Cercetări privind modelarea fizică a procedului de retopire electrică sub zgură, în *Metalurgia*, nr. 4, 1987, p. 156.
34. Ienciu, M. ș.a. – Considerații privind obținerea aliajelor superușoare aluminiu-litiu pentru industria aeronautică, în *Metalurgia*, nr. 4, 1987, p. 178.
35. Szócs, E. – Modelarea cineticii proceselor metalurgice care însoțesc elaborarea în cuptorul cu inducție, în *Metalurgia*, nr. 4, 1987, p. 178.
36. Stenberg, S., Landauer, O. ș.a. – Chimie fizică, Ed. Did. și Ped., București, 1981.
37. Ienciu, M. ș.a. – Cercetări privind elaborarea și caracteristicile cuprului microaliat cu crom și zirconiu – material special destinat tehnicii de vârf, în *Metalurgia*, nr. 3, 1987, p. 127.
38. Berceanu, E., Butnariu, I. și Mustață, C.T. – Adâncimea de pătrundere a unui jet de gaz suflat peste lichid, prin analiză dimensională, în *Metalurgia*, nr. 5, 1991.
39. Biriș, I. – Agregate și instalații termice metalurgice, curs, I.P., Cluj-Napoca, 1989.
40. Nica, M., Pumnea, C. – Cercetări privind tehnologiile de elaborare, turnare, forjare și tratament termic ale superaliajelor pe bază de nichel, destinate construcției de motoare turboreactive pentru aviație – ICPPFTA, București, 1981.

41. Popescu, T. ș.a. – Aspecte privind modelarea matematică a cineticii procesului de topire în cuptorul electric, în *Metalurgia*, nr. 1, 1988, p. 15.
42. Gâdea, S. ș.a – Materiale compozite metalice și ceramice – un nou pas spre temperaturile înalte, în *Metalurgia*, nr. 2. 1988, p. 59.
43. Tripșa, I. ș.a. – Metalurgia în afara agregatelor de elaborare, o cale fructuoasă de creștere a calității oțelurilor, în *Metalurgia*, nr. 2. 1988, p. 74.
44. Ștefănescu, F., Sofroni, L., Bratu, C. – Dirijarea solidificării aliajelor la obținerea pieselor turnate de performanță, în *Metalurgia*, nr. 2. 1988, p. 93.
45. Vaș, A. ș.a. - Aplicațiile industriale ale plasmei termice, Ed. Facla, Timișoara, 1979.
46. Brabie, V. ș.a. - Cercetări privind posibilitățile de tratare în stare lichidă a oțelurilor cu destinație specială, în *Metalurgia*, nr. 4. 1988, p. 180.
47. Ienciu, M. ș.a. – Cercetări privind decantarea borurilor în aliajele deformabile Al-Cu-Mg modificate cu titan și bor, destinate industriei aeronautice, în *Metalurgia*, nr. 4. 1985, p. 202.
48. Dragomir, I. – Calculul variației conținutului de oxigen și carbon la dezoxidarea oțelului în vid, în *Metalurgia*, nr. 11. 1978.
49. Sano, M., Mori, K. – Dynamics of Bubble Swarms in Liquid Metals, in *Transactions ISIJ*, vol. 20, Japonia, 1980.
50. Ștefănescu, F. ș.a. - Cercetări privind influența vibrației asupra compactității aliajelor turnate, în *Metalurgia*, nr. 1. 1985, p. 36.
51. Sano, M., Mori, K. – Size of Bubbles in Energetic Gas Injection into Liquid Metal, in *Transactions ISIJ*, vol. 20, Japonia, 1980.
52. Făgărășan, M. ș.a - Determinarea gazelor și incluziunilor nemetalice din materiile metalice, Ed. Tehnică, București, 1977.
53. Apa, L – Decarburarea și dezoxidarea oțelului lichid la tratarea sub vid, în *Metalurgia*, nr. 3, 1974.
54. Ienciu, M. ș.a. – Cercetări privind asimilarea și îmbunătățirea unor materiale metalice pe bază de aluminiu și titan pentru aeronautică, în *Metalurgia*, nr. 11. 1984, p. 603.

55. Marin, Gh. – Tehnica vidului și aplicațiile ei în industrie, Ed. Tehnică, București, 1983.
56. Drăgan, I. ș.a. - Sinterizarea - procedeu modern de realizare a pieselor din aliaje speciale și materiale compozite, în Metalurgia, nr. 9. 1988, p. 439.
57. Popescu, I.I. ș.a. - Fizica plasmei și aplicații, Ed. Șt. și Encicl., București, 1981.
58. Drăgan, O., Iancu, C. ș.a. - Ultrasunete de mari energii, Ed. Academiei, București, 1983.
59. Malțev, M.V. - Modificarea structurii metalelor și aliajelor, Ed. Tehnică, București, 1966.
60. Macarov, G.S.,- Rafirova nie alimminievîh cplavov gazaniu, Mettalurghiea, Moskva, 1983.
61. Dinu, M. - Studiul obținerii zirconiului de înaltă puritate, în Metalurgia, nr. 3. 1985, p. 155.
62. Petrescu, N., Petrescu, M. - Realizarea de materiale cu structuri predeterminate prin utilizarea proprietăților de transport atomic în topiturile metalice, în Metalurgia, nr. 9, 1985, p. 467.
63. Timiș, L. - Noi tehnologii pentru obținerea de oțeluri aliate, înalt aliate, aliaje speciale necesare industriei moderne, INID, București, 1986.
64. Ienciu, M. ș.a. - Tratarea în vid a aliajelor lichide complexe pe bază de aluminiu, în Metalurgia, nr. 12. 1988, p. 652.
65. Eck, H., Morris, J. - Advanced Reticulated Ceramic Metal Filters and Performance Results - Electric Furnace Conference Proceedings, 1988, SUA.
66. Arabagiu, A. - Un nou utilaj de elaborare a oțelurilor înalt aliate și a aliajelor greu fuzibile - cuptorul electric echipat cu arzătoare cu sistem arc-plasmă, în Metalurgia, nr. 10. 1978, p. 588.
67. Apelian, D. ș.a. - Fundamentals of Molten Metal Refining by Filtration - Drexel University, Philadelphia, 1985, SUA.
68. Dinu, M. - Metale de înaltă puritate, Ed. Tehnică, București, 1988.
69. Cosneanu, C., Covacevici, V. - Topirea aliajelor de turnătorie în cuptoare cu inducție, Ed. Tehnică, București, 1974.

70. Apa, L. - Solubilitatea hidrogenului în Ni și Co și în aliajele acestora, în stare lichidă, calculată prin metoda echivalenței feroase, în Metalurgia, nr. 5. 1988, p. 236.
71. Ștefănescu, F. - Dirijarea solidificării aliajelor la obținerea pieselor turnate de performanță, în Metalurgia, nr. 2. 1988.
72. Hătărescu, O. - Metalurgia cu plamă - realizări și perspective, în Metalurgia, nr. 11, 1987, p. 529.
73. Efimov, V.A. - Turnarea și cristalizarea oțelurilor, Ed. Tehnică, București, 1980.
74. Dumitrescu, C. - Cercetări privind influența hidrogenului în aliaje de aluminiu-zirconiu, în Metalurgia, nr. 2, 1977, p. 652.
75. Dobrescu, Gr. - Unele considerații privind posibilitățile de îmbunătățire a proprietăților fizico-mecanice ale aliajelor de aluminiu, în Metalurgia, nr. 12, 1977, p.658.
76. Cernat, C. - Cercetări privind influența vibrației asupra structurii și proprietăților mecanice ale oțelurilor de turnătorie, în Metalurgia, nr. 2, 1978, p. 82.
77. Pop, F. - Instalații de amestecare prin inducție electromagnetică a băilor de metal topit utilizate în metalurgie, în Metalurgia, nr. 4, 1978, p. 240.
78. Popescu, T. - Aspecte privind modelarea matematică a mișcării oțelului lichid în recipiente metalurgice, în Metalurgia, nr. 1, 1990, p. 23.
79. Ștefănescu, D., Leca, A. ș.a. - Transfer de căldură și masă - teorie și aplicații, Ed. Did. și Ped. București, 1983
80. Ștefănescu, D.M. , Rana, F. ș.a. - Kinetics of Gas-to-liquid and Liquid-to-solid Transfer of Particles in Metal-matrix Composites, in Solidification of Metal Matrix Composites, Edited by Pradeep Rohatgi - The Minerals, Metals& Materials Society, 1990.
81. Gâdea, S., Petrescu, M. - Metalurgia fizică și studiul metalelor, Ed. Did. și Ped. București, 1983.
82. Tărășescu M. - Contribuții la dezvoltarea unor noi tehnologii și instalații de topire-turnare, de metale și aliaje greu fuzibile, în Metalurgia, nr. 5, 1981, p. 242.

83. Chadwick, C.A. - Îmbunătățirea calității pieselor turnate, în *British Foundryman*, 1986, nr. 9, p. 446.
84. Inada, K. ș.a. - Procedeu de vibrație a aliajului în timpul solidificării, în *Referativni Journal - TOLP*, 1986, nr. 7, ref. 247 (patent Japonia).
85. Ienciu, M. ș.a. - Materiale metalice de puritate ridicată pe bază de aluminiu, obținute prin tratare complexă în stare lichidă, în *Metalurgia*, nr. 8, 1989, p. 385.
86. Cătuneanu, N. - Tratarea în vid și cu amestecuri de zgură pentru ameliorarea purității incluzionare, în *Metalurgia*, nr. 12, 1988, p. 547.
87. Cristea, L. - Tratarea în vid a aliajelor lichide complexe pe bază de aluminiu, în *Metalurgia*, nr. 12, 1988, p. 562.
88. Brabie, V. ș.a. - Aspecte teoretice și practice privind filtrarea aliajelor turnate, în *Metalurgia*, nr. 9-12, 1988, p. 479.
89. Brabie, V. ș.a. - Rafinarea oțelurilor de turnătorie prin filtrare, în *Metalurgia*, nr. 5, 1990, p. 258.
90. XXX - Instalație nouă de turnare electromagnetice a aliajelor, în *Aluminium*, 1986, nr. 7, p. 488.
91. Koriakin, G.I. ș.a. - Tehnologie de retopire a șpanului de aluminiu, în *Litoinoe Proizvodstvo*, 1986, nr. 12, p. 13.
92. Ștefănescu, F. - Cinetica solidificării aliajului sub acțiunea oscilațiilor magnetice, în *Metalurgia*, nr. 1, 1990, p. 44.
93. Szöcs, E. - Modelarea cineticii proceselor metalurgice care însoțesc elaborarea în cuptorul cu inducție, în *Metalurgia*, nr. 1, 1990, p. 17.
94. Brabie, V. ș.a. - Considerații privind termodinamica reacțiilor care au loc la tratarea prin injecție a oțelurilor, în *Metalurgia*, nr. 10, 1989, p. 458.
95. Apa, L. - Contribuții la studiul solubilității oxigenului în aliajele binare lichide, în *Metalurgia*, nr. 10, 1989, p. 477.
96. Ienciu, M. ș.a. - Materiale metalice de puritate ridicată pe bază de aluminiu, obținute prin tratarea complexă în stare lichidă, în *Metalurgia*, nr. 8, 1989, p. 385.
97. Takaba, S. - Procedeu de degazare a aliajelor neferoase - patent Japonia, nr. 59-176.908 din 15.03.1986.

98. Ienciu, M., Moldovan, P. ș.a. - Rafinarea fizică a aliajelor prin filtrare în stare lichidă, în *Metalurgia*, nr. 6, 1989, p. 287.
99. Polisciuc, V.P., ș.a. - Instalație magnetodinamică pentru topirea aliajelor de aluminiu, în *Liteinoe Proizvodstvo*, nr. 6, p. 29.
100. Gladkov, M.I. ș.a. - Tratarea prin vibrație a aliajelor din aluminiu, în *Liteinoe Proizvodstvo*, nr. 8, 1984, p.35.
101. Pritchett, T.P. - Turnarea în câmp electromagnetic a aliajelor de aluminiu, în *Light Metals*, nr. 9-10, 1981, p. 12, Anglia.
102. Moldovan, P., Panait, N. ș.a. - Cercetări privind cinetica și transferul de masă la tratarea în vid a aliajelor lichide Al-Mg și Al-Zn de mare puritate, în *Metalurgia*, nr. 4, 1989.
103. Amblard, M. - Cel de-al treilea congres cu tema "Cuptoare electrice" de la Bournemouth, în *Revue de Metallurgie- CIT*, Franța, nr. 3, 1990, p. 259.
104. Garnier, M. - Prelucrarea electromagnetică a materialelor lichide în Europa, în *ISIJ International*, Japonia, nr. 1, 1990, p.1.
105. Apelian, T. - Metal Filtration - a critical review, în *Electric Furnace Conference Proceedings*, SUA, 1988.
106. Brabie, V. ș.a. - Aspecte fundamentale ale proceselor de filtrare a aliajelor lichide înainte de turnare, în *Buletin IPB, seria Metalurgia*, 1989, București.
107. Lemarque, G. - Procedeeul Heurtey-Safe de metalurgie în oală, în *Revue de Metallurgie - CIT*, Franța, nr. 10, 1980, p.781.
108. Lugscheider, W. - Utilizarea cuptorului cu plasmă în oțelăria electrică, în *Journal du Four Electroque*, Franța, nr. 10, 1981, p. 29.
109. Fielding, J. - Situația actuală și perspectivele aliajului de aluminiu utilizate în industria aerospațială, în *Documentare metalurgică, OID*, nr. 5, 1986, p. 65.
110. Skogberg, J. , Eriksson, S. - Utilizări industriale ale tehnologiei cu plasmă, pusă la punct de societatea SKF Steel engineering, în *Steel Times International*, Anglia, nr. 1, 1986, p.34.
111. Devaux, H., Jacob, S. - Amelioration de la qualité de pièces moulées en alliages cuivreux et en alliages d'aluminium par la filtration, în *Fonderie-Fondeur d'aujourd'hui*, nr. 84, 1989, Franța.

112. Neumann, A.W., Good, R.J., Hope, C.J., Seipale, M.J. - Colloid Interface Science, vol.69, no.2, 1974, pag.291-302.
113. Sauerwald, F., Zeit. J.Anorg.U.Allogen Chem., vol. 154, 1926, pag. 79, vol. 162, 1927, pag. 301, vol. 181, 1929, pag. 353; vol. 213, 1933, pag. 310.
114. Petzel, E., Berg, U., Huttermann, Monoth.montan.Hochschule, vol. 93, 1942, pag. 248.
115. Govoi, S., Samuel, F.H. - Effect of Cooling Rate on the Solidification Behaviour of Al-7 Pct Si-Si Cp, Metal Matrix Composites, Metallurgical Transactions A, vol. 23 A, dec. 1992, pp. 3369-3376.
116. Cooper, S.M. - Metalurgia în oală în oțelăriile moderne cu convertizoare cu insuflare de oxigen, în Steel Times International, Anglia, nr. 3, 1987, p 33.
117. Tovara, M. ș.a. - Patent Japonia, nr. 54-82371 din 23.01.1981, în Referativnîi Journal, nr.2, 1983, ref. 152, p. 21.
118. Salakta, I. ș.a. - Rafinarea metalului în secția de turnare a biletelor de la uzinele Hungalu Ajka Aluminium, în Magyar Aluminium, Ungaria, nr. 6, 1989, p. 198.
119. Atkins, R., Thomas, C. - Scăderea cheltuielilor la operația de topire a aluminiului folosind metoda încălzirii prin imersie, în Metallurgia and Metal Forming, Anglia, 42, nr. 8, 1975, p. 247.
120. Petrov, H. - Progrese în domeniul tehnologiei cuptorului electric, în Metallurgia and Metal Forming, Anglia, 42, nr. 9, 1975.
121. Liu Hua, Shinoda, Tetsumori, Mishima, Ioshimo, Suzuki, Tomoo - Theoretical Evaluation of the Wettability of Copper Alloys to Carbon Fiber, ISU International, vol. 29, no 11, 1989, pp. 926-932.
122. Defay, R., Prigojine, I., Bellerמוש, A., Evertt, D.H. - Surface Tension and Adsorbtion, Green and Co.Ltd., London (1966) 159.
123. Bădoi, R., Răducanu, A., Grecu, O. - Recuperarea deșeurilor și a rebuturilor din oțeluri și aliaje deficitare, prin retopirea electrică în baie de zgură, în Construcția de Mașini, nr. 1, 1989, p. 39.
124. Pugacevici, P.P. - Jur. Exsp. Teor. Fiz., vol. 7, 1947, 648.
125. Quinke, G. - Ann. Phys. , vol.135, 1868, 621..

126. Sofroni, L. ș.a. - Procedee speciale de turnare, Ed. Did. și Ped., București, 1980.
127. Samoilă, C., Ionescu, M.S., Drugă, L. - Tehnologii și utilaje moderne de încălzire în metalurgie, în Ed. Did. și Ped., București, 1986.
128. Ienciu, M., Moldovan, P., Panait, N., Buzatu, M., - Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase speciale, Ed. Did. și Ped., București, 1985.
129. Ienciu, M., Moldovan, P., Panait, N., Buzatu, M., - Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase, Ed. Did. și Ped., București, 1982.
130. Farge, Y. - Which Materials will be successful in the future?, în Advanced Materials and Processes - EUROMAT ' 89.
131. Rodic, J., Holzgruber, M., Haissig, M. - Development of a new Compact Wire and Bar Production Process for Speciality Steels and Superalloys, în Advanced Materials and Processes, - EUROMAT '89.
132. Liesner, Ch, - Light Metal Investment Casting, în Advanced Materials and Processes, - EUROMAT '89.
133. Matuyama, - Scien. Report, Tonoky, Imp. Univ., 16, 1927, 555.
134. Kiuchi, M., Sugiyama, S. - A New Process to Manufacture Semi-Solid Metals, in Processing of semi-solid Alloys and Composites, edited by S.B.Brown and M.C.Flemings, Cambridge, June, 1992, pp. 47-57.
135. Zadumkin, S.N., Dohov, M.P. - Izv. Akad. Nauk., SSSR, Metallii, vol.1, 1968, pp. 91-95.
136. Meetham, G.W. - High Temperature Materials - the Overall View, în Advanced Materials and Processes - EUROMAT ' 89.
137. Gibbon, T.B. - The Superalloys - Present Status and Future Prospects, în Advanced Materials and Processes - EUROMAT ' 89.
138. Patel, S. Elliott, I.C. - Advanced Melting Techniques for superalloys, în Advanced Materials and Processes- EUROMAT ' 89.
139. Schütz, B. - în Giessereitechnik, nr.10, 1981, p.318.
140. Văсарu, Gh. - Zirconiuл și implicațiile sale în energetica nucleară, Ed. Tehnică, București, 1989.

141. Sofroni, L., Ștefănescu, D.M., Vincenz, C. - Fonta cu grafit nodular, Ed. Tehnică, București, 1978.
142. Gâdea, S., Petrescu, M., Petrescu, N. - Aliaje amorfe solidificate ultrarapid - sticle metalice, Ed. Șt. și Encicl., București, 1988.
143. Glowina, J. - Technika otrzwywania kompozytow, KRZWPNIECIE METALI I STOPOW, Warszawa, 1984.
144. Firețeanu, V. - Electrotehnică și instalații electrice în metalurgie, IPB, 1989.
145. Rezlescu, N., Bradu, E.B. - Aplicațiile separării magnetice a materialelor, Ed. Academiei, București, 1989.
146. Oprea, F. - Procedee speciale în metalurgia metalelor neferoase, Ed. Tehnică, București, 1974.
147. Saimac, A., Roșu, E., Gostian, C. - Utilizarea energiei electrice în metalurgie, Ed. Did. și Ped., București, 1980.
148. Ștefănescu, C., Sofroni, L. ș.a. - Îndrumătorul proiectantului de tehnologii în turnătorii, Ed. Tehnică, 1986.
149. Sofroni, L. - Elaborarea și turnarea aliajelor, Ed. Did. și Ped., București, 1975.
150. Gâdea, S., Geru, N., Murguleț, N., Oprea, F. - Manualul inginerului metalurg, Ed. Tehnică, București, 1982.
151. Ștefănescu, C., Cazacu, I. - Tehnologii de executare a pieselor prin turnare, Ed. Tehnică, București, 1981.
152. Firețeanu, V. - Pomparea și antrenarea electromagnetică a metalelor topite, Ed. Tehnică, București, 1986.
153. Sofroni, L., Chira, I., Surdulescu, M. - Turnarea prin cădere liberă în forme metalice, Ed. Tehnică, București, 1983.
154. Kathrein, A., Moldovan, P. - Utilajul și tehnologia de elaborare și turnare a aliajelor neferoase, Ed. Did. și Ped., București, 1980.
155. Moldovan, P. ș.a. - Tehnologii metalurgice, Ed. Did. și Ped., București, 1979.
156. Șontea, S., Vlădiu, M., Zaharia, N. - Metale și aliaje neferoase de turnătorie, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1981.
157. Betteridge, W. - Nickel and its Alloys, Ed. Ellis Horwood Limited, Toronto, 1984.

158. Oprea, F. ș.a. - Teoria proceselor metalurgice, Ed. Did. și Ped., București, 1984.
159. Sofroni, L., Brabie, V., Bratu, C. - Bazele teoretice ale turnării, Ed. Did și Ped., București, 1980.
160. Tripșa, I., Pumnea, C. - Dezoxidarea oțelurilor, Ed. Tehnică, București, 1981.
161. Tripșa, I., Pumnea, C. - Retopirea și rafinarea oțelurilor, Ed. Tehnică, București, 1984.
162. Vacu, S. ș.a. - Elaborarea oțelurilor aliate, Ed. Tehnică, București, 1980.
163. Deică, N. - Utilizarea rațională a produselor refractare, Ed. Tehnică, București, 1982.
164. Szwyccer, M. - Vacuum Degassing of Aluminium Alloys in Mechanical Mixers, in 58th World Foundry Congress, Cracow - 15/19 September 1991.
165. Camui, C., Cosneanu, C. ș.a. - Low Frequency Vibration Influence on Solidification of some Nonferrous Alloys, in 58th World Foundry Congress, Cracow - 15/19 September, 1991.
166. Atsumi, O. - Solidification, Ed. Springer-Verlag, 1987.
167. Brabie, V. , Bratu, C.ș.a. - Tehnologia elaborării și turnării oțelului - IP, București, 1985.

